

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НИХ

УДК 666.3-1-12-127

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРОШКОВ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН. СООБЩЕНИЕ 1

С. М. Азаров

*Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220027, г. Минск, Беларусь*

Поступила 01.08.2018 г.

В статье анализируются возможности формирования пористых материалов из алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон.

Введение. В настоящее время широкое распространение получили керамические изделия на основе пористых порошковых материалов широкого технического назначения (фильтроэлементы, носители катализаторов, диафрагмы, мембраны, капиллярно-пористые материалы с фиксированными транспортными и теплопередающими свойствами и др.). Пористая силикатная и алюмосиликатная керамика – дешевый материал, обладающий высокой термической и коррозионной стойкостью. Значительным преимуществом алюмосиликатных фильтрующих элементов, кроме прочих, является их долговечность. Они могут работать в условиях низких и высоких температур без существенного изменения своих эксплуатационных характеристик. Пористые керамические изделия в зависимости от требований производственных процессов обладают рядом уникальных свойств: значительной фильтрующей поверхностью; газопроницаемостью; прочностью; термостойкостью; регулируемые в широких пределах размерами пор и удельной поверхностью; большой извилистостью пор, увеличивающей время контакта с потоком фильтруемой среды, и другими. В то же время для успешной замены пористой алюмосиликатной керамикой фильтровальных сеток из цветных металлов, фильтров из бумаги и различных тканей, войлока и других материалов необходимо более чем 10-кратное увеличение

ее проницаемости при сохраненной или повышенной прочности. С этой целью перспективным является использование базальтового волокна. При производстве базальтовых волокон в качестве сырья используются горные породы, средний химический состав которых близок по составу к алюмосиликатным порошкам (мас.%): SiO_2 (47,5–55,0); Al_2O_3 (14,0–20,0) [1]. Данное обстоятельство позволяет ожидать сходных механизмов организации межчастичных контактов как в исходном алюмосиликатном порошке, так и в базальтовом волокне. Как известно из источника [2], доминирующим механизмом формирования контактов при термообработке алюмосиликатных порошков является жидкофазное спекание. Следовательно, спекание композиции алюмосиликатный порошок–базальтовое волокно будет происходить с участием жидкой фазы. Таким образом могут создаваться пористые материалы, характеризующиеся композиционной структурой, на основе порошков и волокнистой матрицы – композиционные пористые материалы (КПМ).

Введение в шихту на стадии формования изделия керамических волокон, в частности базальтовых, позволит повысить эффективность пористых материалов за счет создания волокнистой матрицы. Создание композиционного материала, состоящего из сравнительно пластичного матричного материала (базальтовых воло-

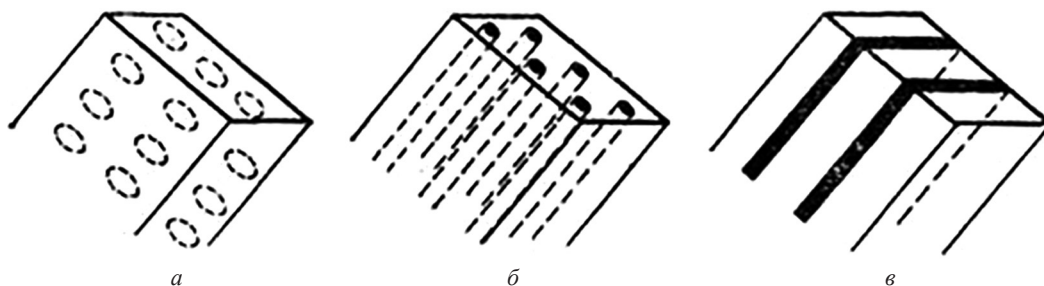


Рис. 1. Схематическое изображение дисперсно-упрочненной (а), волокнистой (б) и слоистой (в) структур композиционных материалов [3]

кон) и более твердых порошков алюмосиликатов, является сложной и многофакторной задачей. Матрица связывает композицию и придает ей нужную форму. В зависимости от объемного соотношения матрицы и порошка КПМ можно подразделить на дисперсно-упрочненные, волокнистые и слоистые (рис. 1).

Известно, что в дисперсно-упрочненных композиционных материалах волокно является основным несущим элементом и объемное содержание порошка в шихте не должно превышать 15–20 % (по объему). В волокнистых КПМ нити базальтовой матрицы равномерно распределены по объему материала. Объем матрицы в этом случае не должен превышать 10 % [3].

Слоистые КПМ типа «сэндвич» набираются из чередующихся слоев базальтового волокна в виде ткани и слоев алюмосиликатного порошка. Слои волокон в таком материале могут иметь различный тип плетения. Отличительной особенностью ПКМ является то, что регулирование фильтрующих характеристик осуществляется не только объемным соотношением базальтовой матрицы и алюмосиликатного порошка, но и характером их взаимного расположения согласно рис. 1, которое определяется технологическими режимами формования изделия, а также соотношением и структурой исходных компонентов.

Прочность КПМ зависит не столько от физико-механических свойств компонентов, сколько от качества контактов, формируемых между ними в процессе спекания. Как показано в работе [4], процесс формирования контактов при термообработке алюмосиликатных порошков определяется механизмами жидкофазного спекания эвтектических композиций. Так как состав базальтового волокна также является эвтектическим, жидкофазное спекание станет доминирующим фактором, отвечающим за формирование контактов и структуры материала в целом. При

этом свойства капля жидкой фазы на поверхности базальтового волокна и частиц алюмосиликатного порошка и будут определять характер спекания исследуемых КПМ.

При возникновении капли жидкой фазы на поверхности компонентов, формирующих пористое тело, можно наблюдать разные явления. В одном случае жидкая фаза сохраняет форму капли, в другом случае капля растекается по поверхности. Количественной характеристикой процесса смачивания является краевой угол смачивания θ (рис. 2). Чем меньше угол θ и, соответственно, больше $\cos \theta$, тем лучше смачивается поверхность.

Согласно закону Юнга [5] $\cos \theta$ можно выразить через силы поверхностного межфазного натяжения:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\tau} - \sigma_{\tau ж}}{\sigma_{ж}}. \quad (1)$$

Сочетание уравнения Дюпре (1) с законом Юнга позволяет найти соотношение между работой когезии жидкой фазы и работой адгезии между жидкой фазой и твердофазными компонентами (алюмосиликатным порошком и базальтовым волокном), формирующими пористый материал.

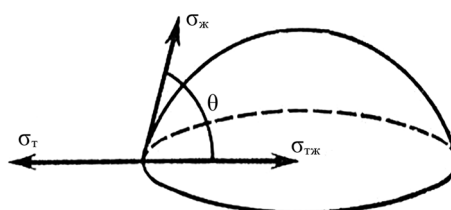


Рис. 2. Схематическое изображение капли жидкой фазы на поверхности твердофазных компонентов. Сила поверхностного натяжения на границе: σ_{τ} – твердое тело–газ; $\sigma_{\tau ж}$ – твердое тело–жидкость; $\sigma_{ж}$ – жидкость–газ

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 - \cos \theta}{2}, \quad (2)$$

где W_a – работа адгезии; W_k – работа когезии.

Понятия адгезии, смачивания и растекания относятся к межфазным взаимодействиям. Работа когезии W_k – это работа, затрачиваемая на притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы. Она определяет существование вещества в конденсированном состоянии и может быть обусловлена межмолекулярными и межатомными силами. Работа адгезии W_a обеспечивает между двумя телами соединение определенной прочности благодаря физическим и химическим межмолекулярным силам [6].

Используя соотношение (2), рассмотрим возможные случаи поведения капли жидкой фазы на поверхности твердофазных компонентов. Предельным случаем смачивания является растекание жидкой фазы по поверхности, которое наблюдается при нулевом краевом угле смачивания. В этом случае работа адгезии равна работе когезии ($W_a = W_k$). Очевидно, что чем больше преобладает работа адгезии над работой когезии, тем лучше будет растекаться жидкость по поверхности. Коэффициент растекания f (критерий Гаркинса [7]) рассчитывается по формуле

$$f = W_a - W_k. \quad (3)$$

При значении $f > 0$ жидкость растекается ($W_a > W_k$), а если $f < 0$ – не растекается ($W_a < W_k$).

Согласно известной структурной модели [7] перераспределение твердой и жидкой фаз при изотермической выдержке выше эвтектической температуры определяет процесс спекания исследуемых композиций. Как показано в работах [2, 8], капиллярные силы, возникающие в контактных зонах как между частицами и между волокнами, так и между волокнами и частицами, определяют характер контактов. Причем, если структура КПМ является слоистой (см. рис. 1), капилляры, образованные волокнами, могут доминировать в организации контактов при спекании. При $f > 0$ жидкая фаза стремится заполнить капилляры между волокнами, уменьшая вероятность качественного контактообразования между алюмосиликатными частицами. Ситуация при $f < 0$ создает условия ухудшения качества контактов между спекаемыми волокнами за счет отсутствия смачивания жидкой фазой поверхности волокна. Поэтому наиболее при-

емлемым является вариант, когда сила когезии приблизительно равна силе адгезии ($W_a = W_k$). В этом случае жидкая фаза стремится равномерно распределиться в зонах наибольшей кривизны поверхности как между алюмосиликатными частицами, так и между нитями базальтового волокна. Полученная структура пористого материала должна характеризоваться наиболее равномерным распределением пор по размерам, оптимальным сочетанием пористости и прочности. Уравнивание сил адгезии и когезии возможно путем изменения морфологии поверхности как волокна, так и частиц алюмосиликатного порошка, а также подбором режимов спекания.

Материалы и методики испытаний. Шихту для прессования экспериментальных образцов готовили на основе базальтового волокна марки БС16-12-76 и алюмосиликатных порошков, полученных размолом фарфорового боя. Прессование экспериментальных образцов диаметром 16 мм и высотой 16 мм производили на лабораторном прессе ПГПр, спекание образцов в печи сопротивления типа СНОЛ – на воздухе.

Исследование структуры всех представленных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Miga» фирмы «Tescan» (Чехия). Свойства разрабатываемых материалов исследовали по стандартным методикам, принятым в порошковой металлургии и материаловедении.

Метод оценки прочности на сжатие заключался в определении максимальной нагрузки, предшествующей разрушению образца. Прочность образца на сжатие вычисляли по формуле

$$\sigma_{сж} = \frac{P_{\max}}{S}, \quad (4)$$

где $\sigma_{сж}$ – прочность при сжатии, МПа; P_{\max} – максимальная нагрузка, предшествовавшая моменту разрушения образца или появления в нем трещины, Н; S – площадь поперечного сечения, мм².

Цель работы – оценить условия формирования композиционных пористых материалов повышенной прочности на основе алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон.

Для исследований была изготовлена партия образцов, моделирующих волокнистую структуру согласно рис. 1, режимы спекания которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов

Номер образца	Скорость подъема температуры, град/мин	Температура спекания, °С
1	5	1250
2	10	1250
3	5	1150
4	10	1150
5	5	1000
6	10	1000

В табл. 2 представлены значения прочности на сжатие исследуемых образцов.

Таблица 2. Прочность на сжатие

Номер образца	Максимальная нагрузка, кг	Предел прочности, МПа
1	2568,6	168,7
2	1461,1	96,0
3	798,0	52,0
4	578,4	38,8
5	239,0	15,7
6	140,0	9,2

На рис. 3 изображены структуры исследуемых образцов.

Анализ экспериментальных результатов. В результате проведенных испытаний установлено, что наиболее прочным является образец 1, спеченный при 1250 °С и скорости набора температуры 5 град/мин. Увеличение скорости нагрева уменьшает прочность материала. Причем такая тенденция сохраняется и для остальных режимов спекания. Температура спекания оказывает существенное влияние на структуру материала. Анализ изображений, представленных на рис. 3, показывает, что увеличение температуры спекания уменьшает величину угла смачивания. При этом наблюдаются нерасплавленные волокна. При увеличении температуры спекания до 1250 °С возрастает количество жидкой фазы, угол смачивания уменьшается и структура материала становится более однородной.

Видно, что при температуре спекания 1250 °С жидкая фаза стремится равномерно распределиться в зонах наибольшей кривизны поверхности, как между алюмосиликатными частицами,

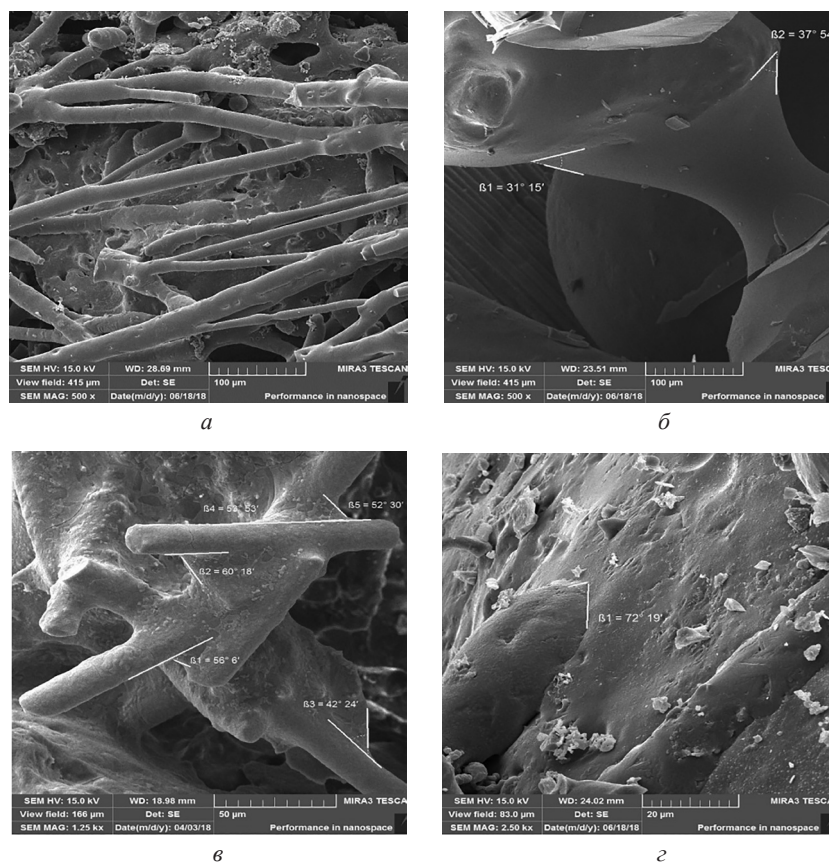


Рис. 3. Структура КПМ на основе алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон: а – общий вид; б, в, г – с визуализацией углов смачивания. Температура спекания, °С: а, г – 1250; б – 1000; в – 1150

так и между нитями базальтового волокна. Поэтому полученный пористый материал характеризуется наиболее равномерной структурой и большей прочностью. Очевидно, что оценка условий, при которых происходит уравнивание сил адгезии и когезии, требует дополнительных исследований закономерностей влияния режимов спекания на морфологию поверхности как волокна, так и частиц алюмосиликатного порошка. Следовательно, определение условий формирования композиционных пористых материалов повышенной прочности на основе алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон возможно при наличии дополнительных данных.

Заключение. Проведена оценка механизмов регулирования структуры пористых материалов, формируемых на основе композиций из алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон.

Показано, что повышение эффективности пористых порошковых материалов возможно введением в шихту на стадии формования изделия керамических волокон, в частности базальтовых, обеспечивающих увеличение проницаемости и как минимум сохранение прочности за счет создания волокнистой матрицы. Для создания пористого материала с равномерным распределением пор по размерам, оптимальным сочетанием пористости и прочности необходимо наличие условий, когда сила когезии приблизительно равна силе адгезии ($W_a = W_k$). В этом случае жидкая фаза стремится равномерно распределиться в зонах наибольшей кривизны поверхности, как между алюмосиликатными частицами, так и между нитями базальтового волокна. Экспериментально подтверждено изменение угла смачивания от температуры спекания.

Литература

1. **Электронная** энциклопедия «Википедия» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B5_%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BD%D0%BE. – Дата доступа: 30.07.2018.
2. **Пористая** алюмосиликатная керамика / С. М. Азаров [и др.]. – Минск : Ковчег, 2009. – 258 с.
3. **Металлические** композиционные материалы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [ib.kstu.kz:8300/tb/books/2018/NTM/Yudakova i dr/Теория/t14.htm](http://ib.kstu.kz:8300/tb/books/2018/NTM/Yudakova%20i%20dr/Теория/t14.htm). – Дата доступа: 15.07.2018.
4. **Problems** of forming the structure of porous materials at the sintering of silicates and aluminosilicates [Computer file] / S. M. Azarov [et al.] // Euro PM2014 Congress & Exhibition (21–24 September, 2014): Proceedings, Salzburg, Austria. – Salzburg : Copyright 2014 ©EPMA. – 1 USB.
5. **Смачивание** и растекание жидкостей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://lektsia.com/5x38bb.html>. – Дата доступа: 29.07.2018.
6. **Процессы** адгезии и когезии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mirznanii.com/a/325407/protsessy-adgezii-i-kogezii>. – Дата доступа: 29.07.2018.
7. **Расчет** критерия эффективности многослойных пористых материалов на основе построения полиномиальных моделей / С. М. Азаров [и др.] // Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка : сб. докл. 10-го Междунар. симп., Минск, 5–7 апр. 2017 г. : в 2 ч. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2017. – Ч. 1. – С. 313–319.
8. **Композиционные** материалы на основе силикатов и алюмосиликатов / С. М. Азаров [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2014. – 175 с.

CONDITIONS FOR THE FORMATION OF POROUS MATERIALS OF INCREASED STRENGTH BASED ON ALUMINOSILICATE POWDERS AND BASALT FIBERS. MESSAGE 1

S. Azarau

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

The paper investigates possibilities of forming porous materials from aluminosilicate powders and basalt fibers.