

С. М. Азаров  
Е. Е. Петюшик  
А. А. Дробыш

# **АНИЗОТРОПНАЯ ФИЛЬТРУЮЩАЯ КЕРАМИКА**

Минск  
БНТУ  
2024

УДК 666.3–127.2+  
666.193.2

**Азаров, С. М.** Анизотропная фильтрующая керамика / С. М. Азаров, Е. Е. Петюшик, А. А. Дробыш. – Минск : БНТУ, 2024. – 240 с. – ISBN 978-985-31-0030-3.

В монографии раскрываются актуальные и практически значимые вопросы получения пористой керамики на основе базальтового волокна.

Издание адресовано преподавателям высшей школы, научным сотрудникам, аспирантам и докторантам.

Табл. 38. Ил. 96. Библиогр. 234 назв.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом Белорусского  
национального технического университета  
(протокол № 1 от 30.01.2024)

**Р е ц е н з е н т ы:**

академик НАНБ, доктор химических наук, профессор,  
директор ИОНХ НАН Беларуси *А. И. Кулак*  
доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой  
технологии металлов *В. М. Капцевич*

**ISBN 978-985-31-0030-3**

© Азаров С. М., Петюшик Е. Е.,  
Дробыш А. А., 2024

© Белорусский национальный  
технический университет, 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	5
<b>1. ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ФИЛЬТРАЦИИ .....</b>	<b>7</b>
1.1. Фильтрующие материалы и устройства на их основе.....	10
1.2. Методы регенерации фильтрующих материалов .....	15
1.2.1. Регенерация при очистке воды .....	15
1.2.2. Регенерация при очистке сжатого воздуха .....	20
1.3. Многослойные фильтрующие материалы на основе алюмосиликатов .....	23
1.3.1. Перспективы применения .....	23
1.3.2. Проблемы формирования .....	24
1.4. Преимущества алюмосиликатной керамики для создания многослойных фильтрующих материалов .....	34
<b>2. СОЗДАНИЕ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ .....</b>	<b>36</b>
2.1. Структурная модель процесса получения фильтрующих материалов на основе алюмосиликатов .....	36
2.1.1. Оценка эффективности многослойных фильтрующих материалов .....	36
2.1.2. Структурная модель .....	40
2.2. Формование многослойных фильтрующих материалов .....	42
2.2.1. Механизмы, определяющие технологические свойства шихты .....	42
2.2.2. Процесс радиального прессования шихты .....	51
2.3. Спекание сформованной шихты на основе алюмосиликатных порошков .....	56
2.3.1. Структурообразования пористого материала при спекании .....	56
2.3.2. Влияние активирующих добавок на процесс спекания .....	68
2.4. Особенности спекания многослойных фильтрующих материалов из алюмосиликатных порошков .....	77
2.4.1. Трещинообразование при высокотемпературном взаимодействии слоев из порошков различного гранулометрического состава .....	77

2.4.2. Определение факторов, минимизирующих усадку при спекании .....	83
<b>3. МАТЕРИАЛЫ С ЖЕСТКОЙ СИСТЕМОЙ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ ПОР ИЗ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА .....</b>	<b>90</b>
3.1. Свойства и характеристики базальтового волокна .....	91
3.2. Формирование гранул из рубленого базальтового волокна .....	97
3.3. Обработка базальтового волокна давлением .....	111
3.3.1. Сухое изостатическое (радиальное) прессование .....	111
3.3.2. Формование пористых материалов прокаткой уплотняемых гранул на основе базальтового волокна .....	117
3.4. Формирование жесткой системы микрофильтрационных транспортных пор спеканием пористых материалов из базальтового волокна .....	122
<b>4. АНИЗОТРОПНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА .....</b>	<b>150</b>
4.1. Материалы на основе алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон с бимодальной пористой структурой .....	150
4.2. Морфологический и фазовый анализ бимодальной структуры из порошков алюмосиликатов и базальтового волокна .....	155
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>217</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Использование устройств на основе керамических фильтрующих материалов эффективно для очистки жидкостей и газов и актуально в связи с повышенным уровнем потребления воды и воздуха. За последние 20 лет расход воды в Республике Беларусь возрос в 2–2,5 раза и составляет около  $5 \times 10^9 \text{ м}^3$  в год. Более 70 % используемой воды подвергается очистке от железа, механических примесей, коллоидных включений и других загрязнений, а отсутствие фильтрующих устройств в системах сжатого воздуха и систем вентиляции увеличивает затраты на электроэнергию до 70 %, которые достигают на отдельных предприятиях до десятков миллионов рублей в год.

Развитию материаловедческой теории пористых материалов посвящены работы Р. А. Андриевского, В. Н. Анциферова, Ю. М. Балшина, С. В. Белова, Л. С. Богинского, П. А. Витязя, Г. М. Ждановича, А. Ф. Ильющенко, В. М. Капцевича, С. С. Кипарисова, А. Г. Костронова, А. Н. Леонова, В. А. Миронова, Е. Е. Петюшика, В. Е. Перельмана, Л. П. Пилиневича, О. В. Романа, В. В. Скорохода, Л. М. Федорченко, Е. Фишера, С. Харисона, В. К. Шелега, Б. Ф. Шибряева и других ученых. Усилиями целого ряда организаций Республики Беларусь (Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАНБ», УО «Белорусский государственный технологический университет»), а также мировых производителей (TAMI, Drager Medics, Керамикфильтр и др.) созданы классические процессы получения пористых материалов на основе порошков металлов, керамики и полимеров. Развита представления о свойствах служебных характеристик, обеспечено широкое внедрение рассматриваемых материалов, достигнуты определенные успехи в области создания материалов с пористостью 20–85 %, размером пор 0,1–5 мкм, коэффициентом газопроницаемости  $(1-500) \times 10^{-12} \text{ м}^2$ , прочностью 10–100 МПа. Это позволяет производить установки фильтрации воды и воздуха с тонкостью очистки до 0,02 мкм и производительностью более 1000 м<sup>3</sup>/ч. Однако существующие материалы и установки на их основе имеют ряд ограничений, связанных с большими затратами на регенерацию, высокой стоимостью фильтрующих материалов (особенно из металлических порошков), малой производительностью при высоком качестве очистки и сложностью регенерации в непрерывном

цикле производственных процессов. Сейчас используются, в основном, фильтрующие устройства зарубежного производства. Для замены импортных, большей частью полимерных, фильтроэлементов Республике Беларусь требуются ежегодно сотни тонн таких материалов. При средней стоимости килограмма полимерных фильтроэлементов 5 долларов США экономия валютных средств может составить миллионы долларов в год. Значительное снижение стоимости возможно путем использования отечественного силикатного и алюмосиликатного сырья керамических (базальтовых) волокон, включая вторичные ресурсы, и создания пористых материалов с анизотропной структурой. Причем, анизотропность (зависимость свойств материала от направления) позволяет формировать изделия с многослойной или бимодальной пористой структурой. Такой подход позволит решить задачу совмещения в одном изделии взаимно противоположных характеристик: высоких производительности и тонкости очистки; высокой прочности и способности ограничивать рост микроорганизмов.

Однако классические методы формования и спекания керамических материалов, разработанные, в основном, для порошков с размером частиц менее 20 мкм, их сложный фазовый состав требуют решения ряда научных задач в области формования и спекания, в том числе анизотропных фильтрующих материалов (АФМ), обеспечивающих удаление примесей размером менее 0,5 мкм в сочетании с производительностью 10–300 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч для воды. При очистке пневматических систем существуют проблемы качественного удаления масляных аэрозолей, механических примесей размерами менее 1 мкм при производительности 500–5000 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч с сохранением градиента давления на фильтрующей перегородке не более 0,01 КПа при использовании в вентиляционных системах, а также уменьшения расходов на регенерацию.

В данной монографии изложен опыт многолетнего сотрудничества и непосредственной работы авторов в коллективах Белорусского национального технического университета, Государственного научного объединения порошковой металлургии и Института общей и неорганической химии НАН Беларуси.

## 1. ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ФИЛЬТРАЦИИ

Интерес к процессам очистки различного рода газов и жидкостей с каждым годом возрастает. Повышение эффективности применяемых пористых порошковых материалов (фильтрующих материалов) в основном связано с созданием структур, обеспечивающих химическую инертность, высокую производительность, ресурс работы при заданной селективности. В то же время при существующей острой конкуренции устройства очистки жидкостей и газов на основе таких материалов должны обеспечивать бесспорные преимущества перед традиционными фильтрами на основе гранульных загрузок, полимерных пористых материалов и так далее. Проблемы создания устройств, пути повышения эффективности их работы в сочетании с применяемыми материалами рациональнее всего рассматривать на примере фильтров для очистки воды и воздуха в связи с огромными опытом и масштабами применения различного оборудования в данной области. Это объясняется тем, что современное использование воды превосходит по масштабам и темпам роста все наиболее интенсивно расходуемые в мире природные ресурсы. Общее мировое потребление пресной воды в тысячу раз превышает уровень потребления всех вместе взятых видов промышленного сырья и за одни сутки достигает  $10 \text{ км}^3$ , что равно годовой добыче всех видов полезных ископаемых. За последние три столетия мировое потребление воды возросло более чем в 35 раз, каждые 20 лет удваивалось и достигло  $(3,9-4,0) \times 10^3 \text{ м}^3$  в год. В республике Беларусь только на хозяйственно-питьевые нужды расходуется до  $0,5 \times 10^8 \text{ м}^3$  в год, а общее потребление превышает  $1 \times 10^9 \text{ м}^3$  в год. Подсчитано, что только общая стоимость замены устаревших систем водоснабжения и очистки в промышленно развитых странах может составлять ежегодно 200 млрд. долларов США. Мировые инвестиции, необходимые для устойчивой работы систем водоснабжения, оцениваются примерно в 360–480 млрд. долларов США ежегодно [1].

Как указано в Государственной научно-технической программе Республики Беларусь «Чистая вода» [2], около половины всего населения республики потребляет питьевую воду, не соответствующую требованиям по целому ряду показателей (железо, нитраты, соли аммония, тяжелые металлы, ядохимикаты, микробиологические загрязнения и др.).

Это является основной причиной постоянного роста инфекционных заболеваний бактериальной и вирусной этиологии, риска и многочисленных случаев канцерогенных заболеваний, что ведет к уменьшению рождаемости и продолжительности жизни населения. Водопроводная сеть является одним из опаснейших источников вторичного загрязнения питьевой воды вследствие биообрастаний внутренних стенок труб, образования при дезинфекции побочных продуктов в воде, протекания коррозионных процессов, наличия застойных зон в тупиковых участках, больших колебаний давлений и перераспределения потоков воды и тому подобное. Аналогичные процессы происходят в напорных регулирующих емкостях, водонапорных башнях и резервуарах.

Проблемы фильтрации других жидкостей относительно эффективности работы устройств и ресурсосбережения тождественны проблемам устройств при очистке воды. Практически все тестовые эксперименты устройств фильтрации биологических или пищевых жидкостей, жидких углеводородов и других проводятся с использованием воды.

Общими проблемами устройств для фильтрации воды являются:

- большие габариты из-за малых скоростей фильтрования при очистке воды промышленных объектов, населенных пунктов и других;
- большое количество воды, расходуемое на регенерацию (до 15 % от общего потребления);
- технологические ограничения при замене вышедших из строя фильтрующих загрузок или фильтроэлементов;
- возрастающая частота промывок фильтрующих материалов;
- на 20–50 % ухудшение качества очистки в начале и конце фильтроцикла.

Учитывая масштабность применения фильтрующих устройств при очистке воды, улучшение работы по любому из показателей приводит к значительному экономическому эффекту. Например, приблизительная экономическая оценка показывает, что 5 % уменьшение потребления воды на регенерацию приведет к экономии средств для Республики Беларусь в размере 0,5–1 млн. рублей в год. На поиски и усовершенствование устройств очистки воды затрачиваются огромные усилия ведущих производителей мира.

Второй по значимости проблемой в рациональном применении фильтрующих материалов является очистка воздуха. Сжатый воздух



является одним из самых дорогих видов энергии, используемых в современной промышленности: 1 кДж энергии, получаемой в пневмоприводах машин и механизмов, использующих сжатый воздух, обходится в 7–10 раз дороже, чем тот же 1 кДж, получаемый при работе электропривода. На производство сжатого воздуха расходуют в среднем около 20 % всей потребляемой машиностроительной промышленностью электрической энергии [3; 4]. Поэтому вопросы сокращения энергетических потерь и расходов при производстве сжатого воздуха актуальны.

По оценкам многих крупных предприятий, 40 % производимого сжатого воздуха теряется из-за нестабильной работы пневмооборудования; промерзания трубопроводов; засоров пневмотранспорта; простоев производства из-за поломки оборудования, использующего сжатый воздух и так далее. Эти проблемы обусловлены наличием в потоке сжатого воздуха (пневмосистемах) различного рода загрязнений. Влажный воздух является благоприятной средой для роста бактерий, которые накапливаются в оборудовании и трубопроводах, что может привести к загрязнению конечного продукта. Например, при осушке сжатого воздуха, в каждой промышленной установке адсорбционного типа используется свыше десяти фильтрующих устройств различной производительности [5]. Выбор некачественного фильтрующего устройства или неправильный подбор места установки приводит не только к значительным потерям давления, но и возникновению капельной влаги и масляного тумана. Это связано с тем, что в настоящее время в основном предлагаются устройства, которые по сути своей работы являются конденсатоотводчиками. Они удаляют только капельную влагу, оставляя в сжатом воздухе водяные пары. При неблагоприятном развитии событий водяные пары, превратившись в конденсат, заполняют трубу и поступают к месту потребления сжатого воздуха. Если при этом трубы изготовлены из черного металла, то на этапе накопления конденсата в них начинается активная коррозия, а продукты коррозии выводят из строя пневмоавтоматику [6].

Следовательно, качественный воздух должен содержать как можно меньше влаги (в виде капель), механических частиц (ржавчина, пыль из атмосферы, продукты разрушения прокладочных материалов), масла (компрессорное масло, смазка из запорной арматуры) [7].

В связи с большим количеством промышленных предприятий, проблема очистки сжатого воздуха актуальна и для Республики Беларусь.

Пневмоаудит показывает, что средний расход воздуха отдельного предприятия составляет от 300000 до 90000000 м<sup>3</sup> в год. При средней стоимости 1000 м<sup>3</sup> сжатого воздуха по разным оценкам 6–17 долларов США, потеря 40 % сжатого воздуха от общего потребления приводит к убыткам некоторых предприятий до 1,5 млн. долларов США в год [8; 9]. Как указывает ряд источников [5; 10], рациональное использование фильтрующих устройств в системах сжатого воздуха позволяет сократить расходы электроэнергии до 50 %.

В пневмосистемах очистка сжатого воздуха реализуется большим количеством устройств [6; 11]. Несмотря на это повышение требований к качеству очистки и увеличение расходов сжатого воздуха заставляет создавать фильтрующие материалы, удовлетворяющие ужесточенным режимам эксплуатации.

### **1.1. Фильтрующие материалы и устройства на их основе**

Совершенствование фильтрующих устройств для очистки воды, в основном, ведется по следующим направлениям:

- снижение гидравлического сопротивления;
- увеличение длительности фильтроциклов с одновременным уменьшением затрат на регенерацию.

В современных устройствах очистки воды для снижения гидравлического сопротивления увеличивают размеры пор. При этом для сохранения качества приходится увеличивать габариты устройств, а, следовательно, и затраты на регенерацию. Например, в источнике [12] для улучшения работы фильтров с большим размером пор рекомендуется использовать материалы с развитой поверхностью. Это позволит интенсифицировать работу фильтров. В то же время применение пористых фильтрующих материалов с развитой поверхностью зерен увеличит на 30–50 % расход воды на регенерацию, так как в этом случае необходимо увеличение интенсивности промывки фильтров до 15–16 л/с·м<sup>2</sup>, против 5–10 л/с·м<sup>2</sup> в стандартных системах.

Применяемые на сегодняшний день фильтрующие материалы характеризуются значительным гидравлическим сопротивлением и большим удельным весом, приводящим к большим энергетическим и эксплуатационным затратам. Фильтрация (объемное) происходит в толще пористого слоя, где частицы загрязнений удерживаются на зернах

фильтрующего материала силами прилипания, величина которых зависит от свойств фильтрующего материала, скорости потока, температуры воды, свойств примесей. Такой процесс характерен для традиционных фильтрующих материалов. В ряде случаев процессы объемной фильтрации не способны обеспечивать требуемый эффект очистки.

Техническим решением, позволяющим кардинально уменьшить габариты устройств с одновременным уменьшением расходов на регенерацию, является замена фильтрующих материалов, работающих в режиме объемной фильтрации, на фильтроэлементы, у которых удаляемые загрязнения собираются на поверхности фильтрующей перегородки. В этом случае задерживаются частицы, размер которых больше пор, а затем образуется слой загрязнений, который также является фильтрующим материалом. Такой процесс характерен для жесткой пористой перегородки толщиной 1–20 мм, с размерами пор 5–20 мкм (режим микрофильтрации), организованной в виде пластин или труб различного диаметра (фильтроэлементы), которые работают при малых скоростях фильтрования. Если при работе зернистых загрузок скорости фильтрования составляют обычно 10–25 м/ч, то, как показывает опыт работы, скорости фильтрования в режиме микрофильтрации не должны превышать 0,5–1 м/ч. Накапливающиеся на фильтрующей поверхности загрязнения периодически удаляются в дренаж методом обратной промывки отфильтрованной водой. В известных технических решениях один фильтрующий модуль обрабатывает от 0,02 до 0,5 м<sup>3</sup> жидкости в час [13; 14].

Основные проблемы, ограничивающие широкое применение описанных устройств для очистки жидкостей, связаны, в основном, со структурой фильтрующих материалов. Именно недостатки структуры ограничивают производительность и требуют большого количества воды на регенерацию [15–22].

При очистке воды фильтрующими материалами существуют так же ограничения по сохранению качества фильтрации. Наиболее острой проблемой для сохранения качества воды является повышенная концентрация взвешенных веществ на поверхности фильтроэлементов (железо, глинистые частицы и так далее). Кроме технологических проблем, связанных с большой концентрацией взвешенных веществ (затраты на регенерацию и другое) существует и токсикологическая проблема. Присутствующие в исходной воде вирусы малого размера под влиянием

электростатических сил сорбируются на мелких частицах железа или глины и вместе с ними переносятся током воды. Кроме того, эти частицы сорбируют ионы растворенных веществ, вступая в ряде случаев с ними в ионообменные реакции. При поступлении в организм с веществами, находящимися во взвешенном состоянии, вирусы начинают играть роль инфекционного агента. Таким же образом, посредством взвесей, десорбируются и вступают во взаимодействие с внутренней средой организма и ионы растворенных веществ. Этим объясняются высокие гигиенические требования к содержанию взвешенных веществ в питьевой воде [23].

Для решения очерченного круга проблем при очистке воды широко применяются фильтрующие материалы на основе полипропилена, полистирола, ацетатцеллюлозы, спеченные из порошков бронзы, титана, коррозионностойкой стали, оксидов циркония, алюминия, алюмосиликатов и другие [24–27]. Материалы для очистки воды из пропиленовой нити размером 5, 10, 20, 50, 100 мкм применяются для механической очистки. Такие фильтрующие элементы изготавливаются из нити волокнистого полипропилена, намотанной на твердый полипропиленовый сердечник, и традиционно используются для удаления механических загрязнений: песка, ржавчины, осадка. При относительно низкой стоимости и доступности полипропиленовые фильтроэлементы характеризуются малой производительностью, коротким сроком службы, отсутствием возможности точного определения степени выработки картриджа и, как следствие, необходимостью контроля качества воды на его выходе. Однако самая большая опасность связана с так называемым биологическим «заращением» [28].

Трубчатые фильтроэлементы из политетрафторэтилена (фторопласт) имеют войлочную структуру изотропную в плоскости, параллельной его поверхности [29]. При этом преимущественное направление волокон в поперечном сечении и вариации структуры по толщине слоя накладывают ограничения на области применения материала при очистке воды. Регенерация фильтроэлементов не происходит равномерно по всей поверхности, что в конечном итоге приводит к кольматации пор. Отсутствие широкого применения данного материала для фильтрации воды обусловлено как высокой гидрофобностью поверхности, что снижает качество очистки, так и ограниченностью методов получения волокон и пористых фильтроэлементов из него (например,

лазерная технология переработки фторопласта). Последнее обстоятельство определяет высокую цену материала.

Особый интерес для очистки жидкостей представляют фильтрующие керамические материалы [30], которые имеют ряд преимуществ:

- высокая износостойчивость рабочей поверхности к воздействию абразивных частиц;

- высокая химическая устойчивость керамической основы фильтрующего элемента к химически агрессивным жидкостям, практически при любых значениях pH среды, а также к различным растворителям;

- возможность работы при высоких температурах;

- отсутствие сменных картриджей (подключение по схеме самоочистки);

- возможность регенерации обратным потоком фильтрата (жидкости), сжатым воздухом, химическим и термическим методами.

Для производства керамических фильтров используются различные материалы: от глины, корунда, вулканического песка или магнитного железняка до специально разработанных порошков оксидов кремния, циркония, алюминия и другие.

Первые керамические фильтроэлементы изобрел Генри Далтон в середине XIX века для получения безопасной воды во время эпидемии холеры в Лондоне. Фильтроэлементы Далтона применяются до сих пор и снижают концентрацию широкого круга загрязнителей. С середины XX века керамические фильтроэлементы разрабатывают многие компании мира. В странах СНГ основные производственные центры находятся в России (Москва, Владимир, Дубна и другие). Традиционный керамический фильтрующий элемент представляет собой пористую керамическую трубку наружным диаметром 10–20 мм с толщиной стенки 3–6 мм и общей длиной до 800 мм, на поверхность которой нанесена устойчивая к действию кислот, щелочей и высокой температуры минеральная мембрана толщиной около 5 мкм с отверстиями 0,1–0,05 мкм. Диаметр пор до нанесения мембранного слоя составляет от 1,5 до 25 мкм, что позволяет задерживать мелкие взвешенные частицы. В последнее время предпринимаются значительные усилия для изготовления многоканальных керамических фильтроэлементов [30]. Эффективная площадь отверстий общей поверхности мембраны достигает 50 %. Трубчатые фильтрующие элементы собираются в фильтрующий модуль, который представляет собой кассету, помещенную в пластмассовый корпус. Один

фильтрующий модуль включает от 21 до 70 трубчатых фильтрующих элементов общей площадью от 0,02 до 1,9 м<sup>2</sup>. Рабочее давление жидкости 0,1–0,4 МПа.

Ни один из существующих мембранных керамических фильтроэлементов не позволяет достичь производительности 10–300 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч при удалении примесей размером менее 0,5 мкм. В связи с этим поиск новых керамических фильтрующих материалов, пригодных к внедрению в технологические схемы очистки воды, является актуальным. Следует отметить, что создание новых фильтрующих керамических материалов, конструктивно оформленных в виде трубчатых элементов, активно ведется во всех промышленно развитых странах мира.

Наиболее перспективным направлением является фильтрование устройствами на основе мембранных керамических элементов, однако выбор перспективных фильтрационных материалов затрудняется отсутствием структуры материала, обеспечивающего достаточную производительность и качество регенерации.

Удачный поиск оптимального сочетания пористый материал – конструкция фильтроэлемента позволит значительно улучшить качество очистки и одновременно уменьшить габариты устройств с обязательно предусмотренным циклом регенерации.

Для качественной очистки сжатого воздуха используется целая гамма фильтрующих материалов: полимерных, металлических, керамических. Наиболее распространенные полимерные фильтрующие материалы [31] плохо подвергаются многократной регенерации и не выдерживают градиентов давления более 0,05 МПа. В источнике [11] показано, что в процессе увлажнения полимерного фильтрующего материала при очистке сжатого воздуха происходит размягчение каркаса и фильтроэлемент начинает раздуваться, что неизбежно приводит к ухудшению качества очистки.

Фильтрующие материалы из металлических порошков (бронза, титан, сталь 12Х18Н10Т), вопросам производства и эксплуатации которых при очистке воздуха посвящены работы [26; 27], при размерах пор 50 мкм и производительности до 2400 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч не имеют высокой гряземкости и селективности, а стоимость фильтроэлементов из цветных металлов или коррозионностойкой стали в десятки и сотни раз превосходит полимерные. Для сравнения стоимость металлических порошков, используемых в производстве фильтрующих материалов, составляет

4–200 долларов США за 1 кг, а их термообработка требует применения дорогостоящего оборудования, обеспечивающего спекание в инертной или восстановительной атмосфере.

Керамические фильтрующие материалы способны успешно конкурировать с близкими по функциональному назначению материалами на основе металлов и их сплавов. Основанием является низкая стоимость и распространенность исходных компонентов в Республике Беларусь (глина, песок, другие природные алюмосиликаты) [32], а также возможность формирования на крупнопористой керамике селективных слоев с размер пор до 1 мкм, что позволяет создавать многослойные фильтрующие материалы (МФМ). Керамические МФМ для очистки воды и воздуха могут рассматриваться как наиболее предпочтительные, благодаря химической и биологической нейтральности, способности выдерживать большие перепады давления, стабильности свойств в широком диапазоне температур, низкой изнашиваемости. Важным преимуществом керамических МФМ является возможность их многократной регенерации различными способами, в том числе в растворах щелочей и кислот.

## **1.2. Методы регенерации фильтрующих материалов**

### ***1.2.1. Регенерация при очистке воды***

При фильтрации воды через МФМ поры загрязняются различными видами отложений, как хрупкими (оксиды железа и марганца, песок, соединения кальция, магния), так и пластичными (асфальтены, смолы, парафины и другие). Все типы отложений засоряют поры, вследствие чего не только снижается производительность, но и возникают предпосылки к «продавливанию» отложений через пористую перегородку, что приводит к ухудшению качества очистки. Можно сказать, что по мере перемещения по фильтрующему материалу частицы оседают в порах, структура засоряется, гидравлическое сопротивление увеличивается, а производительность уменьшается и достигает такого порога, когда возникает необходимость регенерации [33].

Проблема регенерации фильтрующих материалов при очистке воды является одним из основных факторов, ограничивающих срок службы фильтрующих материалов и увеличивающих стоимость обслуживания

устройств на их основе. В настоящее время имеется ряд методов воздействия на пористые среды с целью восстановления производительности: противоточные, импульсные, вибрационные, химические (кислотная обработка), применение поверхностно-активных веществ, а также комбинации этих методов. Методы и способы регенерации описаны в целом ряде работ [34–45].

Анализ возможностей и ограничений представленных методов для регенерации фильтрующих материалов показывает следующее. Отложения, кольматирующие поры, образуют зоны с неустойчивым положением частиц. При резких изменениях направления потока жидкости неустойчивые частицы будут вымываться, замедляя или останавливая процесс засорения пор [46]. Большой опыт применения противоточных методов регенерации накоплен при очистке воды различного рода дисперсными фильтрующими загрузками в виде зерен размерами от 0,2 до 3 мм [44; 45; 47]. Эффективность процесса противоточной регенерации зависит от физико-химических свойств фильтрующей загрузки и гидродинамических факторов. Так как в результате кольматации пор происходит накопление загрязнений, процесс регенерации можно условно разбить на несколько стадий:

- расширение пор (при наличии возможности к расширению) под действием обратного потока воды, и, как следствие, уменьшение плотности кольматирующих отложений;

- отрыв кольматирующих отложений с поверхности зерен загрузки с переходом их в поток воды;

- интегральный вынос кольматирующих отложений потоком воды, как конечная стадия восстановления всего объема фильтрующей загрузки.

Процесс регенерации можно рассматривать как суммарный результат процесса адгезии (прилипания) и удаления отложений, кольматирующих поры. Регенерация в каждом элементарном слое загрузки происходит до тех пор, пока интенсивность отрыва кольматирующих отложений превышает интенсивность адгезии.

При полной аналогии процессов в фильтрующих дисперсных загрузках и фильтрующих материалах, острота проблемы равномерной и высокой скорости регенерирующего потока жидкости во всем объеме пористого материала резко возрастает. В равной мере ухудшают равномерность и уменьшают скорость потока воды в объеме пористой



перегородки диссипирующее влияние извилистой и жестко неподвижной системы пор, а также в десятки раз большая поверхность фильтрации в сравнении с размерами входных и выходных патрубков для воды. Именно эти два обстоятельства являются серьезным препятствием к широкому применению фильтрующих элементов в устройствах очистки воды большой производительности.

Противоточная регенерация не позволяет добиться полного удаления кольматирующих отложений. Для повышения скорости промывной жидкости в объеме пористой перегородки используют импульсную регенерацию, основной задачей которой является разрушение, диспергирование и удаление кольматирующих отложений из пор фильтрующего материала. К импульсным методам регенерации можно отнести методы, в которых загрязненная пористая перегородка очищается импульсным обратным током воды, создаваемым при быстром вводе сжатого воздуха [48; 49]. В то же время для регенерации фильтрующих материалов указанные методы имеют ряд ограничений. Как указывают авторы работ [48; 49], не достигается качественная регенерация при скорости импульсного регенерирующего потока  $50 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$  и получении эффекта стабильного снижения потери напора до  $0,03 \text{ МПа}$ . После извлечения фильтрующего элемента из корпуса при визуальном осмотре было обнаружено, что загрязнения были удалены обратным током только на  $15 \%$  площади фильтрующей перегородки и очень неравномерно. Авторы пришли к выводу, что метод определения эффективности очистки пористой перегородки только по стабилизации потерь напора не может быть использован в качестве основного критерия полной очистки фильтрующего материала. После практически любых комбинаций противоточной и импульсной очисток на поверхности фильтрующего материала сохраняется остаточная загрязненность, для удаления которой требуются химические способы очистки.

Химические методы регенерации фильтрующих материалов предполагают взаимодействие реагента с кольматирующим осадком, его растворение и последующее удаление продуктов за пределы пористой перегородки. Выбор типа реагента зависит от многих факторов, определяющими из которых являются: состав и состояние кольматирующего осадка, физико-химические свойства фильтрующего материала. Химическую регенерацию, как правило, проводят на специальных регенерационных установках и, в редких случаях, на самом устройстве.

Это связано с использованием в качестве промывной жидкости различных кислот, едких щелочей и других агрессивных жидкостей, которые требуют применения аппаратов из специальных коррозионно-устойчивых материалов. В практике химической регенерации фильтрующих материалов могут применяться три основных способа: замачивание фильтроэлемента в растворе реагента (способ реагентной ванны) [50], продавливание реагента сжатым воздухом, циркуляция реагента через поры.

Способ реагентной ванны предполагает наличие на поверхности фильтроэлемента реагента, который под влиянием процессов диффузии проникает и растворяет осадки. Для эффективного растворения кольматирующего осадка чаще всего используется соляная кислота [51]. Однако, как показывают результаты, приведенные авторами работы [50], реагентная обработка в ванне с раствором 20 % соляной кислоты оставляет до 30 % отложений на фильтроэлементах. Растворение кольматирующих соединений происходит в статических условиях, при которых продукты реакции кольматанта и реагента могут экранировать доступ поступающего реагента, что замедляет скорость процесса растворения [52; 53]. Таким образом, способ реагентной ванны является низкоэффективным. К тому же, при использовании соляной кислоты в качестве реагента могут выделяться опасные для здоровья продукты реакции: токсичные газы и, в частности, сероводород. Применение других кислот также требует специальных мер по технике безопасности.

К основным недостаткам способа регенерации продавливанием сжатым воздухом можно отнести неравномерность очистки, так как реагент движется по наиболее проницаемым участкам пористого материала. Способ, основанный на циркуляции реагента [54], предполагает поступательно или возвратно-поступательное движение реагента через поры. Реагентная обработка этим способом проводится при помощи специальных модулей, реализующих все необходимые технологические приемы, включая приготовление химических растворов, прокачивание их через фильтроэлемент в прямом или обратном направлении, удаление продуктов реакции и остатков реагента. Этот способ обеспечивает более интенсивную регенерацию возвратно-поступательным движением реагента в отличие от задавливания реагента сжатым воздухом. Эффект проникновения реагента по наиболее проницаемым участкам не так

резко выражен, что влечет за собой более равномерную очистку фильтрующего материала. Как отмечено в источнике [50], осадки, остающиеся после химической обработки, представляют собой центры адсорбции примесей, и поэтому процессы кольтматажа после химической обработки протекают более интенсивно.

Таким образом, вышеперечисленные способы химической регенерации не обеспечивают равномерную очистку пористого материала. Следовательно, химические методы регенерации, можно рассматривать, как часть комбинированного метода в сочетании с импульсными или другими способами регенерации, облегчающими разрушение и извлечение кольтматирующего осадка. В таком сочетании реагентные методы обеспечивают наиболее полное извлечение кольтматанта и увеличение фильтроциклов в 3–4 раза.

Из источников [50; 51] известно, что фильтрационные характеристики закольтмированных пористых материалов улучшаются за счет разрушения отложений волнами сжатия, создаваемого электрическим разрядом и выноса их из зоны воздействия потоком регенерирующей жидкости. В работах проведены исследования комплексного воздействия высоковольтного электрического разряда на процессы фильтрации и регенерации пористых материалов. Установлено, что использование в качестве регенерирующей среды при высоковольтном электрическом разряде растворов синтетических ПАВ восстанавливает фильтрационные характеристик пористых материалов. Расчеты авторов работы [55] показали, что среднее расчетное значение пикового давления волны сжатия составляет 11,5–14,2 МПа. После электроразрядного воздействия коэффициент проницаемости загрязненных фильтрующих материалов увеличивается на  $\approx 60\%$ . При дальнейшем воздействии наблюдается монотонное возрастание проницаемости до  $\approx 70\%$ , но полной регенерации фильтров с повышением удельной энергии не происходит. Для оценки влияния раствора ПАВ на фильтрационные характеристики загрязненных фильтров их погружали в раствор на сутки, после чего оценивали проницаемость. Эксперимент показал низкую эффективность влияния раствора ПАВ: увеличение проницаемости всех типов фильтров было  $< 3\%$ . Комплексное воздействие электрического разряда и водного раствора, используемого в качестве рабочей среды, приводит к возникновению синергетического эффекта и способствует увеличению проницаемости фильтров. Проницаемость повышается

до  $\approx 90\%$ , но полной регенерации фильтров с увеличением числа импульсов не происходит.

Из приведенных результатов следует, что способы регенерации, заключающиеся в выборе рабочей регенерационной среды и установлении временного, а также энергетического режима циклического воздействия не создают условий полной регенерации пористых материалов при фильтрации воды.

### *1.2.2. Регенерация при очистке сжатого воздуха*

Фильтрующие материалы в зависимости от назначения и величин входной и выходной концентраций улавливаемой дисперсной фазы в потоке сжатого воздуха условно делятся на три класса [56]:

1. Материалы для тонкой очистки, предназначенные для улавливания с высокой эффективностью (обычно  $> 99\%$ ) в основном субмикронных частиц из промышленных газов и воздуха при низкой входной концентрации дисперсной фазы ( $< 1 \text{ мг/м}^3$ ) и малой скорости фильтрации ( $< 0,1 \text{ м/с}$ ). Такие материалы применяют для улавливания особо токсичных частиц, а также для ультратонкой очистки воздуха при проведении некоторых технологических процессов. Обычно такие материалы не подвергаются регенерации.

2. Материалы для очистки атмосферного воздуха (воздушные фильтры), используемые в системах приточной вентиляции и кондиционирования воздуха. Они рассчитаны на работу при концентрации пыли  $< 50 \text{ мг/м}^3$ , часто при высокой скорости фильтрации (до  $2,5\text{--}3 \text{ м/с}$ ).

3. Материалы для очистки промышленных потоков воздуха, применяемые в основном для удаления из сжатого воздуха дисперсной фазы с высокой концентрацией (до  $60 \text{ г/м}^3$ ).

Традиционно фильтрующие материалы применяются в устройствах, работающих в режиме вентиляционных систем (избыточное давление не превышает  $0,15 \text{ МПа}$ ) и устройствах, обеспечивающие работу пневматического оборудования (избыточное давление  $\leq 2,5 \text{ МПа}$ ). При фильтрации сжатого воздуха пористыми материалами частицы накапливаются в порах или образуют пылевой слой на поверхности перегородки и таким образом сами становятся для вновь поступающих частиц частью фильтрующей среды. По мере накопления частиц размер пор и общая пористость уменьшаются, а сопротивление движению воздуха

возрастает. Поэтому для снижения перепада давления и сохранения начальной скорости фильтрования в определенный момент возникает необходимость разрушения и удаления пылевого осадка. В процессе очистки запыленного газа частицы приближаются к волокнам или к поверхности зерен материала, сталкиваются с ними и осаждаются. Так как частицы удерживаются в порах силами адгезии, то механизм захвата и определяет основные способы регенерации, к которым относятся: «стряхивание» путем механического воздействия на фильтроэлемент; противоточная регенерация, а также их комбинация. Для устройств, работающих в режиме вентиляционных систем, частицы, в основном, образуют пылевой слой на поверхности пористой перегородки. Традиционная регенерация фильтроэлементов таких устройств – комбинация методов.

В известных устройствах регенерация осуществляется подачей импульса сжатого воздуха длительностью несколько секунд внутрь фильтроэлемента. Фильтрующий материал резко расширяется, и «стряхивает» накопившийся на нем слой, при этом происходит продувка в направлении, обратном потоку загрязненного воздуха. Данный способ регенерации обладает существенными преимуществами для очистки тканевых фильтрующих материалов [57].

Для устройств на основе твердых фильтрующих материалов такой метод регенерации характеризуется малой эффективностью. Это объясняется жесткостью каркаса, образующего пористую структуру, а также ослаблением скорости регенерирующего потока воздуха за счет большой извилистости пор. Дополнение метода противоточной регенерации устройствами механического встряхивания усложняет способ регенерации и в практике промышленной очистки практически не применяется. Устройства на основе фильтрующих материалов, обеспечивающие работу пневматического оборудования, регенерируются только противоточным методом. Учитывая то, что рабочее давление таких устройств в 5–10 раз выше давлений в вентиляционных системах, эффект очистки достигается залповой продувкой обратным потоком воздуха в атмосферу. При этом длительность импульса сжатого воздуха обычно не превышает 30 с. Для тканевых материалов частота регенераций фильтрующих материалов должна превышать частоту фильтроциклов. Это связано с тем, что удельный расход сжатого воздуха при очистке

твердых фильтрующих материалов может достигать  $100 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ , а для тканевых материалов не превышает  $3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ .

Отдельная проблема – регенерация фильтрующих материалов, работающих в качестве влагомаслоотделителей при удалении из потоков сжатого воздуха масляно-аэрозольного тумана. В этом случае качественный воздух должен содержать как можно меньше влаги (в виде конденсата), механических частиц (ржавчина, пыль из атмосферы, продукты разрушения прокладочных материалов), масла (компрессорное масло, смазка из запорной арматуры). На выходе из компрессора горячий сжатый воздух попадает в ресивер, где несколько охлаждается при контакте со стенками. За время нахождения воздуха в ресивере (обычно  $\leq 30 \text{ с}$ ) в виде конденсата выпадает лишь незначительная часть влаги, а остальная в виде взвеси мельчайших капель воды или водяного и масляного тумана проходит дальше в трубопровод. Цель регенерации пористого фильтроэлемента состоит в удалении конденсата с частицами ржавчины и капель масла. Поэтому фильтрующий материал должен не только задерживать капли жидкости, но и создавать условия стекания конденсата по стенкам фильтроэлемента. При неправильном использовании фильтрующих материалов конденсат не успевает стечь в нижнюю часть фильтрующего устройства, крупные капли конденсата дробятся и уносятся потоком воздуха в пневмосистему. Происходит так называемое «захлебывание» фильтра. В штатном режиме регенерация влагомаслоотделителя производится периодическим сбрасыванием конденсата из нижней части фильтрующего устройства в канализацию.

Таким образом, оценка способов регенерации показывает, что при несомненной перспективности фильтрующих материалов существуют проблемы, связанные с восстановлением служебных характеристик любым из рассмотренных способов. Ограничения по качеству регенерации в первую очередь создают особенности структуры применяемых материалов.

Для устранения названных проблем перспективна замена традиционных фильтрующих материалов, работающих в основном по принципу глубинной фильтрации, на многослойные фильтрующие материалы, в которых селективный слой обеспечивает концентрацию примесей на поверхности, упрощая задачу регенерации, а сочетание структурных и каркасных характеристик всей фильтрующей композиции создают условия достаточной производительности и прочности.

### 1.3. Многослойные фильтрующие материалы на основе алюмосиликатов

#### 1.3.1. Перспективы применения

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 другие) [58]. Пористая силикатная и алюмосиликатная керамика – дешевый материал, обладающий высокой термической и коррозионной стойкостью. Значительное преимущество алюмосиликатных фильтрующих элементов кроме прочих – их большая механическая прочность и долговечность [59]. 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; регулируемыми в широких пределах размерами пор и удельной поверхностью; большой извилистостью пор, увеличивающей время контакта с потоком фильтруемой среды, и другими. Изделия из пористой алюмосиликатной керамики успешно заменяют фильтровальные сетки из цветных металлов, фильтры из бумаги и различных тканей, войлока и других материалов, расход которых в гидрометаллургии, газовой, химической, нефтехимической, автомобильной, пищевой, медицинской и других отраслях промышленности ежегодно исчисляется миллионами метров. Например, замена в вакуум-фильтрах матерчатых перегородок керамическими фильтрующими элементами производства фирмы «Бакор-Фильтр Керамика» обеспечивает уменьшение потребляемой мощности с 170 кВт до 15 кВт. При этом срок службы керамики составляет более трех лет, а матерчатых перегородок не более 20 дней [59].

Поэтому перспективно использование изделий из алюмосиликатной керамики (в том числе, многослойной) для разделения и обогащения газов методом избирательной фильтрации, барботирования жидкости при выращивании различных грибов и бактерий, механической очистке

жидкостей, газов и так далее. Кроме того, перспективно применение керамических фильтров для очистки жидкостей различного рода, в том числе агрессивных, а также дизельного топлива, бензина, различных масел и других нефтепродуктов [60; 61].

По сравнению с широко применяемыми металлическими фильтрующими материалами с анизотропной структурой [26; 62], МФМ на основе силикатов и алюмосиликатов могут обладать сходными фильтрующими характеристиками (например, размер пор, пористость, начальная производительность), однако стоимость их значительно ниже. Благодаря большим природным запасам стоимость алюмосиликатного сырья невелика и колеблется от 10 до 500 долларов за тонну. Спекание рассматриваемых материалов производится на воздухе и не требует применения специальных приемов, защищающих получаемое изделие при термообработке. Для сравнения стоимость металлических порошков, используемых в производстве фильтрующих материалов, составляет 4–200 долларов за килограмм, а их термообработка требует применения дорогостоящего оборудования, обеспечивающего спекание в инертной или восстановительной атмосфере. Поэтому создание МФМ из порошков на основе силикатов и алюмосиликатов является актуальной задачей.

### *1.3.2. Проблемы формирования*

Технологии получения как силикатных, так и алюмосиликатных МФМ основаны на использовании дешевого местного минерального сырья: песка и отходов фарфорового производства [32].

Для создания основы многослойных материалов необходимы крупнодисперсные порошки. Все предшествующие усилия ученых и технологов были направлены на формирование структуры пористых материалов из мелкодисперсных порошков [63; 64]. Причем традиционным было стремление создать максимально равномерную пористую структуру путем повышения гомогенности исходной шихты компонентов для формования. Поэтому при создании пористых материалов из крупнодисперсных порошков возникает целый перечень проблем, без решения которых невозможно построить рациональные технологические процессы производства многослойных пористых изделий на основе



силикатов и алюмосиликатов. Технологическим приемам создания пористых керамических материалов и исследованию их свойств посвящено большое количество работ [60; 61; 65–69]. Обычно в технологии создания рассматриваемого класса материалов последовательно проводятся следующие основные технологические операции:

- приготовление исходной шихты;
- формование изделия;
- спекание.

В практике создания пористых керамических материалов режимы приготовления исходной шихты определяются методами последующего формования изделий. Из-за высокой температуры и традиционно окислительной атмосферы не используется спекание керамических порошков в состоянии свободной насыпки. Поэтому технологическая прочность заготовок после формования должна обеспечивать возможность транспортировки, предварительной механической обработки и спекания без вспомогательной оснастки.

Весь спектр технологических приемов приготовления шихты для формования обычно направлен на разрушение природной структуры материалов до частиц с размерами менее 20 мкм и получение однородной массы в процессе формообразования. Традиционно пластичные материалы распускают в воде с использованием лопастных мешалок. Силикатные и алюмосиликатные порошки сортируют, освобождают от посторонних примесей, промывают, подвергают дроблению и грубому помолу. Тонкий помол производят в шаровых мельницах. Полученную массу обезвоживают на специальных пресс-фильтрах до влажности 23–25 % и направляют на вылеживание в течение двух недель. Затем массу обрабатывают на массомялках и вакуум-прессах для удалений включений воздуха и придания массе необходимой пластичности. Ясно, что при использовании в качестве исходного материала частиц с размерами более 200 мкм подобный набор технологических приемов в любых вариациях не позволит создать массу, пригодную для формования. Исходная шихта, приготовленная подобным образом, во-первых, не будет иметь пластичности, а, во-вторых, грубодисперсные частицы из-за высокой первоначальной влажности будут в процессе сушки создавать агломераты размерами в несколько миллиметров, что резко ухудшит однородность шихты. Поэтому только изменяя способы подготовки шихты для формования можно управлять процессами

структурообразования дисперсных систем для получения пористых материалов с заданными свойствами.

Способы прессования различаются по условиям реализации процесса: характеру и скорости приложения нагрузки, температуре процесса и так далее.

Высокотемпературные способы прессования [66; 70] направлены преимущественно на получение высокоплотных материалов и в производстве пористых материалов практически не используются. Высокоскоростные способы прессования [65] не позволяют получать проницаемые материалы с высокой пористостью. Способы прессования шихты со статическим приложением нагрузки позволяют регулировать свойства материалов в более широком диапазоне. В зависимости от реализуемой схемы нагружения, вида технологического оборудования и инструмента конкретные способы прессования ориентированы на получение того или иного вида изделий. Так, прессование в жестких пресс-формах с одноосным нагружением используют преимущественно для изготовления проницаемых материалов форме дисков, таблеток. Прокаткой порошков получают пористые материалы в форме листов [71; 72]. Мундштучным прессованием (экструзией) [71; 72] получают длинномерные пористые изделия разнообразной формы. Однако ограничения, заложенные в технологических параметрах процесса экструзии, отрицательно сказываются на прочностных свойствах сформованных заготовок пористых материалов из крупнодисперсных керамических порошков, к тому же продавливание через фильеру способствуют «зализыванию» пор на поверхности изделия. При спекании пористых материалов, сформованных экструзией, имеет место искажение формы заготовок на стадиях сушки и спекания. Гидростатическим прессованием [71; 72] получают изделия разнообразной формы и типоразмеров с равномерным распределением плотности по объему. Ограничениями к широкому распространению данного способа при получении пористых материалов является относительно низкая производительность, сложность подготовки пресс-форм (нужны герметизация и вакуумирование), низкая культура производства из-за контакта рабочей жидкости с пресс-формой.

Способ радиального прессования в силу своих особенностей, присущих только данному методу, позволяет получать длинномерные осесимметричные пористые изделия из различных материалов, в том

числе, и из мало пластичных керамических порошков [67], поэтому он был выбран в качестве базового при разработке технологии получения пористых материалов на основе силикатов и алюмосиликатов.

Известно, что формирование структур при деформировании непластичных материалов сопровождается разрушением частиц [73]. С определенного момента увеличение внешнего давления не приводит к заметному росту плотности деформируемого тела, поскольку достигается уровень напряжений в объеме заготовки, соизмеримых с пределом прочности силикатов или алюмосиликатов. Проблема создания механического контакта возникает из-за отсутствия поверхностного взаимодействия при формировании связей между частицами [74]. Модели, используемые для описания деформационных процессов при уплотнении мало пластичных порошков, основанные на изучении контактного взаимодействия частиц, указывают на физическую обоснованность доминирования процессов разрушения частиц над процессами контактообразования за счет механического взаимодействия [74–76].

Деформирование массы, образованной крупнодисперсными частицами силикатов или алюмосиликатов, может приводить лишь к разрушению (механической деструкции) этих частиц в результате контактного давления в точках (на площадках) соприкосновения частиц, величина которого обусловлена величиной внешнего технологического давления и размером первоначальной контактной площадки и соизмерима с напряжениями разрушения. Другими словами, попытка деформирования тела из частиц силикатов или алюмосиликатов приводит к их разрушению без достижения необходимого механического сцепления.

Радиальное прессование осуществляют уплотнением исходного порошка через эластичную оболочку, либо на оправку, либо в матрице. Уплотнение в матрице предпочтительнее в смысле минимизации энергетических затрат на прессование и металлоемкость реализующего его оборудования, которое является узкоспециализированным, что не всегда удобно.

Следует отметить, что использование способа радиального прессования крупнодисперсных керамических порошков с целью получения пористых материалов невозможно без разработки специальных технологических приемов.

Основными причинами, ограничивающими преимущества радиального прессования для формования пористых изделий из крупнодисперсных керамических порошков, являются сложности в достижении одинаковой плотности по объему сформованного изделия из-за неравномерной укладки частиц в объеме пресс-формы. Кроме того, с увеличением размера частиц порошка значительно возрастает трение о стенки пресс-формы и между отдельными частицами [77]. Силы трения препятствуют передаче давления соседним слоям, что приводит к неравномерному распределению давления по изделию, а, следовательно, к увеличению неоднородности характеристик сформованного изделия (плотности, прочности и так далее). Значительный размер частиц требует повышения давления прессования выше допустимого предела, после которого наблюдается их хрупкое разрушение.

В работе [78] уплотнению подвергали кварцевый песок (ГОСТ 22551-77), рассеянный на фракции 315–630, 200–315 и < 200 мкм. Автором установлено, что снижение интенсивности роста относительной плотности порошковой среды наблюдается в диапазоне давлений 60–130 МПа. Низкая чувствительность к росту давления при этом проявляется для любой из рассматриваемых фракций порошка, начиная с давления 90 МПа. По мере увеличения внешнего давления и структурной деформации в объеме тела имеет место переориентация контактных площадок между структурообразующими элементами, стремящихся занять положение, близкое к ортогональному по отношению к главному нормальному напряжению. Следствием этого является рост сопротивления сдвиговым деформациям в дискретном теле, что и приводит к разрушению частиц.

Условием выбора радиального прессования, как перспективного способа формования пористых материалов из крупнодисперсных керамических порошков является возможность поиска технологических приемов регулируемого деформирования шихты без нарушения сплошности структуры и придания достаточной прочности изделиям до спекания.

Кварцевый песок, являясь дешевым природным минеральным сырьем, широко используется в технологии силикатных пористых материалов различного назначения. Отсутствие фазовых переходов в широком интервале температур, химическая инертность, а также экологическая безопасность позволяют использовать его также в качестве исходного

сырья при получении фильтрующих материалов, работающих в химически агрессивных средах и широком интервале температур. Кроме того, размер частиц природного кварцевого песка находится в диапазоне 100–1000 мкм (90 % запасов). Поэтому предварительная подготовка его к процессу изготовления пористого материала может быть сведена лишь к двум технологическим операциям – сушке и расसेву на фракции. То есть, потенциально может быть реализовано дополнительное снижение стоимости пористых материалов за счет использования кварцевого песка в состоянии поставки без переработки [32].

В то же время,  $\text{SiO}_2$  является многокомпонентной системой со сложным полиморфизмом: насчитывается десять кристаллических и две стекловидные его формы [69]. Диоксид кремния – твердое, тугоплавкое вещество (температура плавления более 1700 °С). В обычных условиях устойчивой модификацией является кварц, с ростом температуры наблюдаются полиморфные превращения: при температуре выше 810 °С кварц переходит в тридимит, который при 1470 °С превращается в кристобалит, а при 1713 °С начинается плавление  $\text{SiO}_2$ .

При получении пористых силикатных материалов обычно используют смеси кварцевого песка и композиций на основе полевых шпатов. Доказано, что для получения пористых материалов достаточной прочности и пористости необходимо использовать температуры термообработки выше 1600 °С. Так, в работах [69; 79–81] отмечено, что даже при температуре 1500 °С взаимодействие кварца и полевошпатного расплава является слабым. Происходящие при этом полиморфные превращения  $\text{SiO}_2$ , сопровождающиеся расширением или сжатием его кристаллической решетки, вызывают неконтролируемое растрескивание изделий, ухудшение регулярности пористой структуры и потерю прочности материала.

Существует и другая возможность создания пористых силикатных материалов на основе кварцевого песка – использование в качестве вяжущего компонента шихты жидкое стекло, которое представляет собой раствор силиката натрия и может быть выражено в самом общем виде формулой  $(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_k$ . Выбор жидкого стекла в качестве связующего обусловлен тем, что, с одной стороны, оно обладает исключительно высокой адгезией к кварцу, с другой – его быстрое твердение способствует сохранению формы длинномерных прессовок на протяжении всего технологического цикла изготовления изделий. На разных

стадиях производства пористых материалов функции связующего различны. При формовании связка должна равномерно обволакивать частицы и удерживать их, придавая изделию необходимую прочность. Кроме того, она должна придавать массе необходимую для формования пластичность. На данной стадии закладываются такие характеристики, как пористость и диаметр пор материала, которые окончательно формируются в процессе спекания керамики – завершающем технологическом этапе получения изделия. Здесь же формируется механическая прочность, определяемая в большей степени прочностью сцепления в контактах частиц основы между собой и со связующим [82–85]. Характеристики пористого материала предпочтительно регулировать как путем подбора величины и формы исходных частиц, так и путем введения оптимального количества связующего определенного состава. Следует отметить, что материалы на связке из жидкого стекла неустойчивы в водной среде, однако они обладают высокой стойкостью в среде минеральных кислот большой концентрации [69; 83].

Одним из эффективных способов влияния на структуру и свойства силикатной керамики является введение в состав шихты в качестве неорганических связующих минеральных добавок [81; 86], способных интенсифицировать процесс формирования новых фаз при сравнительно низких температурах спекания. Это делает возможным повышение гидrolитической устойчивости и снижение стоимости материалов за счет уменьшения энергетических затрат. Неорганические связующие не только выполняют свои функции на стадии формования, но и влияют на формирование фазового состава керамики при спекании, определяя ряд свойств изделия. Традиционными связующими в керамической технологии являются глины [87], которые при нагревании разлагаются с образованием реакционноспособного кремнезема и позволяют производить процесс спекания, как правило, при сравнительно низких температурах. Следует учесть, что при температуре 575–600 °С наблюдается переход  $\alpha$ -кварц  $\leftrightarrow$   $\beta$ -кварц, сопровождаемый изменениями параметра кристаллической решетки, что приводит к изменению объема минерала. Авторы [88] наблюдали в поверхностных слоях разрушения исходной структуры, характерной для кварца.

Для повышения прочности и гидrolитической устойчивости пористых материалов на основе кварца перспективно использование кальцийсодержащих добавок, в частности, карбоната кальция. Частичная

диссоциация  $\text{CaCO}_3$  и начало реакции с  $\text{SiO}_2$  (с образованием силикатов кальция) наступает при температуре выше  $500^\circ\text{C}$ . Несмотря на все противоречия в оценке кинетики процессов взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{SiO}_2$ , важным является сам факт возможного взаимодействия при относительно низких температурах и малой длительности нагрева [88]. При этом особое значение имеет размер частиц компонентов сырьевой смеси, а также и то, что чем больше в данном случае будет связано свободного  $\text{SiO}_2$ , тем меньше проявится его отрицательное влияние на свойства материала.

В процессе обжига при  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  карбонат кальция диссоциирует с выделением  $\text{CO}_2$ ; при этом масса его уменьшается на 44 %, а объем – всего на 10–14 %. В результате частички  $\text{CaO}$  приобретают значительную пористость, губчатое строение с развитой реакционной поверхностью. При взаимодействии жидкого стекла с оксидом кальция энергетически выгодно образование силикатов и гидроксисиликатов кальция. Возникновение ксонолита и, особенно, гиллебрандита (оба силиката относятся к структурной группе волластонита), то есть соединений с бесконечными трехкратными метасиликатными цепочками с большим соотношением  $\text{Ca} : \text{Si}$ , в составе наиболее предпочтительно. Увеличение гидролитической устойчивости материала силикатами кальция объясняется возникновением кремнеземистых фаз аморфного строения, состав которых зависит от соотношения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ . При этом происходит сшивание кремнекислородных анионов ионами кальция, что обуславливает упрочнение и определенную защиту силикатной керамики от разрушения в воде. Наиболее высокими вяжущими свойствами обладает  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  и сравнительно меньшими –  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Для увеличения гидролитической устойчивости пористых материалов с добавками силикатов кальция спекание следует проводить в атмосфере воздуха в интервале температур  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$  [82].

Известно, что прочностные показатели проницаемых материалов снижаются с повышением пористости и размера пор вследствие концентрации напряжений вокруг пустот и уменьшения контактной поверхности между частицами. Поэтому необходимые характеристики пористых материалов на основе силикатов, а также технологические качества готовых изделий в основном определяются природой и количеством используемых связующих материалов. Для сохранения высокой пористости и проницаемости материалов количество вводимой связки

должно быть минимальным, однако достаточным для обеспечения требуемых показателей прочности. Соблюдение этого условия является преткновением на пути использования описанной выше методологии создания прочных керамических материалов с регулярной пористой структурой из крупнодисперсных частиц.

Сложный химический состав и неконтролируемое количество примесей в природном алюмосиликатном сырье, приводящее к большому проценту брака, является одной из главных проблем, препятствующих созданию эффективных пористых материалов из алюмосиликатных порошков. Известно, что процентное содержание даже основных компонентов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в природном алюмосиликатном сырье имеет существенные различия и зависит от места добычи. Поэтому химические и структурные превращения в алюмосиликатах в процессе термообработки накладывают целый ряд ограничений на процесс формирования материалов с регулярной пористой структурой.

В работе методами рентгенофазового анализа установлено [88], что при термообработке алюмосиликатного сырья образуются такие минералы, как волластонит, геленит и кристобалит. При этом химические превращения приводят к серьезным изменениям прочности материалов. Естественно, что физико-химические процессы и структурные изменения, происходящие при термической обработке, отражаются на фазовом составе, структуре и свойствах получаемых материалов [89; 90]. Так, карбонаты кальция и магния образуют с  $\text{SiO}_2$  легкоплавкие эвтектики. В процессе спекания изделий из алюмосиликатного сырья в малом интервале температур быстро образуется стекловидная фаза (эвтектика) [87; 88]. При нагревании в алюмосиликатном сырье глинистые минералы, содержащие  $\text{SiO}_2$ , разлагаются и образуют реакционноспособный кремнезем [87]. Он связывается с оксидами щелочных металлов и кальция. Скорость этих реакций резко возрастает в восстановительной атмосфере и в присутствии  $\text{FeO}$ . В работе [91] установлено, что алюмосиликатное сырье исследуемых составов имеет неравномерную зернистую структуру и состоит из зерен муллита, кристобалита, кварца, сцементированных аморфизированной глинистой составляющей и стекловидной фазой. Результаты исследований фазовых превращений при термообработке показывают, что протекающие в материале процессы характеризуются высокой интенсивностью фазообразования и большим



количеством образующихся фаз. Микроструктура после термообработки представлена аморфизированными глинистыми частицами сложного состава, зернами шамота, кварца и стеклофазой. Полученный материал имеет ярко выраженную неравномерную зернистую структуру с системой изолированных пор. Размеры пор колеблются от нескольких микрон до 1 мм и более. Такая неравномерность объясняется плавлением глинистых частиц при взаимодействии с зернами кварца. Из проведенного анализа следует, что при использовании традиционного алюмосиликатного сырья определяющими факторами формирования структуры пористых материалов являются плохо контролируемые процессы образования расплава и высокотемпературных кристаллических фаз. Свойства материалов в этом случае определяются природой кристаллизующихся фаз, размерами кристаллитов, а также количеством и свойствами стеклофазы.

Существует проблема спекания исходного алюмосиликатного сырья, связанная с ограниченными возможностями формирования прочных межчастичных контактов при сохранении достаточной открытой пористости. В [88] приведены диаграммы пористости и усадки при различных длительностях изотермической выдержки типичных керамических масс, образцы которых подвергались спеканию при разных температурах и продолжительности обжига. Из приведенных результатов следует, что в диапазоне температур 1200–1250 °С открытая пористость образцов не превышает 14 %, а усадка достигает величины более 8 %. Типичные керамические массы приготавливаются из суспензий мелкодисперсных порошков (< 50 мкм). Активность при спекании крупнодисперсных порошков (> 200 мкм) согласно расчетам, будет значительно ниже и, следовательно, даже за технологически неоправданное время ( $\approx 300$  ч изотермической выдержки) нельзя реализовать условия создания прочного межчастичного контакта.

Размер пор традиционных керамических мембранных материалов не превышает 10 мкм [13]. Материалы с такими характеристиками имеют производительность фильтрации по водопроводной воде не более  $2 \text{ м}^3$  с  $1 \text{ м}^2$  фильтрующей поверхности и ресурс работы до потери 90 % производительности не более  $100 \text{ м}^3$  с  $1 \text{ м}^2$  по фильтрату.

Таким образом, создание эффективных систем по очистке больших потоков жидкостей на основе традиционного силикатного и алюмосиликатного сырья является сложной задачей. Эти системы будут иметь

либо очень большие габариты, либо малый ресурс. И при очистке газовых потоков большой производительности применение материалов с указанными служебными характеристиками проблематично из-за большого перепада давления при практически отсутствующей возможности регенерации обратным потоком.

Как видно из проведенного анализа, большое количество ограничений в процессах приготовления шихты и формования материалов из крупнодисперсных частиц, особенности химических превращений и структурообразования силикатов и алюмосиликатов при термической обработке не позволяют сохранить постоянными основные служебные характеристики в объеме материала на конечной стадии технологического процесса – спекании. Именно этими причинами обусловлены значительные колебания в прочности, пористости, размерах пор, получаемых силикатных и алюмосиликатных материалов. Следовательно, для решения прикладной проблемы получения многослойных фильтрующих материалов на основе силикатов и алюмосиликатов с химически модифицированной поверхностью пор необходимо использование оригинальных материаловедческих и технологических решений, направленных на разработку системы способов и приемов управления процессами структурообразования материалов с комплексом заданных эксплуатационных свойств.

#### **1.4. Преимущества алюмосиликатной керамики для создания многослойных фильтрующих материалов**

Преимущества пористых материалов на основе алюмосиликатов (сочетание механической прочности, высокой термостойкости, химической инертности, безудачности при эксплуатации в широком диапазоне температур и давлений, пожаробезопасности и биостойкости) ставят их в один ряд с пористыми материалами из оксидов алюминия, циркония и тому подобных. Они представляют собой гетерогенную систему, состоящую из каркаса, сформированного стекловидной и кристаллическими фазами в сочетании с развитой структурой пор. Трансформация в данной работе традиционного взгляда на алюмосиликаты, как на материал, предназначенный в основном для строительных целей,

позволяет на основе единого технологического подхода создать композиционные пористые материалы с регулируемой прочностью, пористостью, размером пор.

Обычно температура спекания керамических материалов находится в диапазоне 1400–1750 °С. Использование более низких температур позволило бы уменьшить стоимость оборудования и энергозатраты в процессе производства материалов данного класса. Например, снижение температуры спекания до 1200 °С уменьшает стоимость оборудования в 2–2,5 раза. Актуальной также является задача сохранения геометрических размеров изделий при спекании. Уменьшение усадки, связанное со снижением температуры спекания, позволит получать изделия заданных размеров и минимизировать затраты на финишную механическую обработку.

Процесс производства пористых керамических материалов на основе  $Al_2O_3-SiO_2$  в сравнении с получением традиционной керамики оказывается менее затратным, так как не требует использования дорогостоящего оборудования (прежде всего, вакуумных печей) и применения высоких температур спекания. Упрощает задачу то обстоятельство, что связь между физико-химическими свойствами исходной шихты и комплексом характеристик изделия определяется только технологическими приемами получения пористого материала.

Диаграммы состояния систем « $Al_2O_3-SiO_2$ » (рис. 1.1) типична для равновесных состояний бинарных эвтектических систем и является базовыми при получении алюмосиликатной керамики.

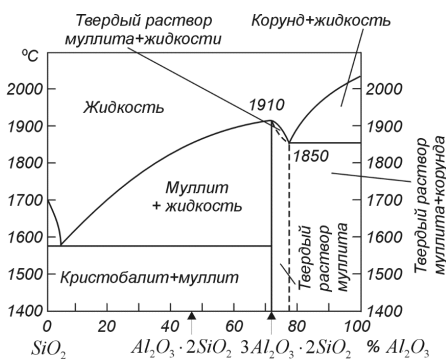


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы « $Al_2O_3-SiO_2$ » [90]

## 2. СОЗДАНИЕ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

В качестве основных исходных материалов для алюмосиликатной керамики использовали продукты размола фарфорового боя ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» и ОАО «Минский фарфоровый завод». Структурные, каркасные, химические свойства, дифференциально-термический, рентгеноспектральный, рентгенофазовый анализы и морфологию поверхности разрабатываемых материалов исследовали по стандартным методикам, принятым в порошковой металлургии и материаловедении. Смешивание шихты выполняли в установке С/С–015–01. Засыпку шихты в полиуретановые оснастки для прессования производили с помощью вибростенда. Прессование осуществляли на установке радиального прессования УПСМ 02. Спекание проводили на воздухе в электрических печах сопротивления.

Оценка погрешности результатов экспериментов, достаточность количества проведенных экспериментов, относительная ошибка среднего значения полученных результатов производилась по традиционным методикам.

### 2.1. Структурная модель процесса получения фильтрующих материалов на основе алюмосиликатов

#### 2.1.1. Оценка эффективности многослойных фильтрующих материалов

Прогнозирование характеристик многослойных фильтрующих материалов с помощью полиномиальной модели [1; 2] позволило построить уравнение регрессии (2.1) и показать, что максимум критерия эффективности  $L$ , определяемого по формуле (2.2), достигает величины 1,66 в случае формирования селективного слоя толщиной 130 мкм, частицами с размерами 10 мкм и на подложке из крупнодисперсных частиц с размером частиц  $\approx 400$  мкм (рис. 2.1).  $L$  для известных фильтрующих материалов не превышает 0,1.

$$P(X) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \leq j}}^3 a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + c, \quad (2.1)$$

где  $P_k(X)$  – полином для расчета коэффициента проницаемости;  
 $P_D(X)$  – полином для среднего размер пор;  
 $P_\sigma(X)$  – полином для прочности на сжатие;  
 $X_{1-3}$  – нормированные величины:  $X_1 = 3(\lg(D_{\text{частиц}}) - 2,6)$ ;  
 $X_2 = \frac{(T_{\text{спекания}} - 1200)}{50}$ ;  $X_3 = 0,2(E - 1,1)$ ;  
 $a_{ij}$ ,  $b_j$ ,  $c$  – коэффициенты, значения которых представлены в табл. 2.1;

$$N = \frac{H_{\text{сел.слоя}}}{D_{\text{частиц}} \text{ сел. слоя}};$$

$$E = \lg N;$$

$D_{\text{частиц}}$  – размер частиц, формирующих крупнопористую подложку;

$H_{\text{сел. слоя}}$  – толщина селективного слоя, мкм;

$D_{\text{частиц сел. слоя}}$  – размер частиц, формирующих селективный слой, мкм.

Таблица 2.1

Коэффициенты уравнений регрессии для поиска максимума  $L$

$P_n(X)$	$a_{11}$	$a_{22}$	$a_{33}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{23}$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$c$
$P_k(X)$	-6,63	0,53	-2,83	-2,99	-4,09	4,29	8,88	-8,29	-8,90	23,09
$P_D(X)$	2,04	-1,04	2,29	1,84	-0,21	-0,83	2,29	0,62	-1,43	4,89
$P_\sigma(X)$	9,74	-4,06	-2,69	5,08	0,61	-1,40	-17,46	15,36	3,18	43,15

Критерий эффективности многослойных фильтрующих материалов определялся по известной формуле [3]:

$$L = \frac{\sqrt{K}}{D_{\text{пор селективного слоя}}}, \quad (2.2)$$

где  $L$  – критерий эффективности материалов;

$K$  – коэффициент проницаемости,  $\text{м}^2$ ;

$D_{\text{пор селективного слоя}}$  – размер пор селективного слоя, м.

На рис. 2.2 представлены расположения плоскостей равных значений  $D_{\text{пор селективного слоя}}$ ,  $K$ ,  $\sigma$  (прочность материала на сжатие) в координатах  $D_{\text{частиц}}$ ,  $T_{\text{спекания}}$ ,  $N$ .

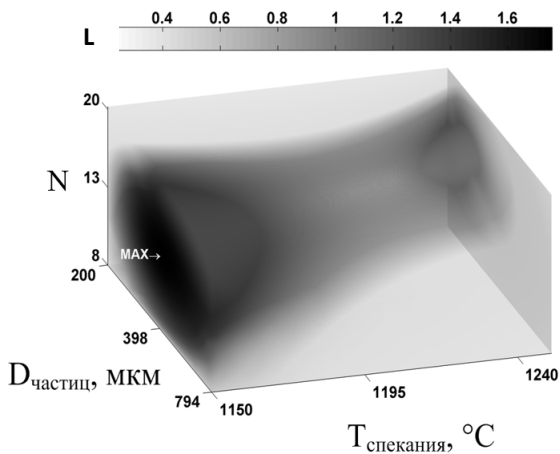


Рис. 2.1. Зависимость критерия эффективности  $L$  от  $T_{\text{спекания}}$ ,  $D_{\text{частиц}}$ ,  $N$

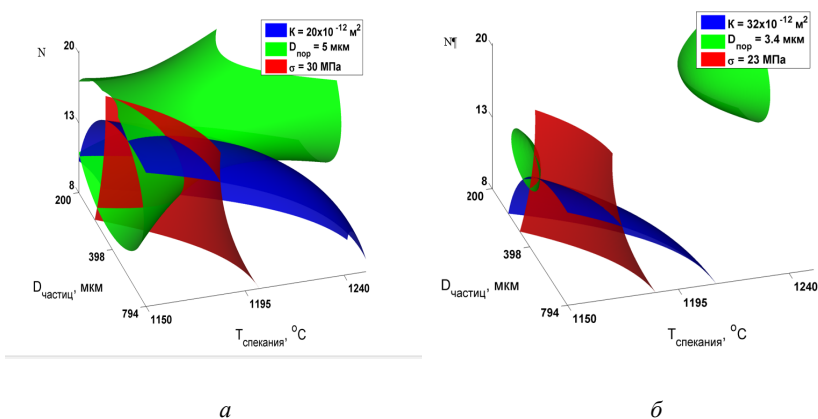


Рис. 2.2. Вид расчетных плоскостей коэффициента проницаемости ( $K$ ), размера пор селективного слоя ( $D_{\text{пор}}$  селективного слоя), прочности на сжатие ( $\sigma$ ) в области поиска максимума критерия эффективности:

- $a$  – взаиморасположение плоскостей значений  $K = 20 \times 10^{-12} \text{ м}^2$ ,  
 $D_{\text{пор селективного слоя}} = 5 \text{ мкм}$ ,  $\sigma = 30 \text{ МПа}$  ( $L = 0,84$ );
- $б$  – взаиморасположение плоскостей значений  $K = 32 \times 10^{-12} \text{ м}^2$ ,  
 $D_{\text{пор селективного слоя}} = 3,4 \text{ мкм}$ ,  
 $\sigma = 30 \text{ МПа}$  в области максимума ( $L = 1,66$ )

Прогнозирование характеристик селективного слоя, сформированного на крупнопористой подложке, осуществлялось с помощью полиномиальной модели аналогичной (2.1), где  $P_k(X)$  – полином для коэффициента проницаемости;  $P_\omega(X)$  – полином для оценки процента частиц 0,5–1 мкм в воде после очистки;  $X_{1-3}$  – нормированные величины:  $X_1 = 5(\lg(H) - 2)$ ;  $X_2 = \frac{(T_{\text{спекания}} - 1000)}{100}$ ;  $X_3 = 2\lg(U - 2)$ ;  $N = \frac{H_{\text{сел.слоя}}}{D_{\text{частиц сел. слоя}}}$ ;  $U = \frac{V_0 - V_1}{V_0}$ ;  $V_0$  – объем образца до спекания, мм<sup>3</sup>,  $V_1$  – объем образца после спекания, мм<sup>3</sup>. Коэффициенты уравнений регрессии для прогнозирования характеристик селективного слоя представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Коэффициенты уравнений регрессии для селективного слоя

$P_n(X)$	$a_{11}$	$a_{22}$	$a_{33}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{23}$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$c$
$P_k(X)$	34,74	-125,23	181,51	11,67	-160,60	-6,54	-36,42	498,16	-4,01	-701,79
$P_\omega(X)$	-48,60	140,10	-188,10	-10,07	178,05	-5,22	54,34	-576,24	-12,35	815,24

Взаиморасположение набора плоскостей равных значений коэффициента проницаемости  $K$  и плоскости равных значений процента задержания частиц больше 1 мкм в воде после очистки  $\omega$  (90 %) позволило показать, что для коэффициента проницаемости  $K = 20 \times 10^{-12} \text{ м}^2$  при толщине селективного слоя  $H = 50\text{--}100$  мкм и температуре спекания слоя  $T_{\text{спекания}} = 1000\text{--}1030$  °С, можно ожидать до 90 % задержания частиц больше 1 мкм при критерии эффективности  $L = 0,7\text{--}1,2$  (рис. 2.3).

Приведенные расчеты показывают, что фильтрующие материалы, имеющие крупнопористую подложку, сформированную из частиц с размерами более 200 мкм, и нанесенные на нее селективные слои с размером пор до 3 мкм характеризуются возможностью 90 % задерживания частиц до 1 мкм с сохранением критерия эффективности  $L$  выше 1,5.

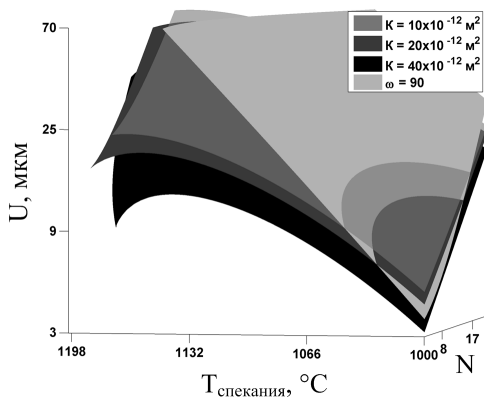


Рис. 2.3. Прогнозирование характеристик селективного слоя МФМ с использованием полиномиальной модели

### 2.1.2. Структурная модель

Предложена структурная модель формирования пористого материала на основе алюмосиликатов, согласно которой на поверхности крупнодисперсных порошков (дисперсная фаза) при смешивании создается плакирующий слой из дисперсионной среды (пластификатор, порообразователь, поверхностно-активное вещество), обеспечивающий технологическую прочность материала после радиального прессования. Величина давления определена эмпирически в работе [4] и не должна превышать 90 МПа (рис. 2.4, а–в) [5–9].

В порошках сплавов эвтектического типа при нагреве до определенной температуры происходят процессы, изученные в работах [5; 11; 12]. Температура, определяющая возникновение жидкой фазы, ее состав и количество будут описываться общими правилами как для металлических [11; 12], например, бронза (сплав медь-олово-фосфор) [12; 13–15], так и для алюмосиликатных [5] и силикатных [6] систем. В тоже время каждая из приведенных композиций будет иметь свои особенности при формировании контактов, а также поверхностей раздела на границах жидкая – твердая фаза, пора – частица.

Перераспределение твердой и жидкой фаз при изотермической выдержке выше эвтектической температуры будет определять процесс



спекания алюмосиликатных порошков. Как показано в работах [12], основными факторами, определяющими усадку и размер контактов, являются капиллярные силы, возникающие в контакте между частицами.

Оценка вклада капиллярных сил, возникающих в межзеренном пространстве на границе раздела жидкая – твердая фаза, проведенная в работах [12], показывает, что существуют условия выхода жидкой фазы на поверхность частицы. В таком случае при изотермической выдержке происходит укрупнение областей твердой фазы с одновременным уменьшением их количества и наблюдается тенденция плакирования жидкой фазой поверхности частицы (рис. 2.4, з).

Кинетика процессов, которые будут происходить при спекании таких плакированных порошков с наличием жидкой фазы, существенно зависит от начальной пористости, количества жидкой фазы, размеров частиц порошка, степени смачивания твердой фазы жидкостью, температуры спекания.

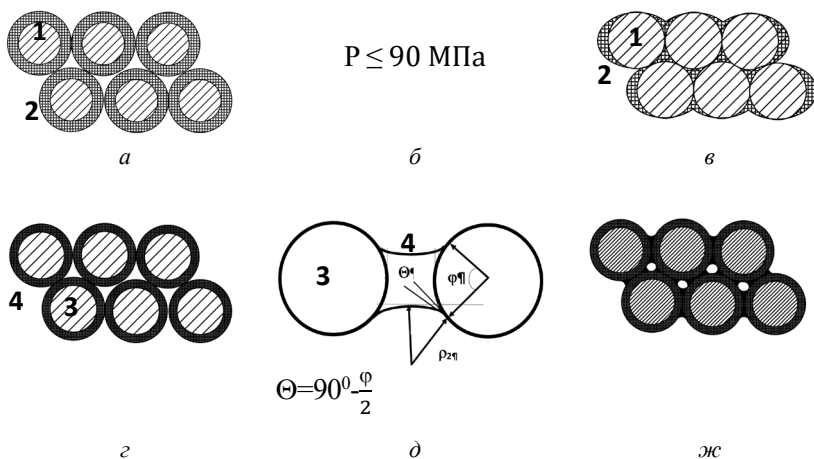


Рис. 2.4. Структурная модель процесса получения фильтрующего алюмосиликатного материала: *а* – шихта из крупнодисперсного порошка (дисперсная фаза 1, плакированная упруго-пластичной дисперсионной средой 2; *б* – эмпирическое условие, ограничивающее давление прессования; *в* – шихта после прессования; *з* – твердофазные области 3, с областями, содержащими жидкую фазу 4 при температуре выше эвтектической; *д* – схема образования контакта жидкой фазой и условие спекания без усадки [10]; *ж* – фильтрующий материал после спекания.

Структурные модели: *а–в* – формирования шихты из дисперсной фазы и дисперсионной среды; *з–ж* – процесса спекания при температуре выше эвтектической

Однако можно выделить и несколько общих моментов. Появившаяся жидкая фаза играет роль смазки, которая облегчает взаимное перемещение частиц, приводящее к уплотнению образца. Это перемещение сопровождается уменьшением свободной поверхности жидкости и происходит под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности спекаемых частиц. Так как наибольшая кривизна поверхности наблюдается в месте соприкосновения частиц, образовавшаяся жидкость будет стремиться в зону их контакта. Наличие жидкости и достаточное смачивание ею поверхности частиц обусловит возникновение сжимающего капиллярного усилия, стремящегося сблизить частицы. Это усилие и определяет усадку при спекании (рис. 2.4, д). При этом, согласно расчетам, проведенным на моделях в работе [10; 16] (шары с прослойкой жидкости между ними) капиллярная сила, стягивающая частицы, определяется двумя составляющими: перепадом давления, обусловленного кривизной менисков по обе стороны поверхности жидкости, и поверхностным натяжением на границе твердое тело – жидкость (рис. 2.4, ж).

В работах [11; 17; 10; 16] установлено, что в случае ограниченного смачивания жидкостью областей твердой фазы имеет место расталкивание частиц, и процесс усадки при жидкофазном спекании будет определяться только их перегруппировкой. Это позволяет в условиях частичного смачивания путем подбора объема жидкой фазы и ее вязкости избежать основного недостатка при жидкофазном спекании – большого уплотнения на начальной стадии.

## **2.2. Формование многослойных фильтрующих материалов**

### ***2.2.1. Механизмы, определяющие технологические свойства шихты***

В предыдущем разделе показано, что крупнодисперсные керамические порошки не формируются по любому из известных в настоящее время вариантов технологий. Причину плохой формируемости алюмосиликатных порошков обуславливает малая пластичность материала и осколочная форма частиц. Поэтому для формования приготавливались

смеси порошка фарфорового боя (дисперсная фаза) с органическим порообразователем, связкой в жидкообразном состоянии, пластификаторами и поверхностно-активное вещество (ПАВ) (дисперсионная среда).

Для радиального прессования использовали системы с концентрацией твердой фазы от 75 до 60 мас. %. Исследуемые составы представлены в табл. 2.3 [18].

Таблица 2.3

Состав шихты

Ингредиенты	Агрегатное состояние	Содержание компонентов, мас. %
Фарфоровый бой	дисперсная фаза	60–72
Связка (глинистое сырье) + пластификатор	дисперсионная среда	12–13
Порообразователь		15–19
Вода		1–7

Экспериментально определены условия плакирования частиц дисперсной фазы дисперсионной средой на стадии смешивания. Эффект плакирования наблюдается только при соблюдении следующего порядка введения компонентов в шихту: дисперсная фаза, ПАВ, пластификатор, порообразователь в соотношении 0,65–0,75 / 0,03–0,05 / 0,1–0,12 / 0,22–0,08. Указанные соотношения соответствуют содержанию компонентов в шихте, представленному в табл. 2.3.

Шихту при прессовании можно классифицировать как твердообразную вязкопластичную жидкость, обладающую в разной степени свойствами твердого и жидкого тел [19; 20]. По характеру связей структура исходной шихты образована межмолекулярным сцеплением беспорядочно расположенных коллоидных частиц (порообразователь и пластификатор), которая в свою очередь в виде дисперсионной среды покрывает плакирующим слоем крупные частицы дисперсной фазы. При определенном давлении прессования дисперсионная среда полностью заполняет пространство между крупнодисперсными частицами (рис. 2.5). Прослойки дисперсионной среды обеспечивают полную обратимость сцепления и подвижность связи, что и обуславливает пластично-вязкие свойства шихты.

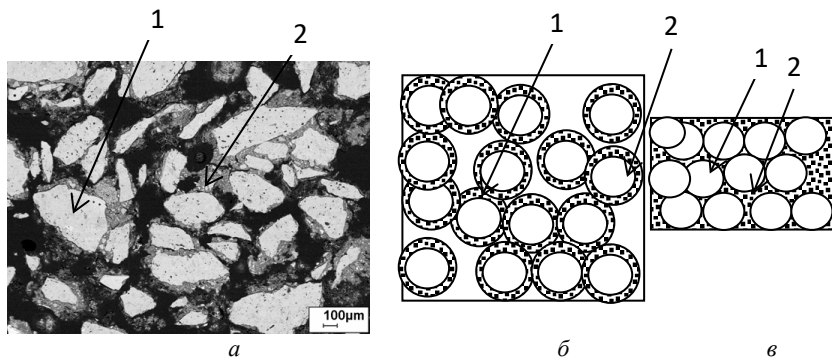


Рис. 2.5. Вид и схематическое представление шихты на основе алюмосиликатного порошка до (а, б) и после (в) формования:  
*а* – шлиф; *б, в* – схематическое представление; *1* – алюмосиликатный порошок (дисперсная фаза); *2* – связующее (дисперсионная среда)

Как указано в работе [21], исследуемые структуры обладают пластично-вязкими свойствами. Последние определяются характером и особенностями связей, образующих пространственный каркас [22]. Это объясняется тем, что в образованной структуре частицы связаны между собой ван-дер-ваальсовскими силами через прослойки дисперсионной среды. Наличие последней облегчает процесс уплотнения, а также переход от связанной структуры к жестко структурированной на стадии сушки после прессования. Постепенное удаление воды обеспечивает сближение частиц и повышает прочность прессовки [23]. Образование структур в шихте при формовании и сушке подчиняется определенным закономерностям, одна из которых следующая: «образующаяся коагуляционная структура стремится к наиболее возможной прочности и устойчивости» [24].

Одной из главных причин, влияющих на процессы структурообразования в шихте на основе силикатов и алюмосиликатов, является взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды. В нашем случае это частицы алюмосиликатного или силикатного сырья, с одной стороны, и суспензия органического порообразователя с различного рода пластифицирующими связками на основе водного раствора, с другой. Механизм взаимодействия молекул воды с поверхностью твердых частиц в дисперсионных средах детально исследованы применительно к глинам и глинистым грунтам в работах [25; 26]. Управлять свойствами

шихты можно, используя добавки поверхностно-активных веществ [27; 28]. Сорбируясь на поверхности частиц и создавая своеобразную гелеобразную оболочку вокруг частицы, ПАВ качественно изменяет характер контактов, при этом дополнительно усиливается гидрофильность поверхности [19]. В нашем случае сорбированные молекулы ПАВ принимают участие в образовании связей, соединяющих пространственно-структурной сеткой частицы алюмосиликата или силиката с органическим порообразователем и пластификатором. Наличие ПАВ делает структуру массы более подвижной и легко деформируемой. Причем при минимальном содержании ПАВ ( $\leq 0,2$  мас. %) не наблюдается значительного уменьшения прочности. ПАВ облегчает процесс смачивания, образуя адсорбционный слой на поверхности крупнодисперсных частиц, придавая тем самым необходимые гидрофильные свойства. По адсорбционному слою жидкость растекается значительно легче и лучше смачивает частицы дисперсной среды. Поэтому в процессах структурообразования поверхностно активные вещества в виде добавок высокомолекулярных соединений улучшают свойства шихты. Отсутствие единой теории о взаимодействии в системе твердая фаза–раствор высокомолекулярных соединений привело к тому, что до сих пор подбор добавок ПАВ ведется эмпирическим путем [29].

Шихта для радиального прессования на основе силикатов и алюмосиликатов, обладая влажностью 5–15 мас. %, относится к высококонцентрированным суспензиям. Следовательно, в них образуется связанная структура за счет сил взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой в виде плакирующего слоя и, вместе с тем, на поверхности крупнодисперсных частиц присутствует жидкая среда. Связанная структура на поверхности частиц дисперсной фазы представляет собой, как было показано в [30], пространственную сетку, прочность которой, однако, на несколько порядков ниже, чем прочность связей между частицами в твердой (кристаллизационной) структуре. В то же время образовавшаяся структура несравнимо прочнее структур, образующихся в истинных жидкостях и коллоидных растворах. Таким образом, по своим механическим свойствам шихта после прессования лежит между твердыми телами и жидкостями и, следовательно, обладает как свойствами жидкости, так и свойствами твердых тел (неньютоновские жидкости). «Причем, переход от свойств жидкости к свойствам твердого тела происходит самопроизвольно и без изменения

агрегатного состояния» [19]. Способы регулирования свойствами шихты применительно к технологии радиального прессования пористых материалов на основе крупнодисперсных частиц силикатов и алюмосиликатов рассмотрены ниже.

Практический опыт требует оптимизации условий прессования шихты, а именно, способов достижения такого комплекса свойств, при которых сформованная заготовка имеет достаточную прочность для сохранения геометрических размеров после снятия с оправки. С другой стороны, усилия, развиваемые при радиальном прессовании не должны превышать определенные критические давления, при которых в сформованной заготовке либо возникают разрывы в процессе сушки, либо прессуемая масса прилипает к оснастке [31].

Для полного описания свойств шихты необходим большой набор параметров [1; 7–9; 32–46]. Как указано в работах [27; 29; 41; 47; 48] при большой объемной концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде важно не абсолютное значение величин, а их соотношение. Как критерии качества шихты можно выделить следующие характеристики:

- в шихте должны достаточно легко развиваться пластические деформации;

- после снятия давления, шихта должна сохранять форму без видимых дефектов (например, трещин) и быть пригодной для проведения последующих технологических операций (транспортировка, сушка, торцовка изделий);

- в процессе сушки не должны возникать дефекты такие, как искривление, растрескивание и тому подобное.

Поскольку шихта по характеристикам соответствует неньютоновским жидкостям [19; 41], то под действием давления могут резко изменяться ее реологические свойства. И здесь вопрос заключается в том, что даже если шихта изначально обладала прочной структурой (которая в процессе радиального прессования в той или иной мере разрушается), насколько быстро эта первоначальная структура восстанавливается для обеспечения сохранности полученной формы.

В результате экспериментов установлено, что конструктивная прочность, необходимая для снятия образца с оправки, повышается при использовании технологических приемов, уменьшающих трение сформованного изделия о поверхности оснастки при прессовании.

Для шихты на основе кварцевого песка минимально допустимая концентрация дисперсной фазы составляет  $\approx 65$  мас. %. Это связано с величиной удельной поверхности дисперсной фазы. Как показали экспериментальные исследования, проведенные рядом авторов на системах, схожих по реологическим свойствам с исследуемыми нами [30], когда частицы дисперсной фазы практически полностью покрыты дисперсионной средой отсутствует разрушение сформованного образца. Избыток дисперсионной среды ведет к излишней текучести и невозможности сохранить форму изделия после снятия с оснастки.

Для шихты на основе алюмосиликатов минимальная концентрация дисперсной фазы составляет примерно 70 мас. %, что с учетом пластификатора соответствует влажности композиции до 15 мас. %. Для шихты на основе силикатов ( $\text{SiO}_2$ ) с концентрацией дисперсной фазы 65 мас. %, влажность не должна превышать 11 мас. %. Различие в технологических параметрах композиций на основе алюмосиликатов и силикатов объясняется меньшей удельной поверхностью частиц кварцевого песка в сравнении с частицами порошка фарфорового боя. Результаты измерения величины удельной поверхности силикатных и алюмосиликатных частиц представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Удельная поверхность частиц дисперсной фазы

Размер частиц дисперсной фазы, мкм	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	
	Силикат	Алюмосиликат
100–160	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-1}$
630–1000	$0,3 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$

В результате исследований установлено, что шихта с концентрацией силикатной дисперсной фазы 72 %, при давлении прессования свыше 40 МПа (с концентрацией алюмосиликатной дисперсной фазы 75 % и давлении прессования свыше 60 МПа), имеют на поверхности сформованной детали сначала шероховатости, а при более высоких значениях давлений неоднородности и трещины. По этой причине прочность пористых материалов при превышении указанных величин давления начинает уменьшаться. Другим фактором, определяющим успех формования, является сохранность формы после снятия с оснастки. Особое

значение это имеет для труб с тонкими стенками, в частности, для труб диаметром 16 мм, где толщина стенки может составлять 1–3 мм.

Для тонкостенных образцов малая прочность прессовки приводит к сильному деформированию под действием собственной массы сразу же после снятия с оправки. Если же прессовка обладает недостаточно прочной структурой, то при ее прессовании может наблюдаться выдавливание влаги на поверхность образца, то есть переход режима течения в режим с энергично разрушающейся структурой. После снятия давления шихта прилипает к оправке.

Серьезная проблема состоит в том, чтобы сохранить сформованное изделие после снятия с оснастки недеформированным. Она имеет две стороны. Во-первых, дефекты возникают при сушке в сыром сформованном изделии. Это различные локальные разрывы, несплошности, искривления и тому подобное. Во-вторых, возникновение дефектов происходит и из-за упругого последействия, и чем тоньше стенка изделия, тем существеннее влияние образующихся дефектов на качество прессовки. Для решения этой проблемы в шихту вводят пластификатор, который меняет характер контактов между частицами твердой фазы. В этом случае шихта приобретает дополнительную пластичность и характеризуется повышенной прочностью структуры, что положительно сказывается на свойствах прессовки [22; 30; 41; 48].

Исследуемые составы шихты на основе алюмосиликатов при радиальном прессовании ведут себя как твердообразные неньютоновские жидкости. Оценка поведения таких систем в заданных условиях из-за сложного характера зависимости вязкости от напряжения сдвига и релаксационных эффектов в процессе деформирования шихты является практически неразрешимой задачей. В то же время, при нарушении оптимальности режимов прессования, в сформованных изделиях возникают трещины и искривления. Такое поведение материала стало одной из основных причин создания эмпирической методики для описания процессов уплотнения шихты на основе силикатов и алюмосиликатов при формовании пористых материалов [8].

Для оценки характера изменения вязкости шихты при прессовании воспользуемся известным выражением [124]:

$$P = \eta \cdot V, \quad (2.3)$$



где  $P$  – напряжение сдвига, н/м<sup>2</sup>;

$\eta$  – вязкость, Па с;

$V$  – скорость сдвига, с<sup>-1</sup>.

На основе предположения о том, что в среднем число контактов в структуре остается постоянным во времени и близким к максимальному значению, напряжение сдвига можно считать совпадающим с величиной внешней нагрузки. Скорость сдвига имеет смысл определять, как скорость изменения объема шихты.

Если считать, что при заданной внешней нагрузке скорость изменения объема шихты есть функция давления прессования и вязкости, выражение (2.3) приобретает вид:

$$P = \eta \cdot V(P, \eta), \quad (2.4)$$

или

$$\eta = P \Delta t V_0 / (V_0 - V), \quad (2.5)$$

где  $V_0$  – начальный объем шихты, мм<sup>3</sup>;

$V$  – объем шихты, образовавшийся через промежуток времени  $\Delta t$  в результате приложения нагрузки  $P$ .

Для получения экспериментальных зависимостей вязкости от скорости изменения объема шихты при фиксированной нагрузке использовали следующую методику. В мерный цилиндр (рис. 2.6) засыпался начальный объем шихты. Над шихтой располагался пуансон с грузом, обеспечивающим заданное давление прессования. Фиксировались временные интервалы изменения объема шихты в зависимости от величины давления. В качестве мерного цилиндра использовался корпус стеклянного шприца. Принималось допущение, что влияние силы трения шихты о стенки цилиндра одинаково для всех стадий процесса уплотнения.

Результаты экспериментов зависимости вязкости шихты на основе силикатов от давления прессования при различном содержании дисперсной фазы в логарифмическом масштабе с нормированием на начальные значения вязкости  $\eta_0$  и давления  $P_0$  представлены на рис. 2.7. За значение  $P_0$  принималось давление, приводящее к изменению начального объема шихты на два деления шприца. За  $\eta_0$  – значение вязкости, рассчитанное по формуле 2.5 при давлении  $P_0$ .

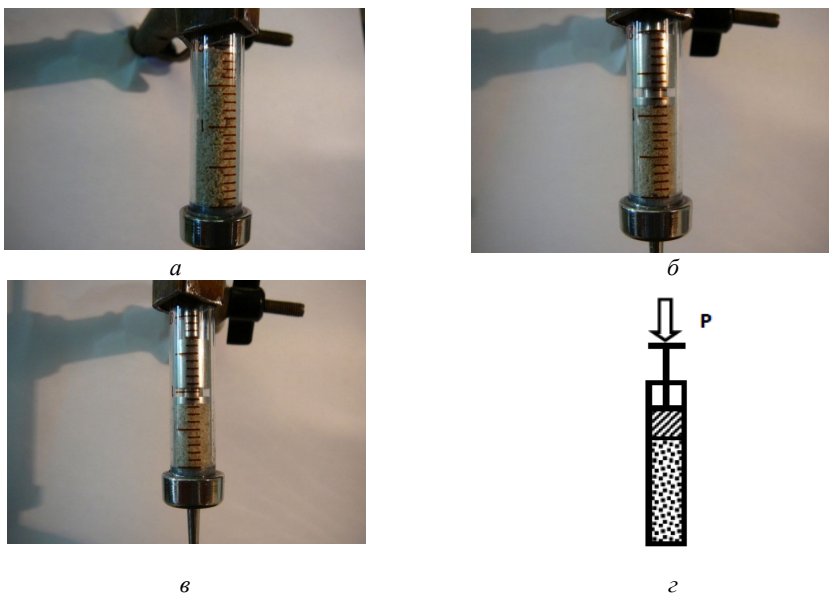


Рис. 2.6. Стадии изменения объема шихты (а–в) и схема устройства для измерения вязкости шихты (г)

Из приведенных результатов следует, что предложенная методика позволяет на основании расчетных значений вязкости выявить условия пластического деформирования шихты без лавинообразного разрушения изделий. Об этом свидетельствуют практически прямолинейные участки на кривых на рис. 2.7.

Характер кривых вязкости шихты при различных режимах прессования подтверждает образование прочной структуры. При концентрации частиц  $\text{SiO}_2$  в шихте меньше 65 мас. % частицы твердой фазы не образуют пространственного скелета, и система характеризуется малой прочностью на всех стадиях формования. Это обусловлено, вероятно, как практически отсутствующим взаимодействием между частицами  $\text{SiO}_2$ , так и разрывом структурной сетки в дисперсионной среде, на что указывалось в работе [50].

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что в образовании структуры при концентрации  $\text{SiO}_2$  больше 72 мас. %, все большее значение приобретает механическое взаимодействие между частицами

твердой фазы. В шихте преобладает структура, образованная взаимодействием частиц твердой фазы, о чем свидетельствует лавинообразное возникновение трещин на поверхности образцов, сформованных при радиальном прессовании.

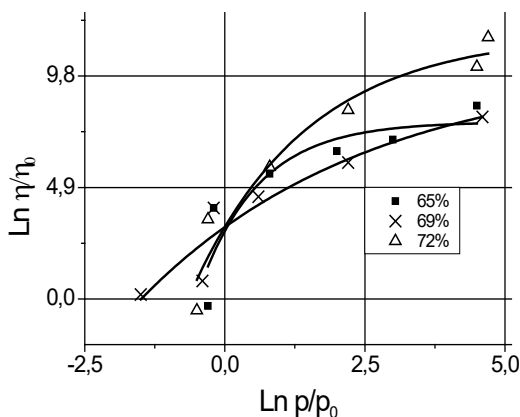


Рис. 2.7. Характер изменения вязкости от давления прессования для шихты на основе силикатов, содержание дисперсной фазы, мас. %: а – 65; б – 69; в – 72

Характер изменения вязкости шихты на основе алюмосиликатов с содержанием твердой фазы в диапазоне 70–75 мас. % при различных режимах прессования также указывает на образование связанной структуры. С увеличением содержания частиц алюмосиликатов возрастает прочность образцов. В тоже время, осколочная форма исходных частиц оказывает влияние на поведение шихты. Концентрация частиц алюмосиликатов в шихте, при которой структура теряет прочность из-за отсутствия пространственного скелета, больше, чем у формовочных масс на основе SiO<sub>2</sub> и составляет 70 мас. %. Трещины на поверхности образцов при радиальном прессовании приобретают массовый характер при концентрации дисперсной фазы 75 мас. %.

### 2.2.2. Процесс радиального прессования шихты

В работах [4; 51–53] показано, что при радиальном прессовании подвергаемое уплотнению дискретное тело из силикатного порошка с низким ресурсом пластичности может изменять свою плотность лишь

в результате структурной переукладки частиц, происходящей циклически. Деструкция частиц порошка с изменением их размера и формы является началом нового цикла. В работах [4; 48] показано, что снижение интенсивности роста относительной плотности шихты на основе силикатов и алюмосиликатов наблюдается в диапазоне давлений 60 МПа. Низкая чувствительность к росту давления при этом проявляется для любой из рассматриваемых фракций порошка, начиная с давления 90 МПа. Это значит, что при давлении выше 90 МПа наблюдается деструкция основной массы частиц порошка. Учитывая то, что шихта для формования, как было показано выше, имеет свойства неньютоновской жидкости, важное значение имеет скорость нагружения.

На рис. 2.8, 2.9 представлены результаты экспериментов по определению плотности прессовок в зависимости от скорости прессования. Поведение шихты при прессовании согласуется с представлениями, описанными выше.

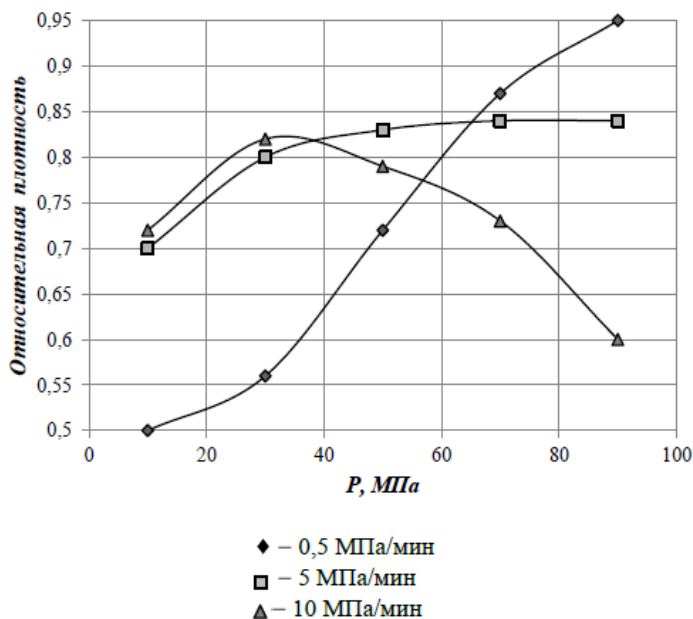


Рис. 2.8. Зависимость плотности прессовок шихты на основе силикатов от давления прессования при разных скоростях нагружения

При малых скоростях нагружения шихта ведет себя как жидкость, и при оптимальных значениях прессования позволяет достичь максимально возможной плотности. При увеличении скорости роста давления разрушаемая структура в дисперсионной среде не успевает восстановиться, что при определенных значениях давлений (чем выше скорость, тем раньше) в прессовке образуются трещины. Последующее увеличение давления приводит к лавинообразному процессу нарастания трещин, о чем свидетельствует уменьшение относительной плотности прессовок при высоких скоростях прессования. Для алюмосиликатов, в связи с осколочной формой частиц дисперсной фазы, трещины разрушают образец при более низких скоростях нагружения по сравнению с силикатами.

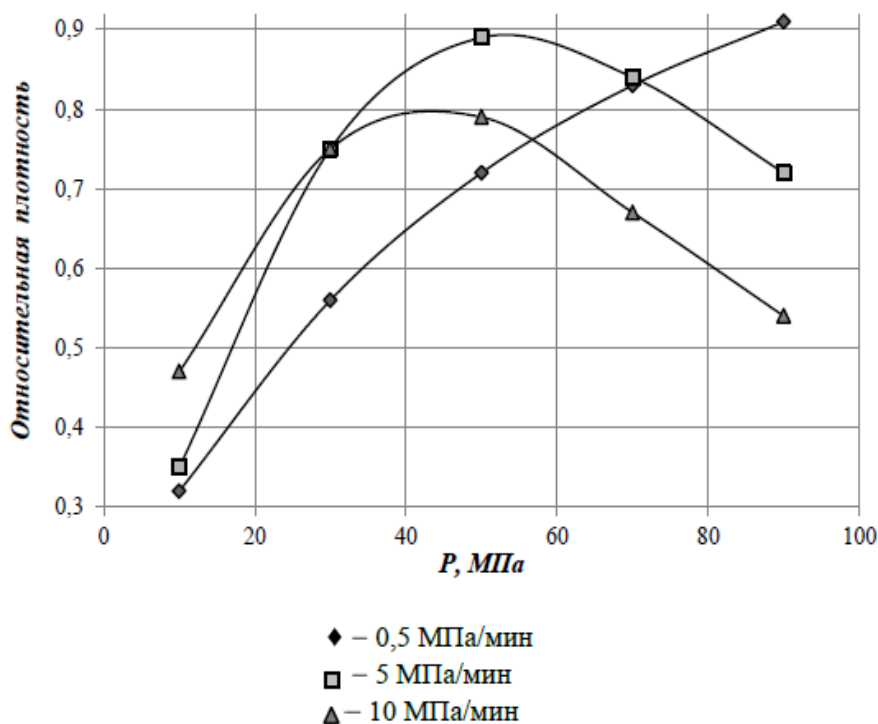


Рис. 2.9. Зависимость плотности прессовок шихты на основе алюмосиликатов от давления прессования при разных скоростях нагружения

Из приведенных результатов можно сделать вывод о технологически оправданной скорости прессования не выше 5 МПа/мин. Выявленные особенности позволяют методом радиального прессования получать трубчатые изделия на основе непластичных силикатных и алюмосиликатных порошков длиной до 600 мм и минимальной толщиной перегородки до 3 мм.

Как известно, при сушке внутри прессовок возникают области с различным содержанием влаги, приводящие к возникновению неравномерных деформаций и, как следствие, к образованию внутренних самоуравновешивающихся (в объеме прессовки) напряжений [54]. Проявлением возникающих предельных напряжений является образование трещин. Особенностью процессов сушки исследуемой шихты является наличие большого числа концентраторов напряжений, определяемых числом крупных частиц дисперсионной фазы. В тоже время основной объем влаги содержит дисперсионная среда, которая располагается между крупными частицами. Поэтому равномерность усадки шихты во всем объеме сформованного тела определяется, с одной стороны, кинетикой сушки дисперсионной среды, организованной порообразователем, пластификатором и ПАВ. С другой стороны, равномерность усадки ограничивается большим количеством частиц дисперсионной фазы, которые являются концентраторами напряжений [55]. Поэтому целью оптимизации процесса сушки в данном случае является поиск температурно-временных интервалов, позволяющих создать наименьшее отклонение от заданной формы и минимальное количество мелких (ширина  $\leq 0,2-0,5$  мм) трещин, которые в процессе спекания могут затянуться. Для определения оптимальных режимов сушку образцов в виде труб наружным диаметром 65 мм с толщиной стенки 5 мм и длиной 550 мм проводили при различных температурах с разными временами выдержки. Равномерность усадки определяли по величине отклонения наружной поверхности труб (прогибу) от прямой линии. Величину остаточной влажности рассчитывали по известной методике [56]. Свойства образцов на основе силикатов и алюмосиликатов одного состава при различных временах и температурах сушки представлены в табл. 2.5 и 2.6.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Образцы на основе силикатов характеризуются меньшей остаточной влажностью после сушки по сравнению с аналогичными режимами для

образцов на основе алюмосиликатов. В тоже время, даже незначительное повышение температуры сушки для силикатных образцов приводит к резкому увеличению количества трещин и возрастанию прогиба прессовки.

Таблица 2.5

Свойства образцов на основе силикатов

Условия сушки		Свойства образцов		
Время, ч	Температура, °С	Прогиб, мм	Остаточная влажность, %	Количество трещин $\geq 0,5$ мм (наружная поверхность образца), шт.
10	18–24*	1	12	4
	30–40	4	6	12
	50–60	7	5	35
	60–70	8	4	49
24	18–24*	1,5	10	5
	30–40	5	5	14
	50–60	7	4	35
	60–70	8	3	52
48	18–24*	1,5	10	5
	30–40	5	4	14
	50–60	7	3	35
	60–70	8	3	52

\* – комнатная температура

Образцы на основе алюмосиликатов характеризуются меньшим прогибом и количеством трещин на внешней поверхности прессовки. Следовательно, оптимальной для сушки рассматриваемых материалов является температура 18–24 °С, при которой, как следует из табл. 2.5 и 2.6, наблюдается наименьший прогиб и минимальное трещинообразование. В выбранном интервале температур образцы необходимо сушить не менее 24 ч.

Таблица 2.6

## Свойства образцов на основе алюмосиликатов

Условия сушки		Свойства образцов		
Время, ч	Температура, °С	Прогиб, мм	Остаточная влажность, %	Количество трещин $\geq 0,5$ мм (наружная поверхность образца), шт.
10	18–24*	0,5	14	0
	30–40	1	9	4
	50–60	4	6	17
	60–70	4	4	21
24	18–24*	1	10	0
	30–40	2	7	4
	50–60	5	6	17
	60–70	5	4	23
48	18–24*	1	8	2
	30–40	2	4	5
	50–60	5	3	17
	60–70	5	3	23

\* – комнатная температура

### 2.3. Спекание сформованной шихты на основе алюмосиликатных порошков

#### 2.3.1. Структурообразование пористого материала при спекании

При спекании шихты на основе кварцевого песка и жидкого стекла выделяется несколько температурных диапазонов, ответственных за свойства получаемых материалов. В интервале температур 90–250 °С из сформованной смеси удаляется влага. Прочность смеси после удаления влаги значительно превышает прочность сырых образцов, что связано с достаточно высокими когезионными свойствами силиката натрия. Достигнутая прочность после сушки позволяет производить механическую обработку образцов.



При 250–650 °С выгорают органические составляющие шихты (пластификатор и порообразователь). Термораспад органических веществ сопровождается потерей массы до 20–35 мас. % и является начальным этапом формирования пор. Силикатный материал при этих температурах представляет собой каркас, образованный кремнеземом и жидким стеклом, в порах которого находится остаток выгорающего компонента. Углеродная часть выгорающего компонента в последующем способствует интенсификации процессов спекания при повышении температуры.

При нагреве смесей до температур 800–900 °С взаимодействие силикатного расплава с кремнеземом усиливается. Как известно, скорость диффузии возрастает по мере повышения температуры и уменьшения вязкости среды. Поэтому при высоких температурах диффузия  $\text{SiO}_2$  от поверхности растворения в расплав значительно возрастает и в целом процесс растворения кремнезема в силикатном расплаве ускоряется. В результате растворения содержание  $\text{SiO}_2$  в расплаве непрерывно увеличивается вплоть до предела растворимости при данной температуре согласно диаграмме состояния  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [57]. После достижения предела растворимости этот процесс прекращается.

При температуре около 800 °С происходит принципиальное изменение механизма контактообразования между частицами кварца. При нагреве жидкого стекла жидкая фаза начинает появляться при температуре 795 °С, а при нагреве до 850 °С (для модуля 2,5) образуется полностью жидкий расплав. Образовавшаяся жидкая фаза силикатного расплава обволакивает зерна кварцевого песка, залечивает появившиеся ранее трещины и при последующем охлаждении создает высокую прочность пористого материала. Снижение прочности при температурах 500–700 °С объясняется объемными превращениями кварца (переход  $\alpha$ -кварц  $\leftrightarrow$   $\beta$ -кварц при температуре 575 °С, вызывающий образование микротрещин в зернах  $\text{SiO}_2$ ), а также с превращениями в структуре бисиликата натрия, кристаллическая форма которого изменяется при температуре 678–707 °С, что подтверждают выводы, сделанные в работе [57]. Понижение прочности образцов при температурах выше 1000 °С объясняется переходом  $\text{Na}_2\text{O}$  из расплава силиката в зерна кварца, что способствует быстрому превращению кварца в кристобалит, но вызывает постепенное уменьшение размеров межчастичных контактов.

Наличие СО в диапазоне температур 800–850 °С способствует энергичному взаимодействию жидкой фазы с поверхностью силикатного порошка, растворяя последний. Этим объясняется максимальная прочность образцов, спеченных в интервале температур 800–850 °С. Эффект упрочнения образцов подтверждает роль СО в процессе спекания пористых материалов на основе силикатов и убеждает в правильности выбранных модельных представлений.

Выпавшие твердые кристаллы в затвердевшем расплаве играют роль инородных включений, нарушающих сплошность межчастичных контактов и концентрирующих напряжения, возникающие при охлаждении образца. Таким образом, после полного охлаждения жидкая фаза, образовавшая межчастичный контакт между зернами SiO<sub>2</sub>, будет иметь не первоначальный состав, соответствующий определенной точке на диаграмме состояния, а состав, определяемый температурой спекания. Следует учесть, что напряжения в кристаллизующихся пленках жидкой фазы тем выше, чем больше перепад между температурой нагрева и температурой последующего охлаждения. Очевидно, что стекловидная пленка, содержащая в основном гидратированный дисиликат натрия, будет значительно более хрупкой, чем пленка, состоящая в основном из геля кремниевой кислоты. Последняя, особенно в начальных условиях, будет обладать эластичностью и способностью частично релаксировать возникающие напряжения [5; 6; 58].

На рис. 2.10 представлены фотографии излома, из которых следует, что в процессе структурообразования стеклообразное связующее практически полностью обволакивает каркасообразующие частицы кварцевого песка (рис. 2.10, *а*). При этом разрушение материала под действием сжимающей нагрузки происходит преимущественно по когезионному типу, то есть по стеклообразной фазе. Детальное рассмотрение поверхности кварцевой частицы, контактировавшей со связующей фазой в процессе формирования материала (рис. 2.10, *б*), а также сравнение ее с типичным видом поверхности исходной частицы кварца (рис. 2.10, *в*), позволяет сделать вывод о том, что взаимодействие частицы SiO<sub>2</sub> с жидким стеклом происходит по всей поверхности. Фаза, образовавшаяся на границе, имеет физические свойства, отличающиеся от свойств основных компонентов синтезированного материала. Ее пониженная прочность, приводящая к разрушению композита, может быть объяснена

наличием на поверхности частиц кварца пассивирующих пленок, вредных примесей и так далее [39; 59].

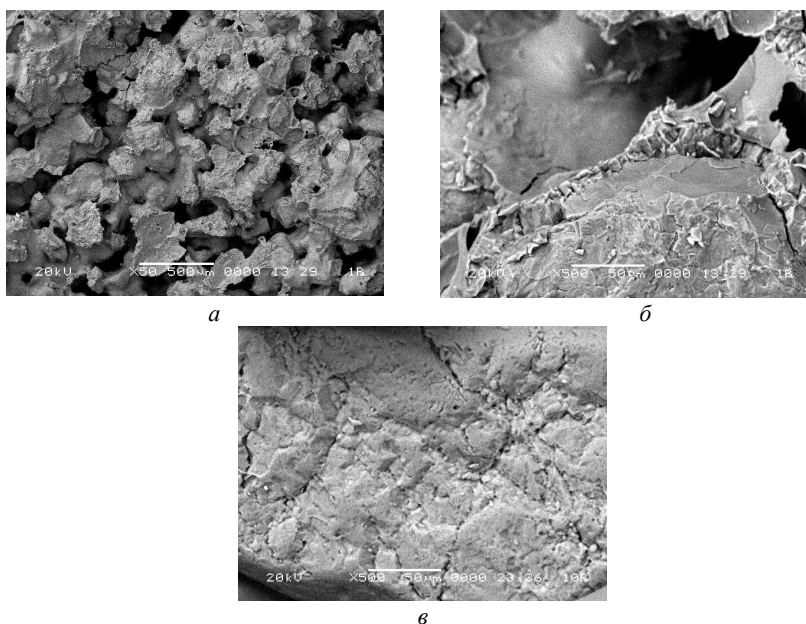


Рис. 2.10. Структура поверхности излома пористого силикатного материала на основе кварцевого песка (*а, б*) и исходный кварцевый песок (*в*)

Исходный алюмосиликатный материал (фарфоровый бой) создается из керамической массы, представляющей собой гетерогенную смесь аморфизированных глинистых минералов, зерен кварца и полевого шпата в контакте с модифицирующими катионами оксидов различных металлов при температурах выше  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в основном, за счет объемной диффузии. Таким образом, порошки алюмосиликатов представляют собой размол предварительно обожженной керамической массы с практически гомогенной структурой. Причем гомогенная структура полученных порошков не исключает существования эвтектики, которая при определенных условиях термообработки образует области жидкой фазы. Это обстоятельство является определяющим в процессе контактообразования при спекании алюмосиликатных частиц в процессе

получения пористого материала на их основе [5–8; 34–38]. Массовое содержание элементов в алюмосиликатном порошке, в пересчете на оксиды, представлено в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Содержание элементов в алюмосиликатном порошке\*

Соединения и их массовое содержание, %							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
36,3	47,9	1,04	0,68	0,56	0,1	0,69	0,24

\* – приведены компоненты, содержание которых превышает 0,1 %

Помимо алюмосиликатного порошка, полученного дроблением фарфорового боя в качестве дополнительных компонентов шихты использовались (дисперсная фаза): коалинитовое глинистое сырье в качестве пластификатора и порообразователь. Два последних ингредиента создавали дисперсионную среду. Структура алюмосиликатной частицы шихты, покрытой порообразователем и пластификатором, представлена на рис. 2.11. Исследования структуры материала, объемной усадки и прочности проводили на спеченных экспериментальных образцах в виде цилиндров диаметром 19 мм и высотой 19 мм.

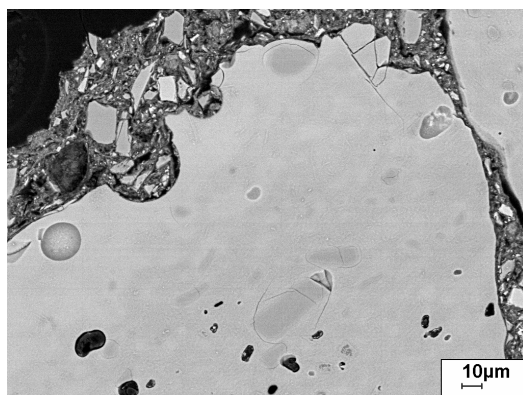


Рис. 2.11. Структура алюмосиликатной частицы, покрытой порообразователем и пластификатором

На формирование структуры рассматриваемых пористых материалов оказывает влияние осколочная форма частиц исходного алюмосиликатного порошка (рис. 2.5, *a*, 2.12, *a*). Она приводит к формированию в материале щелевидных пор сложной конфигурации (рис. 2.12, *б*). Наиболее крупные, достаточно протяженные поры расположены по границам зерен.

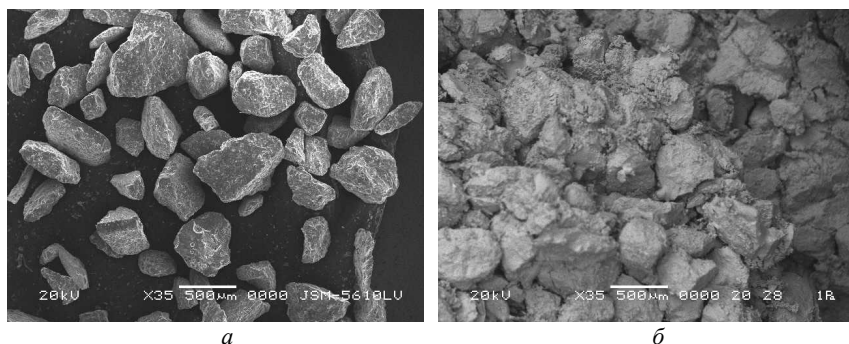


Рис. 2.12. Алюмосиликатные материалы:

*a* – частицы исходного порошка;

*б* – алюмосиликатный пористый материал (поверхность)

Проведены экспериментальные поиски зависимости размера и конфигурации пор от фракции используемого порошка, которые показали, что при использовании порошка фракции 200–630 мкм формируются щелеобразные поры протяженностью 150–200 мкм. Применение фракции менее 200 мкм способствует излишнему уплотнению материала при формовании и уменьшению размера пор, что существенно снижает проницаемость изделий. Использование фракции более 1000 мкм приводит к резкому снижению механической прочности материала.

Получаемый в результате высокотемпературного спекания алюмосиликатный пористый материал по данным рентгеновского фазового анализа включает в себя кварц, муллит и кристобалит (рис. 2.13).

На рис. 2.14 представлены результаты высокотемпературного дифференциального анализа поведения шихты на основе алюмосиликатов. Процесс нагрева шихты до 200 °С сопровождается эндотермической реакцией с потерей веса образца. Это результат выделения свободной воды, адсорбированной поверхностью частиц шихты. Кроме того,

на величину данного эндотермического эффекта может влиять дегидратация обменных катионов каолинита [60; 61].

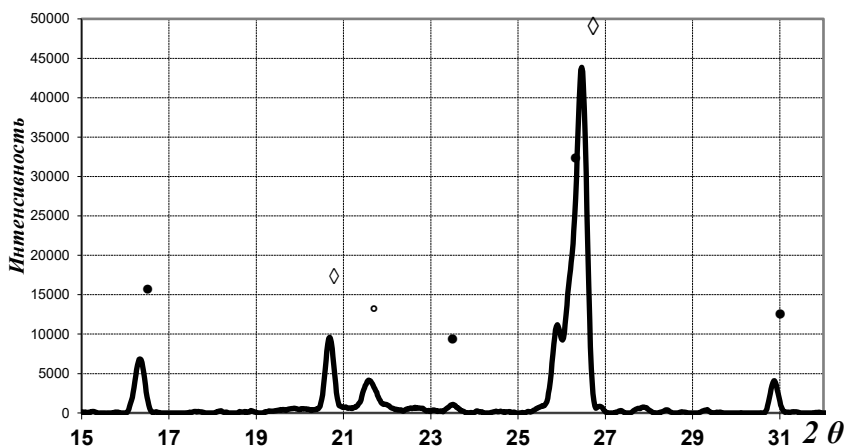


Рис. 2.13. Дифрактограмма алумосиликатного материала:  
● – муллит (15-0776 JCPDS), ◆ – кварц (33-1161 JCPDS),  
○ – кристобалит (27-0605 JCPDS)

После дальнейшего подъема температуры ( $\approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) следует очень быстрая потеря веса вследствие экзотермической реакции, которая продолжается до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В этом интервале температур происходит выгорание органического порообразователя (начало реакции  $\approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и дегидрокристаллизация минералов, входящих в состав глины ( $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с возможным образованием метастабильной фазы – метакаолинита.

На кривой DSC (Differential Scanning Calorimetry) (рис. 2.14) в диапазоне температур  $931\text{--}1015\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается еще один явный экзотермический пик при  $979\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отличительной особенностью процесса спекания порошков алумосиликатов (с учетом сложного состава глинистого сырья, используемого в качестве пластификатора) является кристаллизация стекломассы с образованием муллита и кристобалита (рис. 2.13) при температуре  $930\text{--}1015\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующим плавлением фаз, образующих эвтектику. Жидкая фаза, благодаря наличию некоторого количества легкоплавкой глазури в исходном порошке, начинает образовываться уже при температурах  $1030\text{--}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В совокупности

с более тугоплавкими зернами кристаллической фазы она и формирует свойства пористых материалов на основе алюмосиликатов.

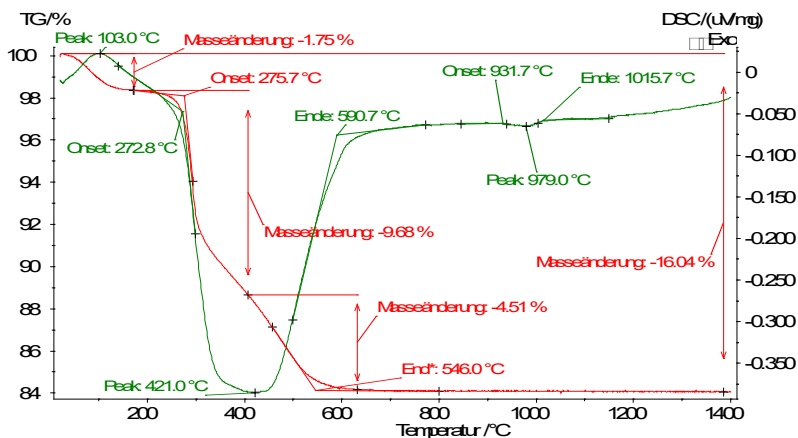


Рис. 2.14. Термограммы шихты на основе алюмосиликатного порошка с использованием каолининовой глины и органического порообразователя

Анализ диаграммы состояний, представленной на рис. 2.14, позволяет сделать вывод о том, что ниже температуры 1500 °C в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$  нет никаких оснований ожидать появления жидкой фазы, так как температура образования эвтектики значительно выше. Однако некоторые частицы основного компонента шихты (благодаря присутствию глазури) способны взаимодействовать между собой при более низких температурах. В доказательство этому на рис. 2.15, *г* представлен алюмосиликатный порошок (без каких-либо добавок), прошедший цикл термообработки по режимам получения пористого керамического материала в состоянии свободной засыпки. На фотографии хорошо идентифицируются спеченные между собой частицы.

Одним из доказательств наличия жидкой фазы при спекании, является трансформирование геометрии длинномерной прессовки в результате изменения температурного режима при спекании, приводящее к пластическому изгибу спеченного изделия без видимых трещин на поверхности.

Вид контактов между частицами в пористой алюмосиликатной керамике, изображения которых представлены на рис. 2.15, *а-г* подтверждает, что они образованы благодаря наличию жидкой фазы.

Таким образом, структура пористого алюмосиликатного материала формируется в присутствии жидкой фазы, что не противоречит существующим представлениям. По данным [5; 6] образование эвтектики в системах, аналогичных рассматриваемой (с учетом сложного состава глинистого сырья), начинается в интервале температур 900–1150 °С. Образование протяженных контактных областей по механизму жидкофазного спекания, играет, очевидно, не последнюю роль в придании материалу физико-механических свойств.

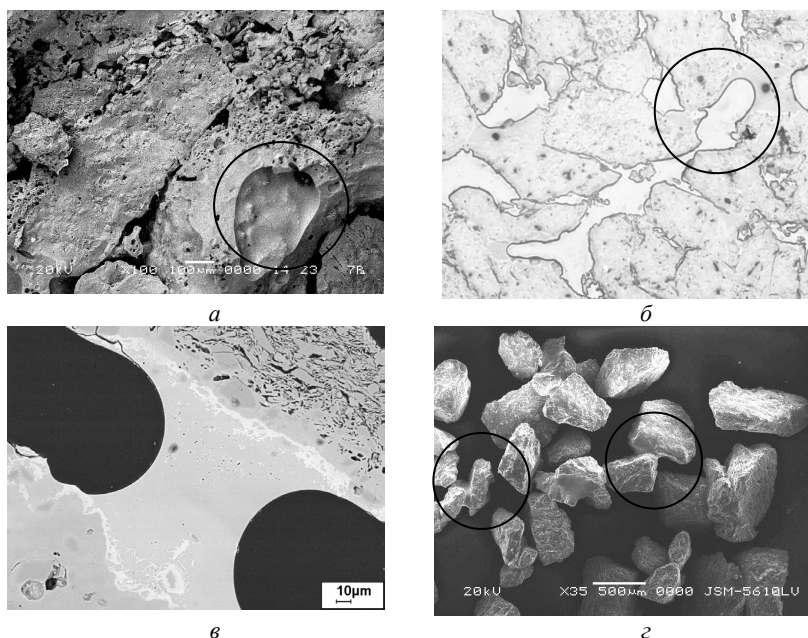


Рис. 2.15. Контактобразование в алюмосиликатных материалах при спекании (1150 °С):

*а–в* – пористая спекленная керамика; *г* – исходный алюмосиликатный порошок, термообработанный при температуре спекания; *а* – излом; *б, в* – шлиф

На рис. 2.16 представлены изображения в характеристическом рентгеновском излучении межчастичного контакта спекленного алюмосиликатного материала. Как следует из представленных результатов, контактный перешеек значительно обеднен алюминием за счет дополнительного присутствия кремния, кальция и калия, что, в соответствии с данными,



приведенными в [62; 63], может свидетельствовать об участии легкоплавкой глазури в процессе контактообразования при спекании.

Из приведенных на рис. 2.17 данных следует, что интервал оптимального обжига глазурей, входящих в состав частиц алюмосиликатов, составляет 930–1040 °С. При этой температуре по типу эвтектического плавления [5; 6] обязательно образуется жидкая фаза. Следовательно, при повторном спекании уже размолотого фарфорового боя обязательно будет происходить плавление 5–15 % массы алюмосиликата. Процессы контактообразования, перераспределения фаз при охлаждении и кристаллизации в этом случае должны происходить по закономерностям, присущим эвтектическим композициям. Причем, как известно [63–65], в процессе кристаллизации глазурей часто образуются кристаллы дендритной формы. В частности, для бессвинцово-безборных глазурей характерно образование подобных кристаллов виллемита ( $Zn_2SiO_4$ ) длиной 40–250 мкм. Структура виллемита представлена на рис. 2.18.

Важным отличием процесса спекания порошков алюмосиликатов от традиционных металлических порошков является их сравнительно малая усадка при спекании. Она может быть объяснена ограниченным смачиванием твердофазных поверхностей образовавшейся при спекании жидкой фазой.

Возникающий при этом «расклинивающий» эффект, с точки зрения кинетики образования межчастичных контактов, способствует получению, с одной стороны, пористой структуры с регулярными порами (в данном случае щелевидной формы), а с другой – снижает прочность межчастичных контактов. Доказательством ограниченной смачиваемости жидкой фазой (расплавленной глазурью) твердофазных поверхностей алюмосиликатной керамики служат исследования, проведенные в работе [63; 65].

На рис. 2.17 представлены зависимости относительной вязкости от температуры термообработки. Относительная вязкость всех типов глазурей при температуре спекания (1150 °С) остается достаточно высокой. Авторы [63] отмечают, что угол смачивания  $\Theta$  изменяется от 10 до 125 град. Это обуславливает ограниченное смачивание расплавленной глазурью поверхности алюмосиликата.

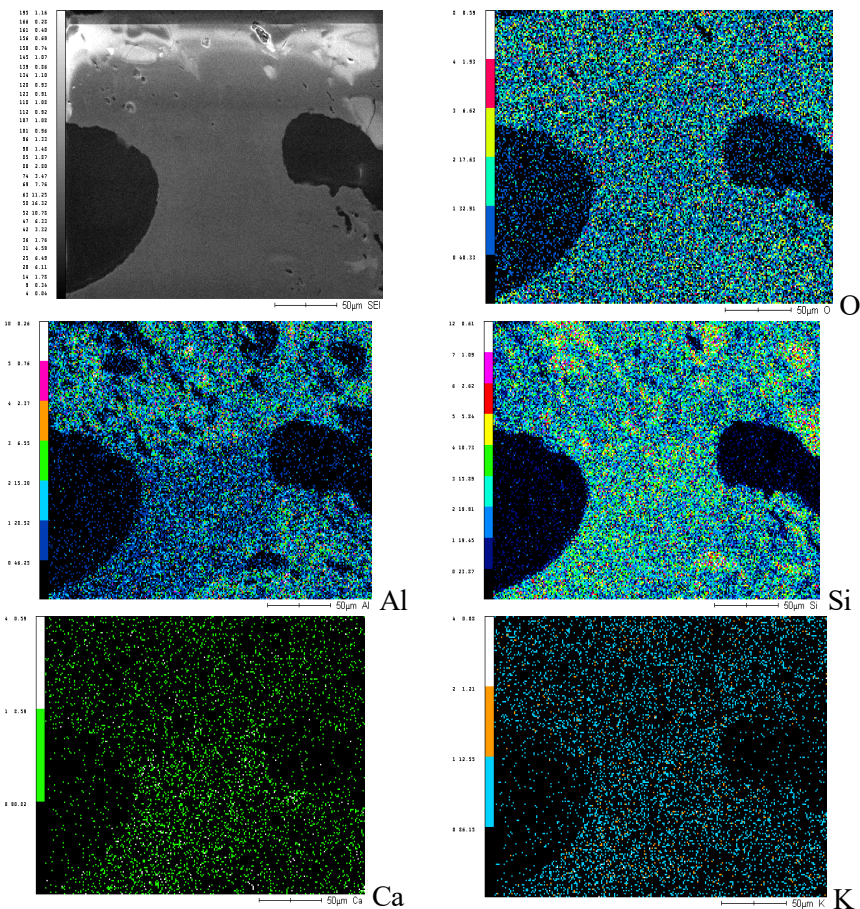


Рис. 2.16. Межчастичный контакт пористого алюмосиликатного материала (изображения в характеристическом рентгеновском излучении)

Исследования тонкой структуры образцов алюмосиликатной керамики позволили выявить доказательства присутствия эвтектической кристаллизации жидкой фазы, которые представлены на рис. 2.19. Видно, что не только на поверхности пор (рис. 2.19, а), но и в области контактов (рис. 2.19, в) наблюдается характерная игольчато-столбчатая структура, присущая эвтектическим композициям при кристаллизации.

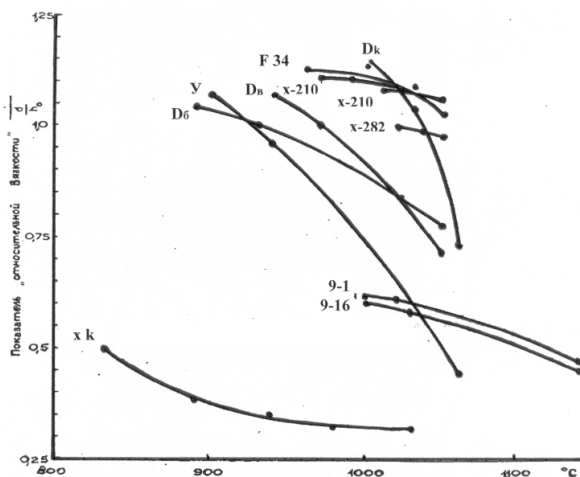


Рис. 2.17. Относительная вязкость легкоплавких глазурей в интервале обжига [63]

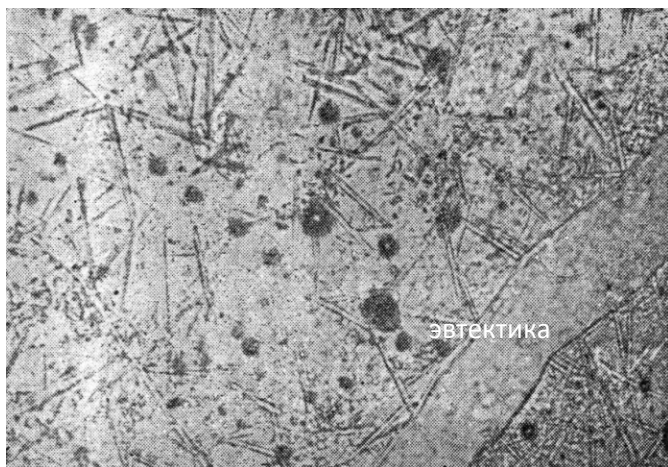


Рис. 2.18. Структура виллемита в глазурном покрытии x-282  $\times 100$  [64]

На рис. 2.19, б представлена закристаллизовавшаяся жидкая фаза эвтектического состава, окаймляющая «зеркало» из оксида кремния. Так как пористые алюмосиликатные материалы охлаждаются вместе с печью, по фронту кристаллизации жидкой фазы наблюдаются малые

переохлаждения. В этих условиях совершенно естественно образование столбчатой структуры, которая и представлена на рис. 2.19, б.

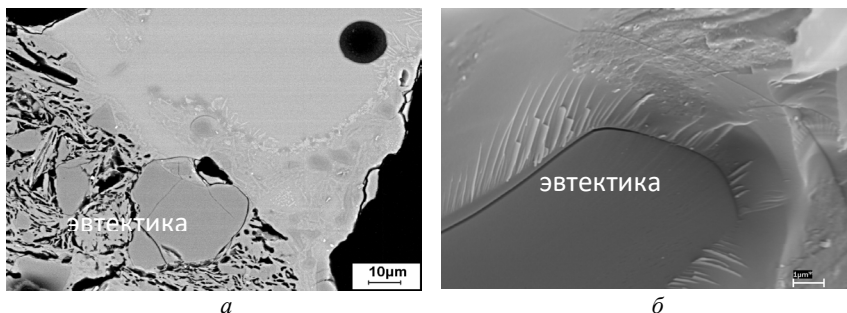


Рис. 2.19. Образование эвтектики в алюмосиликатном материале при спекании (1150 °С):  
а – шлиф; б – излом

Приведенные результаты подтверждают модельные представления механизмов спекания пористых материалов на основе силикатов и алюмосиликатов (раздел 2.1). В обоих случаях обеспечивается тип жидкофазного спекания, когда над процессами диффузии преобладает движение жидкой фазы по поверхности частиц в область контакта без изменения конфигурации и объемного содержания областей твердой фазы. Малая объемная усадка при спекании порошков алюмосиликатов объясняется ограниченным смачиванием жидкой фазой твердофазных областей [5; 11; 12]. Совокупность исследований, результаты которых представлены в этом разделе, указывают на то, что и 3–5 % величины объемной усадки при спекании алюмосиликатных порошков обусловлены указанными причинами.

### **2.3.2. Влияние активирующих добавок на процесс спекания**

Одним из серьезных ограничений, препятствующих сохранению преимуществ жидкофазного спекания для пористой алюмосиликатной керамики, является трещинообразование в кристаллизующейся из жидкой фазы стекломассы.

При спекании пористых материалов на основе кварцевого песка процесс трещинообразования связан с аллотропными превращениями

диоксида кремния. Причем, если для алюмосиликатных пористых материалов это потеря прочности, то для силикатных наблюдается и потеря гидrolитической устойчивости.

Для алюмосиликатной керамики в качестве активирующей добавки использовали каолиновое глинистое сырье. Для керамики на основе кварцевого песка в дисперсионную среду при приготовлении шихты добавляли волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ), карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) в виде мела или известняковой муки, гипс ( $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Количество добавок в шихте не превышало 1–2 мас. %.

Результаты исследований показывают, что каолиновое глинистое сырье является важным активирующим материалом в исследуемой алюмосиликатной системе. Частицы алюмосиликатного порошка при спекании активно с ним взаимодействуют.

На рис. 2.20 можно наблюдать многочисленные контакты, образованные дисперсными частицами каолиновой глины с частицами алюмосиликатного порошка, которые, несомненно, положительно сказываются на прочностных свойствах керамического материала.

Кроме того, участвующее в процессе «цементирования» алюмосиликатных частиц глинистое сырье, благодаря высокой дисперсности частиц, способствует формированию сложной, ажурной структуры порового пространства (рис. 2.21, *a*) и получению материала с развитым рельефом поверхности (рис. 2.21, *б*). Последнее обстоятельство особенно ценно при использовании алюмосиликатной керамики в качестве носителя каталитически активной фазы.

В пористом материале частицы кварца организуют каркасную структуру, в которой неизбежно образование микротрещин при высокотемпературном изменении сингонии кристаллической решетки  $\text{SiO}_2$ . Поэтому активирующие добавки карбонатов ( $\text{CaSiO}_3$ ), ( $\text{CaCO}_3$ ), ( $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) в сочетании с жидкой фазой способны создавать условия, препятствующие лавинообразному процессу трещинообразования [66].

В табл. 2.8 представлены результаты экспериментальных исследований по оценке прочности исследуемого пористого материала с различными добавками карбонатов до и после кипячения образцов в воде в течение 5 ч (оценка гидrolитической устойчивости).

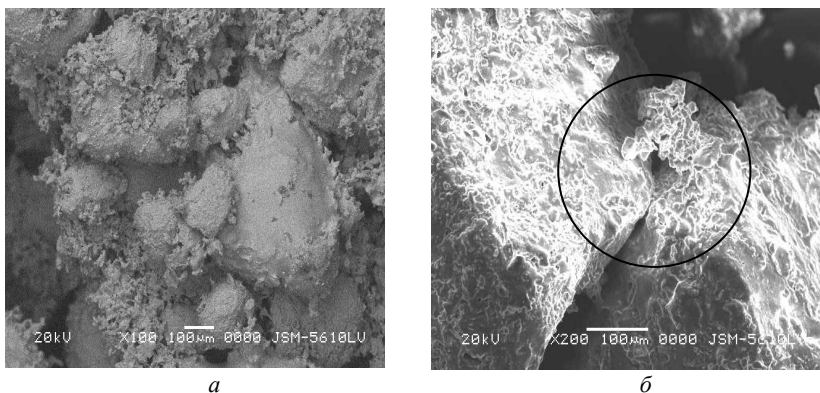


Рис. 2.20. Структура пористой алюмосиликатной керамики с каолиновым глинистым сырьем

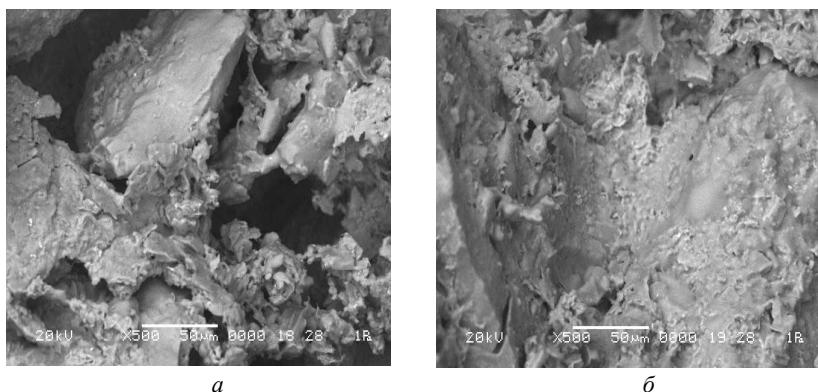


Рис. 2.21. Структура поверхности пор алюмосиликатного материала

Оценку прочности материалов на сжатие осуществляли по величине давления, разрушающего целостность образца в процессе испытания. Из приведенных результатов следует, что введение активирующих добавок влияет как на пористость, так и на прочность материалов. Как следует из представленных результатов, лучшей упрочняющей способностью в рассматриваемой системе материалов обладает гипс. Однако он едва ли может быть использован в качестве добавки при промышленном производстве керамических материалов из-за быстроты взаимодействия с компонентами шихты уже на стадии их смешивания с образованием плотных конгломератов.

Таблица 2.8

Влияние активирующих добавок на свойства керамических материалов

Модифицирующая добавка	Свойства керамических материалов				
	до кипячения		после кипячения		
	Пористость, %	Давление разрушения, МПа	Пористость, %	Давление разрушения, МПа	Потеря прочности, %
–	35,3	4,9	32,4	0	100,0
Карбонат кальция (мел)	32,7	10,8	31,2	3,2	70,4
Карбонат кальция (мука известняковая)	42,5	3,9	43,2	0,5	87,2
Волластонит	30,7	4,9	34,0	4,5	8,2
Гипс	33,6	12,9	35,8	4,6	64,3

Волластонит широко используется в производстве керамических изделий в качестве микроармирующего наполнителя [67; 68]. Игольчатая форма зерен волластонита (рис. 2.22, *а*) обычно упрочняет керамику.

На рис. 2.22, *б* представлена структура излома пористого материала на основе кварцевого песка с добавкой волластонита. Отсутствие упрочняющего эффекта добавки связано с неравномерностью распределения армирующей фазы по объему связующего и, как следствие, образованию трещин (рис. 2.22, *б*, стрелка) в местах ее отсутствия.

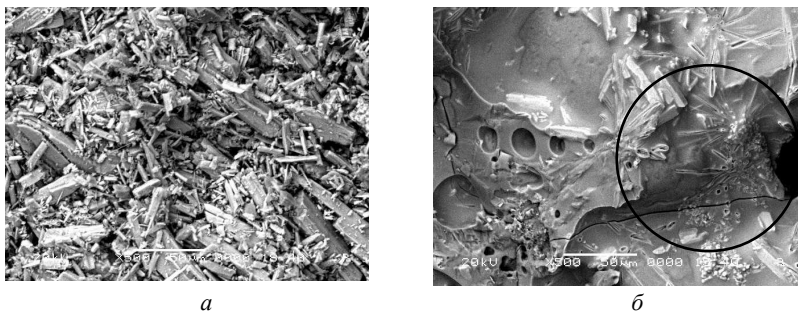


Рис. 2.22. Структура порошка волластонита (*а*) и излом пористого материала на основе кварцевого песка с его добавкой (*б*)

На рис. 2.23, б, в представлена фотография структуры материала с добавками карбоната кальция в виде мела (рис. 2.23, а), а на рис. 2.24 – структура порошка карбоната кальция в виде известняковой муки (рис. 2.24, а) и излом пористого силикатного материала с его добавкой (рис. 2.24, б–г).

Наиболее интересными представляются результаты, полученные при использовании в качестве модифицирующей добавки карбоната кальция. Структура и дисперсность частичек мела (рис. 2.23, а), благодаря естественным условиям его происхождения, обусловлена главным образом кальцитовыми скелетными фрагментами различных микроорганизмов. Карбонат кальция диссоциирует с выделением  $\text{CO}_2$ .

Образования  $\text{CaO}$  приобретают губчатое строение с развитой реакционной поверхностью. Они объединяются в более крупные агрегаты, часто сохраняя первоначальную форму [67–69]. Поэтому можно сказать, что именно форма исходных частиц карбоната кальция приводит к образованию в материале порового пространства с развитой структурой (рис. 2.23, б).

Наблюдаемая на рис. 2.23, б, в конфигурация пор обусловлена особенностями строения порошка активирующей добавки. Такие структурные изменения в фильтрующих материалах (табл. 2.8) влекут за собой некоторую потерю открытой пористости.

Термограммы шихты на основе кварцевого песка, жидкого стекла с добавками карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) в виде мела представлены на рис. 2.25.

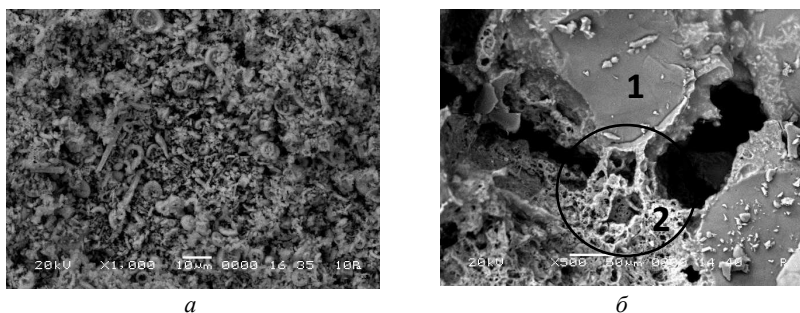


Рис. 2.23. Структура порошка карбоната кальция в виде мела (а) и излом пористого силикатного материала с его добавкой (б):  
1 – излом частицы кварцевого песка; 2 – связующее



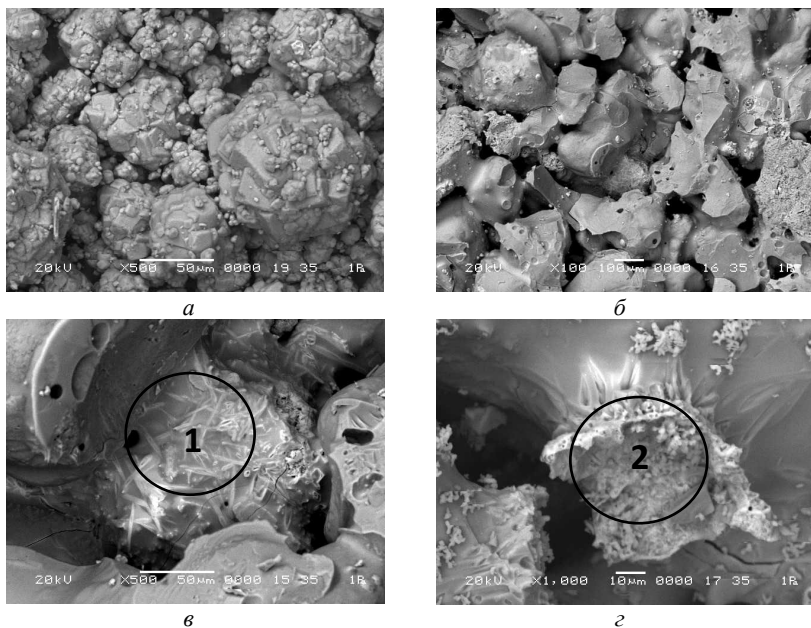


Рис. 2.24. Структура порошка карбоната кальция в виде известняковой муки (*а*) и излом пористого силикатного материала (*б–г*):  
*1* – частица известняковой муки, в структуре материала;  
*2* – разрушение пористого материала по известняковой муке

Результаты высокотемпературного дифференциального анализа иллюстрируют сложность взаимодействия компонентов исходного сырья в процессе спекания. По мнению авторов работ [4; 55; 70; 71], наблюдающийся при температуре 110 °С эндопик связан с интенсивным поглощением тепла вследствие удаления физически связанной воды из жидкого стекла. При этом наблюдается скачкообразное изменение скорости потери массы на кривой DTG.

Выделение тепла при температуре 295 °С связано с выгоранием порообразователя. Поглощение тепла при температуре 380–455 °С обусловлено удалением химически связанной воды – образованием безводного силиката натрия. Широкий экзопик в диапазоне температур 500–685 °С обусловлен полиморфными превращениями  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц (575 °С) и превращением  $\beta\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  в  $\alpha\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  (678 °С).

По данным, приведенным в источнике [57], в силикате натрия в диапазоне температур 500–707 °С происходит пять полиморфных превращений при температурах 549, 573, 593, 678 и 707 °С. Широкий эндопик при температуре 750–850 °С обусловлен распадом безводного силиката натрия на  $\alpha$ -кварц и  $\alpha\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  (768 °С, источник [4]) и эвтектическими превращениями системы при температурах 793 и 846 °С с образованием жидкой фазы.

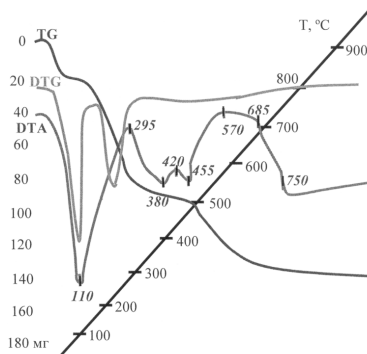


Рис. 2.25. Термограммы шихты на основе кварцевого песка и жидкого стекла с добавками органического порообразователя и карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) в виде мела [4]

По данным, приведенным в работах [54; 57], частичная диссоциация  $\text{CaCO}_3$  и начало реакции с  $\text{SiO}_2$  (с образованием силикатов кальция) наступает при температуре выше 500 °С. Несмотря на все противоречия в оценке кинетики процессов взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{SiO}_2$ , важным является сам факт возможности взаимодействия при относительно низких температурах и малой длительности нагрева. При этом особое значение имеет размер частиц компонентов шихты [34; 72].

Анализируя структуру материала, представленную на рис. 2.23, б, можно сделать вывод о прочности образовавшихся в результате спекания контактов. При механическом воздействии на материал происходит разрушение не только связки (точка 2), но и частиц кварцевого песка (точка 1). Как показали проведенные исследования, одновременное разрушение основных структурных составляющих (связки и наполнителя) характерно только для силикатных материалов, модифицированных

карбонатом кальция в виде мела. Дисперсность и строение активирующей добавки (рис. 2.23, *a*) способствуют ускоренной диссоциации кальцита в процессе спекания с образованием высокоактивных частиц СаО, беспрепятственно взаимодействующих с компонентами системы и приводящих к упрочнению силикатного материала.

В отличие от мела, крупные частицы известняковой муки (рис. 2.24, *a*), образуя локальные структурные неоднородности (рис. 2.24, *b, c*), с одной стороны, осложняют процесс спекания (отсюда повышенная пористость, см. табл. 2.8), с другой – приводят к разрушению силикатного материала. Форма и размер частиц кальцита (рис. 2.24, *a*) даже в условиях полной его диссоциации не способствует протеканию реакции взаимодействия между СаО и другими компонентами системы в полном объеме. Этим объясняется пониженная прочность получаемого силикатного материала даже в сравнении с материалом базового состава.

Таким образом, свойства крупнопористой силикатной керамики зависят не только от химического состава модификатора, но и от его структурного состояния. Как показали проведенные исследования, процесс спекания образцов в технологической печи с относительно медленным (1 °С/мин) контролируемым подъемом температуры позволяет дополнительно (более чем в два раза) повысить прочность модифицированных материалов. Увеличение длительности процесса высокотемпературного взаимодействия компонентов в выбранной системе позволяет сместить начало реакций в области более низких температур и увеличить полноту их протекания, что согласуется с существующими представлениями [54; 57; 70; 71].

Химический состав керамических материалов существенным образом влияет на их эксплуатационные свойства. Известно, что изделия из жидкого стекла с наполнителем из кварцевого песка неустойчивы в водной среде [73]. С целью определения возможности использования исследуемых силикатных материалов в качестве фильтрующих систем для очистки воды были проведены эксперименты по оценке их водостойкости. Для этого образцы предварительно замачивали в дистиллированной воде на 24 ч, после чего кипятили в течение 5 ч, охлаждали в воде до комнатной температуры и сушили в сушильном шкафу при 100 °С в течение 1 ч.

Силикатный материал, полученный без использования добавок, после испытаний полностью теряет свои прочностные свойства

(табл. 2.8). Аналогичным образом ведет себя и керамика, модифицированная карбонатом кальция в виде известняковой муки.

Введение дисперсных порошков мела и гипса в состав шихты, с одной стороны, способствует гомогенности распределения соединений кальция в связующем, с другой – облегчает процесс взаимодействия реагентов, что положительно сказывается на прочности получаемой керамики. Однако после кипячения материалы теряют до 70 % прочности.

Как указывалось выше, введение волластонита в состав смеси исходных компонентов не приводит к упрочнению силикатной керамики (табл. 2.8), однако позволяет практически сохранить прочностные свойства материала после кипячения (потеря прочности 8,2 %). В исследуемом диапазоне температур (20–1000 °С) дифференциальный термический анализ смесей исходных компонентов с  $\text{CaSiO}_3$  и без него не выявил образования новых соединений в результате взаимодействия силиката кальция с компонентами системы, что объясняется термической устойчивостью волластонита. В работе [67] указывается на то, что прокалывание волластонита до 800 °С сопровождается структурными изменениями поверхности. Можно предположить, что при 800 °С, когда компоненты связующего частично уже находятся в жидком состоянии, поверхность волластонита становится химически активной и поэтому способной к взаимодействию. В результате этого частицы модификатора прочно закрепляются в силикатном материале, препятствуя его разрушению при взаимодействии с водой.

Таким образом, проведенные исследование влияния модифицирующих добавок на структуру и свойства пористой силикатной керамики свидетельствуют в пользу того, что упрочнение пористого силикатного материала определяется композиционной структурой контактов между частицами и реализуется путем химического взаимодействия жидкой фазы системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  с силикатными частицами и продуктами термического разложения карбонатов кальция. В некоторых случаях при термическом разложении карбонатов появляются свободные оксиды, которые доминируют в месте контакта силикатных частиц в виде разупрочняющих добавок (известняковая мука). В тоже время, морфологические особенности мела и гипса обеспечивают высокую реакционную способность при взаимодействии с жидкой фазой и повышают прочность при сохранении пористости. Игольчатая форма зерен волластонита создает в зоне контакта между частицами сетчатое строение.

В результате таких морфологических особенностей структуры микроармирующего наполнителя создаются условия, препятствующие разрушению пористого материала при взаимодействии с водой [32; 47; 48].

Понимание механизма контактообразования при использовании модифицирующих добавок в процессе изготовления пористых силикатных материалов способствовало созданию функциональных пористых материалов на основе кварцевого песка.

## **2.4. Особенности спекания многослойных фильтрующих материалов из алюмосиликатных порошков**

### ***2.4.1. Трещинообразование при высокотемпературном взаимодействии слоев из порошков различного гранулометрического состава***

Большинство многослойных пористых керамических материалов формируется по следующему принципу: на макропористую подложку наносятся один или несколько фильтрующих слоев определенной пористости. При этом макропористая основа обеспечивает механическую прочность и имеет высокую проницаемость при достаточно интенсивном течении фильтруемой среды [5; 74].

Так как не всегда эффективно нанесение собственно фильтрующего (селективного) слоя непосредственно на крупнопористую основу, предварительно формируют промежуточный слой (мезослой). В процессе работы он способен снизить забивание мелкими частицами селективного слоя и служит его носителем. Мезослой должен сглаживать перепад внутреннего давления в селективном слое, уменьшая сопротивление потока фильтруемой среды.

На практике необходимо, как минимум, иметь комбинацию совместимых материалов с близкой температурой спекания. При температуре спекания 800–1300 °С силикатной или алюмосиликатной керамики проблема рассогласования усадок в паре «крупнопористая подложка–селективный слой» весьма чувствительна. Не всегда удается предотвратить отслаивание при спекании. Необходимо оптимальное взаимодействие порошка селективного слоя с крупнопористой подложкой. Согласно расчетам, представленным в разделе 2.1, это возможно лишь при толщинах селективных слоев меньше 100 мкм.

Для исследований в качестве крупнопористой подложки были выбраны алюмосиликатные и силикатные трубчатые элементы длиной 70 мм и диаметром 65 мм. Суспензии для нанесения слоев изготавливались на основе порошков различной дисперсности и связующего. Плотность суспензии регулировалась процентным соотношением в ней порошка и связующего.

Нанесение селективных фильтрующих слоев осуществляли при помощи специального устройства, как на сформованную, так и предварительно спеченную крупнопористую основу. Слои из кварцевого песка наносили на силикатные трубчатые элементы. Слои из порошка, полученного размолотом фарфора, наносили на алюмосиликатные образцы.

Принцип нанесения слоя состоял в следующем: сквозь отверстие с резиновой муфтой в дне емкости пропускали элемент (рис. 2.26). Емкость заполняли шликером. Слой шликера наносили вдоль наружной поверхности вертикально стоящего элемента перемещением емкости с постоянной скоростью снизу-вверх.

Исследовали селективные слои, нанесенные на экспериментальные образцы крупнопористых подложек со скоростью 0,05 м/с; 0,1 м/с; 0,15 м/с и 0,2 м/с. Визуально изучали внешний вид нанесенного селективного слоя. Путем исследования микроструктуры после спекания определялась плотность селективного слоя, наличие в нем трещин и других структурных дефектов [74; 75].

При исследовании процессов создания селективных слоев на основе силикатов использовали различные фракции размолотого кварцевого песка марки ВС-020. Промежуточный слой формировали из частиц с размером 40–70 мкм (рис. 2.27). Селективный слой наносили с использованием частиц меньше 40 мкм.

При спекании образца одновременно с нанесенным промежуточным слоем трещин и несплошностей на поверхности не возникало. Иная картина наблюдалась при спекании селективных слоев. Проведенные исследования влияния способов нанесения селективных слоев на их сплошность и равномерность показали различия в поведении системы селективный слой – крупнопористая подложка при спекании.

На рис. 2.28 представлена структура термообработанного силикатного селективного слоя, нанесенного на сырую крупнопористую силикатную основу, то есть в рассматриваемом случае спекание селективного слоя и основы происходило одновременно.

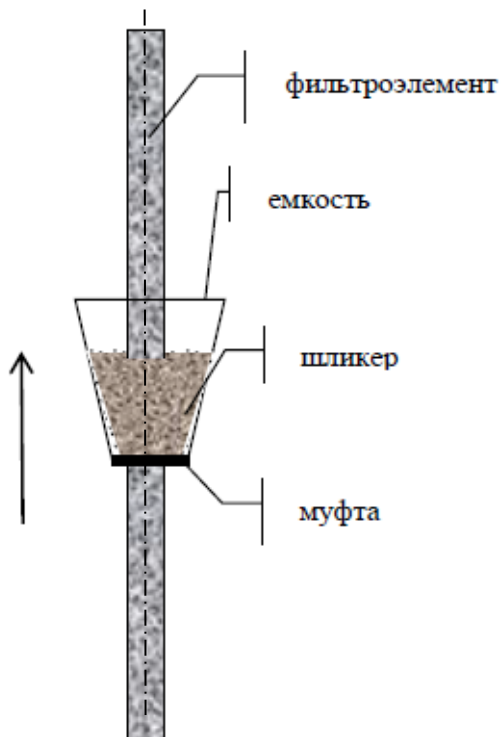
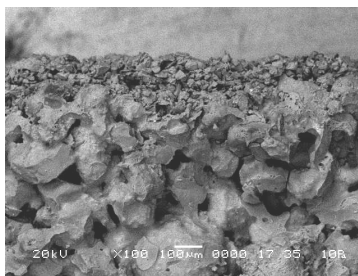


Рис. 2.26. Схема устройства для нанесения селективных слоев



*a*



*б*

Рис. 2.27. Структура промежуточного слоя из размолотого кварцевого песка на крупнопористой силикатной основе

Известно, что спекание основы силикатного фильтроэлемента происходит с участием жидкой фазы. Это приводит к относительному перемещению кварцевых частиц в процессе высокотемпературной выдержки (850 °С) и некоторой конечной усадке материала, в результате чего нарушается структурная однородность поверхности селективного слоя (рис. 2.28, *a*).

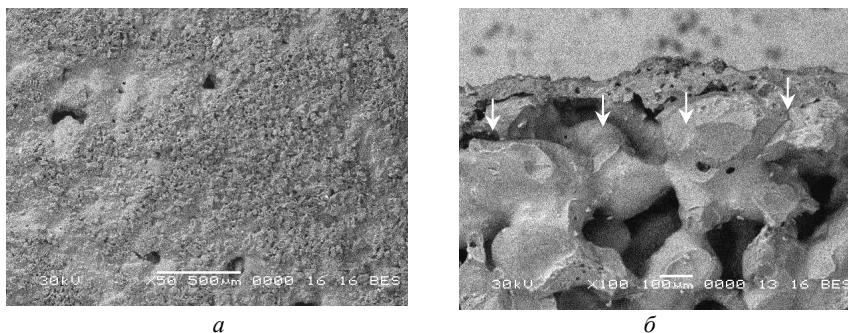


Рис. 2.28. Структура силикатного селективного слоя, нанесенного на сырую крупнопористую основу после спекания при 850 °С:  
*a* – поверхность; *б* – излом

Кроме того, в процесс спекания сопровождается выделением свободной воды, адсорбированной поверхностью частиц шихты, а также газообразных продуктов выгорания органического порообразователя. Перечисленные факторы препятствуют взаимодействию частиц селективного слоя с материалом основы. На границе раздела селективный слой – крупнопористая основа образуются крупные пустоты (рис. 2.28, *б*), которые в процессе эксплуатации приводят к нарушению целостности фильтрующего слоя [76–78].

Нанесение селективного слоя на предварительно спеченную крупнопористую силикатную основу с последующим спеканием при 850 °С приводит к формированию плотно прилегающего к основе покрытия (рис. 2.29, *б*) с гомогенной структурой поверхности (рис. 2.29, *а*). О хорошем взаимодействии компонентов в системе селективный слой – крупнопористая основа свидетельствует отсутствие соответствующей границы раздела.



Нанесение селективного слоя на предварительно спеченную при температуре 1200–1250 °С крупнопористую алюмосиликатную подложку с последующим ступенчатым нагревом по определенному алгоритму до температуры спекания также приводит к формированию покрытия, плотно прилегающего к основе (рис. 2.30, б) с гомогенной структурой поверхности (рис. 2.30, а).

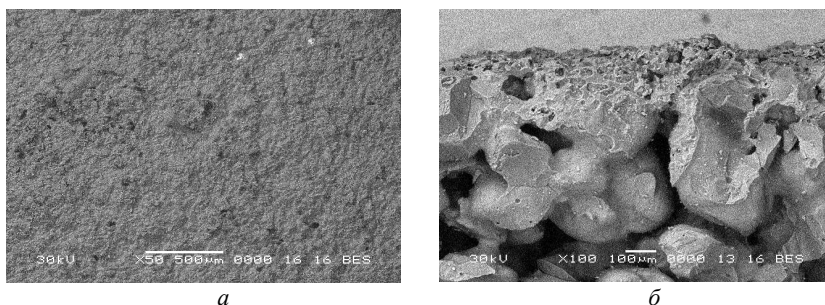


Рис. 2.29. Структура силикатного селективного слоя, нанесенного на предварительно спеченную крупнопористую основу с последующим спеканием 850 °С: а – поверхность; б – излом

Температуры спекания многослойных фильтрующих материалов в зависимости от материала и дисперсности наносимого слоя представлены в табл. 2.9. Из представленных на рис. 2.28–2.30 изображений видно, что границы разделов слоев и предварительно спеченных крупнопористых подложек, в отличие от границ разделов слоев и сырых подложек, спекаемых одновременно с нанесенными слоями, характеризуются отсутствием трещин и микропустот, а поверхность слоев равномерным распределением пор с отсутствием микротрещин.

Таким образом, формирование селективного слоя силикатов и алюмосиликатов должно проводиться на спеченной крупнопористой основе. Причем, достаточно плотный микрофильтрационный слой формируется при линейных скоростях нанесения 0,1–0,15 м/с. Медленно скользящий по поверхности крупнопористой подложки поток мелких частиц формирует плотный слой порошка, шлифует его, то есть производит отбор более прочных контактов, которые окончательно закрепляются спеканием. При скоростях ниже 0,1 м/с капиллярные силы подложки пересушивают шихту, что приводит к отслаиванию селективного слоя, а также к созданию разрывов. При скорости выше

0,15 м/с происходит агломерация частиц. Быстро скользящий поток срывает агломераты, за счет чего происходит отслаивание селективного слоя от подложки [5; 38; 78; 79].

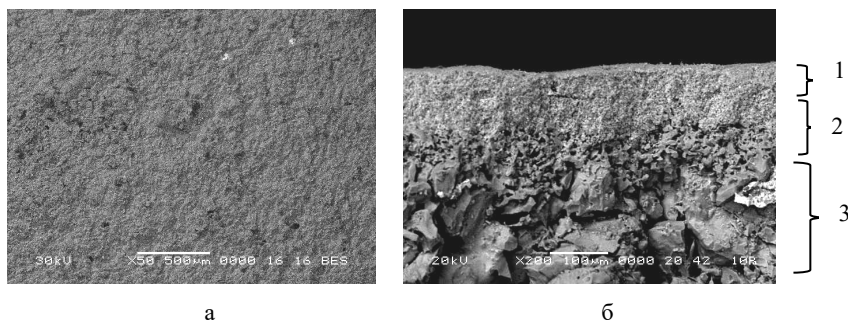


Рис. 2.30. Структура селективного (1) и промежуточного (2) слоев на спеченной крупнопористой подложке (3):  
*a* – поверхность; *б* – излом

Представленные результаты позволяют утверждать, что скорость нанесения селективных слоев на предварительно спеченную крупнопористую подложку является одной из характеристик, определяющих качество нанесенного слоя.

Таблица 2.9

Температуры спекания многослойных материалов

Материал основы	Средний размер пор, мкм	Материал слоя	Средний размер частиц слоя, мкм	Количество нанесенных слоев	Температура спекания, °С
Алюмосиликат	100–120	Алюмосиликат	30–50	1	1125–1200
			30–50	1	
			10–20	1	
			30–50	1	
			10–20	1	
Силикат	80–100	Силикат	1–10	2	780–820
			30–50	1	
			30–50	1	
			10–20	1	
			30–50	1	
			10–20	1	
			1–5	2	

### 2.4.2. Определение факторов, минимизирующих усадку при спекании

Рассогласование усадок при спекании ведет к растрескиванию селективных слоев. Предотвратить отслаивание при спекании возможно не всегда (необходимо оптимальное взаимодействие порошка с подложкой), а лишь при толщинах пленок меньше некоторого критического значения. Для оценки величины объемной усадки готовили шихту, составы которой представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10  
Составы шихты для исследования объемной усадки

Состав, №	Состав шихты	Содержание компонентов, мас. %
<b>Шихта на основе алюмосиликатов</b>		
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> связка порообразователь	62,4
		17,8
		19,8
2		63,1
		21,4
		16,5
3		61,2
		17,5
		14,6
4		60,9
		26,6
		12,5
<b>Шихта на основе силикатов</b>		
1	SiO <sub>2</sub> связка порообразователь	62,0
		22,7
		15,5
2		62,0
		24,5
		13,5
3		62,0
		26,5
		11,5

Для микрофильтрационных слоев критическое значение толщины составляет согласно расчетам раздела 2.1 менее 100 мкм. Такие проницаемые слои сложно создавать на заведомо неоднородных пористых подложках при высоких температурах обжига. Очевидно, что количество микротрещин на поверхности селективного слоя будет ограничиваться соотношением объемных усадок слоев при спекании. Чем меньше будет различие в усадках, тем больше вероятность получить селективный слой без микротрещин [6].

Определение объемной усадки производили измерением геометрических размеров цилиндрических образцов (10 штук в каждой партии) до и после спекания. Результаты изменения усадки в зависимости от количества порообразователя при постоянном содержании дисперсной фазы в шихте на основе алюмосиликатов и силикатов представлены в табл. 2.11 и на рис. 2.31, 2.32.

Исследования показали, что при спекании образцов из алюмосиликатных порошков с размером частиц 1–5 мкм величина усадки достигает 30 %, в то время как с размером частиц 200–630 мкм не более 10 % (рис. 2.31, табл. 2.11).

Таблица 2.11

Составы шихты и усадка образцов на основе алюмосиликатов

Ингредиенты	Составы			
	72	68	64	60
Дисперсная фаза, мас. %	72	68	64	60
Дисперсионная среда, мас. %	28	32	36	40
Объемная усадка при спекании крупнодисперсных порошков, %	5	6	8	7
Изменение плотности при спекании крупнодисперсных порошков, %	8	11	15	12
Объемная усадка при спекании мелкодисперсных порошков, %	25	20	24	27
Изменение плотности при спекании мелкодисперсных порошков, %	5	7	9	10

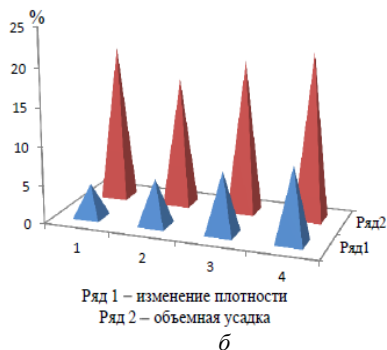
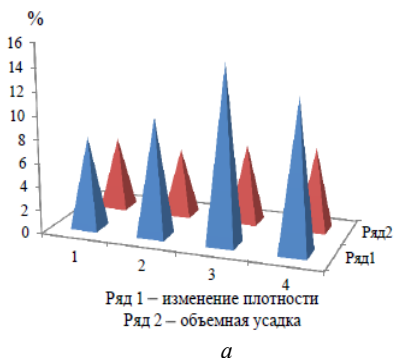


Рис. 2.31. Объемная усадка образцов на основе алюмосиликатов в зависимости от состава шихты (1, 2, 3, 4) согласно табл. 2.10:  
*a* – крупнодисперсные частицы; *б* – мелкодисперсные частицы

Для различных составов шихты на основе крупнодисперсных алюмосиликатных частиц обращает на себя внимание достаточно постоянное значение усадки на фоне почти в 2 раза большего изменения плотности материала в процессе спекания. Совершенно другая картина наблюдается при спекании шихты на основе мелкодисперсных частиц. Изменение плотности материала наблюдается на уровне 5–10 %, а в тоже время величина объемной усадки возрастает до 30 %.

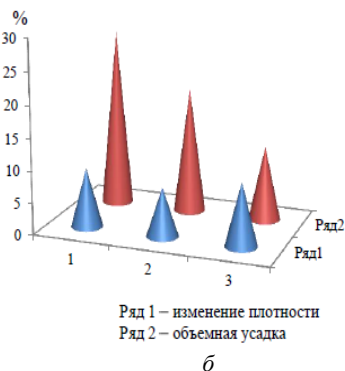
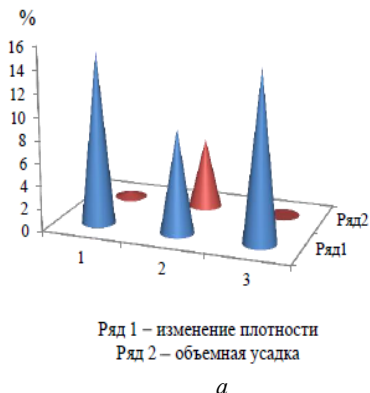


Рис. 2.32. Объемная усадка образцов на основе силикатов в зависимости от состава шихты (1, 2, 3) согласно табл. 2.10:  
*a* – крупнодисперсные частицы; *б* – мелкодисперсные частицы

Разное поведение образцов на основе алюмосиликатов и силикатов при спекании объясняется различиями в механизмах контактообразования, описанных выше. Результаты исследований различных стадий изготовления пористой алюмосиликатной керамики показывают комплексный характер формирования межчастичных контактов. При спекании крупнодисперсных порошков обеспечивается тип жидкофазного спекания, когда над процессами диффузии преобладает движение жидкой фазы по поверхности частиц в область контакта без изменения конфигурации и объемного содержания областей твердой фазы. Малая объемная усадка при спекании объясняется ограниченным смачиванием жидкой фазой твердофазных областей [5; 6].

При спекании мелкодисперсных алюмосиликатных порошков движущей силой процессов контактообразования является избыточная поверхностная энергия (спекание ведет к ее уменьшению). Следовательно, в данном случае совокупность механизмов диффузии (объемной, поверхностной и граничной) и определяет практически постоянную и достаточно большую усадку.

Зоны межчастичных контактов в пористых материалах на основе силикатов представляют собой гетерогенные системы, в которых распределение компонентов между твердой и закристаллизовавшейся жидкой фазами зависит от исходного состава шихты и в общем смысле регулируется растворимостью поверхности кварцевого песка в контактообразующем жидком стекле, с одной стороны, и стремлением силикатных ионов к реакции, приводящей к образованию каркасных структур в зоне контакта, с другой. Пространственно-связанная сетка не вступает в реакцию с жидкой фазой, и потому не возникает расклинивающего эффекта между частицами скелетообразующего материала. Следовательно, спекание шихты на основе крупнодисперсных силикатных частиц в силу особенностей реакции жидкой фазы с пространственной сеткой и образующими скелет частицами сопровождается в среднем на 25–30 % меньшей усадкой в сравнении с шихтой на основе алюмосиликатов. В тоже время, процесс спекания шихты на основе мелкодисперсных частиц силикатов определяется повышенной реакционной способностью за счет усиления объемной и поверхностной диффузии. Поэтому усадка при спекании возрастает до 30 % по сравнению с усадкой крупнодисперсных порошков [78–80].

В процессе спекания шихты на основе мелкодисперсных частиц создается гомогенная структура пористого материала практически без наличия арочных эффектов. При спекании шихты на основе крупнодисперсных частиц силикатов и алюмосиликатов «арочные» эффекты уменьшают плотность материала. Как следствие, спекание крупнодисперсных частиц сопровождается более значимым изменением плотности в сравнении с процессом спекания мелкодисперсных частиц. Этот вывод подтверждается и результатами изменения объемных усадок исследуемых материалов в зависимости от спекания при различных температурах. Интересно, что микротрещины в селективных слоях из частиц  $\text{SiO}_2$  имеют угол раскрытия при вершине порядка 5–15 градусов (рис. 2.33, *а*), а из частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , как минимум в 2–2,5 раза больше (рис. 2.33, *б*).

На основе простых тригонометрических расчетов сделана оценка глубины трещин для обоих материалов при различных величинах объемной усадки. Результаты расчетов представлены графически на рис. 2.33. Приведенная схема показывает, что глубина трещин при одинаковой величине объемной усадки у фильтрующего слоя из  $\text{SiO}_2$  в 2–2,5 раза больше, чем из  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ . Подтверждение реальности сделанных предположений мы обнаруживаем при эксплуатации многослойных селективных фильтроэлементов в режиме микрофильтрации при очистке воды.



*а*

*б*

Рис. 2.33. Микротрещины в селективных слоях:

*а* – слой из частиц  $\text{SiO}_2$ ; *б* – слой из частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  (фарфоровый бой)

В режиме регенерации (рис. 2.33, б) для селективного слоя на основе  $\text{SiO}_2$  пик увеличения концентрации железа имеет период релаксации до исходного состояния в 3–4 раза большую величину, чем для селективных слоев на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ . Описанные отличия в размерах микротрещин видимо вносят определенный вклад и в фильтрующие возможности рассматриваемых материалов. Подтверждением этому служат исследования по зависимости коэффициента проницаемости от размера пор селективных слоев из силикатов и алюмосиликатов. Одной из причин значительного увеличения коэффициента проницаемости пористых материалов с селективным слоем из  $\text{SiO}_2$  (рис. 2.34, в) является и описанное отличие в геометрии микротрещин.

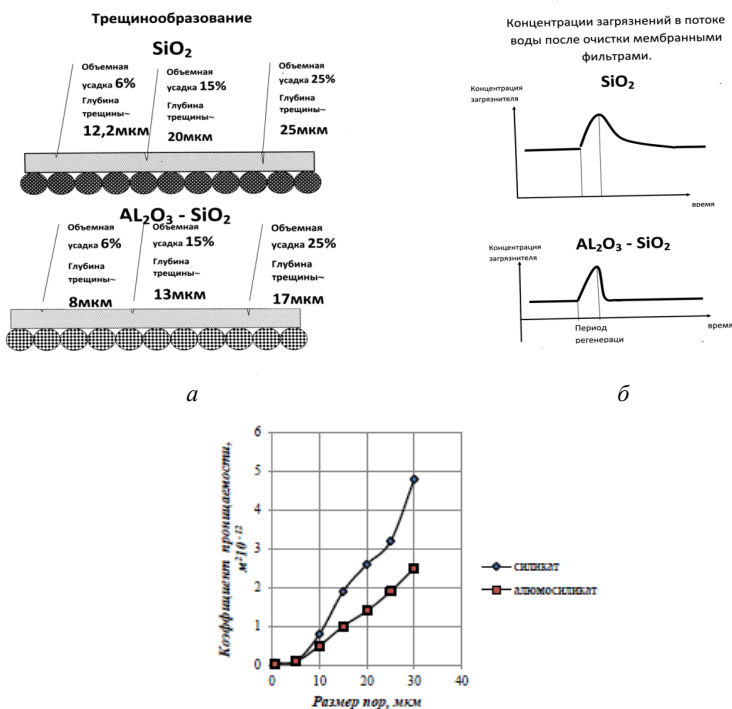


Рис. 2.34. Схема трещинообразования в селективных слоях:  
 а – зависимость глубины микротрещин от величины усадки;  
 б – изменения концентрации примесей в воде при регенерации;  
 в – зависимость коэффициента проницаемости от размера пор



Анализируя полученные результаты можно заключить, что формирование слоев на поверхности пористой силикатной или алюмосиликатной основы порошками различного фракционного состава позволяет получать пористые материалы с различными эксплуатационными характеристиками. Выявленные различия в кинетике спекания силикатных и алюмосиликатных многослойных композиций определяются различиями в морфологии частиц, особенностями процессов контактообразования, фазовых переходов при термической обработке рассматриваемых композиций.

### 3. МАТЕРИАЛЫ С ЖЕСТКОЙ СИСТЕМОЙ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ ПОР ИЗ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

Интерес к изучению материалов на основе базальта обусловлен их уникальными термическими (температура применения до 700 °С) и механическими (высокие значения модуля упругости и прочности, твердость, износостойкость) свойствами. Величина твердости колеблется между твердостью кварца и корунда; устойчивость к истиранию выше, чем у естественного камня в 4–6, марганцовистой стали почти в 10, а чугуна – в 20 раз; высокая антикоррозионная стойкость позволяет противостоять воздействию практически всех щелочей и расплавов солей [1; 2].

В монографии [3] приводятся следующие сведения о спекании природного и плавленного базальта. Порошок базальта, с размером частиц 0,5–60 мкм с добавлением 3–10 % парафина, прессовали под давлением 300–1800 кг/см<sup>2</sup>, подвергали предварительному обжигу при 800–900 °С, затем повышали температуру до 1100 °С, при которой изделие выдерживали 2 ч. Весь период технологического процесса продолжался около 24 ч. Спеченный базальт представлял собой гомогенный материал красно-коричневого цвета с плотностью 2,83 г/см<sup>3</sup>. Из полученного материала изготавливали матрицы для производства карандашей, которые на фирме «Кохинор» прослужили в 50 раз дольше, чем латунные. Сопла мониторов, применяемых для очистки литых изделий, работали в 15–16 раз дольше чугунных. Хорошо зарекомендовали себя прессформы из спеченного базальта при изготовлении электродов.

Имеется информация о получении каменно-керамических изделий из базальта шликерным методом, включающим операции: измельчения; приготовления шликера, путем получения массы из смеси тонко-размолотых силикатных материалов, замешанных на воде; литье; извлечение отливок; сушку и обжиг. Приведенные методы многостадийны и достаточно сложны технологически.

Применение пористых материалов на основе базальтовых волокон в качестве фильтрующих материалов при очистке жидкостей и газов в системах каталитического крекинга, очистке выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания определяется возможностями эксплуатации при высоких (свыше 15 МПа) давлениях, температурах (до 700 °С)

с сохранением прочности в режиме длительной эксплуатации. В отличие от известных тканых материалов (волоконные базальтовые плиты) размер и конфигурация пор создаваемых пористых материалов остаются постоянными в процессе эксплуатации за счет жесткости каркаса. Такое техническое решение позволяет повысить стабильность фильтрующих характеристик, качество очистки и кардинально уменьшить габариты устройств с одновременным уменьшением расходов на регенерацию, за счет замены фильтрующих материалов, работающих в режиме объемной фильтрации, на фильтроэлементы, у которых удаляемые загрязнения собираются на поверхности фильтрующей перегородки.

В тоже время, при обработке давлением пакетов базальтовых волокон (длина превышает поперечные размеры на 2–3 порядка) проявляется жестко-гибкий характер их деформирования. Наличие нескольких контактных узлов для каждого волокна затрудняет их относительное смещение. Защемление в контактных узлах приводит к деформации этих областей. Кроме увеличения контактных площадок за счет изгиба волокон образуется их взаимное механическое зацепление. В работе [4] показано, что при радиальном прессования дисперсная среда изменяет свою плотность лишь в результате структурной переукладки частиц, которая происходит достаточно равномерно во всем объеме прессуемого тела. Благодаря этому удается сформировать технологически прочное изделие из частиц с низким ресурсом пластичности. Эта особенность радиального прессования позволяет получать длиномерные пористые трубы из труднодеформируемых материалов, к которым относится и базальтовое волокно с отношением длины к диаметру более 35.

Традиционно возможность изготовления пористых материалов на основе волокон реализовано лишь для пластичных материалов таких, как металлические или полимерные волокна.

### **3.1. Свойства и характеристики базальтового волокна**

Базальты по содержанию кремнезема и глинозема наиболее близки к Е-стеклу, из которого производят лучшие стеклянные нити. Но температурный интервал применения базальтовых волокон составляет от  $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+700\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а стеклянных от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+450\text{ }^{\circ}\text{C}$  [5]. В зависимости от температуры и времени нагрева в них существенно изменяется содержание оксида железа. Переход  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , происходит при

температуре выше 600 °С. При нагреве базальтовых волокон до 450–500 °С отмечается небольшое снижение массы, обусловленное потерей химически связанной воды, а при дальнейшем нагревании – увеличение массы, вызванное присоединением кислорода воздуха при окислении двухвалентного железа в трехвалентное. Гигроскопичность базальтовых волокон менее 1 %, стеклянных – до 10–20 %. В целом базальтовые волокна превосходят стеклянные по термическим, физическим, электрическим и акустическим характеристикам, а также по химической стойкости (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Сравнительные свойства базальтовых и стеклянных волокон [2]

Наименование волокон	Диаметр, мкм	Диапазон применения, °С	Водостойкость, %	Кислотостойкость (2н НСl), %	Щелочестойкость, (0,5н NaOH), %
Базальтовое волокно	< 0,6	260–700	95–95,3	29–31,5	84–85,3
	0,6–2	269–700	95–98,5	31–40,8	85–86,5
	5–15	200–650	98–99,8	56–78,2	90–97,4
	15–25	200–650	99–99,9	79–85	97–99
Стекловолоконное волокно	2–12	60–450	93–98,9	50–54	82–92,2

Плотность базальтовых волокон составляет 2,8 г/см<sup>3</sup>, температура размягчения ( $T_{\text{разм}}$ ) – 1100–1200 °С, рабочая температура ( $T_{\text{раб}}$ ) – до 700 °С, водопоглощение за 24 ч – 0,02 %.

Устойчивость термообработанных волокон к воде и щелочам практически не изменяется, так как эти волокна и в исходном состоянии имеют высокую химическую устойчивость к указанным средам. Устойчивость термообработанных базальтовых волокон значительно возрастает после термообработки при 800 °С: отмечается резкое повышение щелоче- и кислотоустойчивости (в 2–2,5 раза). Прочность базальтовых волокон при нагреве до 400 °С снижается менее чем на 20 %, тогда как стеклянного волокна – на 50 %. Остаточная прочность базальтового и стеклянного волокна после термообработки при 700 °С одинакова и составляет 20 % [6].

На рис. 3.1. представлена сравнительная диаграмма прочности материалов при растяжении. Видно, что в сравнении с традиционно применяемыми конструкционными материалами, такими как сталь, титановые сплавы, аморфные материалы базальтовые волокна являются рекордсменами и превышают показатели известных в 1,2–2,1 раза.

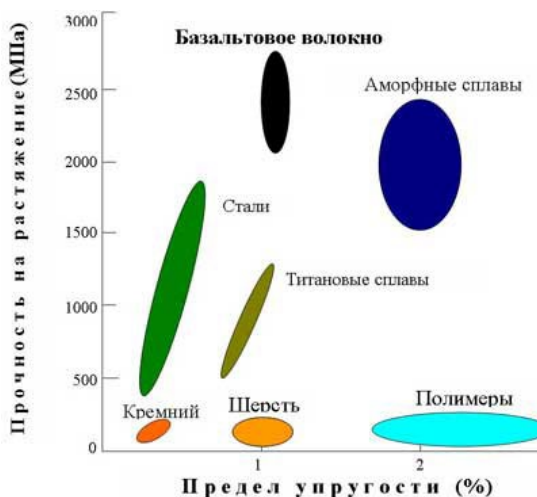


Рис. 3.1. Сравнительная диаграмма прочности материалов [5]

Как указывается в источнике [7], при производстве базальтовых волокон важным является получение аморфного расплава. Одним из основных условий достижения стабильности процесса вытяжки волокон и получения качественного волокна является полное плавление кристаллической структуры, инородных включений в базальтах и получение аморфного гомогенизированного расплава.

При проведении исследований режимов плавления базальтовых пород в плавильных печах производились также оценки степени аморфности расплавов и пределов прочности на растяжение. Степень аморфности базальтовых волокон определяли известным методом ИК-спектроскопии в области  $0,4-4 \text{ м}^{-1}$  по полосам поглощения. В табл. 3.2 приведены данные по степени аморфности и прочности непрерывных волокон с диаметрами элементарных нитей 9 мкм, полученных из расплавов базальтов при различных температурах.

Таблица 3.2

Прочность базальтового волокна в зависимости  
от степени аморфности

Температура расплава, °С	Степень аморфности, %	Диаметр волокна, мкм	Предел прочности при растяжении, МПа
1300	25,3	8,3	1600
1350	26,5	8,4	1620
1400	35,0	8,6	1870
1450	50,0	8,5	2010
1500	80,0	8,7	2300
1550	95,0	8,6	2500
1600	96,0	8,7	2550

Анализ представленных данных показывает, что с повышением температуры расплава увеличивается степень аморфности. Температурный интервал плавления 1500–1600 °С обеспечивает более полный переход базальта из кристаллического состояния в аморфное со степенью аморфности расплава до 96 %, что является причиной увеличения прочности. Следовательно, процессы плавления базальтов, гомогенизации и подготовки расплавов к выработке являются основой производства волокна. Самым важным при получении волокна является перегрев базальта выше точки плавления для разрушения кристаллической структуры и получение аморфного расплава.

В табл. 3.3 приведены характеристики базальтовых волокон, используемых нами для создания пористых материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор в сравнении с характеристиками волокон Е-стекла.

Наибольшую толщину имеют волокна с маркировкой BC23-12-61. Для волокон Е-стекла наблюдается разброс по толщине волокон: от 1 до 11 мкм. Для остальных исследуемых образцов характерна относительная однородность волокон по толщине. Проведенный анализ элементного состава на рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы «Oxford Instruments Analytical» показал различие в составе исследуемых волокон (табл. 3.3). В пределах погрешности измерений, все волокна, за исключением Е-стекла, имеют близкий состав. Содержание оксида кремния во всех волокнах составляет около 60 %, в Е-стекле – 80 %. Изображения структур волокон представлены на рис. 3.2–3.5.

## Характеристика исследуемых волокон

Маркировка	Состав (в пересчете на оксиды), %							Толщина, мкм
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	примеси	
Е-стекло	1,4	80,9	14,7	2,0	0,6	–	остальное	1–11
БС23-12-61	6,4	57,1	10,2	1,6	22,5	1,8	–	22–24
ТБ К-100 (100)	6,6	61,9	9,3	1,5	18,6	1,7	–	9–11
БС16-6-76	6,6	62,3	8,9	1,5	18,7	1,6	–	12–15
TGB-430-18В (100)	6,2	61,4	12,6	1,3	16,6	1,5	–	10–13

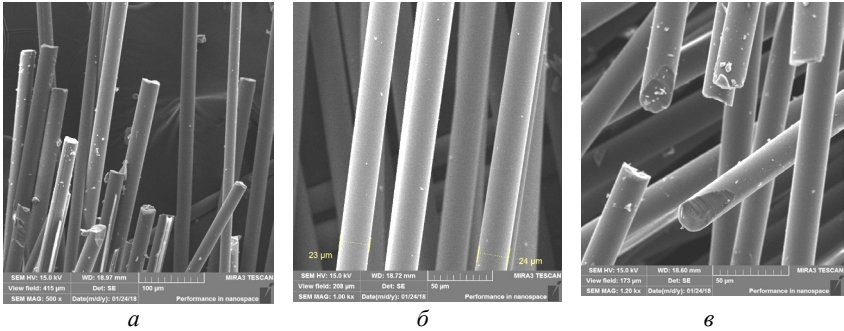


Рис. 3.2. Структура волокна «БС23-12-61»:  
*a* –  $\times 500$ ; *б* –  $\times 1000$ ; *в* –  $\times 1200$

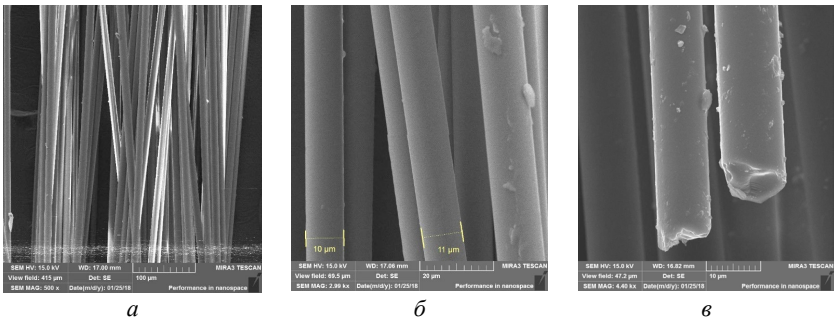


Рис. 3.3. Структура волокна «ТБ К-100 (100)»:  
*a* –  $\times 500$ ; *б* –  $\times 3000$ ; *в* –  $\times 4400$

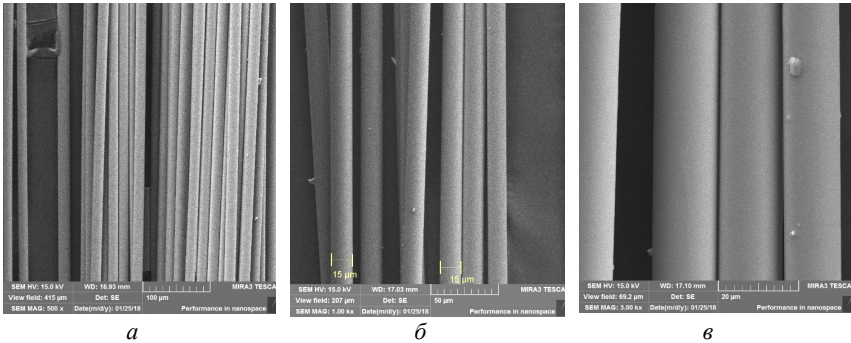


Рис. 3.4. Структура волокна «BC16-6-76»:  $a - \times 500$ ;  $b - \times 1000$ ;  $v - \times 3000$

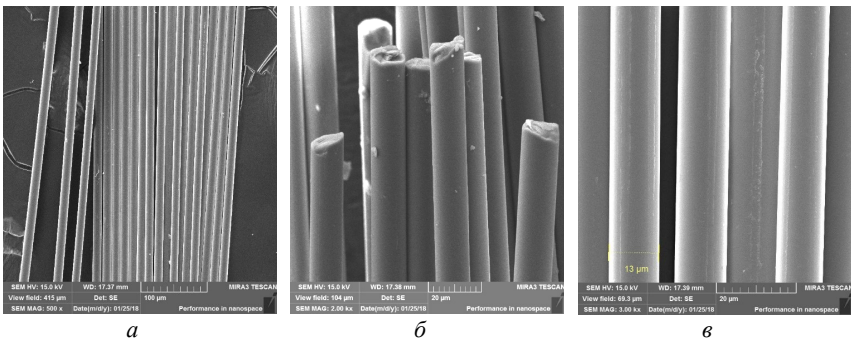


Рис. 3.5. Структура волокна «TGB-430-18B (100)»:  $a - \times 500$ ;  $b - \times 2000$ ;  $v - \times 3000$

Из представленных изображений видно, что волокна имеют цилиндрическую форму с гладкой поверхностью. Во всех образцах практически отсутствуют посторонние включения. По длине волокна не наблюдаются изменения геометрических размеров и наличие кристаллических фаз. Под воздействием нагрузки разрушение волокон происходит только в поперечном сечении. Разрывов материала вдоль волокна не обнаруживается.

Сложный состав волокон при повторной термообработке создает угрозу возникновения кристаллизационных процессов, в результате которых будет происходить потеря прочности. Согласно известным



диаграммам состояния базальта по линиям котектики возможна одно-временная кристаллизация двух и более минералов, где в точке плавления они могут иметь состав пропорциональный эвтектическому.

Подобные процессы не нашли своего отражения в научной литературе и являются определяющими при создании пористых материалов с жесткой системой микрофилтрационных транспортных пор из базальтового волокна.

### **3.2. Формирование гранул из рубленого базальтового волокна**

В силу особенностей морфологии поверхности базальтового волокна жесткую жесткую пористую структуру можно создать, используя операции прессования и спекания. При этом формование упрощается использованием дополнительно размолотого рубленого базальтового волокна, имеющего ограниченную длину. Предварительное гранулирование рубленого базальтового волокна повышает равномерность укладки шихты в прессформе и создает предпосылки для формирования технологической прочности.

В процессе размола происходит внешняя и внутренняя фибрилляция волокна (начес волокна). Внешняя фибрилляция заключается в полном или частичном отделении от волокна фибрилл, что приводит к увеличению его наружной поверхности и увеличению числа свободных гидроксидов. Вместе с тем внешняя фибрилляция ослабляет прочность самого волокна. Внутренняя фибрилляция приводит к необратимым перегруппировкам структурных элементов внутри набухшей вторичной стенки волокна, не уменьшая его прочности. В процессе размола волокно подвергается также и укорачиванию. Укорачивание волокон – сложный процесс, механизм его можно приближенно сравнить с механизмом разрезания ножницами. В зависимости от вида размальваемых волокнистых полуфабрикатов, применяемого для этой цели оборудования, объема производства и целого ряда других условий, технологические схемы процесса могут быть весьма различными даже при выработке одного и того же вида продукции.

Гранулирование – направленное превращения волоконного материала в зерна определенной величины. Грануляция необходима для улучшения текучести в результате значительного уменьшения суммарной

поверхности волокон при их слипании в гранулы и, следовательно, соответствующего уменьшения трения, возникающего между этими гранулами при движении. Традиционно используют следующие методы грануляции: сухая; влажная; смешанная и структурная [8].

Метод сухого гранулирования заключается в перемешивании ингредиентов и их увлажнении растворами склеивающих веществ в смесителях. Затем массу превращают в гранулы. Практика сухого гранулирования показывает, что время, необходимое для смешивания двух или трехкомпонентных смесей в сухом состоянии, составляет 5–7 минут, для более сложных – 10–12 минут.

Влажная масса гранулируется на специальных машинах – грануляторах, принцип работы которых состоит в том, что материал протирается лопастями, пружинящими валиками или другими приспособлениями через перфорированный цилиндр или сетку. Грануляторы бывают вертикальные (рис. 3.6) и горизонтальные.

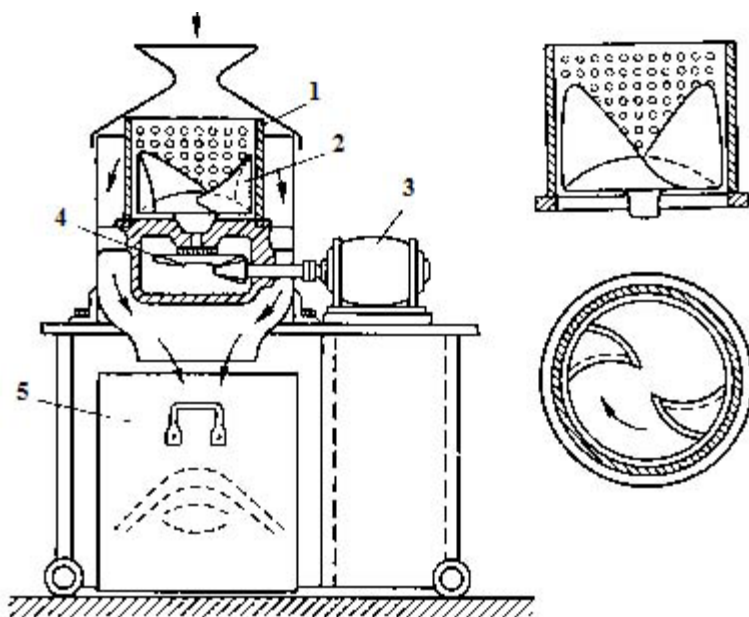


Рис. 3.6. Гранулятор вертикальный:

1 – цилиндр с отверстиями; 2 – протирающие лопасти; 3 – электродвигатель;  
4 – коническая передача; 5 – приемник гранул

Выбор сит для гранулирования имеет очень большое значение. Установлено, что влажную массу необходимо пропускать через сито с диаметром отверстий 3–5 мм, а сухую – через сито с диаметром отверстий 1–2 мм. В настоящее время влажная грануляция является основным видом грануляции в производстве. Для сушки влажных гранул применяются полочные сушилки с принудительной циркуляцией воздуха или сушилки с использованием псевдооживленного слоя. Из известных конструкций сушилок с использованием псевдооживленного слоя используется сушилка СП-30 (рис. 3.7).

Принцип работы сушилки СП-30 заключается в следующем: поток воздуха, всасываемый вентилятором в верхнюю часть каркаса, нагревается в калорифере до заданной температуры, очищается в фильтре и попадает непосредственно в сушильную камеру, где проходит через резервуар с гранулами снизу вверх, псевдооживая слой. Далее увлажненный воздух проходит через рукавный фильтр, очищается от мелких частиц продукта и выбрасывается в атмосферу. Основное преимущество таких сушилок – высокая производительность: время сушки материала в зависимости от его физических свойств и формы длится от 20 до 50 минут; они потребляют мало энергии и занимают небольшую рабочую площадь.

Гранулы, полученные в псевдооживленном слое, отличаются большой прочностью и лучшей текучестью, являющейся следствием более правильной геометрической формы, приближающейся к шарообразной. При этом образуются более мягкие и пористые агломераты, чем при получении гранул влажной грануляцией, где образуются крупные агломераты, подлежащие последующему измельчению. С целью повышения гомогенности массы создаются условия для встряхивания или поддувки рукавных фильтров без прекращения псевдооживления.

При смешивании ингредиентов шихты, близких друг к другу по форме и имеющих соотношение по массе не более 1:10, перемешивание практически происходит без сепарации. При больших соотношениях характер перемешивания во многом зависит от формы и плотности исходных компонентов, а также от динамических параметров процесса и требует конкретного изучения с целью выбора оптимального режима.

Как частный случай, производят смешивание сухих компонентов шихты со вспомогательными веществами с последующим увлажнением

смеси раствором связующих веществ в смесителях с вращающимися лопастями. Увлажнитель добавляют в массу отдельными порциями с непрерывным перемешиванием, что необходимо для предотвращения ее комкования. При влажном смешивании волокон равномерность их распределения в значительной степени улучшается, не наблюдается расслоения шихты, улучшается ее пластичность. Перемешивание смоченных волокон сопровождается некоторым уплотнением массы вследствие вытеснения воздуха, что позволяет получать более плотные твердые гранулы. Оптимальное количество увлажнителя определяется экспериментально исходя из физико-химических свойств шихты. Ошибка может привести к браку: если увлажнителя ввести мало, то гранулы после сушки будут рассыпаться, если много – масса будет вязкой, липкой и плохо гранулируемой. Масса с оптимальной влажностью представляет собой влажную, компактную смесь, не прилипающую к руке, но рассыпающуюся при сдавливании на отдельные комочки.

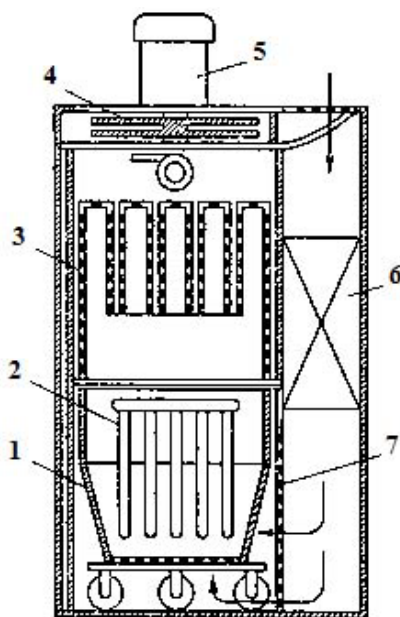


Рис. 3.7. Сушилка с псевдооживленным слоем типа СП-30:  
 1 – тележка с гранулами; 2 – ворошители; 3 – рукавный фильтр; 4 – вентилятор;  
 5 – электродвигатель; 6 – калорифер; 7 – фильтр

В процессе гранулирования базальтовые волокна последовательно окатывается связующей, затем каркасообразующей и порообразующей добавками. Подготовку шихты (смешивание компонентов) осуществляют в специальных смесителях атриторах, барабанных шаровых или вибрационных мельницах; в лабораторных условиях – вручную, электрическими миксерами или лабораторными смесителями [9; 10].

При гранулировании особое значение имеют связывающие вещества, которые за счет сил когезии формируют из волокон гранулы. Применение конкретного вида связывающего вещества, его количество зависит от физико-химических свойств ингредиентов, образующих гранулы. В качестве связующих добавок используют: воду очищенную, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и другие. Необходимость использования связующего обусловлена тем, что в чистом виде керамические частицы имеют низкую силу сцепления между собой, а связующие увеличивают контактную поверхность частиц и когезионную способность. В качестве добавки, улучшающей смешиваемость, используют анионный ПАВ. Порообразователи (набухающие): крахмал, мука и др. Порообразователи также выполняют функцию пластификатора.

Компонентный состав шихты, используемой для получения материала на основе базальтового волокна, и технологическая схема ее влажной грануляции представлены в табл. 3.4 и 3.5 соответственно. Внешний вид шихты показан на рис. 3.6.



Рис. 3.6. Внешний вид гранулированной шихты

Таблица 3.4

Компонентный состав шихты на основе базальтового волокна

Наименование	Массовая доля
Базальтовое волокно (размолотое, диаметр $13 \pm 5$ мкм, длина $\approx 50$ мкм)	0,75
Фарфор (размол, размер частиц $< 50$ мкм)	0,098
Анионный ПАВ	0,002
Водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)	0,12
Органический порообразователь	0,03

Таблица 3.5

Технологическая схема получения гранул

№ п/п	Операция	Время перемешивания, мин	Примечания
1	<u>Подготовка связующего</u> : смешать порошок КМЦ с водой комнатной температуры в пропорции 1:30, добавить анионный ПАВ	5	до получения однородной массы
2	<u>Подготовка основы шихты</u> : смешать порцию базальтового волокна со связующим (п. 1 данной таблицы)	10	до равномерного увлажнения шихты
3	<u>Формирование гранул</u> : смешать шихту с органическим порообразователем	30	—

Для оценки структуры гранул шихту спекали в состоянии свободной засыпки при температуре  $1075 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $7 \text{ град./мин.}$  Время изотермической выдержки – 1 ч. Можно отметить, что после спекания гранулы имеют округлую форму, а также отсутствует их прилипание друг к другу (рис. 3.7): они разделяются при минимальном физическом воздействии. Сравнительные характеристики гранулированной шихты до и после спекания представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Сравнительные характеристики гранулированной шихты  
до и после спекания

Наименование показателя, ед. изм.	Значение
Насыпная плотность шихты, г/см <sup>3</sup>	0,34
Насыпная плотность спеченных гранул, г/см <sup>3</sup>	0,38
Максимальный диаметр гранул, мм	3

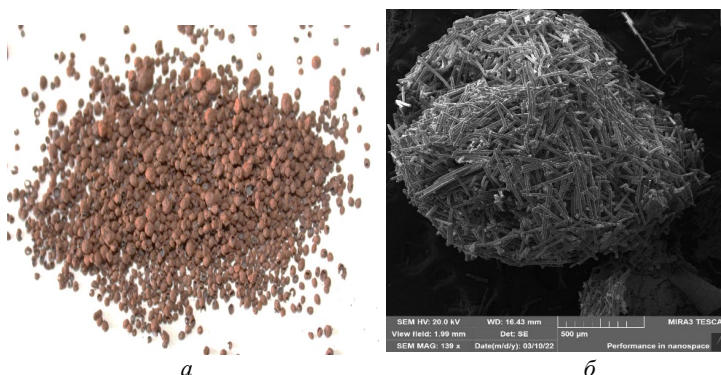


Рис. 3.7. Вид гранулированной шихты после спекания:  
*a* – внешний вид; *б* – структура гранулы

Предложенная технологическая схема подготовки шихты на основе базальтового волокна позволяет получать технологические агрегаты – гранулы для дальнейшего формования образцов пористого проницаемого материала. Результаты микроскопического исследования подтверждают целостность структуры гранул (рис. 3.7).

Структурно-механические свойства гранул (прочность, истираемость, упругость, пластичность) зависят от способа гранулирования и параметров технологического режима, определяющих физико-химическую структуру гранул и, как следствие этого, уровень гигроскопичности и слеживаемости продуктов. На основе представлений физико-химической механики дисперсных структур, развитых в работах Ребиндера, возможно теоретическое объяснение зависимостей физико-механических свойств гранулированных материалов удобрений от различных параметров [11].

Методом определения дисперсности является ситовой анализ, техника которого заключается в том, гранулы просеивают через набор сит с диаметром отверстий 2,0; 1,0; 0,5; 0,25 и 0,1 мм). Навеску материала (100,0 г) помещают на сито с самыми крупными отверстиями (верхнее) и весь комплект сит встряхивают (вручную или на виброустановке) в течение 5 минут, а затем находят массу каждой фракции и ее процентное содержание.

Насыпной объем (объем до усадки) – объем 100,0 г материала, насыпанного без уплотнения. Насыпная плотность (плотность до усадки) – масса единицы объема свободно насыпанного материала и зависит от плотности и влажности вещества, формы и размера частиц, их укладки. Определяют также объем и плотность гранул после усадки при механическом встряхивании. Разница насыпного объема сыпучего материала и объема после усадки показывает способность материала к усадке. В зависимости от плотности после усадки гранулы идентифицируют следующим образом:  $2000 > \rho_n > 1100 \text{ кг/м}^3$  – тяжелые;  $> 600 \text{ кг/м}^3$  – средние;  $< 600 \text{ кг/м}^3$  – легкие. От этих объемных характеристик зависит способность гранул к сжатию под давлением. На способность гранул к сжатию оказывают влияние форма частиц, способность последних к перемещению и деформации под влиянием давления.

Текучесть – способность материала сыпаться под силой собственной тяжести и обеспечивать равномерное заполнение пресс-формы. Материал, имеющий плохую текучесть в воронке, прилипает к ее стенкам, что нарушает равномерность его поступления в матрицу. Это приводит к тому, что заданная масса и плотность будут колебаться. Текучесть является комплексной характеристикой, определяемой дисперсностью и формой частиц, влажностью масс, гранулометрическим составом, коэффициентом межчастичного и внешнего трения, насыпной плотностью. Эта технологическая характеристика учитывается при выборе технологии прессования.

Для определения текучести применяют следующие методы: определение скорости течения через насадку; угла естественного откоса; показателя сжимаемости, коэффициента Гауснера; методы сдвигаемой ячейки. Контроль скорости течения материала через насадку считается одним из лучших методов измерения текучести. Однако этот метод используют только для свободно текущих материалов. Скорость течения



через насадку обычно измеряют как соотношение массы и времени высыпания из какого-либо разного типа контейнеров (воронки, цилиндры) на специальных приборах фирмы «Sotax» FT300 (Швейцария), модели PTG-S3 фирмы «Pharma Test», серии GTB фирмы «Эрвека» (Германия) и т. д. (рис. 3.8). Важными экспериментальными переменными являются: используемый тип контейнера, в котором находится изначально порошок; диаметр и форма используемой насадки; тип материала контейнера (металл, стекло); диаметр и высота столбика гранул; способ измерения скорости истечения. Скорость истечения измеряют, используя электронные весы с регистрирующим устройством (ленточным самописцем, компьютером). Ее также можно измерять в дискретных образцах. Для этого взвешивают 30–100 г гранул с точностью 0,5 % и помещают без уплотнения в контейнер с закрытым выходным отверстием. Количество материала зависит от его насыпной плотности. Открывают выходное отверстие и фиксируют время полного высыпания образца. Результат подается как время, необходимое для прохождения 100 г материала через насадку с точностью до одной десятой секунды (с/100 г) или количество порошка, которое проходит через насадку за 1 с точностью до одной десятой грамма (г/с). Иногда для облегчения истечения из контейнера используют вибратор. Однако это может усложнить интерпретацию результатов.



Рис. 3.8. Прибор для определения текучести гранул

Непрямая характеристика текучести – угол естественного откоса – угол  $\alpha$  между образующей конуса сыпучего материала и горизонтальной плоскостью определяется из уравнения  $\operatorname{tg}(\alpha) = \text{высота конуса} / (0,5 \times \text{диаметр основания})$ . Например, для определения угла естественного откоса приборы серии ГТВ фирмы «Эрвека» (рис. 3.8) оснащены небольшим столиком, на который из воронки высыпается порошок или гранулят, образуя конус. Встроенный в прибор лазер определяет размеры конуса, по которым рассчитывается угол откоса, который изменяется от  $25$  до  $30^\circ$  для хорошо сыпучих порошков и  $60\text{--}70^\circ$  для связанных материалов. Отсюда, чем меньше угол откоса, тем выше текучесть.

Взаимодействия между частицами, которые влияют на насыпные свойства порошка, также влияют и на текучесть материала. Для свободно текучего порошка характерно меньшее взаимодействие между частицами и значения насыпной плотности и плотности после усадки будут близкими. Для менее текучих материалов наблюдаются большие различия между насыпной плотностью и плотностью после усадки. Текучесть может быть оценена по индексу Карра и коэффициенту Хауснера.

Индекс Карра рассчитывается по формуле

$$C = 100 \left( 1 - \frac{\rho_{\tau}}{\rho_{\text{в}}} \right), \quad (3.1)$$

где  $\rho_{\tau}$  – исходная насыпная плотность гранул;

$\rho_{\text{в}}$  – насыпная плотность гранул после встряхивания.

В сыпучих и плотных гранулах исходная насыпная плотность и плотность после встряхивания близки по значению, следовательно, индекс Карра будет небольшим. С другой стороны, в гранулах с низкой текучестью, где наблюдается большее взаимодействие между волокнами, наблюдаемая разница между исходной и плотностью после встряхивания будет больше, следовательно, индекс Карра будет больше. Считается, что индекс Карра, превышающий  $25$ , указывает на плохую текучесть, а ниже  $15$  – на хорошую [12].

Коэффициент Хауснера рассчитывается по формуле:

$$H = \frac{\rho_{\tau}}{\rho_{\text{в}}}, \quad (3.2)$$

где  $\rho_t$  – исходная насыпная плотность гранул;

$\rho_B$  – насыпная плотность гранул после встряхивания.

Характеристики текучести гранул по индексу Карра коэффициенту Хауснера представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Характеристика текучести гранул по индексу Карра коэффициенту Хауснера [13]

Индекс Карра (%)	Характеристика текучести	Коэффициент Хауснера
1–0	отличная	1,00–1,11
11–5	хорошая	1,12–1,18
16–20	достаточная	1,19–1,25
21–25	удовлетворительная	1,26–1,34
26–31	плохая	1,35–1,45
32–37	очень плохая	1,46–1,59
более 38	крайне плохая	более 1,60

Согласно капиллярно-коллоидной теории П. А. Ребиндера, силы межповерхностного взаимодействия при гранулировании во многом определяются характером твердых и наличием жидких фаз. Прочность структурированных систем зависит от количества воды и ее расположения. В гидрофильных веществах адсорбционная вода с толщиной пленки до 3 нм, вследствие наличия на поверхности частиц ненасыщенного молекулярного силового поля, является прочно связанной. Она не может свободно перемещаться и не обеспечивает адгезии между частицами, но и не препятствует силам сцепления. При увеличении влажности образуется более толстый, но менее прочный слой воды, так как через него действуют Ван-дер-Ваальсовы силы молекулярного притяжения, в различной степени ослабленные расстоянием. Прослойки воды в местах контакта при давлении играют также роль поверхностно-активной смазки и определяют подвижность частиц структуры и ее пластичность в целом. Чем тоньше слой жидкости, обволакивающей твердые

частицы, тем сильнее проявляется действие молекулярных сил сцепления. В таком случае оказывается, что в пористой структуре гранул капиллярная система заполнена водой. В гранулах размер капилляров составляет 5–15 мкм и всасывающая сила создает отрицательное давление, приводящее к увеличению сил адгезии.

Капиллярно-коллоидная теория предполагает также наличие молекулярных сил сцепления, которые имеют электрическую природу и складываются из совместного электростатического взаимодействия разноименных зарядов и квантово-механического эффекта притяжения. Энергия адгезии, как одна из форм межмолекулярного взаимодействия, особенно проявляется при наличии полярных соединений. На поверхности частиц порошкообразных лекарственных веществ имеются активные кислородсодержащие группы, свободные радикалы и другие функциональные группы, которые обладают определенной силой взаимодействия. Поэтому в процессе формирования гранул сцепление частиц под действием Ван-дер-Ваальсовых сил и величина адгезии будут максимальными в том случае, если молекулы соприкасающихся поверхностей могут вступить в максимальное число контактов.

Современная молекулярная физика разделяет молекулярные силы на: дисперсионные, индукционные и электростатические. На долю дисперсионных приходится около 100 % общей величины когезионных сил, но они являются неполярными и не зависят от наличия или отсутствия электрического заряда. Индукционные силы рассматриваются как полярные, и, если полярность вещества невелика, то ими можно пренебречь. Электростатические силы характеризуются активностью положительных и отрицательных зарядов на поверхности молекул вещества. Они особенно активизируются при обработке поверхности проводящими электричество материалами (вода, поверхностно-активные вещества), в результате чего образуется двойной электрический слой ионов противоположного значения. Для неполярных веществ электрический механизм адгезии исключается. Сцепление различных веществ с металлом пресс-инструмента с точки зрения электростатических сил обусловлено тем, что с приближением электрического заряда к поверхности металла он поляризуется и образующееся электрическое поле приводит к сильнейшему сцеплению. Отсюда следует, что полярные

вещества дают особенно прочное сцепление с металлическими поверхностями. Электрические свойства твердых дисперсных систем определяются их физико-химическими свойствами.

У базальтовых волокон диэлектрическая проницаемость невелика и находится в пределах 2–3, что говорит о сравнительно малой их поляризации и проводимости. По этим значениям базальтовые волокна можно отнести к категории характерных твердых диэлектриков – асимметричных кристаллов с молекулярной связью и определенным содержанием полярных групп, в частности, гидроксидов ОН-, входящих в структуру молекулы или в состав адсорбционной пленки воды. Такие вещества в какой-то мере поляризуются при механическом воздействии и на поверхности их частиц образуются заряды. Факты явления электризации базальта при их гранулировании позволяют сделать вывод о том, что диэлектрические характеристики наряду с деформационными также необходимы при рассмотрении механизма связи между волокнами в гранулах. При изучении электрических свойств порошкообразных лекарственных веществ оказалось, что в процессе прессования одновременно с ориентацией частиц, трением поверхностей, сжатием в каком-либо направлении происходит их поляризация и возникновение поверхностных зарядов. На границе возникает контактная разность потенциалов, величина которой зависит от электропроводности поверхностей контактирующих волокон и плотности зарядов. Увеличение контактной разности потенциалов неизменно влечет и увеличение сил когезии. Когезионная способность гидрофильных веществ значительно больше так, как они обладают большей поверхностной электропроводимостью, гидрофобных – меньше.

Для исследований была изготовлена партия гранул из базальтового волокна и экспериментальные образцы на их основе в виде цилиндров  $\varnothing 19$  и высотой 19 мм, режимы спекания которых представлены в табл. 3.8.

В полученных экспериментальных образцах определяли прочность на сжатие и микротвердость. Текучесть определяли по индексу Карра. Метод испытания на сжатие заключался в определении максимальной нагрузки, предшествующей разрушению образца. Образец помещали между нажимными плитами испытательной машины таким образом, чтобы он находился в центре плит. Нагружение проводили плавно и непрерывно.

Таблица 3.8

## Температуры спекания гранул

Маркировка образцов	Температура спекания, °С
1	1125
2	1100
3	1075
4	1050
5	1025
6	до спекания

Прочность при сжатии образца (максимальное напряжение, возникающее в момент разрушения) вычисляли по формуле:

$$\sigma_{\text{сж}} = \frac{P_{\text{max}}}{S}, \quad (3.3)$$

где  $P_{\text{max}}$  – максимальная нагрузка, предшествовавшая моменту разрушения образца или появления в нем трещины, Н;

$S$  – площадь поперечного сечения экспериментального образца, мм<sup>2</sup>.

Текущность определяли по индексу Карра. В табл. 3.9 представлены характеристики гранул и образцов.

Таблица 3.9

## Характеристики гранул

Индекс Карра, %	Прочность на сжатие, МПа	Микротвердость кгс/мм <sup>2</sup>
19–22	9,75	–
18–22	14,72	–
17–19	21,4	869,3
17–20	12,8	576,6
19–21	7,70	1011,8
20–24	1,75	–

Из представленных в табл. 3.9 результатов следует, что гранулы из базальтового волокна размером 1–3 мм, характеризуются достаточной

прочностью и удовлетворительной текучестью. При спекании прочность гранул увеличивается до 21 МПа, а микротвердость находится в диапазоне 500–1000 кгс/мм<sup>2</sup>.

### **3.3.1. Обработка базальтового волокна давлением**

#### ***3.3.1. Сухое изостатическое (радиальное) прессование***

Наряду со схемой всестороннего прессования радиальная схема [14] является классической для прессования крупногабаритных и длинномерных изделий из дискретных материалов, в том числе из керамических (базальтовых) волокон с ограниченным ресурсом пластичности. Реализуется радиальная схема обычно способами гидро- или газостатического, гидродинамического и сухого изостатического прессования. Отличие способа сухого изостатического прессования от гидростатического состоит в изоляции формы с уплотняемым материалом от рабочей жидкости эластичной средой. Наряду с обеспечением высокого качества изделий за счет реализации схем деформирования приближающихся к изостатической, это позволяет отказаться от вакуумирования форм, обеспечивает возможность механизации и автоматизации процесса. Способ характеризуется меньшей энергоемкостью и металлоемкостью оборудования по сравнению с гидростатическим, более высокой производительностью, оправдан в отношении прессования образцов сложной геометрической формы, длинномерных и тонкостенных изделий.

Изучение процессов прессования керамических волокон осуществляется обычно по двум направлениям. Первое из них основывается на применении гипотезы сплошности пористых материалов, получаемых при прессовании волокон [15; 16]. Второе направление базируется на теории контактных явлений [17; 18] и, согласно теории Ю. А. Балыгина, связано с процессом консолидации отдельных волокон в пористом теле (неполная консолидация).

Теорию прессования волоконного тела, основанную на рассмотрении суммарного сопротивления его волокон изгибу, впервые сформулировал Ю. Г. Дорофеев [19]. Основываясь на допущениях о неизменности распределения точек контакта на длинах единичных отрезков, а также об отсутствии упрочнения материала волокна,

М. Ю. Бальшин [17] уточнил рассмотренную теорию для начального этапа прессования, когда  $\rho_k$  находится в диапазоне 0,25–0,35 плотности компактного материала. Авторы работы [20] основывались на методах теории вероятности, и приближении, что длина единичного отрезка обратно пропорциональной относительной плотности  $\rho_k$ , а их число пропорциональным величине  $\rho_k^2$ . В результате полученное уравнение для начального этапа прессования волокна с учетом сил трения имеет вид, аналогичный уравнению Бальшина (3.5) для  $m = 3$ :

$$\sigma_n = 1,46K_B \sigma_{0,2} \left\{ \frac{f K_b \rho_3 \Phi_3}{1 - e^{-1,11 \frac{1}{\rho_k} \Phi_3 f \rho_3 K_b}} \right\}^{3,6} \quad (3.4),$$

$$\sigma_n = K \sigma_m \rho_k^3 = \sigma_k \rho_k^3, \quad (3.5),$$

где  $\sigma_n$  – давление прессования;

$K$  – постоянный коэффициент, зависящий от гипотез и допущений в модели, а также от геометрических характеристик волокна;

$\sigma_m$  – предел текучести для материала волокна;

$\rho_k$  – относительная плотность прессовки;

$m$  – показатель степени, подлежащий определению;

$\sigma_k = K \sigma_m$  – критическое (контактное) напряжение прессования;

$f$  – коэффициент внешнего трения шихты о стенки пресс-формы;

$K_b = \frac{\sigma_b(x)}{\sigma_0(x)}$  – коэффициент бокового давления;

$\sigma_0(x)$  – давление прессования в сечении  $x$ ;

$\sigma_b(x)$  – давление на стенку пресс-формы в сечении  $x$ ;

$\Phi_3 = \frac{H_3}{D}$  – фактор формы заготовки.

Следовательно, между процессами прессования пористых тел с различной структурой существует взаимно однозначное соответствие, объясняемое наличием общих признаков, таких как пористость, упруго-пластичные и фрикционные связи между структурными элементами (гранулы, базальтовые волокна). Этот важный вывод позволяет при оценке характера деформирования изделий из базальтовых волокон в равной степени использовать результаты, полученные для прессования порошковых материалов.



На рис. 3.9 представлены результаты экспериментальных исследований по определению зависимости давления прессования  $\sigma_n$  от средней относительной плотности прессовки  $\rho_k$  при различных параметрах прессования и характеристиках материала волокна [20]. Все полученные зависимости характеризуются двумя явно выраженными участками (два этапа прессования). Диапазоны изменения  $m$  для начального этапа составили 2,42–2,89, а для основного 3,46–4,0. То есть для основного этапа оказывается справедливой гипотеза об упрочнении прессуемого материала по характеру близкому к упрочнению частиц в порошковых прессовках. Уменьшение  $m$  для начального этапа прессования до 2,89 определяется влиянием сил трения, где и проявляется жестко-гибкий характер деформирования базальтовых волокон.

Как указывалось ранее, наличие нескольких контактных узлов затрудняет относительное смещение каждого волокна. Оказалось, что на начальном и основном этапах влияние исходной плотности заготовки практически не сказывается на характере изменения пористости (плотности) с увеличением давления прессования. Поэтому, при радиальном прессовании базальтовых волокон, как и в случае с порошковыми материалами, дисперсная среда изменяет свою плотность лишь в результате структурной переукладки, которая происходит достаточно равномерно во всем объеме прессуемого тела. Благодаря этому удается сформировать технологически прочное изделие из волокон с низким ресурсом пластичности.

Таким образом доказана применимость модифицированного уравнения прессования Ю. Г. Дорофеева при радиальном изостатическом прессовании базальтовых волокон. На основании предложенного механизма деформационного уплотнения базальтового волокна [17–20] предполагается формирование технологически прочной заготовки в виде цилиндров с соотношением диаметра к длине более 35 сухим изостатическим (радиальным) прессованием базальтовых гранул.

Применение способа сухого изостатического прессования позволяет отказаться от дегазации формы с базальтовым волокном и, тем более, не требует ее герметизации. Наоборот, возможность сообщения тела заготовки с атмосферой через зазоры в технологической оснастке обеспечивает выход воздуха из порового пространства уже на стадии повышения давления прессования. Скорость декомпрессии прессовки зависит от ряда факторов: плотности, гранулометрического состава

волокну, влажности шихты, размеров прессовки. С увеличением размера прессовки скорость декомпрессии уменьшается, что определяет соответствующие требования к технологическим режимам прессования.

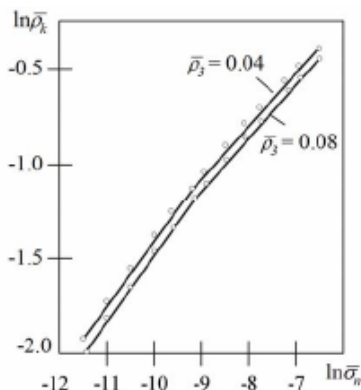


Рис. 3.9. Зависимости относительной плотности образцов в виде цилиндров из волокон от давления прессования для разной исходной плотности ( $\rho_3$ )

Прессование цилиндрических длинномерных изделий из базальтовых волокон в виде цилиндров осуществляли на установке радиально-изостатического прессования (рис. 3.10), снабженной устройством контролируемого плавного сброса высокого давления с целью декомпрессии образцов.

Установка обеспечивает возможность прессования заготовок, в том числе и из базальтовых волокон с максимальными размерами: длина – до 500 мм, наружный диаметр – до 80 мм при работе в ручном или полуавтоматическом режиме. Она содержит замкнутую гидравлическую систему высокого давления и снабжена встроенным источником высокого давления на базе насоса гидравлического регулируемого НГР-2000. Максимальное давление прессования 120 МПа. Вспомогательные перемещения механизированы и осуществляются посредством гидроприводов, объединенных замкнутой гидросистемой низкого давления. Установка обеспечивает производительность до 10 циклов в час. Разработана технология радиального прессования заготовок на основе на основе базальтового

волокон. Ее особенность – контролируемая скорость разгрузки для декомпрессии прессовки.



Рис. 3.10. Общий вид установки для сухого изостатического (радиального) прессования

Размеры и форма получаемых изделий из базальтовых волокон определяются видом деформирующего инструмента: конфигурацией, размерами формообразующей оправки и эластичной оболочки и их соотношением. Эластичные оболочки получали литьем полиуретана по известной технологии: литьевую форму покрывали смазкой КПД (ТУ 6-02-833–78), прогревали в термошкафу при температуре 100–110 °С для исключения вспенивания полиуретана. После полимеризации полиуретана оболочку извлекали из формы при помощи сжатого воздуха и выдерживали при температуре 90 °С в течение 24 ч. Длительная эксплуатация показала, что полиуретановые оболочки по сравнению с традиционно используемыми при гидростатическом прессовании резиновыми (латексными) имеют ряд преимуществ: хорошо держат форму, что обеспечивает стабильность размеров внутренней полости оболочек, обеспечивают лучшее качество наружной поверхности прессовки и точность ее размеров, обладают большой долговечностью. Внутренний диаметр оболочки  $d$  определяется из условия сохранения массы шихты до и после прессования, например, для трубы:

$$d_0 = \sqrt{d_n^2 + \frac{(d_k^2 - d_n^2)\vartheta}{\vartheta_0}}, \quad (3.6)$$

где  $d_n$  и  $d_k$  – соответственно диаметр формообразующей оправки и прессовки;

$\vartheta$  и  $\vartheta_0$  – соответственно относительная плотность прессовки и засыпки шихты.

Наружный диаметр оболочки  $d_0$  определяется максимальным диаметром изделия, Исходя из величины  $d_0$  производится выбор прессового оборудования из существующего ряда типоразмеров или проектируется новое оборудование с соответствующим диаметром рабочей камеры пресс-блока. Толщина стенки оболочки не должна быть менее 3 мм, так как тонкие оболочки не держат форму, гофрируются при прессовании. Увеличение толщины стенки оболочки до 20–30 мм практически мало отражается на силовых затратах. Таким образом, наружный диаметр оболочки  $d_0$  определяет внутренний диаметр вкладыша  $d_{\text{вк}}$ , то есть  $d_{\text{вк}} = (d_{0\text{max}} + 1)$  мм. В этом случае представляется возможным перейти на прессование другого из планируемых изделия без переналадки и разборки установки, что делает технологию гибкой. Единственным требованием, предъявляемым к таким пресс-формам, является их соответствие устройству по габаритным размерам. Следует отметить одну особенность при радиальном прессовании при получении полых проникаемых изделий. Состоит она в том, что при уплотнении шихты на жесткую (стальную) оправку наблюдается деформация волокна, что приводит к дополнительному измельчению на внутренней поверхности спрессованной заготовки. Это явление может снижать проницаемость пористого тела и уменьшать его прочность. Для предотвращения изменения структуры пористых тел в процессе радиального прессования предложена конструкция пресс формы, исключая непосредственный контакт уплотняемой шихты с жестким формообразующим инструментом. Особенность ее конструкции заключается в том, что поверхность металлической формообразующей оправки, имеющая контакт с прессуемой шихтой, плакирована слоем эластичного материала, аналогичного материалу деформирующей оболочки.

Моделирование и экспериментальное исследование энергосиловых параметров процесса прессования показали, что потери энергии

на упругое сжатие материалов передающих сред возрастают пропорционально увеличению их объема и составляют около 70 % от общих энергозатрат. Их снижение обеспечивается уменьшением объемов передающих сред, в том числе в диапазоне давлений до 300 МПа – уменьшением объема жидкости, за счет увеличения объема эластомера.

На рис. 3.11 представлен внешний вид трубчатой заготовки, сформованной из базальтового волокна на установке УРИП 09.



Рис. 3.11. Трубчатая заготовка, сформованная из базальтового волокна

### ***3.3.2. Формование пористых материалов прокаткой уплотняемых гранул на основе базальтового волокна***

Прокатка, в отличие от других способов формования, отличается высокой производительностью, стабильностью свойств получаемых материалов, возможностью изготавливать длинномерные тонкие заготовки. Технология прокатки из порошков или гранул традиционно используется для формования пористых дисков для фильтров, листов и лент из композиционных материалов, содержащих окислы, карбиды и т. д. Накоплен опыт создания оборудования для прокатки [21] и обширный материал по прокатке металлических порошков [21–26]. Усилиями авторов [24–29] созданы идеализированные модели контактного взаимодействия частиц для прокатки сыпучих сред, континуальные модели деформирования среды с дефектами сплошности, детально разработаны методики прокатки полосового сортамента, периодической прокатки заготовок сложной формы, формообразования в валках заготовок с криволинейной образующей. Разработаны способы нейтрализации реактивных сил контактного трения, технология прокатки волокон, рассчитаны скорости течения металла вдоль оси волокна и т. д.

В частности, показано, что под действием вибрации стана еще за пределами очага деформации порошок уплотняется до массы утряски. Затем, начиная с угла захвата, происходит его уплотнение под действием нормальных давлений и удельных сил трений, возникающих на поверхности валков. Вначале уплотнение сопровождается сдвигом порошка по поверхности скольжения, пересекающимся в плоскости симметрии очага уплотнения и деформации, а затем возникает одна общая зона затрудненной деформации (зона уплотнения). В зоне сдвиговых деформаций имеет место соотношение:

$$\tau_n = \sigma_n t g \rho_k k, \quad (3.7)$$

где  $\sigma_n$  и  $\tau_n$  – нормальное и касательное напряжения;

$k$  – коэффициент трения порошка.

Исследования, проведенные рядом авторов [19–24] показали, что при введении в порошок пластификаторов, зона сдвиговых деформаций может распространяться на весь объем очага уплотнения и деформации. При этом изначально снижаются энергосиловые параметры прокатки, но возникает опасность образования в ленте поперечных трещин по плоскостям скольжения уплотняемого порошка.

Анализ результатов исследований показывает, что объем очага уплотнения и деформации, а, следовательно, и интенсивность захвата и уплотнения гранул валками при прокатке зависит от коэффициентов внешнего и межчастичного трения, бокового давления и сцепления частиц. Объем очага уплотнения и деформации, определяемый величиной угла захвата и угла между направлением первого сдвига и касательной к поверхности валка, увеличивается с увеличением коэффициента внешнего трения и уменьшением коэффициентов бокового давления, межчастичного трения и сцепления (сопротивления сдвигу). Показана возможность интенсификации захвата прокатываемых гранул валками путем предварительного увлажнения порошка, введения в него поверхностно-активных пластификаторов и вальцовки. Отмечено, что значительное уменьшение сопротивления сдвигу может приводить к ухудшению равномерности укладки гранул и образованию трещин по плоскости скольжения прокатных лент.

Процесс прокатки гранул разделяется на три периода: начальный неустановившийся, стационарный и конечный. В начальный неустановившийся период толщина и плотность по длине прокатной ленты переменны, что связано с обезжириванием и приработкой валков в начале прокатки, а также с изменяющимися условиями удаления газовой фазы не уплотняемых гранул. В стационарный период при условиях постоянства напора гранул на валки получается лента с одинаковой толщиной и плотностью по длине. В конечный период из-за уменьшения напора гранул на валки толщина и плотность прокатываемой ленты постоянно уменьшаются.

В источнике [30] исследования закономерностей прокатки гранул проводили при стационарном давлении. Установлено, что на качество ленты существенное влияние оказывает скорость прокатки: процесс возможен в определенном интервале скоростей, изменяющихся в зависимости от свойств шихты и технологических параметров. Наименьшая скорость, при которой возможна прокатка гранул в ленту, названа нижней критической скоростью. При прокатке со скоростью, меньшей нижней критической, гранулы просыпаются в зазор между валками раньше, чем успевают уплотниться в ленту, или прокатываются в узкие, с волнистыми краями полосы. Нижняя критическая скорость увеличивается с увеличением текучести гранул и зазора между валками. Для ее уменьшения, а, следовательно, и увеличения диапазона скоростей прокатки, гранулы увлажняют дистиллированной водой, бензином, вводят парафин, поливиниловый спирт и др.

При прокатке со скоростью большей верхней критической по ширине ленты образуется косо расположенные поперечные просветы. При увеличении скорости от нижней критической до верхней толщины и плотность ленты уменьшаются. Наибольшее увеличение сопротивления сдвигу у увлажненных гранул происходит при низких значениях  $\sigma_n$ , что свидетельствует о значительном возрастании коэффициента сцепления гранул и улучшении формуемости [31].

Гранулы на основе базальтового волокна, как и порошки твердых сплавов, из-за большого содержания практически недеформируемых составляющих обладают плохой формуемостью, что затрудняет их прокатку в ленту. Использование поливинилового спирта или парафина улучшает формуемость гранул, но не в достаточной степени для

интенсивного захвата валками. Обработка гранул вязким раствором поливинилового спирта приводит к увеличению коэффициента внешнего трения шихты о стенки и уменьшению сопротивлению сдвигу при малых  $\sigma_n$ , что обуславливает возможность прокатки из них лент и полос. Опыты показали, что двух-, трехкратное повторение прокатки таких гранул на основе базальтового волокна приводит к уменьшению толщины и увеличению плотности лент.

При прокатке гранул на основе базальтового волокна, как и при прокатке порошков или компактных металлов, происходит рост горизонтальной составляющей скорости перемещения прокатываемого материала за счет уменьшения высоты очага деформации по ходу прокатки при постоянстве секундных объемов, проходящих через текущие сечения – явление опережения. Рост скорости оценивается по формуле 3.8.

$$S = \frac{V_1 - V_b}{V_b}, \quad (3.8)$$

где  $V_1$  – скорость металла,

$V_b$  – скорость валков.

При взаимодействии полосы с валками в зависимости от толщины и плотности прокатываемой ленты, диаметра валков и других параметров прокатки опережение обычно изменяется в пределах 0,1–2 %. В работе [23] изучена зависимость опережения от различных факторов прокатки. Показано, что опережение не зависит от скорости прокатки порошков. Однако увеличение скорости прокатки гранул вызывает некоторое уменьшение опережения, что объясняется изменением коэффициента внешнего трения. Опережение оказывает влияние на качество прокатываемой ленты. В случае прокатки лент из гранул на основе базальтового волокна из-за опережения по краям возникают растягивающие напряжения, являющиеся причиной образования трещин.

Для получения лент с одинаковой толщиной и плотностью по ширине разработаны способы прокатки в полузакрытом калибре. Для предотвращения повышенной плотности кромок ленты, стенки калибра необходимо выполнять с выпуском, а между стенками должен быть выдержан зазор 1–2 мм. Силы внешнего трения, направленные в зоне опережения против движения прокатываемых гранул за счет более свободного течения внутренних слоев по сравнению с приконтактным,



обуславливают неравномерную деформацию и уплотнение по толщине прокатываемой ленты. В результате у поверхности ленты возникают остаточные растягивающие напряжения, которые при большом опережении способствуют расслоению ленты.

Прокатку гранул на основе базальтового волокна проводили по схеме с одним валком, расположенным сверху над открытым калибром. При оптимальных режимах прокатки из гранул размером 1,5–3 мм получены ленты толщиной 1,0–3,5 мм с технологической плотностью, позволяющей формировать осесимметричные изделия в виде труб, спиралевидных цилиндров различной геометрии для последующего спекания. Установлено, что увеличение скорости прокатки от 0,63 до 0,97 м/мин приводит к уменьшению толщины ленты на 14–19 %, а плотности – менее, чем на 4–5 %. Предел прочности на сжатие образцов после спекания растет с увеличением степени обжатия ленты и при трехкратной прокатке составляет 10–20 МПа. У лент, прокатанных из крупных гранул (более 3–4 мм), механические свойства ниже, чем у прокатанных более мелких гранул.

Прокатка гранул в отличие от прессования в замкнутой матрице может быть отнесена к процессам уплотнения в незамкнутых объемах. Несмотря на то, что очаг деформации при прокатке не граничит со свободной поверхностью уплотняемого тела, тем не менее стеснение со стороны входа материала в валки и выхода из них ленты невелико [31; 32]. Близким процессу прокатки является экструзия, радиальное прессование и другие подобные процессы, которые протекают при относительно небольших значениях среднего давления, по крайней мере, в областях, прилегающих к свободной по поверхности или к границе с недеформируемой частью, что и придает им некоторые характерные особенности. В работах [33; 34] установлено, что деформация пористого материала при экструзии и при прокатке происходит в два этапа. В начале осуществляется уплотнение материала между валками до определенной, достаточно высокой плотности, а затем его выдавливание. Причем уплотнение, которое получает сжимаемый материал, проходя через матрицу, невелико, а при определенных условиях возможно его разрыхление. Отмечается, что уплотнение при прокатке происходит только в зоне отставания очага деформации, а в зоне опережения оно либо

остается прежним, либо наблюдается разрыхление материала. Экспериментально наблюдали разрыхление неспеченных лент из порошковых материалов ПЖ4М2, ПЖ-губки и ПМСИ вблизи зоны опережения [33].

Как показывает анализ, во всех случаях прокатки среднее напряжение в представительном элементе пористого материала падает по мере прохождения его через очаг деформации. Этот вывод можно сделать на основании уже известных исследований аналогичных процессов деформирования несжимаемых материалов, либо основываясь на том факте, что поверхность текучести уплотняемой среды может представлять собой эллипсоид, сдвинутый вдоль гидростатической оси в сторону среднего напряжения сжатия. Так по мере падения среднего напряжения в объеме сжимаемой среды соответствующие точки в пространстве главных напряжений приближаются к экватору эллипсоида, где скорость объемной деформации равна нулю. Вблизи экватора скорость объемной деформации мала и соответственно мало уплотнение, которое получает среда, поэтому при сравнительно высоких плотностях исходной шихты области, где скорость объемной деформации мала, весьма объемны. Протяженность этих областей зависит от реологических свойств пористости прокатываемых материалов.

Таким образом, при достижении сравнительно высоких плотностей и определенных условий поведение уплотняемого материала может быть аналогичным поведению несжимаемых тел, т. е. процесс деформирования может происходить без изменения объема. Однако при прокатке гранул на основе базальта уплотнение в пределах очага деформации начинается от исходной плотности, соответствующей плотности утряски гранул, которая значительно меньше плотности компактного материала. Поэтому представляет определенный интерес установление характера распределения плотности по длине очага деформации и поиск условий минимизации изменений объема гранул на основе базальтового волокна при прокатке.

#### **3.4. Формирование жесткой системы микрофильтрационных транспортных пор спеканием пористых материалов из базальтового волокна**

Интерес к использованию базальтового волокна для получения пористой керамики основан на возможности формирования волокнистой

матрицы, обладающей не только высокой проницаемостью, но и достаточной технологической прочностью. Применение пористых материалов на основе керамических волокон с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор в качестве фильтрующих материалов при очистке жидкостей и газов в системах каталитического крекинга, очистке выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания определяется возможностями эксплуатации их при высоких (свыше 15 МПа) давлениях, температурах (до 700 °С) с сохранением прочности в режиме длительной эксплуатации. В отличие от известных тканых материалов (волоконные базальтовые плиты) размер и конфигурация пор создаваемых пористых материалов остаются постоянными в процессе эксплуатации за счет жесткости каркаса. Такое техническое решение позволяет повысить стабильность фильтрующих характеристик.

Базальтовое волокно традиционно применяется в различных областях промышленности, в основном в качестве армирующего элемента композита, либо для изготовления текстильных изделий. Для первой области применения наиболее важными качествами волокна являются его механические свойства, для второй области возрастает важность термических свойств базальта. Примеров использования пористых материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученных спеканием базальтового волокна в настоящее время нет. При термообработке спрессованного или прокатанного базальтового волокна возникает целый ряд ограничений, не позволяющих без применения специальных технологических приемов получать прочные изделия. Одна из главных причин, это уменьшение прочности волокна при спекании.

Как известно [34], особенностью базальтового волокна, отличающей его от других типов неорганических волокон, является сложность и вариантность состава. Химический состав базальтовых волокон представлен оксидами различной природы: кислотными ( $\text{SiO}_2$ ); амфотерными ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), основными ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ). Основываясь на данных состава базальтового волокна, его можно характеризовать как многокомпонентное, алюмосиликатное и железосодержащее волокно с низким содержанием щелочных металлов. Следствием вариантности состава породы является то, что состав волокна может быть неоднородным по длине нити. Из-за окисления железа  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  при термообработке (300 °С и выше) в кислородной атмосфере базальтовое

волокно теряет однородность своего состава по диаметру [35]. Следует отметить, что с повышением температуры механическая прочность на разрыв базальтовых и стеклянных волокон падает, в отличие, например, от углеродного волокна [37]. Это связано с аморфной природой базальтового волокна и присутствием двух форм железа в его составе. При температурах выше 300 °С начинаются процессы кристаллизации, сопровождаемые диффузией  $Fe_{2+}$  к поверхности волокна и его дальнейшим окислением до  $Fe_{3+}$ . Результатом этих процессов является формирование концентраторов напряжений на поверхности волокон, соизмеримых с размерами опасных микродефектов и микротрещин, что приводит к снижению прочности волокна на разрыв.

Базальтовое волокно после вытягивания представляет собой аморфный полимер, в основе которого лежит алюмосиликатный остов. Каждый атом кремния или алюминия связан с четырьмя атомами кислорода и имеет тетраэдрическую координацию. Из-за большого размера иона  $Fe_{2+}$  (0,076 ± 0,002 нм [38]), его стеклообразующая роль менее вероятна и более характерна роль модификатора. Ион  $Fe_{3+}$  (0,062 ± 0,003 нм) играет стеклообразующую роль, его присутствие замедляет процесс кристаллизации, увеличивает температуру размягчения и кислотную стойкость волокна. Кроме того, железо может присутствовать в волокне в виде небольших окристаллизованных областей  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ . Формирование этих областей возможно при медленном охлаждении волокна при его вытягивании из расплава или при длительной эксплуатации волокна при температуре, при которой подвижность катионов железа становится достаточной для кристаллизации [39]. Окисление  $Fe_{2+}$  кислородом является дополнительным фактором формирования подобных кристаллических областей. После 500 °С отмечается заметное увеличение массы из-за окисления. Повышенное содержание  $CaO$  и  $MgO$  в волокне увеличивает скорость его окисления. Длительный отжиг (24 ч) при температуре 600 °С не приводит к формированию кристаллических фаз, но длительный нагрев при более высоких температурах (700–800 °С) приводит к формированию фазы железно-магниевого шпинели  $(Mg,Fe)_3O_4$ . При температурах выше 900 °С начинают кристаллизоваться остальные фазы, характерные для кристаллического базальта: авгит  $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ , анортит  $CaAl_2Si_2O_8$  и прочие минералы. Важно отметить, что интенсивное окисление  $Fe_{2+}$  до  $Fe_{3+}$  ускоряет

процесс кристаллизации базальтового волокна при повышенных температурах. В работах [35–37] показано, что при окислении железа идет перераспределение катионов натрия, калия, кальция и магния по радиусу волокна при неизменном соотношении содержания каркасообразующих элементов. Перераспределение катионов компенсирует изменения, связанные с увеличением заряда на катионах железа в ходе их окисления, а также изменения, вызванные диффузией железа к поверхности волокна. В работе [40] более подробно рассмотрены процессы, происходящие на поверхности базальтового волокна и связанные с его окислением. Ключевую роль в этом процессе играет химическая адсорбция воды в виде гидроксил-ионов OH- на поверхности алюмосиликатов. На свежееобразованной поверхности базальтового волокна (например, сразу после вытягивания) существуют оборванные связи силикатного остова. Адсорбция воды из воздуха позволяет скомпенсировать разорванные связи, построив их до Si–O–H. При нагревании волокна адсорбированный из воздуха кислород вступает в реакцию с двумя близко расположенными OH- группами и восстанавливается до воды, активируя тем самым кислород из гидроксильных групп, расположенных на поверхности волокна. Далее активный кислород окисляет Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>.

В работе [35] было показано, что при окислении железа осуществляется перераспределение концентраций Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>, а именно, в процессе термообработки на воздухе концентрация катионов кальция на поверхности растет при одновременном значительном понижении концентрации натрия. При длительном отжиге при 700 °С и выше начинается рост кристаллических фаз на поверхности базальтовых волокон. Данные ДТА, приведенные в литературных источниках, показывают, что в зависимости от химического состава, при температурах 615–650 °С начинаются процессы кристаллизации базальтовых волокон, которые достигают максимальной скорости при 850–900 °С [41]. Температура размягчения (температура, при которой вязкость становится равной 1000 Пуаз) базальтового волокна составляет 675–705 °С. Таким образом, аморфное состояние базальтового волокна не является наиболее стабильным состоянием при термообработке.

Прежде чем анализировать механизм деградации базальтового волокна в щелочной среде, рассмотрим имеющиеся в литературе сведения о воздействии щелочной среды на стекло – ближайший аналог базальтового волокна. Согласно данным обзора [42], щелочной гидролиз

стекла может включать несколько стадий, а именно, постепенное растворение каркаса через гелеобразное состояние или ускоренное растворение каркаса, минуя гелеобразное состояние; ионный обмен, который происходит между твердой фазой и раствором; образование поверхностных пленок защитной или пассивирующей природы (например, для некоторых природных стекол, имеющих сложный состав). Условия растворения, а именно, температура, стационарное или динамическое состояние щелочного раствора (перемешивание), однородность состава стекла (существование менее стойких к щелочи доменов в структуре стекла), концентрация щелочи, влияют на механизм растворения и определяют, какой из механизмов растворения – постепенное или ускоренное гелеобразование – доминирует. Сложный процесс растворения стекла может быть описан следующей схемой:

- взаимодействие  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из алюмосиликатной матрицы с щелочным раствором, образование полисиликатов и полиалюминатов;
- растворение щелочных оксидов.

В работах [43–44] установлено, что длительное воздействие горячей щелочной среды (раствор  $\text{NaOH}$ ) на стекловолноко приводит к нарушениям целостности поверхности стеклянных волокон, появлению коррозионного слоя и его отслоению при длительных временах выдерживания. Отмечается, что при изготовлении  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  стекол из-за взаимодействия с атмосферной водой и углекислым газом образуются гидроксокарбонаты натрия, при этом появляются области, обогащенные кремнием, и области, обогащенные натрием. Также отмечено, что в стеклах состава  $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  октаэдрически скоординированные атомы циркония занимают узловые позиции в силикатной сети, образуя прочные  $\text{Zr-O-Si}$  связи. Однако такое стекло тоже подвергается травлению.

Несмотря на высокий интерес к процессу деградации базальтового волокна, механизмы гидролитического и щелочного его травления остаются плохо изученными. Этому есть несколько причин. Базальтовое волокно имеет многокомпонентный состав, что влечет за собой сложное поведение в ответ на воздействие внешних факторов, таких как окислительная термообработка или химическое травление. Другая причина – общая и для стеклянного, так и для базальтового волокна – заключается в трудности мониторинга изменений, происходящих в микроробъекте (волокне) искривленной (округлой) формы под действием

негативных факторов. Как уже упоминалось выше, для выявления каких-либо закономерностей в поведении волокон необходимо исследовать большую выборку микроволокон и провести статистическую обработку данных. Особенностью базальтового волокна по сравнению со стеклянным является значительное присутствие в составе первого железосодержащих компонентов. Вследствие этого термообработка базальтового волокна в окислительной атмосфере приводит к окислению присутствующего в его составе  $Fe_2^+$  до  $Fe_3^+$  и последующей кристаллизации железосодержащих фаз. Исследовали стабильность базальтового алюмоборосиликатного волокна при воздействии насыщенного  $Ca(OH)_2$  раствора, анализируя количество  $CaO$ , поглощенного волокнами из щелочной среды и прочность на разрыв волокна после обработки [45]. Полученные результаты показали более высокую щелочную устойчивость базальтовых волокон по сравнению со стекловолокном. Базальтовые волокна диаметром 6,5 мкм сохраняли 28 % от исходной прочности через 12 месяцев выдержки, тогда как стекловолокно практически полностью деградировало в этих условиях. Кроме того, отмечено, что снижение прочности наиболее ярко проявляется в первые 3–6 месяцев травления. В дальнейшем процесс снижения прочности значительно замедляется. Показано, что при травлении в 5 % растворе  $NaOH$  на поверхности базальтового волокна образуется хрупкий слой, который частично или полностью отслаивается. Он состоит, в основном, из соединений, не растворившихся при разрушении алюмосиликатного остова. Отслаивание внешней оболочки приводит к уменьшению диаметра волокна. Химический состав сердцевины мало отличается от состава исходного волокна, что позволяет сделать вывод о том, что внутренняя часть волокна подвергается незначительным изменениям до тех пор, пока оболочка цела или не имеет достаточного количества пор. Согласно литературным данным [46] щелочной гидролиз базальтовых волокон включает несколько стадий: переход в щелочной раствор  $SiO_2$  из алюмосиликатной матрицы, что приводит к понижению pH раствора, и переход в раствор ионов  $Na^+$  и  $K^+$ , повышающий значение pH на начальной стадии гидролиза. В пользу этого предположения (учитывая, что растворение  $SiO_2$  происходит с разрушением поверхностного слоя и не меняет состав оставшегося волокна)

свидетельствует понижение содержания натрия и калия в волокнах после гидролиза. Вместе с этим происходит обогащение оболочки кальцием, титаном и железом.

Исследование процессов, происходящих при травлении стекла, является достаточно сложной задачей из-за аморфной природы стекла. Другим фактором, осложняющим изучение поведения стекла в агрессивных средах, является его неоднородность. Так, например, в стеклах состава  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  существуют зоны, обогащенные  $\text{SiO}_2$ , и зоны, обогащенные  $\text{Na}_2\text{O}$  [46]. Изменение соотношения компонентов в стекле также способно оказать значительное влияние на протекающие при травлении процессы. Исследование многокомпонентных природных стекол, таких как базальтовое стекло, значительно усложняется непостоянством их состава. Наличие в составе таких стекол ряда компонентов, содержание которых невелико, еще в большей степени усложняет общую картину. В результате, несмотря на наличие работ, ряд вопросов остается нерешенными. Такими вопросами являются изменение морфологии и элементного состава с течением времени, влияние на процессы образования коррозионного слоя наличия на поверхности волокна нерастворимого в щелочи покрытия, отсутствие адекватных подходов к нанесению на базальтовое волокно покрытий из простых и дешевых прекурсоров. Кроме того, в литературе недостаточно полно раскрыты особенности травления базальтового волокна в разных щелочных средах.

Существует несколько подходов повышения щелочестойкости базальтовых и стекловолокон, в том числе, изменение химического состава волокна путем добавления устойчивых к щелочи компонентов, например, диоксида циркония, введение в матрицу специальных добавок [38; 39], нанесение защитных покрытий на волокно [47; 48]. Известно, что матрица композиционного материала формирует основные физико-химические свойства композита, поэтому введение каких-либо новых компонентов в ее состав может привести к существенному изменению свойств материала, например, потере механических или функциональных свойств. Как правило, для повышения щелочестойкости стекловолокна в состав исходной шихты, используемой для вытягивания волокон, вводят устойчивые к щелочи компоненты, например, диоксид циркония. Так как диоксид циркония имеет высокую температуру плавления, его добавление вызывает смещение  $T_{пл}$  стекла и интервала



вытягивания волокон в сторону больших температур. Следует подчеркнуть, что этот подход требует точного контроля состава шихты.

Способ повышения щелочестойкости волокна путем введения в его состав устойчивых оксидов в меньшей степени подходит для базальтовых волокон, так как добавление новых компонентов к расплавленному базальту приводит к изменению свойств расплава: вязкости, интервала плавления, интервала вытягивания волокон. Для стекловолокна, которое имеет точный состав и более низкую температуру выработки, это не так критично, но для базальта, для которого вязкость, требуемая для вытягивания волокон, достигается при температурах свыше 1300 °С, даже незначительное увеличение температуры вытягивания приводит к серьезному удорожанию производственного оборудования.

Диоксид циркония обладает инертностью к различным агрессивным средам, он нерастворим в воде и водных растворах большинства кислот и щелочей, имеет высокую температуру плавления. Существует три основных полиморфных модификации диоксида циркония: моноклинная (плотность – 5,68 г/см<sup>3</sup>), тетрагональная (плотность – 6,10 г/см<sup>3</sup>) и кубическая (плотность – 6,27 г/см<sup>3</sup>).

В работе [47] в качестве защитного покрытия для базальтового волокна применяли диоксид циркония, полученный золь-гель методом из металлоорганического прекурсора. В качестве прекурсора использовали  $Zr(OC_3H_7)_4$ , из которого готовили спиртовые золи двух типов: без и с добавлением хелатирующей добавки – этилацетоацетата – для предотвращения быстрого старения золя и коагуляции. Исходное волокно и волокно с нанесенными покрытиями подвергали длительной щелочной обработке в 0,1 М растворе NaOH в течение 90 дней. В результате воздействия щелочи поверхность волокна без покрытия подверглась значительным изменениям.

Имеются данные о формировании  $ZrO_2$  покрытий методом химического осаждения из газовой фазы на термостойких волокнах. Было показано, что на начальном этапе происходит образование пленки тетрагонального диоксида циркония толщиной до 50 нм. При дальнейшем осаждении покрытия происходит переход тетрагонального диоксида циркония в моноклинную модификацию. Увеличение толщины покрытия в процессе фазового превращения также приводит к возникновению механических напряжений и, в конечном итоге, отслаиванию покрытия

от поверхности волокна. Следует подчеркнуть, что использование высоких температур ( $> 1050$  °С) для получения  $ZrO_2$  покрытия не позволяет применить данный подход к модификации поверхности базальтового волокна, так как температура  $1050$  °С превосходит диапазон его термической устойчивости.

В приведенном информационном обзоре представлены лишь основные ограничения, препятствующие формированию пористой структуры из базальтового волокна при спекании. Одной из возможностей, позволяющей уменьшить влияние выявленных ограничений может быть спекание в атмосфере с наличием восстановительных газов, например, СО в присутствии паров кислот (углекислота, азотная или соляная) с одновременным введением добавок в шихту до спекания. Наличие кислой среды должно в известной степени нейтрализовать агрессивность щелочных соединений и сохранить прочность материала.

Остановимся на результатах исследований, позволивших в итоге создать образцы с жесткой системой микрофльтрационных пор спеканием гранул на основе базальтового волокна. В диапазоне давлений  $20$ – $50$  МПа из гранул на основе базальтового волокна марки БС16-6-76 способом радиального прессования были сформованы заготовки в форме труб с размерами:  $\varnothing 19$  и длина  $100$  мм, а также экспериментальные образцы в виде цилиндров  $\varnothing 19$  и высотой  $10$  мм с последующим спеканием на воздухе в диапазоне температур  $1050$ – $1150$  °С. Наличие СО и паров углекислоты при спекании обеспечивалось сгоранием порообразователя и пластификатора, используемых как ингредиенты шихты при формовании гранул и прессовании.

Характеристики полученных опытных образцов определяли по стандартным методикам, принятым в порошковой металлургии и материаловедении. Метод испытания на сжатие заключался в определении максимальной нагрузки, предшествующей разрушению образца. Микротвердость по Викерсу измеряли на микротвердомере «Micromet-II» с нагрузкой  $300$  г по ГОСТ 9450-76. Измерение проводилось на пяти разных участках.

Формирование гранул осуществляли путем добавления к базальтовому волокну  $10$  % или  $15$  %  $Fe_2O_3$  в качестве упрочняющего агента, а также пластификатора и порообразователя. Радиальное прессование экспериментальных образцов из гранул проводили при давлении

40 МПа, скорости набора давления 5, 10, 15 МПа/мин. Прессовки с 10 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спекались при 1075 °С, с 15 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – при 1100 °С.

Таблица 3.10

Режимы получения экспериментальных образцов  
при давлении 40 МПа

Об- ра- зец №	Состав шихты	Скорость набора давления, МПа/мин	Темпе- ратура спека- ния, °С
1	БВ* + 10 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + пластификатор + порообразователь	5	1075
2		10	
3		15	
4	БВ* + 15 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + пластификатор + порообразователь	5	1100
5		10	
6		15	

\* – базальтовое волокно

Исследование морфологических особенностей исследуемых образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором «AZtec» фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания). Микроскоп оснащен детекторами вторичных электронов (SE) и обратно отраженных электронов (BSE), которые позволяют проводить исследование образцов в двух режимах.

Общий вид и морфология поверхности излома образцов после радикального прессования и последующего спекания приведены на рис. 3.12 и 3.13. Из которых следует что, полученные экспериментальные образцы имеют пористую структуру каркасного типа с равномерно распределенными частицами упрочняющей фазы. Основной размер пор составляет 20–50 мкм, однако наблюдаются отдельные крупные поры размером до 700 мкм.

Морфология поверхности образцов 1–6 в режимах вторичных (SE) и обратно отраженных электронов (BSE) представлена на рис. 3.14–3.19.

Анализ морфологии поверхности, распределение пористости в зависимости от скорости набора давления 5, 10, 15 МПа/мин при давлении

прессования 40 МПа и температуры спекания композиций с 10 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1075 °С) и с 15%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1100 °С) показал отсутствие явных изменений в формировании структуры.

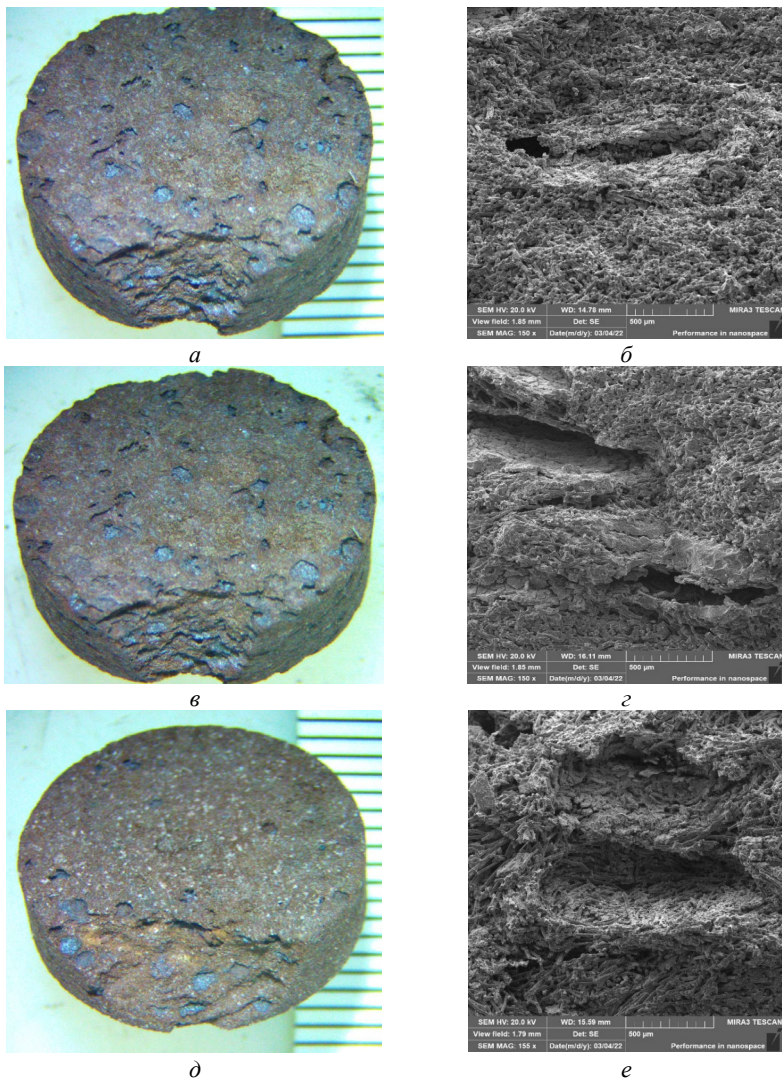
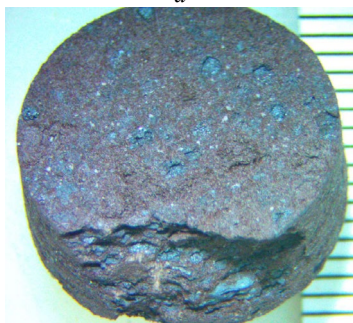


Рис. 3.12. Общий вид (а, в, д) и морфология поверхности излома (б, з, е) образцов 1–3 состава: базальтовое волокно + 10 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



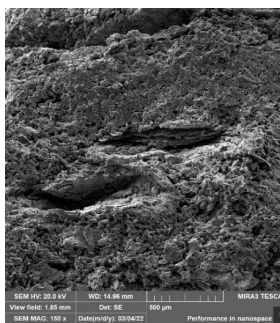
*a*



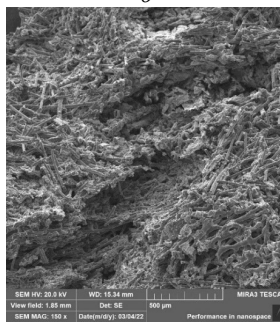
*b*



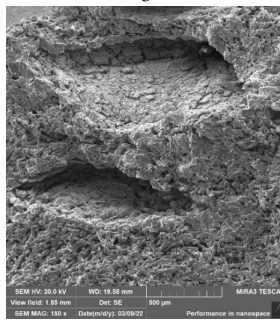
*d*



*б*



*z*



*e*

Рис. 3.13. Общий вид (*a, b, d*) и морфология излома (*б, z, e*) образцов 4–6 состава: базальтовое волокно + 15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Можно выделить общие закономерности формирования исследуемых материалов:

– изменение рельефа поверхности частиц базальтового волокна, за счет образования жидкой фазы при спекании;

- контактообразование между волокнами базальта;
- образование фаз сложного состава типа  $(\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2) \times \text{Fe}_2\text{O}_3$  в местах нахождения частиц упрочняющего агента  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- равномерное распределение основных пор размером 20–50 мкм в композициях;
- образование отдельных крупных пор размером порядка 700 мкм при выгорании порообразователя.

В табл. 3.11 представлены значения прочности на сжатие и усредненные значения микротвердости образцов исследуемых пористых материалов.

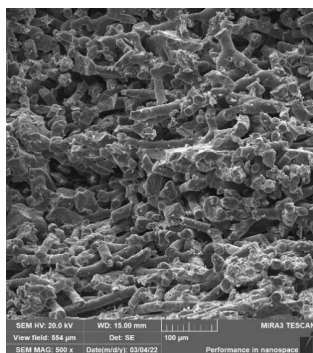
Таблица 3.11

Механические свойства пористых материалов из базальтового волокна

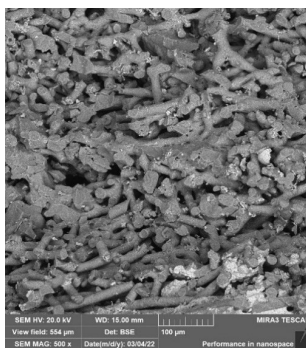
Температура спекания, °С	Максимальная нагрузка, Н	Прочность на сжатие, МПа	Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>
1050	1440	7,70	576,6
1000	1660	8,0	741,1
1150	2100	12,8	1011,8

Из представленных результатов следует, что наиболее прочным оказался материал, спеченный при 1150 °С: максимальная нагрузка составила 2100 Н, прочность на сжатие соответственно – 12,8 МПа. Наименьшей прочностью обладал образец, спеченный при 1050 °С: начало разрушения зафиксировано при нагрузке 1440 Н. При этом с ростом температуры спекания наблюдается значительное увеличение микротвердости исследуемых материалов.

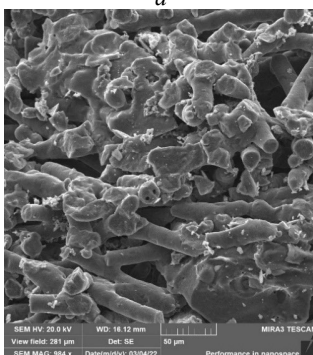
Как следует из [35–48], одним из технологических приемов повышения прочности базальтовых волокон после термообработки является введение в состав оксида циркония, а для создания каталитической активности сульфида меди [49].



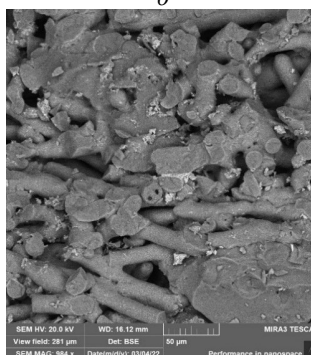
*a*



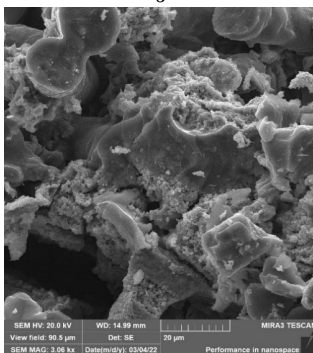
*б*



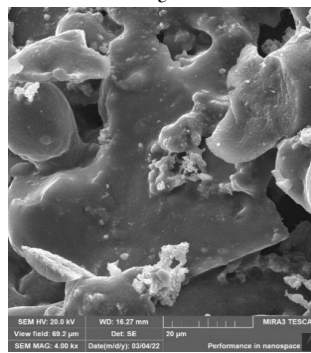
*в*



*з*

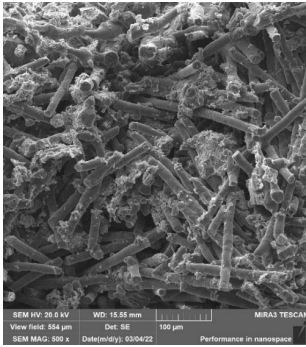


*д*

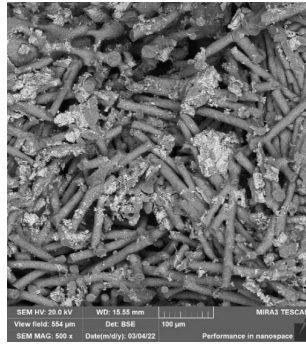


*е*

Рис. 3.14. Морфология поверхности образца 1 в режимах вторичных (*a, в, д, е*) и обратно отраженных (*б, з*) электронов: *a, б* –  $\times 500$ ; *в, з* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 3000$ ; *е* –  $\times 4000$



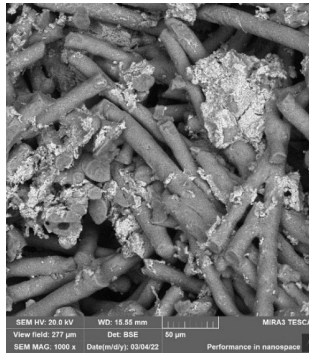
*a*



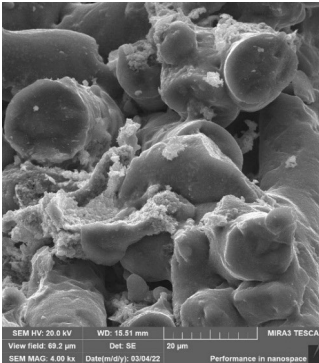
*б*



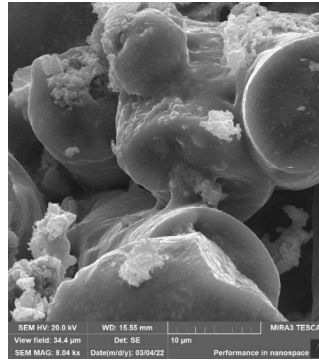
*в*



*z*



*д*



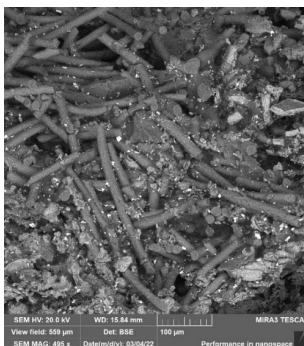
*e*

Рис. 3.15. Морфология поверхности образца 2 в режимах вторичных (*a*, *в*, *д*, *e*) и обратно отраженных (*б*, *z*) электронах:  
*a*, *б* –  $\times 500$ ; *в*, *z* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 4000$ ; *e* –  $\times 8000$

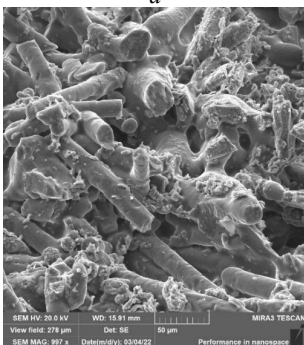




*a*



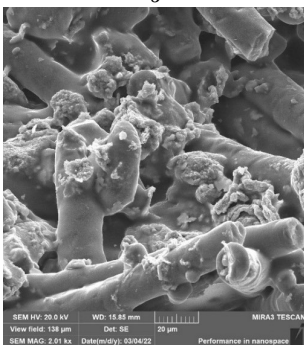
*б*



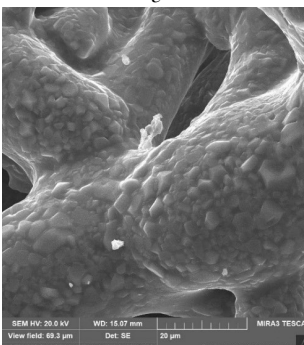
*в*



*г*

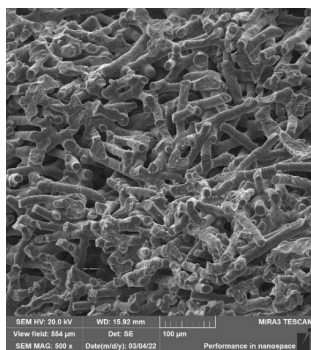


*д*

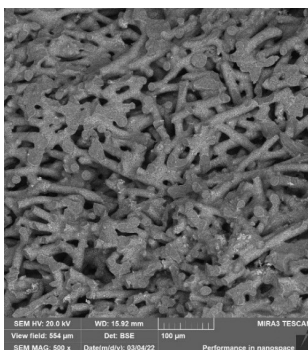


*е*

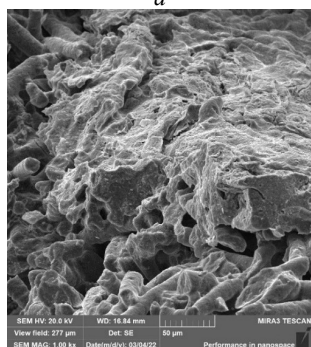
Рис. 3.16. Морфология поверхности образца 3 в режимах вторичных (*a, в, д, е*) и обратно отраженных (*б, г*) электронов: *a, б* –  $\times 500$ ; *в, г* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 2000$ ; *е* –  $\times 4000$



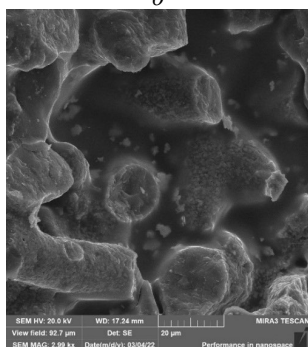
*a*



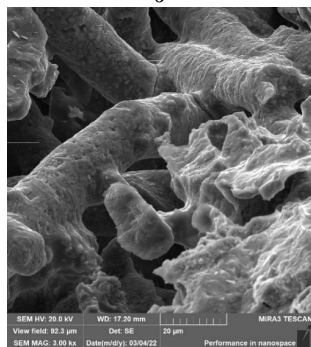
*б*



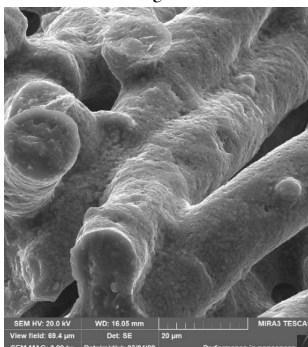
*в*



*г*

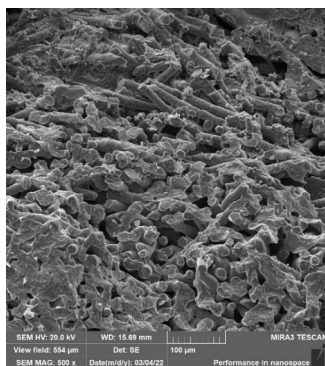


*д*

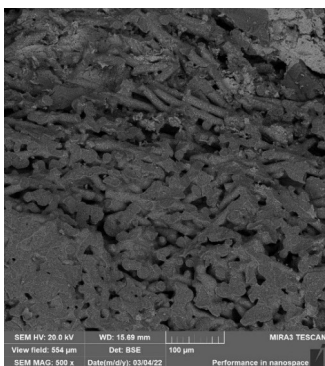


*е*

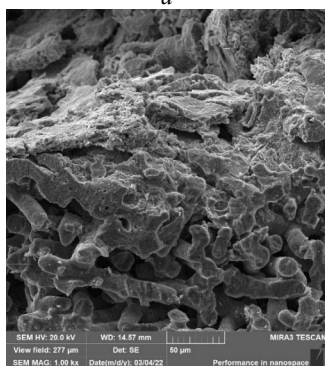
Рис. 3.17. Морфология поверхности образца 4 в режимах вторичных (*a, в, д, з, е*) и обратно отраженных (*б*) электронов: *a, б* –  $\times 500$ ; *в, г* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 3000$ ; *е* –  $\times 4000$



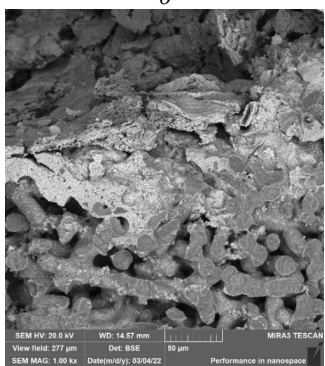
*a*



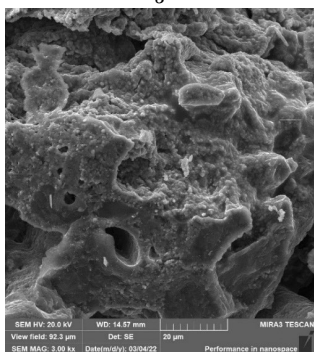
*б*



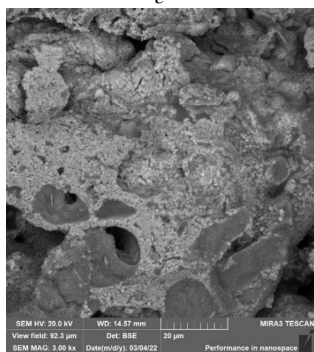
*в*



*г*

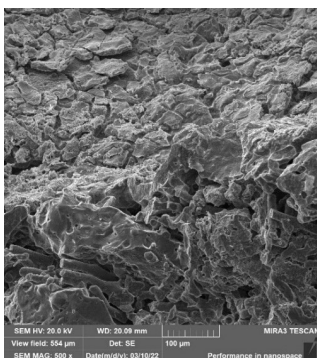


*д*

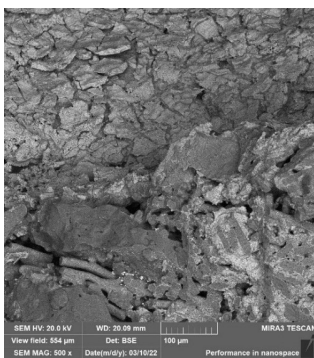


*e*

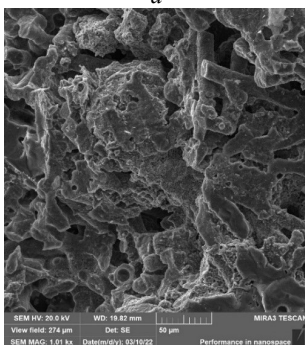
Рис. 3.18. Морфология поверхности образца 5 в режимах вторичных (*a*, *в*, *д*) и обратно отраженных (*б*, *г*, *e*) электронов: *a*, *б* –  $\times 500$ ; *в*, *г* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 3000$ ; *e* –  $\times 3000$



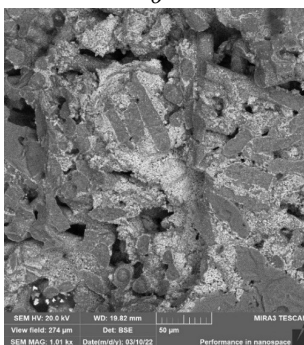
*a*



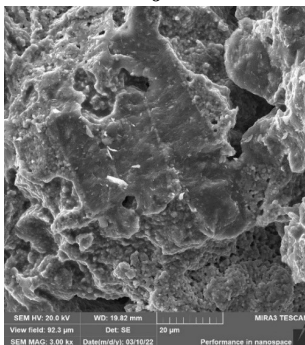
*б*



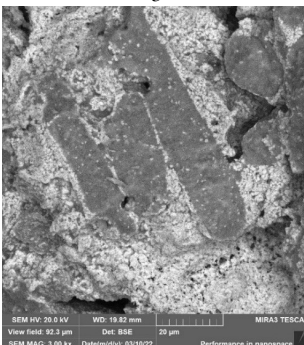
*в*



*г*



*д*



*е*

Рис. 3.19. Морфология поверхности образца 6 в режимах вторичных (*a, в, д*) и обратно отраженных (*б, г, е*) электронов: *a, б* –  $\times 500$ ; *в, г* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 3000$ ; *е* –  $\times 3000$

На сегодняшний день порядка 75 % всех реакций в процессах нефтепереработки являются каталитическими. Используемые в указанных процессах промышленные катализаторы представляют собой одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентные системы на базе оксидов цветных металлов. Длительное время считалось, что наличие серы в катализаторах негативно влияет на интенсивность любых реакций, протекающих на поверхности катализаторов. Однако исследования хорошо известных сульфидов позволили установить каталитические свойства соединений серы, в частности, сульфида меди  $\text{CuS}$ . Поэтому исследовали фазовую структуру пористых материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученных спеканием базальтовых волокон с добавками соединений серы и циркония.

Исследования проводили на образцах пористых материалов (далее образцы) диаметром 17 и высотой 5–17 мм, спеченных на воздухе при 1075 °С из базальтового волокна с добавками и без добавок оксида циркония и/или сульфида меди, с соблюдением условий, изложенных в [50]. Вид образцов и структура пористого материала представлены на рис. 3.20, *а–в*.

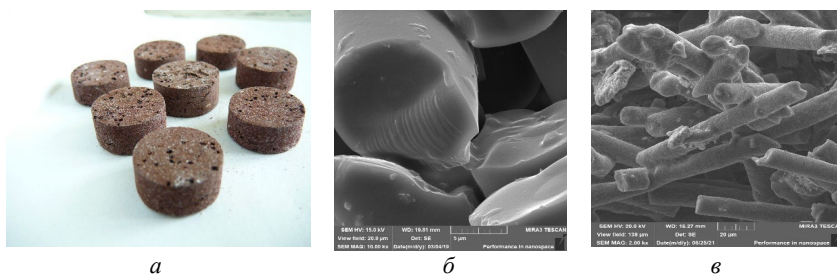


Рис. 3.20. Внешний вид образцов из базальтового волокна (*а*); структуры базальтового волокна (*б*) и материала на его основе (*в*)

Исследования прочности, плотности, пористости, удельной поверхности и фазового состава образцов проводили по стандартным методикам, принятым в материаловедении. Рентгенодифрактометрические исследования по определению фазового состава материалов проводили на дифрактометре ULTIMA IV (Rigaku) в геометрии параллельного пучка

с использованием излучения  $\text{Cu-K}_\alpha$  с длиной волны 0,154179 нм. Программный пакет-PDXL 2 дифрактометра применялся для профильного анализа рентгенограмм и определения качественного фазового состава полученных образцов, а также структурного анализа и расчета параметров решетки установленных кристаллических фаз, как стандартный подход, в частности, использованный в работе [51].

Рентгенодифрактометрически исследовали как исходные образцы, так и порошкообразные продукты их дробления (далее порошковые материалы). Обзорные дифрактограммы регистрировали по стандартной методике в диапазоне 0–100° в непрерывном режиме со скоростью 2 град/мин, с шагом сканирования 0,05°.

Дифрактограммы, представленные на рис. 3.21, *а*, 3.21, *б*, отражают различное структурное и фазовое состояние двух видов порошковых материалов с различными добавками. Вес навесок и условия регистрации дифрактограмм в обоих случаях одинаковы.

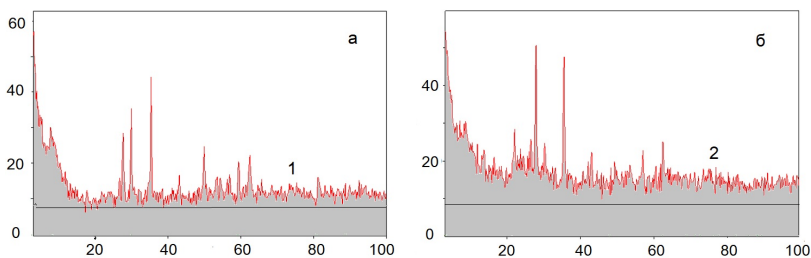


Рис. 3.21. Дифрактограммы порошковых материалов с добавками  $\text{CuS} + \text{ZrO}_2$  (*а*) и  $\text{CuS}$  (*б*)

Обращает на себя внимание более высокий фон и гало в области 20–40°, а также более широкая область увеличенной интенсивности в диапазоне малых углов 0–20° на рис. 3.21, *б* по сравнению с рис. 3.21, *а*. Угловой интервал, занятый гало, составляет  $\Delta \sim 20^\circ$ , что находится в пределах нормы при наличии аморфной фазы в составе любого материала, в данном случае – с добавкой  $\text{CuS}$ , а наличие этой фазы как раз может приводить к росту общего фона дифрактограммы. При исчезновении аморфной фазы, в общем случае, гало исчезает, а величина фона падает, что свидетельствует о преобладании кристаллической фазы, в данном случае – в материале с добавками  $\text{CuS} + \text{ZrO}_2$ . Повышенная

интенсивность в интервале углов  $0-20^\circ$  в обеих дифрактограммах является следствием рассеяния рентгеновского излучения на неоднородностях малых размеров, не имеющих упорядоченной структуры. С другой стороны, оба исследуемых материала не относятся к кристаллически совершенными, поскольку являются пористыми. В нашем случае материал с добавкой CuS кристаллически менее совершенен.

Для выявления достоверной структуры исследуемых материалов дифрактограммы регистрировали в диапазоне  $15-40^\circ$  с малой скоростью  $0,1$  град/мин, с шагом сканирования  $0,2^\circ$  последовательно 2–3 раза. На рис. 3.22 для сравнения приведены дифрактограммы порошковых материалов (*а*) и соответствующих им образцов (*б*). Как следует из представленных результатов, общий фон дифрактограмм образцов понижен, а гало является менее широким, что свидетельствует о возможном влиянии процесса дробления на дополнительное образование аморфной фазы в порошковых материалах.

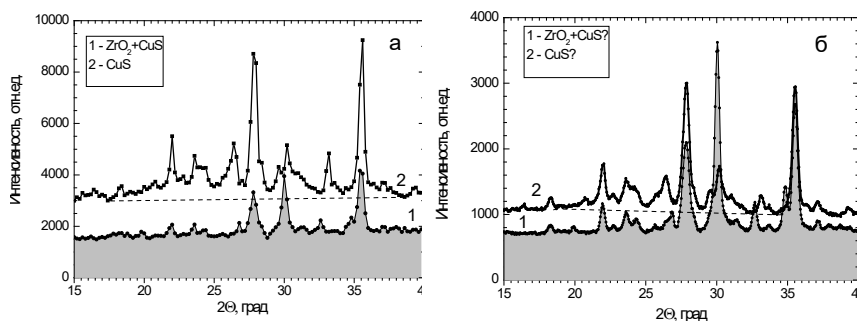


Рис. 3.22. Дифрактограммы порошковых материалов (*а*) и образцов (*б*) в диапазоне  $15-40^\circ$ : 1 – с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub>, 2 – с добавкой CuS

На рис. 3.23, *а*, 3.23, *б* представлены дифрактограммы образцов с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> (1) и CuS (2) в диапазонах углов  $10-120^\circ$  и  $15-65^\circ$ . Определенно образец, спеченный с добавкой CuS (рис. 3.22, *а*, дифрактограмма 2), содержит аморфную фазу в количестве меньшем, чем он же после дробления (рис. 3.22, *а*, дифрактограмма 2), так как угловой интервал расположения гало меньше в первом случае. Поскольку фон в дифрактограмме материала с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> меньше, то в целом количество неоднородностей и несовершенств кристаллической структуры в этом материале меньше.

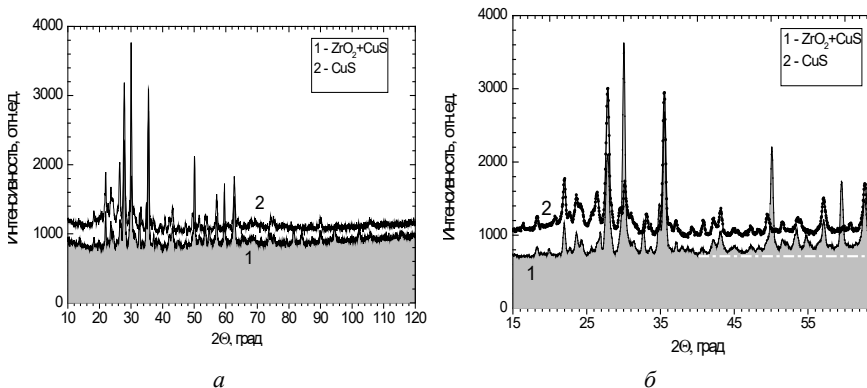


Рис. 3.23. Дифрактограммы образцов в диапазоне 10–120° (а) и 15–65° (б):  
 1 – с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub>, 2 – с добавкой CuS

Еще одна особенность в поведении фона дифрактограмм обнаруживается при рассмотрении рис. 3.23, а, 3.23, б, а именно, увеличение фона по мере увеличения угла  $2\theta$ , и в большей степени для материала с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> (1). Известно, что подобное поведение может быть обусловлено флуоресценцией на атомах железа и характерно для образцов, содержащих соединения железа. Судя по дифрактограммам, этого соединения больше в материале, содержащем добавки CuS + ZrO<sub>2</sub> (1), и его количество не является значительным. Этот вывод хорошо подтверждается тем, что дифрактограммы регистрировались в Cu-K $\alpha$ -излучении, а в этом случае флуоресценция ожидается для атомов Fe и Co [51]. Присутствие в материалах кобальта маловероятно.

В табл. 3.12 сведены данные о фазах, в том числе: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CuS, установленных с использованием программы PDXL 2 (Rigaku), в составе образцов, полученных и исследуемых в работе. Оценочно фазовый состав материалов, спеченных из базальтового волокна с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> и CuS определялся на глубину до 80 мкм для угла дифракции 30°.

Фазовый состав образцов из базальтового волокна без добавок и с добавками сульфида меди и оксида циркония, спеченных при 1075 °С, приведен в табл. 3.12, а их свойства – табл. 3.13.



Таблица 3.12

Фазовый состав материалов, полученных спеканием базальтового волокна при 1075 °С

Без добавок									
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				SiO <sub>2</sub>		
С добавкой сульфида меди									
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	CuS	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	
С добавкой сульфида меди и оксида циркония									
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	CuS	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>

Таблица 3.13

Свойства образцов, спеченных из базальтового волокна при 1075 °С

Характеристики образцов*			
Прочность на сжатие, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Пористость, %
Без добавок			
1,6–1,8	0,79–0,87	0,165–0,225	51–68
С добавкой сульфида меди			
2,0–2,2	0,8–0,85	0,237–0,376	47–57
С добавкой сульфида меди и оксида циркония			
1,9–2,7	0,91–0,93	0,467–0,654	49–54

Анализируя представленные в табл. 3.13 результаты с учетом структуры пористого материала (рис. 3.20, в), можно допустить, что поры исследуемого материала являются практически открытыми. При средней плотности базальта ~ 3 г/см<sup>3</sup> расчетная пористость образцов составляет 50–80 %.

На рис. 3.24, а–в представлена микроструктура поверхности базальтового волокна в составе образцов с добавками CuS, CuS + ZrO<sub>2</sub> и в материале без добавок. Результаты МРСА (микрорентгеноспектральный анализ) по элементам Si, Cu, Fe, O, S, Ca, Al, Zr вдоль отрезка АВ (вставка к рис. 3.25) поверхности волокна в материале с добавками

CuS + ZrO<sub>2</sub>, подтверждают присутствие кристаллических фаз, перечисленных в табл. 3.11.

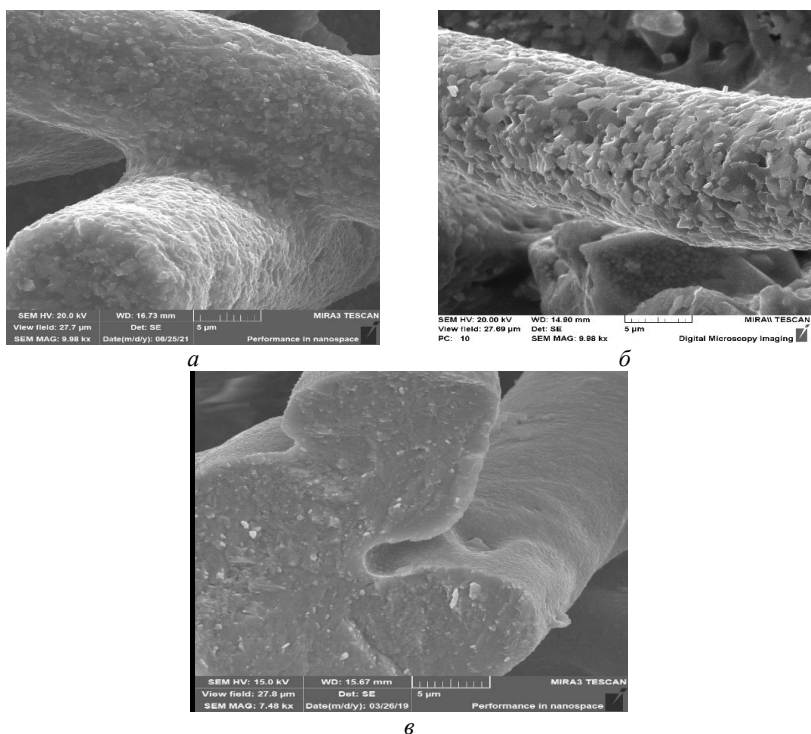


Рис. 3.24. Микроструктура поверхности базальтового волокна в составе образцов с добавками CuS (а), CuS + ZrO<sub>2</sub> (б) и без добавки (в)

Известно, что основными минералогическими составляющими базальта являются алюмосиликаты – минералы, относящиеся к группам пироксенов и плагноклазов, представляющие собой твердые растворы переменного состава. Оксиды железа входят преимущественно в состав магнетита, андрадита и других минералов. В источнике [52] установлено, что при нагреве базальтового волокна выше 1000 °С наблюдается разрушение цепочечных силикатных структур, сопровождающееся образованием низкомолекулярной железосодержащей фазы – гематита [ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] и каркасного силиката изоморфного ряда.

В то же время, нагрев выше 1000 °С приводит к понижению вязкости аморфной матрицы волокна. Исходя из представленных в [53] результатов по расчету энергии кристаллизации шпинельной, пироксеновой и плагиоклазовой фаз, наиболее вероятным результатом охлаждения является формирование шпинелида. Это в свою очередь говорит о трех- и двумерном характере роста кристаллов на фиксированном количестве зародышей.

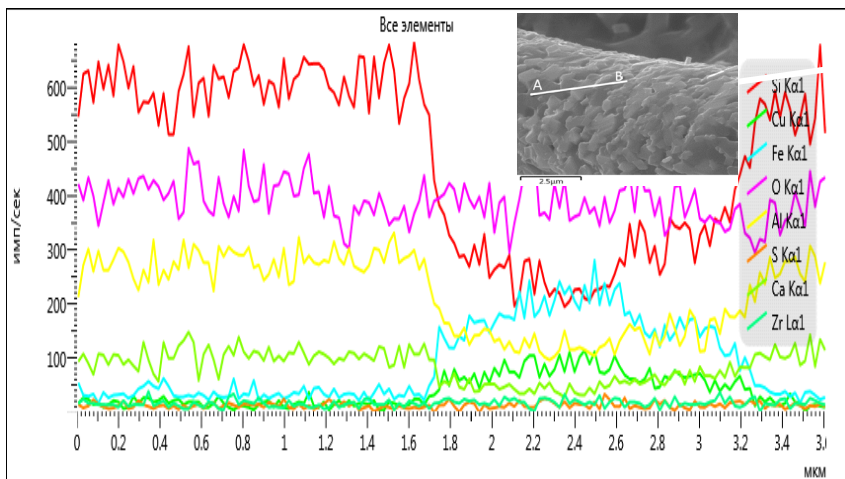


Рис. 3.25. Результаты микрорентгеноспектрального анализа по элементам Si, Cu, Fe, O, S, Ca, Al, Zr поверхности образца с добавками сульфида меди и оксида циркония (на вставке изображение исследуемой области вдоль отрезка АВ)

Таким образом, кристаллизация в волокнах при охлаждении начинается с формирования зародышей калий-алюмосиликатного шпинелида, выступающих в роли центров кристаллизации и входящих в структуру ортоклаза. Последней в иерархии фаз наблюдается образование низкомолекулярной железосодержащей фазы, встроенной в каркасный силикат изоморфного ряда.

Представленные на рис. 3.24 изображения структуры поверхности базальтового волокна в составе материала образца, полученного спеканием с добавками соединений серы и циркония, а также результаты его МРСА подтверждают сделанные предположения. Из данных МРСА следует, что в исследуемой зоне на поверхности базальтовых волокон

формируется область кристаллической фазы размером  $\sim 100\text{--}500$  нм, в пределах которой регистрируется увеличение концентрации железа, меди и кислорода (косвенно указывает на присутствие  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CuS}$ ) на фоне существенного снижения содержания кремния и незначительно алюминия.

В работе [54] было подчеркнуто, что способность к кристаллизации порошковых стекол богатых железом на воздухе снижается из-за поверхностного окисления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В настоящем исследовании обнаружено, что при спекании базальтового волокна с добавками сульфида меди поверхностное окисление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  не происходит (табл. 3.12) в отличие от спекания базальтового волокна без добавок. Отсутствие окисления из-за наличия нейтральной атмосферы наблюдали в работе [55]. Следовательно, на поверхности базальтового волокна, согласно механизму, описанному в источнике [56], кристаллизация начинается с образования магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и ковеллина ( $\text{CuS}$ ), затем кристаллы становятся ядрами для формирования анортита ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). В то же время процесс кристаллизации с образованием совокупности кристаллических фаз магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ковеллина ( $\text{CuS}$ ) и анортита ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) не только ингибирует поверхностное окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , но и создает условия для формирования на поверхности большого количества кристаллов  $\sim 500$  нм (рис. 3.24, а, б).

Отличия в морфологии поверхностей базальтового волокна в образцах с добавками  $\text{CuS}$  и  $\text{CuS} + \text{ZrO}_2$  (рис. 3.24) определяют различия в их удельной поверхности. Результаты, представленные в табл. 3.13, свидетельствуют об увеличении удельной поверхности образцов, спеченных с добавками сульфидов меди в 2–2,5 раза по сравнению с удельной поверхностью образцов без добавок.

В результате исследования фазовой структуры образцов пористых материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученных спеканием базальтовых волокон, модифицированных оксидом циркония и/или соединением серы, в материале с добавками  $\text{CuS} + \text{ZrO}_2$  выявлено преобладающее количество более однородной и совершенной кристаллической фазы, по сравнению с материалом с добавкой  $\text{CuS}$ , в котором наблюдается относительно большее количество аморфной фазы.

Установлено, что поверхность базальтового волокна в спеченном материале с добавками сульфида меди и оксида циркония организована включениями кристаллической фазы размерами  $\sim 500$  нм в отличие от поверхности базальтового волокна в аналогичном материале, но без добавок, где таких включений не наблюдается. Включения кристаллической фазы приводят к увеличению удельной поверхности соответствующего пористого материала в 1,5–2,9 раза по сравнению с материалом без добавок, в котором поверхность базальтового волокна не содержит включений. Увеличение удельной поверхности пористого материала перспективно для повышения каталитической активности.

Проведенные исследования закономерностей формирования структуры и свойств керамических материалов из базальтового волокна с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученных гранулированием, прессованием с последующим спеканием позволили установить, что кристаллизация в волокнах при охлаждении после спекания начинается с образования зародышей алюмосиликатного шпинелида, которые действуют как центры кристаллизации. Показано, что поверхность базальтового волокна в спеченном пористом материале с добавками оксида циркония ( $ZrO_2$ ) и-или сульфида меди ( $CuS$ ) организована включениями кристаллической фазы размерами  $\sim 500$  нм, образование которых приводит к увеличению удельной поверхности соответствующего пористого материала в 1,5–2,9 раза по сравнению с материалом без добавок. При этом получены материалы с прочностью на сжатие до 12 МПа.

## **4. АНИЗОТРОПНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА**

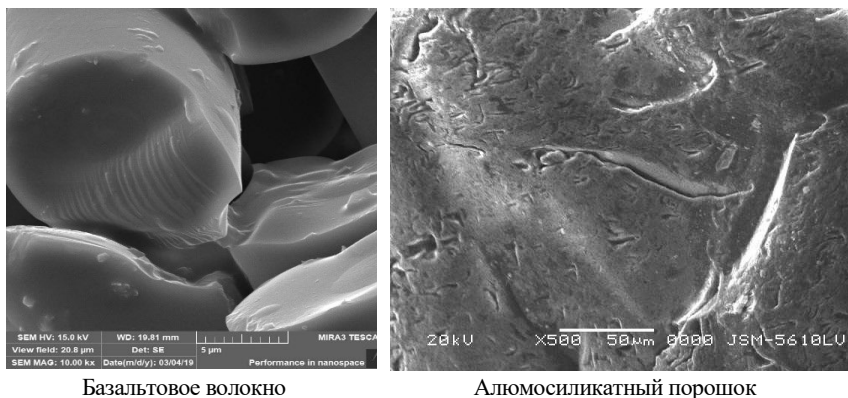
### **4.1. Материалы на основе алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон с бимодальной пористой структурой**

Пористость изделий из порошков может достигать 60 %, из волокон – до 75 %, а применение ячеистых материалов дает возможность выпускать фильтрующие элементы с пористостью до 98 %. При получении пористых материалов из дисперсных твердых частиц наибольшую пористость имеют те, изготовление которых происходит с использованием смеси из одинаковых по размеру зерен шаровидной формы. Так из теории упаковок известно, что при укладке одинаковых шаров пористость тела меняется от 25,95 (ромбоэдрическая упаковка) до 47,64 % (кубическая упаковка), при этом диаметр поры составляет соответственно 0,156 и 0,414 от диаметра шара. Однако получить такие частицы на практике довольно трудно. В технологии керамических пористых материалов приходится иметь дело с зернами различных размеров и имеющих форму, отклоняющуюся от формы шара. Тем не менее при укладке реальных частиц пористость упаковки довольно высока. Сохранить же полученную высокую пористость в изделиях не удастся, так как при прессовании масса уплотняется, причем тем больше, чем выше давление прессования. Улучшить пористость структуры в сочетании с высоким уровнем проницаемости и прочности позволяют композиционные материалы на основе керамических волокнистых и дисперсных материалов. Комбинируя объемное содержание компонентов, можно, в зависимости от назначения, получать материалы с требуемым и значениями пористости, размера пор, проницаемости, прочности и т. п.

Армирование керамики дисперсными волокнами приводит к новым материалам с повышенной стойкостью, устойчивостью относительно тепловых ударов, с повышенной теплопроводностью. Предположительно, что армирование пористой алюмосиликатной керамики керамическими волокнами к указанным выше преимуществам добавит и увеличение коэффициента проницаемости. Однако, ассортимент волокон, пригодных для этих целей, ограничен свойствами исходного материала. При производстве базальтовых волокон в качестве сырья используются

горные породы, химический состав которых близок по составу к алюмосиликатным порошкам (% по массе):  $\text{SiO}_2$  (47,5–55,0);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (14,0–20,0). Следовательно, такие характеристики, как коэффициент термического расширения, температуры плавления и спекания алюмосиликатных материалов и базальтового волокна будут близки.

В качестве исходных материалов выбраны базальтовые волокна марки БС16–12–76 и алюмосиликатные порошки, полученных размолотом фарфорового боя. Структура выбранных материалов представлена на рис. 4.1. Оценивалась возможность повышения коэффициента проницаемости пористых материалов на основе порошков алюмосиликатов введением в структуру материала керамического волокна. Структура материала представлена на рис. 4.2. Видно, что формирование межчастичных контактов происходит по типу жидкофазного спекания, механизм которого изложен в главе 2.



Базальтовое волокно

Алюмосиликатный порошок

Рис. 4.1. Структура исходных материалов

Для оценки коэффициента проницаемости пористых материалов, модифицированных керамическими волокнами, использовали подход Козени для комбинации двух сред: пористой среды, образованной керамическими частицами, и среды в виде пучка капилляров, образованной керамическими волокнами. Причем, взаимопроникновение сред подчиняется бимодальному распределению.

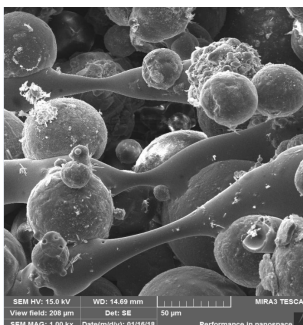


Рис. 4.2. Изображение структуры пористых материалов на основе порошков алюмосиликатов и керамических волокон

Коэффициент проницаемости пористой среды в приближении кубической гранцентрированной укладки частиц порошка (рис. 4.3) вычисляется по формуле [1]:

$$k = \frac{3m}{20} \left[ \frac{(mL)^2(1-\alpha)^4}{[\pi\gamma(1-6\alpha)]^2} \right] \quad (4.1)$$

где  $m$  – пористость,

$L$  – толщина пористого слоя, м,

$\gamma$  – коэффициент извилистости пор,

$\alpha$  – степень пересечения сфер.

Рис. 4.3. Кубическая гранцентрированная укладка частиц (темные области – поровое пространство)



В приближении данной модели, при пористости 0,3–0,4 коэффициент проницаемости, рассчитанный по формуле (4.1), оценочно составляет  $10^{-11}$ – $10^{-13}$  м<sup>2</sup>. Коэффициент проницаемости пористой среды в приближении укладки волокон, как трикотажного материала вычисляется по формуле [2]:

$$k = \frac{9d_{\text{пор}}^2 m}{4\gamma^2}, \quad (4.2)$$

где  $d_{\text{пор}}$  – размер пор, м.

По этой модели при пористости 0,8–0,9 коэффициент проницаемости, рассчитанный по формуле (4.2), оценочно составляет  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  м<sup>2</sup>.



Рис. 4.4. Вид бимодального распределения [3]

Если взаимопроникновение сред подчиняется бимодальному распределению (рис. 4.4), возможно предположить, что существует вероятность регулирования коэффициентом проницаемости пористого материала от  $10^{-8}$  до  $10^{-13}$  м<sup>2</sup> только изменением соотношения порошка и керамических волокон на стадии создания шихты для формования. Причем, если рассматривать течение жидкости в объеме одной поры кубической гранецентрированной (КГЦ) или кубической простой (КП) структуры можно выделить три особых направления течения фильтруемой среды вдоль ребра куба, вдоль диагонали квадрата (основания куба), вдоль диагонали куба. В работе [4] рассмотрены течения вязкой жидкости в периодических канальных моделях пористых сред, образованных структурами трех типов: кубической простой (КП), кубической объемноцентрированной (КОЦ) и кубической гранецентрированной (КГЦ). В выбранных структурах выделены три особых направления течения: вдоль ребра куба, вдоль диагонали квадрата (основания куба), вдоль диагонали куба. Моделирование течения жидкости по выбранным направлениям было проведено путем численного решения

уравнений Навье–Стокса и рассчитано во всем диапазоне безразмерного модельного параметра  $\alpha$  – степени пересечения сфер, – который характеризует микронеоднородности пористой среды и позволяет легко воспроизводить геометрию порового пространства [4]. По результатам расчетов на основе уравнения Дарси определены коэффициенты проницаемости для трех основных направлений течения и проведен анализ анизотропии проницаемости в выбранных структурах. В простой кубической структуре наибольшая проницаемость достигается во 2-м направлении (вдоль диагонали основания куба), наименьшая – вдоль основного направления (вдоль ребра куба). В кубической гранцентрированной структуре наибольшая проницаемость достигается во 2-м направлении (вдоль диагонали основания куба), наименьшая – вдоль 3-го направления (вдоль диагонали куба). При этом, степень анизотропии, определяемая по формуле:

$$\beta_{2,3} = \frac{k_{2,3}}{k_1}, \quad (4.3)$$

где  $k_1$  – проницаемость среды для направления 1;

$k_{2,3}$  – проницаемость среды для направления 2 или 3 достигает значений 2,3 для направления 3 (рис. 4.5).

Причем, согласно проведенным оценкам такая степень анизотропии позволяет изменять коэффициент проницаемости от  $10^{-13}$  до  $10^{-8} \text{ м}^2$  (от 0,1 до  $10^4$  Дарси) только изменением направления фильтрации в анизотропных структурах.

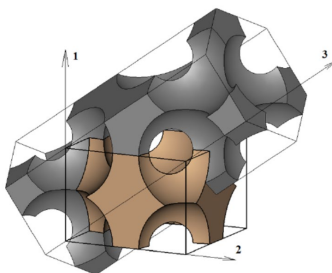


Рис. 4.5. Кубическая простая структура с направлениями течения:  
 1 – вдоль ребра куба, 2 – вдоль диагонали квадрата (основания) куба,  
 3 – вдоль диагонали куба [4]

## 4.2. Морфологический и фазовый анализ бимодальной структуры из порошков алюмосиликатов и базальтового волокна

Шихту для прессования экспериментальных образцов готовили на основе базальтового волокна марки БС16–12–76 и алюмосиликатных порошков, полученных разломом фарфорового боя. Прессование экспериментальных образцов  $\varnothing$  16 и высотой 16 мм производили на лабораторном прессе ПГПр, спекание образцов в печи сопротивления типа СНОЛ на воздухе. Для оценки условий формирования композиционных пористых материалов повышенной прочности на основе алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон была изготовлена партия образцов, моделирующих бимодальную структуру согласно рис. 4.1, режимы спекания которых представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Режимы спекания исследуемых образцов

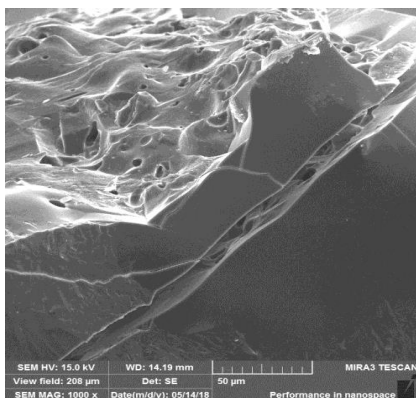
№ образца	Скорость подъема температуры, град/мин	Температура спекания, °С
1	5	1250
2	10	1250
3	5	1150
4	10	1150
5	5	1000
6	10	1000

В табл. 4.2 представлены значения прочности на сжатие, а на рис. 4.4–4.6 изображения структур исследуемых образцов.

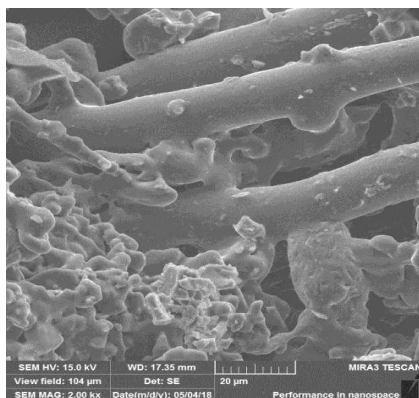
Таблица 4.2

Прочность на сжатие образцов, моделирующих бимодальную структуру

№ образца	Максимальная нагрузка, кг	Прочность, МПа
1	2568,6	16,7
2	1461,1	9,6
3	798,0	5,2
4	578,4	3,9
5	239,0	1,7
6	1400,0	9,2

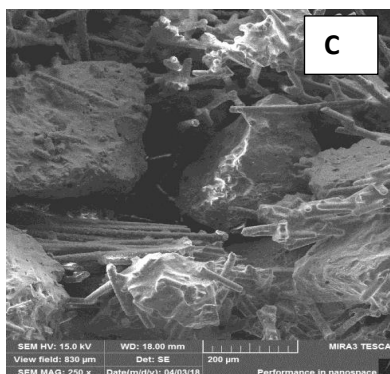


*a*

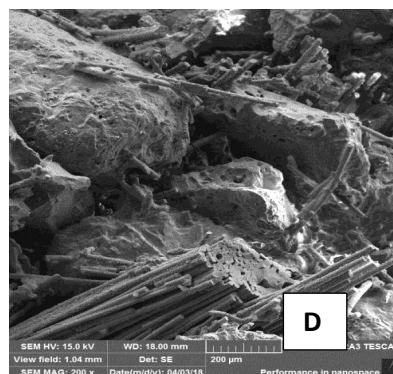


*б*

Рис. 4.4. Морфология поверхности образца 1:  
*a* – трещина в алумосиликатной частице,  
*б* – область контактов алумосиликата и базальтового волокна



*a*

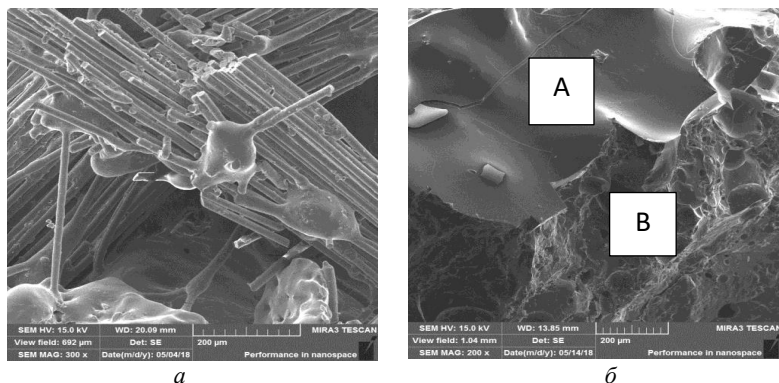


*б*

Рис. 4.5. Морфология поверхности образца 4:  
*a* – арочная структура (C), организованная волокном  $T_{\text{стек.}} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
*б* – волокнистая структура, организованная волокном  $T_{\text{стек.}} - 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ изображений показывает, что введение добавок базальтового волокна, образующих твердые растворы с основным компонентом (создание повышенной концентрации вакансий), изменение газовой атмосферы за счет сгорания органических порообразователя и пластификатора повышает дефектность структуры. При жидкофазном спекании

происходит перегруппировка частиц путем взаимного проскальзывания. Перенос материала через жидкую фазу происходит за счет растворения мелких частиц и контактных участков, химический потенциал которых повышен из-за контактных напряжений.



*a*

*б*

Рис. 4.6. Морфология поверхности образца 5:

*a* – базальтовое волокно, организующее волокнистую композицию;

*б* – граница аморфной фазы и кристаллической структуры

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 спекание оказывает существенное влияние на структуру материала. Анализ изображений, представленных на рис. 4.4–4.6 показывает, что увеличение температуры спекания уменьшает величину угла смачивания. При этом наблюдаются нерасплавленные волокна. При увеличении температуры до 1250 °С возрастает количество жидкой фазы, угол смачивания уменьшается и структура материала становится более однородной.

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

Таким образом, оценка механизмов регулирования структуры пористых материалов, формируемых на основе композиций из алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон показала, что повышение эффективности исследуемых материалов возможно введением в шихту на стадии формования изделия керамических, в частности, базальтовых волокон, 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 [5]. В этом случае жидкая фаза стремится равномерно распределиться в зонах наибольшей кривизны поверхности, как между алюмосиликатными частицами, так между нитями базальтового волокна.

Для исследований прочности была изготовлена партия образцов с различным содержанием волокна, режимы спекания которых представлены в табл. 4.3. В полученных экспериментальных образцах определяли прочность на сжатие и микротвердость.

Таблица 4.3

Режимы спекания исследуемых образцов

№ образца	Содержание волокна, % (мас)	Температура спекания, °С
1	2	1250
2	5	1000 1150
3	10	1000 1150
4	15	1000 1150
5	20	1000 1150

В табл. 4.4 представлены значения прочности на сжатие и усредненные значения микротвердости исследуемых образцов, в результате которых установлено, что наиболее прочным является образец 3, сформованный и спеченный при 1150 °С: максимальная нагрузка составила 3860 Н, прочность на сжатие – 21,4 МПа. Наименее прочным оказался образец 5, спеченный при 1000 °С: разрушение образца началось при нагрузке 1660 Н.

Таблица 4.4

Механические свойства

№ образца	Температура спекания, °С	Максимальная нагрузка, Н	Прочность на сжатие, МПа	Микротвердость кгс/мм <sup>2</sup>
2	1150	1840	14,72	–
3	1150	3860	21,4	869,3
4	1150	2100	12,8	576,6
5	1000	1660	7,70	1011,8

Проведенные исследования позволили изучить физико-химические процессы, происходящие на стадиях прессования композиции базальтового волокна – алюмосиликатный порошок, и оптимизировать технологические параметры процесса формования.

Из порошка алюмосиликата и базальтового волокна была изготовлена партия экспериментальных образцов в виде цилиндров Ø 16 и высотой 10 мм. При отработке оптимальных режимов формирования структуры экспериментальных образцов были опробованы представленные ниже три технологические схемы, по которым были изготовлены три серии образцов с одинаковым процентным соотношением порошков алюмосиликатов и базальтового волокна.

Серия 1. Прессование при давлении 20 МПа, сушка при комнатной температуре в течение суток, спекание. Для спекания была выбрана температура 1000 °С. Время спекания 1 ч.

Серия 2. Прессование при давлении 40 МПа. Спекание по режимам аналогичным режимам серии 1.

Серия 3. Прессование при давлении 60 МПа. Спекание после сушки по режимам аналогичным режимам серии 1.

Образцы каждой серии испытывали на проницаемость, определяли размер пор. Для определения стандартного отклонения использовался аппарат статистических расчетов Microsoft Excel. Результаты экспериментов по определению коэффициента газопроницаемости, максимального, среднего и минимального размеров пор с оценкой стандартных отклонений измеренных величин представлены в табл. 4.5. Анализ приведенных результатов показывает, что средний размер пор материалов на основе алюмосиликатов и базальтового находится в диапазоне 10–20 мкм. Причем сравнение данных среднего размера пор в сериях указывает, что наиболее узким распределением пор по размерам (наименьшим стандартным отклонением) характеризуются экспериментальные образцы серии 3.

Таблица 4.5

Фильтрующие характеристики экспериментальных образцов  
на основе алюмосиликатов и базальтового волокна

Серия, №	$K, \times 10^{-10}, \text{ м}^2$	Максимальный размер пор, мкм	Средний размер пор, мкм
1	21,7	130,2	17,2
Стандартное отклонение измеренной величины в серии 1	11,9	14,5	7,6
2	8,9	120,5	10,2
Стандартное отклонение измеренной величины в серии 2	3,1	10,4	5,4
3	34,9	169,4	17,3
Стандартное отклонение измеренной величины в серии 3	4,3	5,8	3,3

Коэффициент проницаемости ( $K$ ) находится в диапазоне  $(9-25) \times 10^{-10} \text{ м}^2$ . Как следствие наиболее узкого распределения пор, образцы серии 3 имеют повышенный коэффициент проницаемости с малым стандартным отклонением от средней величины.

Сравнение структурных характеристик материалов на основе алюмосиликатов с базальтовым волокном и силикатов показывает, что



образцы на основе алюмосиликатного порошка и базальтового волокна при одинаковом размере исходных частиц имеют несколько большую пористость, при этом характеризуются в 1,5 раза большим размером пор, и, как следствие, большей проницаемостью.

В табл. 4.6 представлены сравнительные характеристики различных пористых материалов.

Таблица 4.6

Сравнительные характеристики различных пористых материалов

Характеристика	Материал	
	Силикат	Алюмосиликат + базальтовое волокно
Фракция порошка, мкм	315–630	315–630
Пористость, %	37	48
Максимальный размер пор, мкм	130	65
Средний размер пор, мкм	14–18	27–30
Проницаемость $\times 10^{-10}$ , м <sup>2</sup>	6	29
Прочность на сжатие, МПа	14	21

Армирование пористой алюмосиликатной керамики базальтовыми волокнами позволяет создать материалы с улучшенными характеристиками. При производстве базальтовых волокон в качестве сырья используются горные породы, химический состав которых близок по составу к алюмосиликатным порошкам (% по массе): SiO<sub>2</sub> (47,5–55,0); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,0–20,0) [6; 7]. В то же время, условия получения базальтового волокна формируют объекты, морфология и фазовый состав которых отличаются от характеристик порошков алюмосиликатов. Поэтому при близких коэффициентах термического расширения, температурах плавления и спекания алюмосиликатных материалов и базальтового волокна актуально изучение особенностей формирования контактов в пористых композиционных материалах при спекании.

Дифференциально-термический анализ проводили по стандартным методикам на приборе STA 409 PC/PG (Германия). Условия эксперимента: атмосфера – воздух, диапазон температур 20–1000 °С, скорость нагрева 10 К/мин.

Исследование фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре Ultima IV (Rigaku) в  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении. Расшифровка фазового состава полученной рентгенограммы проводилось в программе «PDXL2». Идентификация фазового состава выполняется в режимах:

– автоматического поиска эталонных образцов в полной базе данных ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB) и COD, включающих более 250 тысяч карточек;

– создания собственной базы данных в программе «PDXL2» по данным эталонного состава, известной сингонии и др., значительно сужающей число эталонных карточек, позволяющей повысить точность и увеличить скорость индентификации рентгенограмм.

По анализу рентгенограмм сравнения осуществляли отбор и идентификацию фазового состава образца. Результаты идентификации фазового состава включают в себя данные о параметрах рентгеновского спектра, подобранных карточках (название, химическая формула и номер), характеристике пиков (углов, межплоскостное расстояние, интенсивность, полуширина и принадлежность к карточке). Степень кристалличности определяли производится по программе «PDXL2». Программа осуществляет поиск пиков аморфной фазы (опция Amorphous material) и кристаллической фазы (опция Crystallinity) и отображает маркеры и профили найденных пиков. Параметры найденных пиков (включая  $2\theta$ , высоту, FWHM – ширину на полувысоте, интегральную интенсивность) отображаются в виде таблицы на вкладке Peak list [5]. Расчет степени кристалличности образца производится по формуле:

$$K = S_1 / S_2 \cdot 100 \% \quad (4.4)$$

где  $S_1$  – площадь пиков,

$S_2$  – общая площадь рентгенограммы.

Расшифровка фазового состава осуществлялась в диапазоне углов  $2\theta = 15^\circ$ – $50^\circ$ , степень аморфности, кристалличности определялась в диапазоне углов  $2\theta = 45^\circ$ – $100^\circ$ . Погрешность определения фазового состава составляет 8–10 относительных процентов.

Для исследований была изготовлена партия образцов с содержанием волокна 15 % по массе, температура спекания  $1100^\circ\text{C}$ , скорость нагрева 4–16 К/мин, время изотермической выдержки – 60 мин, остывание вместе с печью.

Изображение структуры исходных материалов представлены на рис. 4.7. Фазовый состав базальтового волокна на рис. 4.8. и в табл. 4.7.

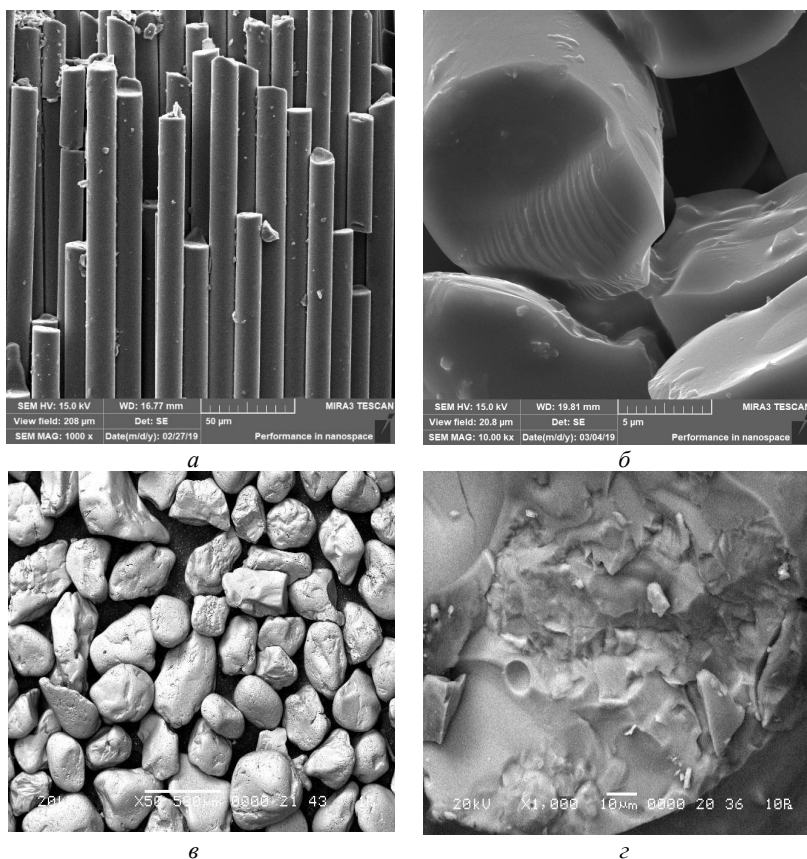


Рис. 4.7. Изображение структуры исходных материалов:  
*а, б* – базальтовое волокно; *в, г* – алюмосиликатный порошок

Расчеты показали, что степень аморфности рубленого базальтового волокна БС 14-4,5-45С составляет порядка 95–100 %. Степень кристалличности незначительная, не превышает 3–5 %. Как известно, алюмосиликатный порошок характеризуется высокой степенью кристалличности. Область рентгенограммы для расчета степени аморфности, кристалличности базальтового волокна приведена на рис. 4.8.

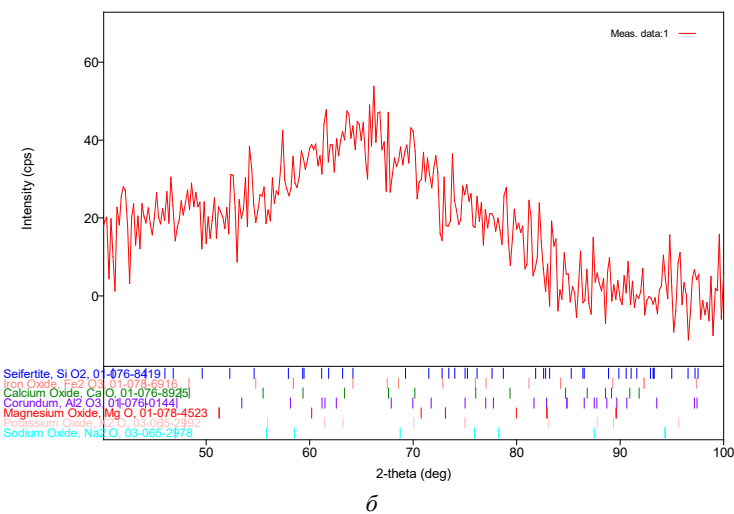
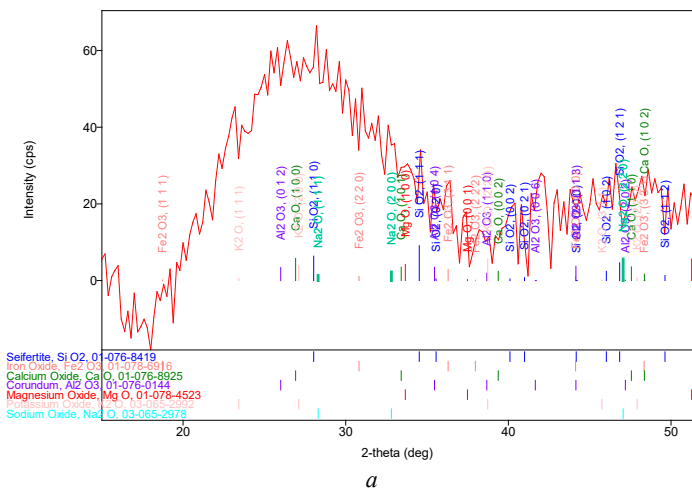


Рис. 4.8. Рентгенограмма базальтового волокна БС 14-4,5-45С (*a*) и область рентгенограммы для расчета степени аморфности и кристалличности базальтового волокна (*b*)

Таблица 4.7

## Фазовый состав базальтового волокна

Formula	Phase name	Content (%)
SiO <sub>2</sub>	Seifertite	54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Iron Oxide	7
CaO	Calcium Oxide	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corundum	19
MgO	Magnesium Oxide	4
K <sub>2</sub> O	Potassium Oxide	3
Na <sub>2</sub> O	Sodium Oxide	3

На рис. 4.9 представлены термограмма шихты на основе алюмосиликатного порошка и базальтового волокна.

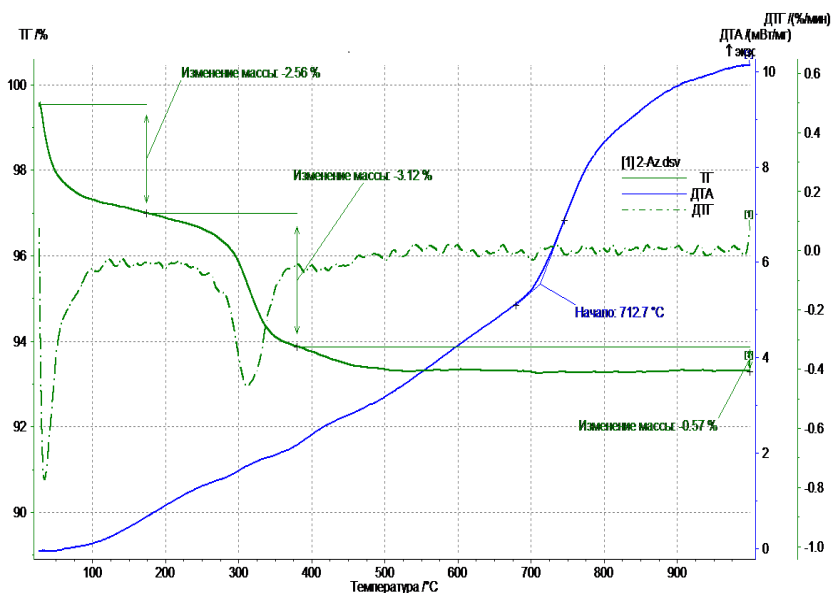


Рис. 4.9. Термограмма смеси базальтовое волокно-алюмосиликатный порошок

Объемная усадка экспериментальных образцов в зависимости от скорости нагрева представлена на рис. 4.10.

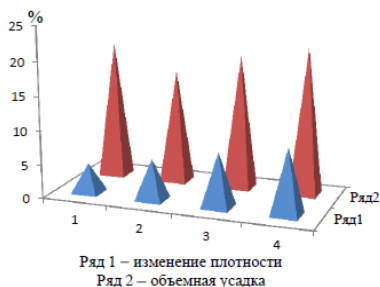


Рис. 4.10. Объемная усадка экспериментальных образцов в зависимости от скорости нагрева смеси:

1 – 4 градуса/мин, 2 – 8 градусов/мин, 3 – 12 градусов/мин, 4 – 16 градусов/мин

Согласно рис. 4.10 для различных скоростей нагрева наблюдается изменение плотности материала на уровне 5–10 %, а в тоже время величина объемной усадки колеблется в диапазоне до 14–25 %. Поведение образцов на основе смеси алюмосиликатного порошка и базальтового волокна объясняется различиями в механизмах контактообразования при их спекании. Вид кривых на рис. 4.9 указывает на комплексный характер формирования межчастичных контактов. При спекании алюмосиликатных порошков обеспечивается тип жидкофазного спекания, когда над процессами диффузии преобладает движение жидкой фазы по поверхности частиц в область контакта без изменения конфигурации и объемного содержания областей твердой фазы (Глава 2).

Малая объемная усадка при спекании объясняется ограниченным смачиванием жидкой фазой твердофазных областей. При спекании базальтового волокна движущей силой процессов является не только взаимодействие жидкой фазы и твердофазных областей, но и процессы перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Об этом свидетельствует наличие фазового перехода, начинающегося при 712,7 °С (рис. 4.9). В табл. 4.8 представлены значения прочности на сжатие, микротвердости и коэффициента проницаемости, размера пор экспериментальных образцов.

Как следует из представленных результатов, значения микротвердости и прочности на сжатие не всегда коррелируют между собой. Это может быть связано с тем, что в структуре материала присутствует как кристаллическая, так и аморфная структурные составляющие.

Таблица 4.8

## Характеристики экспериментальных образцов

№ образца	Скорость нагрева, град/мин	Коэффициент проницаемости $\times 10^{12}$ , $\text{м}^2$	Размер пор, мкм	Прочность на сжатие, МПа	Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>
1	4	21,7	17,2	14,72	—
2	7	22,8	18,4	21,4	869,3
3	10	20,5	17,9	12,8	576,6
4	16	31,8	22,5	7,70	1011,8

Анализ атласа изображений структур, представленных на рис. 4.11–4.18 показывает, что температура спекания оказывает существенное влияние на структуру материала.

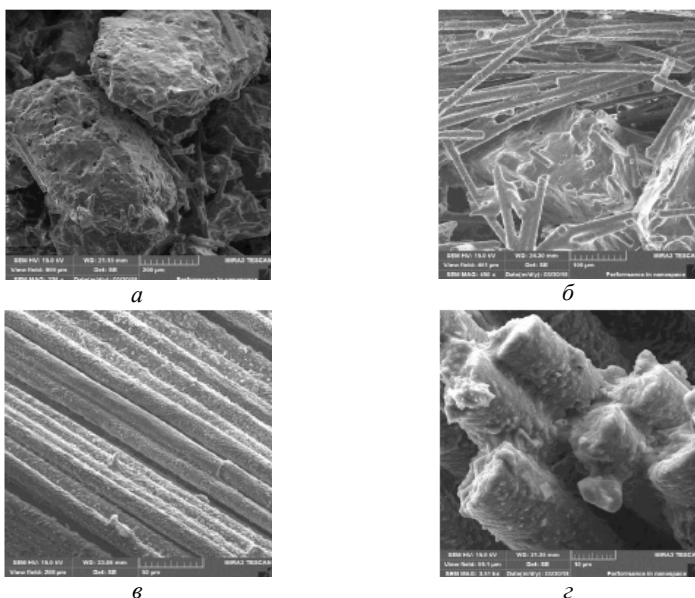


Рис. 4.11. Морфология поверхности образца с содержанием волокна 10 %:  
*а, б* – алумосиликатные частицы в окружении базальтовых волокон.  $T_{\text{спек.}} 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
*в, г* – базальтовое волокно.  $T_{\text{спек.}} 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Видно, что при 1100 °С, кроме аморфной структурной составляющей, сохраняется и кристаллическая фаза. При этом наблюдаются не-расплавленные волокна в неоднородной структуре. При увеличении температуры спекания до 1150 °С возрастает количество жидкой фазы и структура материала становится более однородной, но аморфная фаза, сформированная расплавом базальтового волокна, практически полностью организует поверхность пор (рис. 4.11 и 4.12).

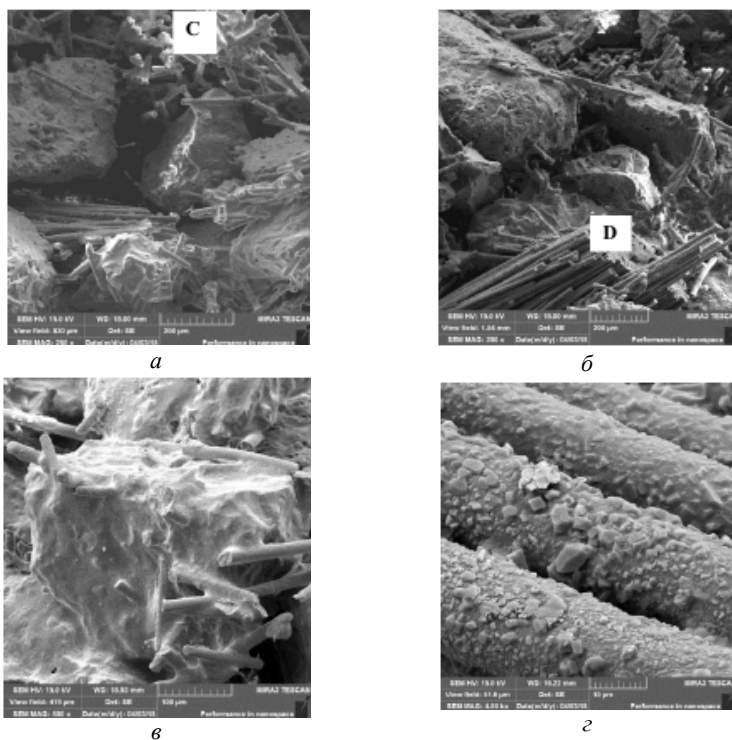


Рис. 4.12. Морфология поверхности образца с содержанием волокна 15 %:  
*а* – арочная структура (С), организованная базальтовым волокном.  $T_{\text{спек.}} 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
*б* – волокнистая структура, организованная базальтовым волокном.  $T_{\text{спек.}} 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
*в* – алюмосиликат с приплавленными базальтовыми волокнами;  
*г* – поверхность базальтового волокна  $T_{\text{спек.}} 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$



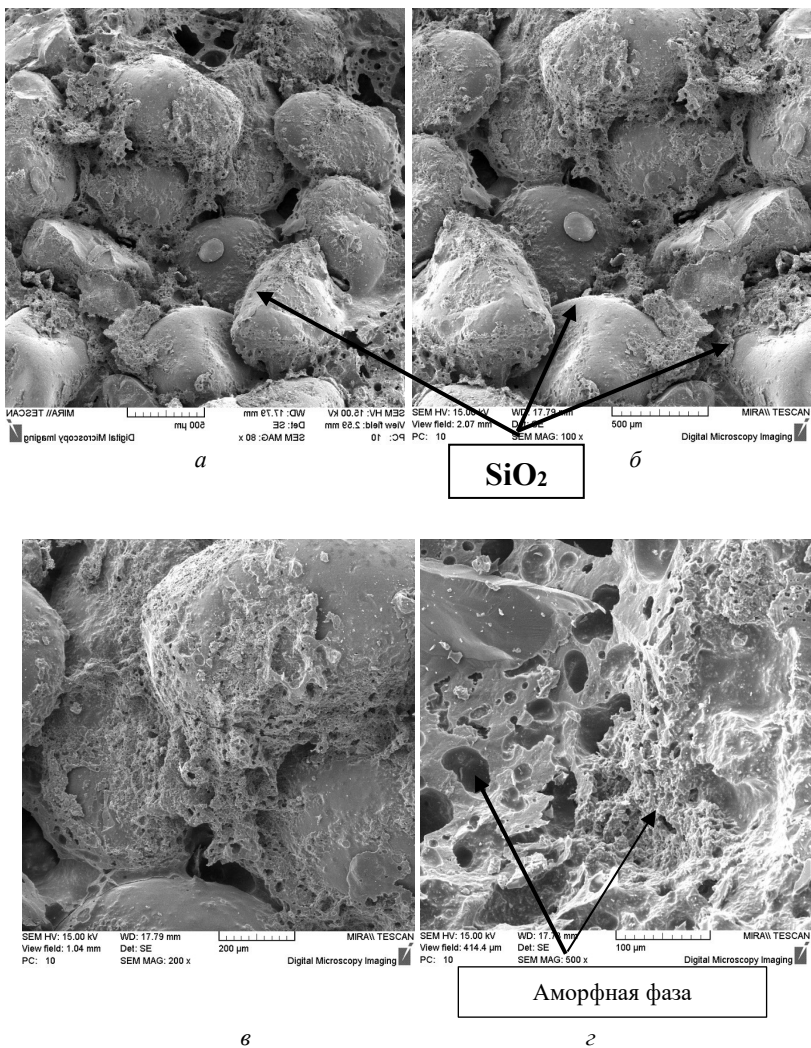
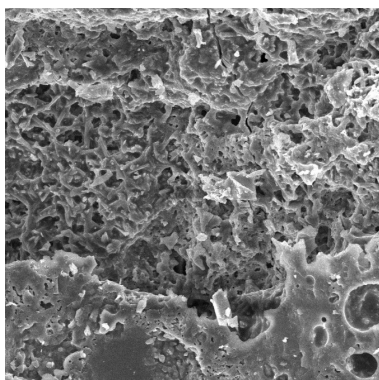


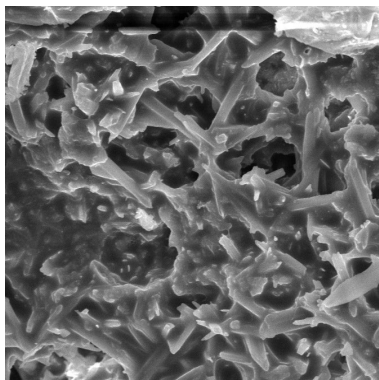
Рис. 4.13. Морфология поверхности излома образца с содержанием волокна 2 %:  
 а –  $\times 80$ ; б –  $\times 100$ ; в –  $\times 200$ ; г –  $\times 500$

Исследование элементного состава на рентгенофлуоресцентном спектрометре показало присутствие в материале таких элементов, как Si, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe и кислород, причем более 80 % составляет оксид

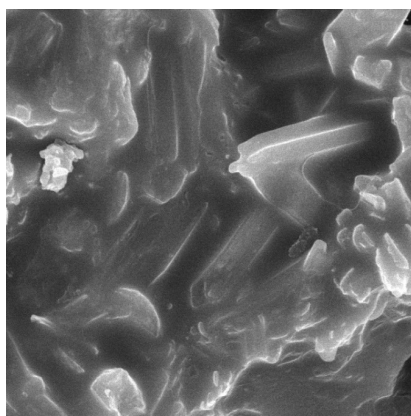
кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Точечный микрорентгеноспектральный анализ керамики на сканирующем электронном микроскопе (рис. 4.18) свидетельствует о том, что там, где кристаллические частицы не полностью затянуты аморфной фазой, преобладает оксид кремния. Там, где кристаллические частицы уже покрыты аморфной фазой, увеличивается содержание натрия, магния и уменьшается содержание кремния.



*a*

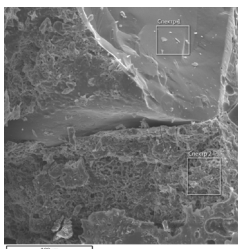


*б*



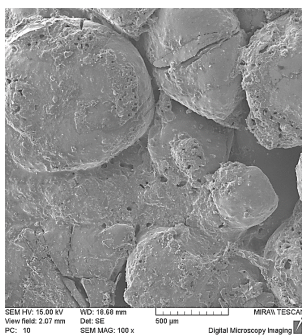
*в*

Рис. 4.14. Морфология поверхности излома образца с содержанием волокна 2 %:  
*a* –  $\times 1000$ ; *б* –  $\times 3000$ ; *в* –  $\times 10000$

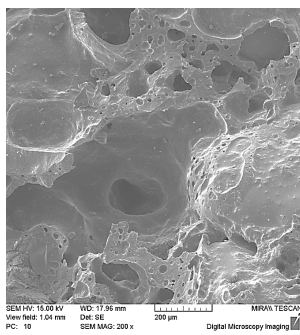


	Содержание оксидов, %					
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Спектр 1	0,6	—	—	99,2	—	0,2
Спектр 2	12,4	0,7	12,1	64,2	1,7	8,9

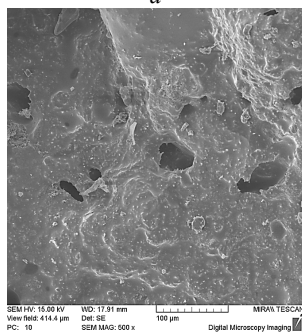
Рис. 4.15. Морфология поверхности излома образца с содержанием волокна 2 % с результатами микрорентгеноспектрального анализа



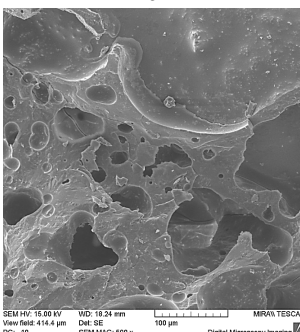
*a*



*б*

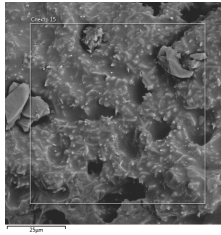


*в*



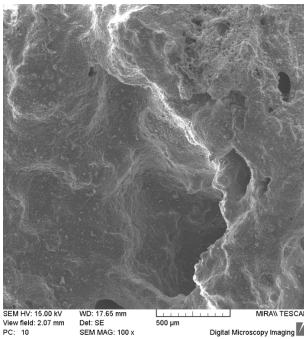
*г*

Рис. 4.16. Морфология поверхности излома образца с содержанием волокна 5 %: *a* –  $\times 100$ ; *б* –  $\times 200$ ; *в*, *г* –  $\times 500$

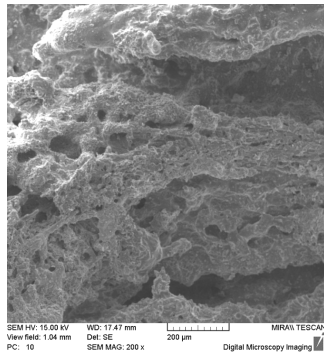


	Содержание оксидов, %					
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Спектр 15	14,4	0,3	7,2	71,0	0,6	6,5

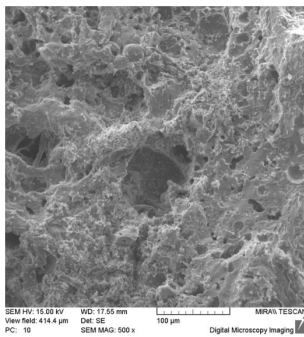
Рис. 4.17. Морфология поверхности излома образца с содержанием волокна 10 % с результатами микрорентгеноспектрального анализа



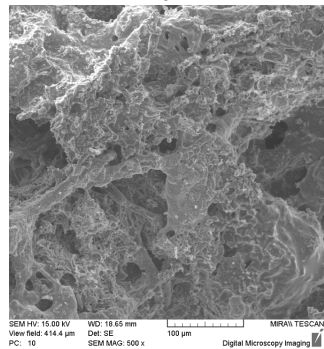
*a*



*б*

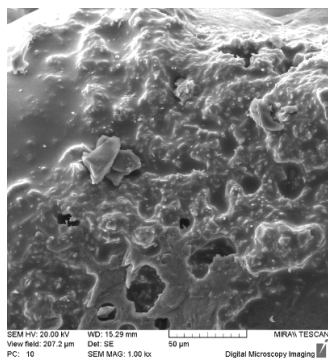


*в*

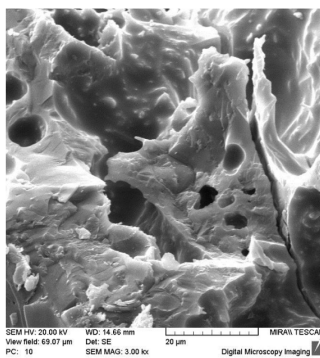


*г*

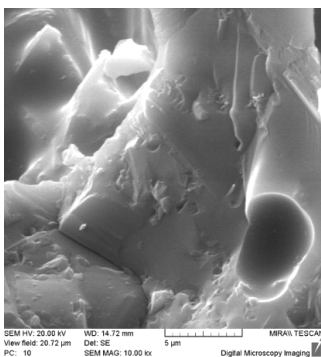
Рис. 4.18. Морфология поверхности излома образца с содержанием волокна 15 %:  
*a* – × 100; *б* – × 200; *в*, *г* – × 500; *д* – × 1000; *е* – × 3000; *ж* – × 10000



д



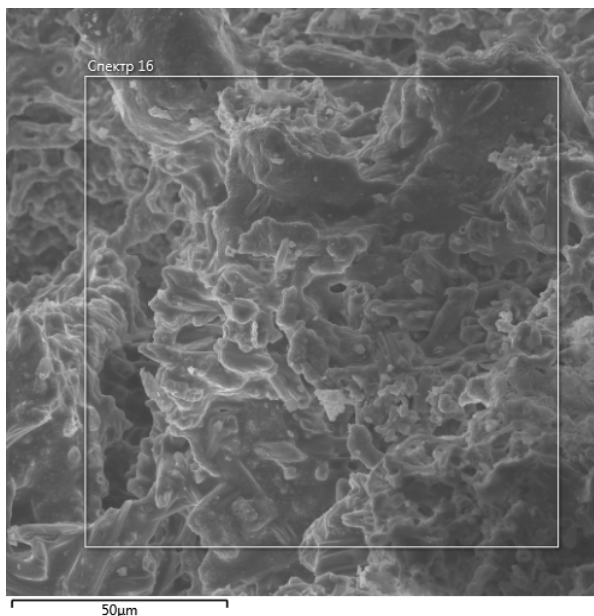
е



ж

Рис. 4.18. (окончание)

На рис. 4.20 представлены снимки морфологии поверхности образца алюмосиликатной керамики, полученной при радиальном прессовании микросфер оксида алюминия с Е-стеклом, спеченной при температуре 637 °С. Зона контакта составляет 10–20 мкм. В данном случае, как и в предыдущем, частицы  $Al_2O_3$  связаны между собой расплавленным стекловолокном. На отдельных частицах расплавленное волокно закрывает более третьей части площади алюмосиликатных частиц (рис. 4.20, е). Однако температуры спекания очевидно недостаточно для полного расплавления стекловолокна. Кроме того, необходима корректировка соотношения микросфер и стекловолокна, для того чтобы все частицы  $Al_2O_3$  были связаны в единую матрицу. Низкие механические свойства данной керамики (при ударе легко разрушается) обусловлены недостаточной общей площадью контактных зон.

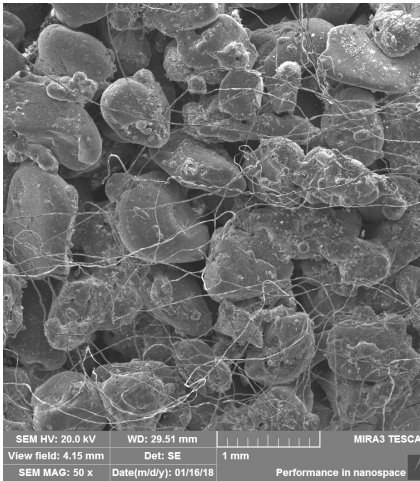


	Содержание оксидов, %					
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Спектр 16	18,0	0,5	1,6	54,8	0,5	24,6

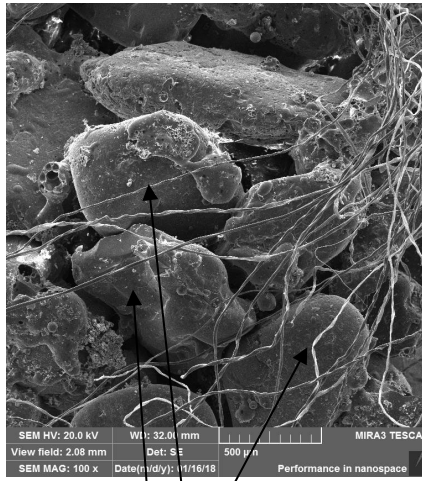
Рис. 4.19. Морфология поверхности излома образца с содержанием волокна 15 % с результатами микрорентгеноспектрального анализа

Увеличение температуры спекания до 750 °С при тех же исходных компонентах, что и для образца алюмосиликатной керамики 2, не увеличило прочность материала: образец хрупкий, ломается при незначительном механическом воздействии.

Далее предоставлены результаты исследований пористых материалов, сформованных радиальным прессованием из гранул на основе силикатов и алюмосиликатов с добавками АФС (алюмофосфатное связующее) и базальтового волокна (табл. 4.9), а на рис. 4.21–4.36 представлен атлас их структур.

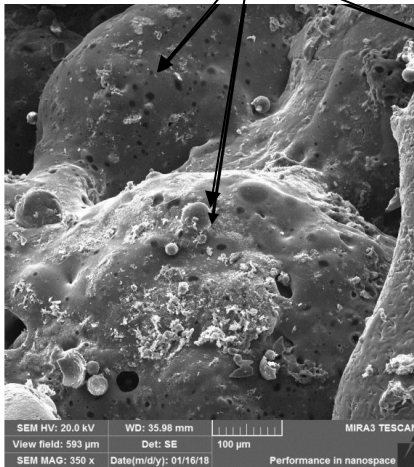


*a*

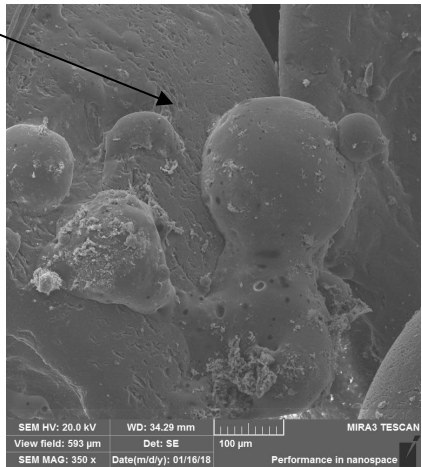


$\text{SiO}_2$

Аморфная фаза

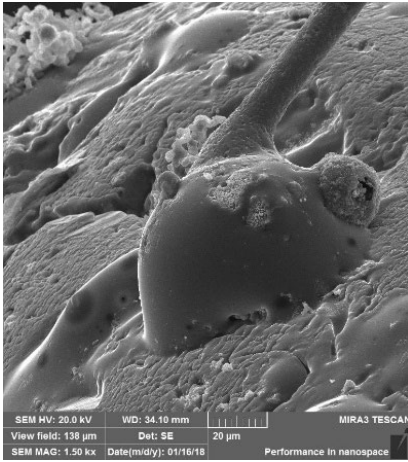


*в*

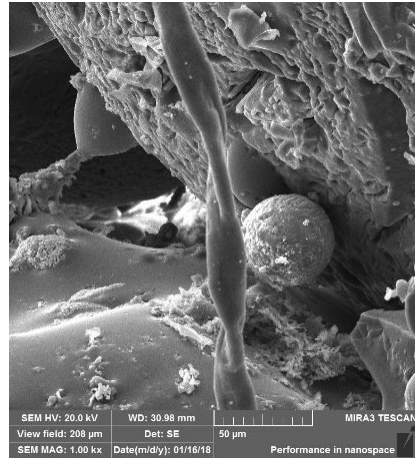


*з*

Рис. 4.20. Морфология поверхности образца с содержанием волокна 2 %:  
*a* – 50; *б* – 100; *в*, *з* – 350; *д* – 1500; *е* – 1000; *ж* – 2000



д



е



ж

Рис. 4.20. (окончание)



Таблица 4.9

Состав и температура спекания исследуемых образцов с алюмофосфатным связующим и базальтовым волокном

№ образца	Состав	Температура спекания, °С
11	SiO <sub>2</sub> + базальтовое волокно	900
12	SiO <sub>2</sub> + базальтовое волокно	950
13	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + базальтовое волокно	1250
14	SiO <sub>2</sub> + базальтовое волокно + жидкое стекло	1000
15	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + базальтовое волокно + АФС	950
16	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + базальтовое волокно + АФС	1000
17	Песок, жидкое стекло, базальтовое волокно, вода, ПАВ, пластификатор	1000 1150
18	Песок, алюмосиликат, базальтовое волокно, вода, ПАВ, пластификатор	1000 1150
19	Фарфор, алюмосиликат, базальтовое волокно, пластификатор	1000 1150
20	Фарфор крупный, алюмосиликат, базальтовое волокно, пластификатор	1000 1150
21	Фарфор мелкий, алюмосиликат, базальтовое волокно, пластификатор	1000 1150
22	Фарфор крупный, КМЦ, базальтовое волокно, пластификатор	1000 1150
23	Микросферы, КМЦ, базальтовое волокно, пластификатор	1000 1150
24	Микросферы, алюмосиликат, базальтовое волокно, пластификатор	1000 1150

В представленных образцах присутствуют как кристаллическая, так и аморфная фазы. Аморфная фаза представляет собой расплавленное базальтовое волокно, которое служит связкой между кристаллическими частицами SiO<sub>2</sub>. Как следует из полученных данных, базальтовое волокно расплавилось не полностью. Наблюдаются отдельные нерасплавленные волокна, которые обволакивают кристаллические частицы оксида кремния. Увеличение температуры спекания на 50 °С (с 900

до 950 °С) несколько увеличило количество расплавленных волокон. Введение в исходную матрицу частиц  $Al_2O_3$  и увеличение температуры спекания до 1250 °С позволило расплавить практически полностью базальтовые волокна, однако прочность сцепления частиц в этом случае не увеличилась. При введении в указанную смесь жидкого стекла и снижении температуры до 1000 °С не увеличило прочность сцепления частиц. В этом случае часть базальтовых волокон не расплавилась, что естественно отрицательно сказалось на прочности сцепления частиц. Замена жидкого стекла на АФС и дальнейшее снижение температуры спекания до 950 °С не дало положительных результатов. Количество нерасплавленных базальтовых волокон увеличилось и, соответственно, механическая прочность данных материалов уменьшилась.

В то же время частицы микросфер более затянуты аморфной фазой, что увеличивает число контактов между частицами (рис. 4.21). Наблюдается хорошая адгезия между частицами микросфер и расплавленным стекловолокном. В данном случае микросферы оксида алюминия являются каркасообразующими частицами. Однако, связи недостаточно для образования прочного материала. Точечный микрорентгеноспектральный анализ показал (рис. 4.23, спектр 1), что в образце присутствуют частицы микросфер в исходном состоянии, которые не имеют контакта со стекловолокном. Таким образом, исследование особенностей структуры предоставленных образцов керамики показало, что прочностные характеристики материала напрямую зависят от площади контактов между частицами кристаллической фазы и прочности их связи со стекловолокном.

Увеличение температуры спекания до 1000 °С оказалось недостаточным для полного расплавления базальтовых волокон, хотя визуально их количество несколько уменьшилось.

Все образцы данной группы (11–16) при незначительном механическом воздействии разрушаются. Низкие механические свойства данных образцов обусловлены тем, что не образована единая матрица, недостаточная площадь контактных зон. В связи с этим были произведены изменения в составе и режимах формования керамики (в частности, была увеличена температура спекания) для получения механически стойких композитов. Результаты механических испытаний представлены в табл. 4.10.

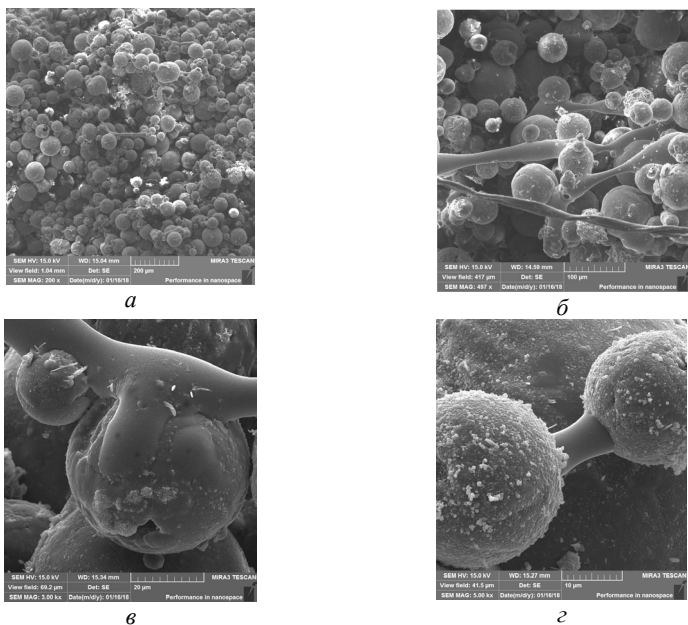
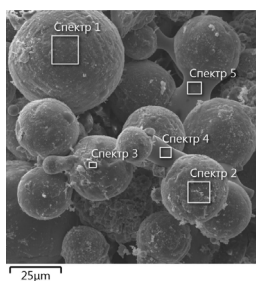


Рис. 4.21. Морфология поверхности образца 23 с температурой спекания 1000 °С:  
*а* –  $\times 200$ ; *б* –  $\times 500$ ; *в* –  $\times 8000$ ; *г* –  $\times 5000$



	Содержание оксидов, %						
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Спектр 1	0,7	–	93,8	5,5	–	–	–
Спектр 2	4,8	–	86,7	5,9	2,6	–	–
Спектр 3	11,8	1,5	19,3	61,1	1,7	1,7	2,9
Спектр 4	10,4	2,7	7,2	66,4	–	1,8	11,5
Спектр 5	–	–	78,3	21,7	–	–	–

Рис. 4.22. Морфология поверхности образца 23  
с результатами точечного микроанализа

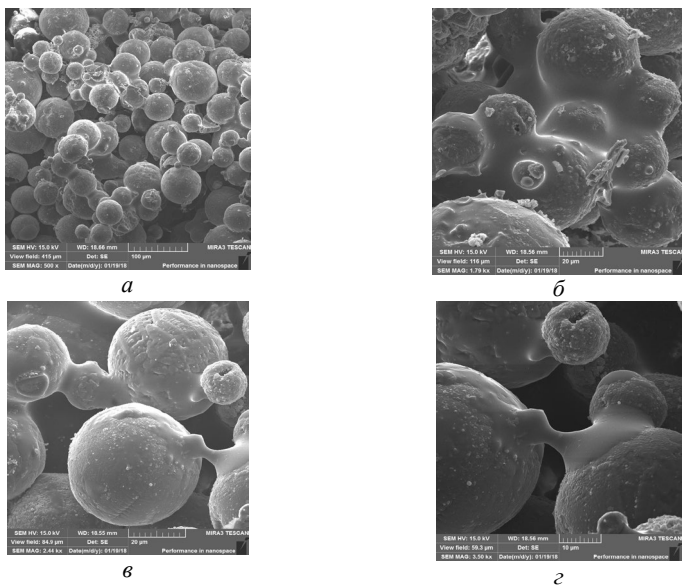
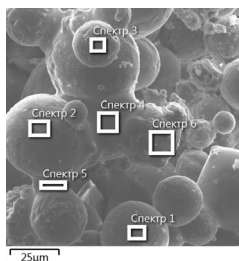
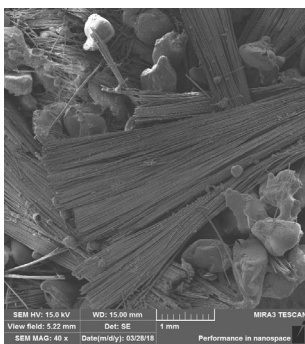


Рис. 4.23. Морфология поверхности образца 23 с температурой спекания 1150 °С:  
*a* –  $\times 500$ ; *б* –  $\times 1800$ ; *в* –  $\times 24\,000$ ; *г* –  $\times 35\,000$

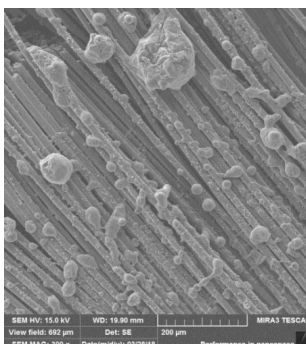


Название спектра	Содержание оксидов, %			
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
Спектр 1	–	100,0	–	–
Спектр 2	–	96,6	3,4	–
Спектр 3	0,8	95,1	4,1	–
Спектр 4	10,9	7,4	78,1	3,6
Спектр 5	–	39,3	47,5	13,2
Спектр 6	3,1	80,5	16,4	–

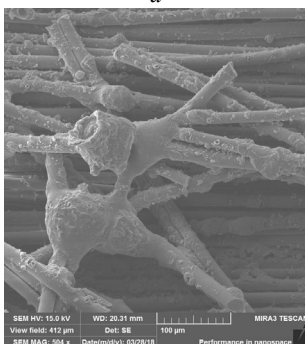
Рис. 4.24. Морфология поверхности образца 23 с температурой спекания 1150 °С с результатами точечного микрорентгеноспектрального анализа



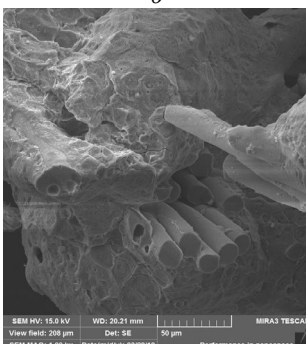
*a*



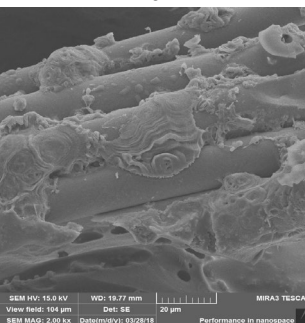
*б*



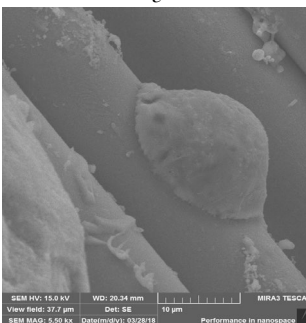
*в*



*г*

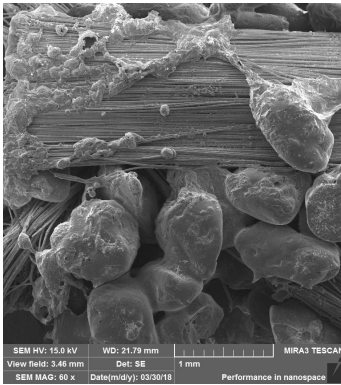


*д*

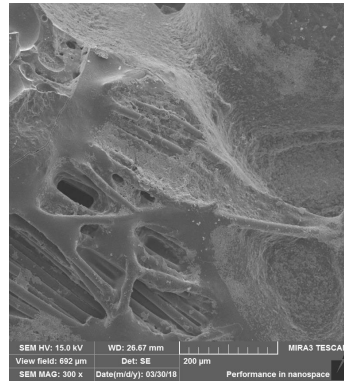


*е*

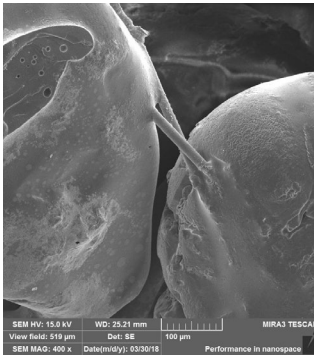
Рис. 4.25. Морфология поверхности образца 11 ( $\text{SiO}_2$  + базальтовое волокно) с температурой спекания  $900^\circ\text{C}$ :  
*a* –  $\times 40$ ; *б* –  $\times 300$ ; *в* –  $\times 500$ ; *г* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 2000$ ; *е* –  $\times 5500$



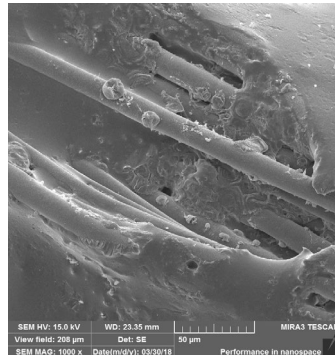
*a*



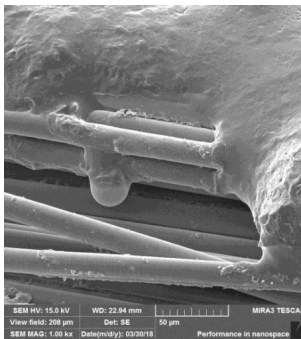
*б*



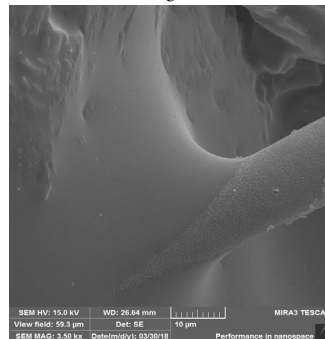
*в*



*г*

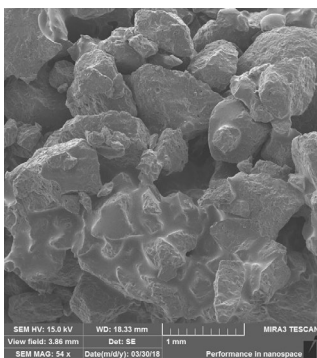


*д*

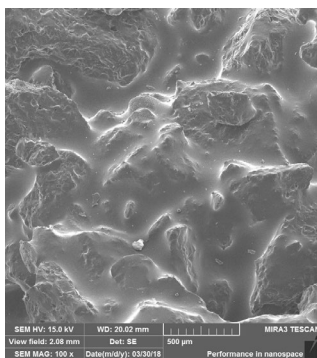


*е*

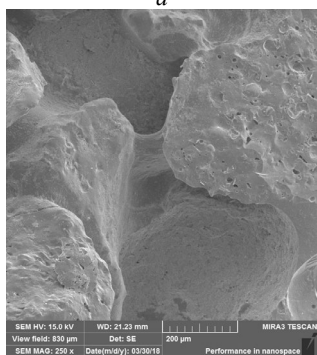
Рис. 4.26. Морфология поверхности образца 12 ( $\text{SiO}_2$  + базальтовое волокно) с температурой спекания  $950^\circ\text{C}$ : *a* –  $\times 60$ ; *б* –  $\times 300$ ; *в* –  $\times 400$ ; *г*, *д* –  $\times 1000$ ; *е* –  $\times 3500$



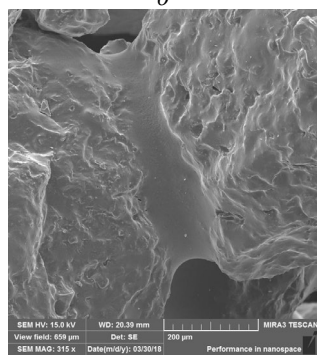
*a*



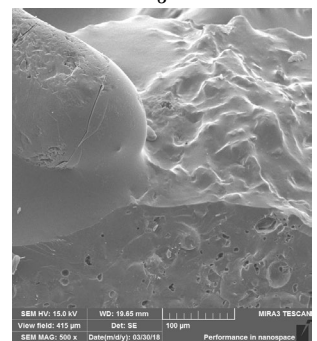
*б*



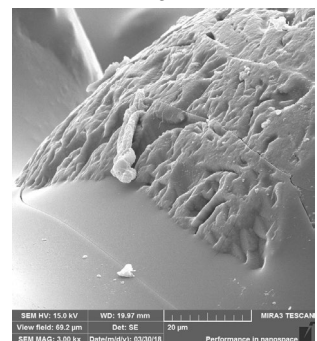
*в*



*г*



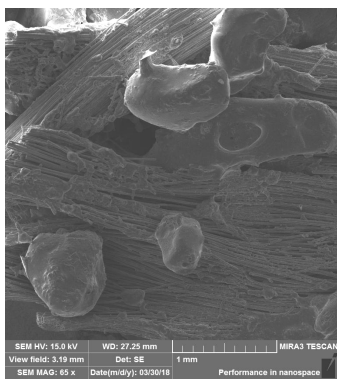
*д*



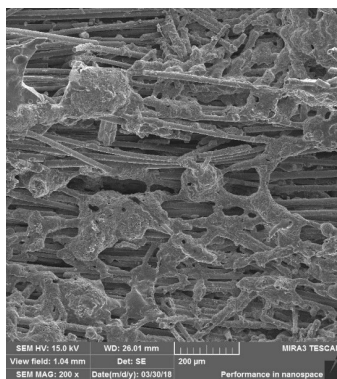
*e*

Рис. 4.27. Морфология поверхности образца 13 ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{базальтовое}$  волокно) с температурой спекания  $1250^\circ\text{C}$ :

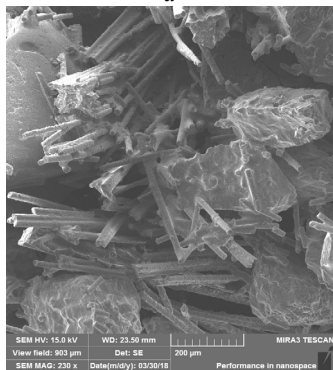
*a* –  $\times 50$ ; *б* –  $\times 300$ ; *в* –  $\times 250$ ; *г* –  $\times 300$ ; *д* –  $\times 500$ ; *e* –  $\times 3000$



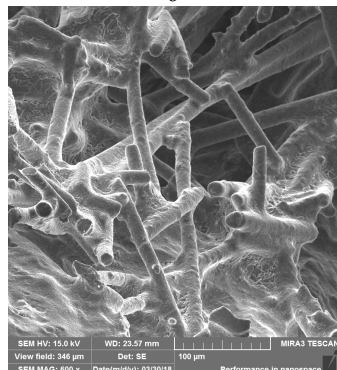
*a*



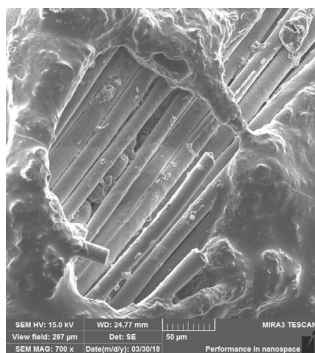
*б*



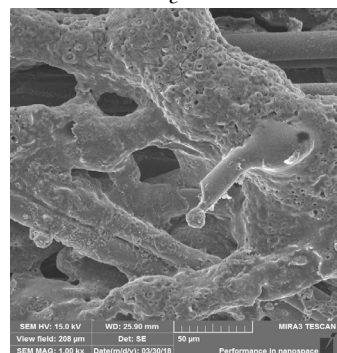
*в*



*г*



*д*



*e*

Рис. 4.28. Морфология поверхности образца 14 ( $\text{SiO}_2$  + базальтовое волокно + жидкое стекло) с температурой спекания  $1000^\circ\text{C}$ :  
*a* –  $\times 65$ ; *б* –  $\times 200$ ; *в* –  $\times 230$ ; *г* –  $\times 600$ ; *д* –  $\times 700$ ; *e* –  $\times 1000$



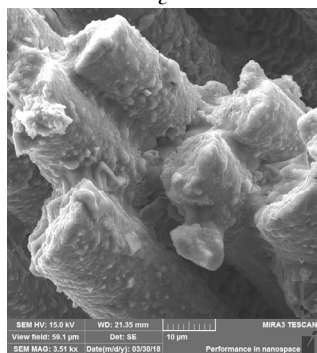
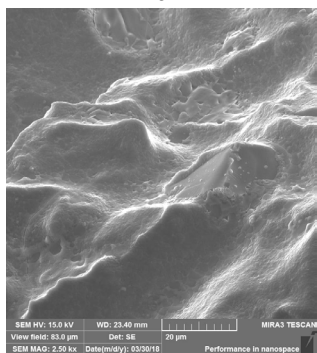
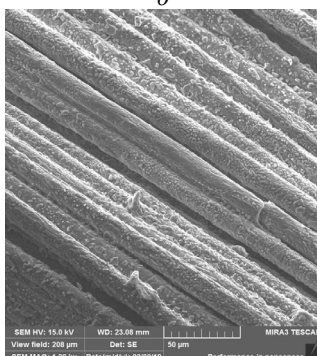
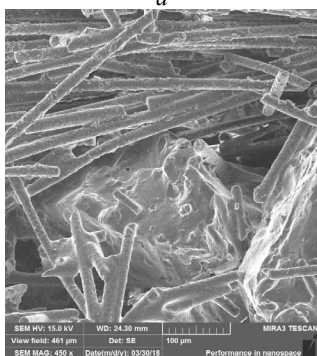
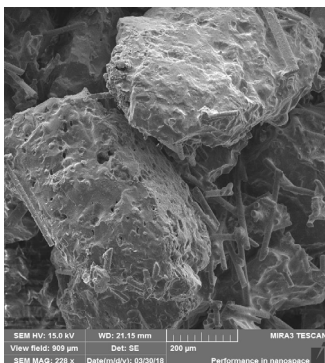
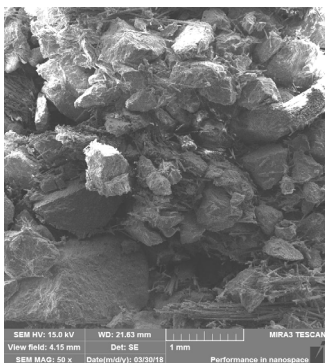


Рис. 4.29. Морфология поверхности образца 15 ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{базальтовое волокно} + \text{АФС}$ ) с температурой спекания  $950^\circ\text{C}$ :  
*a* –  $\times 50$ ; *б* –  $\times 200$ ; *в* –  $\times 450$ ; *г* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 2500$ ; *е* –  $\times 3500$

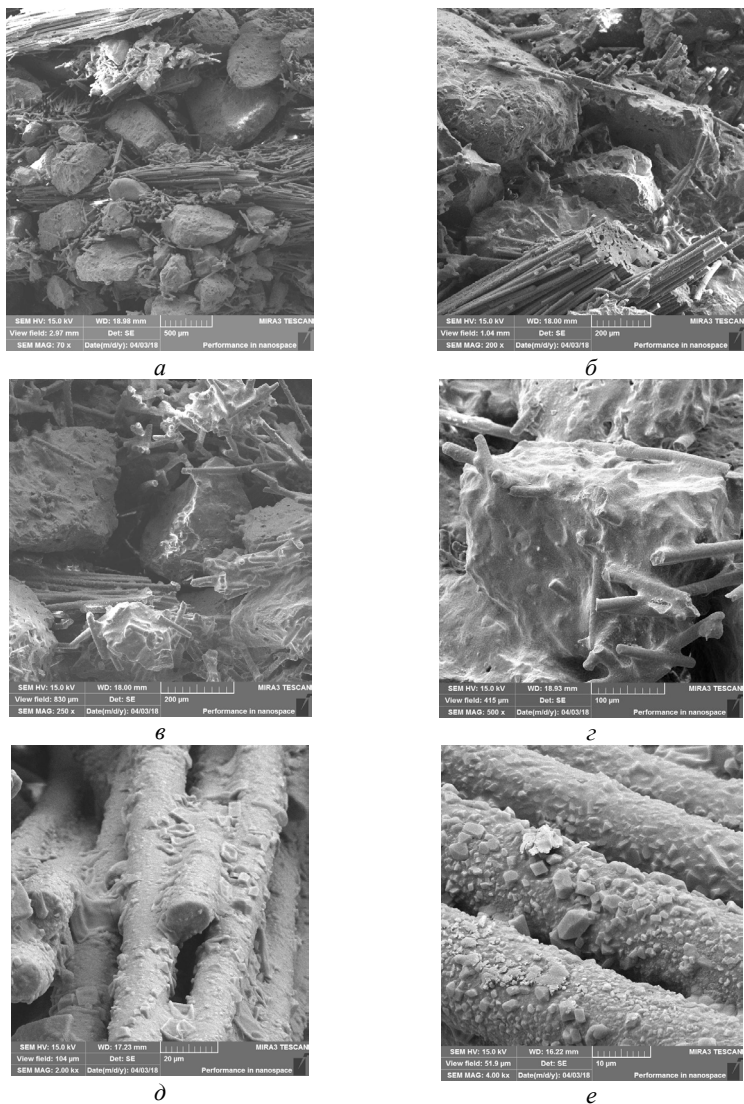


Рис. 4.30. Морфология поверхности образца 16 ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{базальтовое волокно} + \text{АФС}$ ) с температурой спекания  $1000^\circ\text{C}$ :  
*a* –  $\times 70$ ; *б* –  $\times 200$ ; *в* –  $\times 250$ ; *г* –  $\times 500$ ; *д* –  $\times 2000$ ; *е* –  $\times 4000$

Таблица 4.10

## Механические свойства образцов

Образец №	Температура спекания, °С	Нагрузка, Н	Предел прочности на сжатие, МПа	Микротвердость, МПа
17	1150	328	0,16	–
19	1150	1040	4,72	–
20	1150	3860	21,4	8693
21	1150	2100	12,8	5766
	1000	1660	7,70	10118
22	1150	1440	8,0	7411
24	1000	1780	8,09	7114
	1150	2250	14,82	–

В результате проведенных испытаний установлено, что наиболее прочным является образец 20, спеченный при 1150 °С: максимальная нагрузка составила 3860 Н, предел прочности на сжатие – 21,4 МПа. Наименее прочным оказался образец 17, спеченный при 1150 °С: разрушение образца началось уже при нагрузке 328 Н.

Влияние температуры спекания на прочность образцов можно проследить на образцах 21 и 24. Если для образца 21 увеличение температуры спекания приводит к росту предела прочности на сжатие с 7,7 МПа (при 1000 °С) до 12,8 МПа (при 1150 °С), то для образца 24 аналогичное увеличение температуры привело к уменьшению прочности материала с 8,09 до 4,82 МПа.

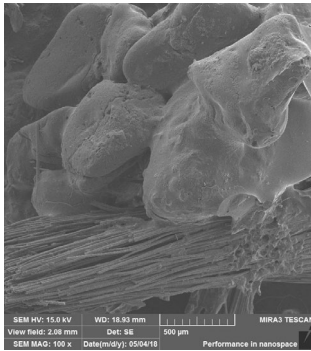
Таким образом, влияние температуры на механические свойства не является однозначным. На прочность образцов при сжатии большое влияние оказывает состав компонентов, из которых формируется композиционный материал. Необходимы дальнейшие исследования для корректировки технологии получения образцов высокопористой керамики с заданными прочностными характеристиками.

Видно, что значения микротвердости и предела прочности на сжатие не всегда коррелируют между собой. Это может быть связано с тем, что в структуре материала присутствует как кристаллическая, так и аморфная структурные составляющие. В связи с этим, значение предела прочности на сжатие более достоверно характеризует исследуемые образцы,

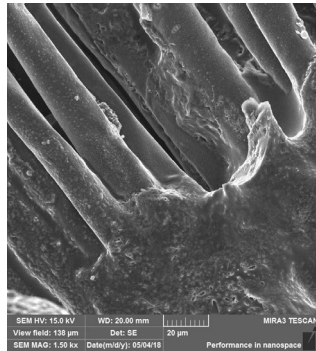
так как сжатие идет по всей поверхности образца. В данном случае все структурные составляющие вносят свой вклад в прочностные характеристики материала. Значения микротвердости зависят от структурных составляющих и усреднение значений в данном случае требует больших временных (количество точек) затрат. Как показали проведенные исследования, механически прочными оказались образцы 19–22 и 24 полученные спеканием при 1150 °С и образцы 21, 24, сформированные спеканием при 1000 °С. Образец 17 оказался хрупким.

В качестве примера на рис. 3.30–3.35 представлены сравнительные снимки структур анизотропной пористой керамики, спеченных при различных температурах. Практически на всех снимках для образцов, полученных спеканием при 1150 °С, наблюдается только аморфная фаза, которая представляет собой расплавленное базальтовое волокно. Кристаллические частицы полностью «затянуты» аморфной составляющей, образуя единую сплошную матрицу. Благодаря этому количество связей (контактов) между частицами резко увеличилось. Как показали проведенные исследования, температура спекания оказывает существенное влияние на структуру материала. Так, например, при сравнении образцов 21, полученных спеканием при различных температурах, отчетливо видно, что при температуре 1000 °С, кроме аморфной структурной составляющей, присутствует кристаллическая фаза (рис. 4.34, *а*), наблюдаются отдельные нерасплавленные волокна, процесс спекания не завершен, структура неоднородная. При увеличении температуры спекания до 1150 °С базальтовое волокно полностью расплавляется (рис. 4.33, *б*). Структура материала становится однородной. Прочность сцепления кристаллических частиц высокая. На снимках кристаллическая фаза не наблюдается. Замена в образце 18 жидкого стекла на алюмосиликаты значительно ухудшила механическую прочность композита. Аналогичным способом влияет КМЦ при использовании микросфер.

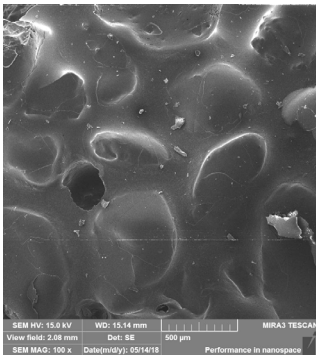
Для создания анизотропной структуры использовали базальтовые и кремнеземные волокна различных марок. Характеристики волокон представлены в табл. 4.11. Для исследуемых образцов характерна относительная однородность волокон по толщине. Проведенный анализ элементного состава на рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы «Oxford Instruments Analytical» показал различие в составе исследуемых волокон (табл. 4.12). Результаты даны в пересчете на оксиды.



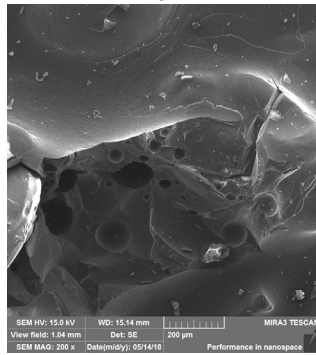
*a*



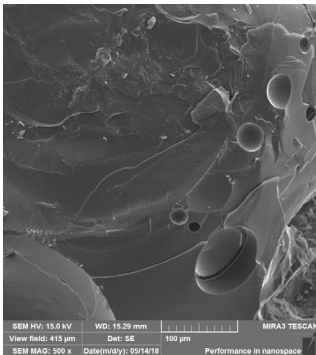
*б*



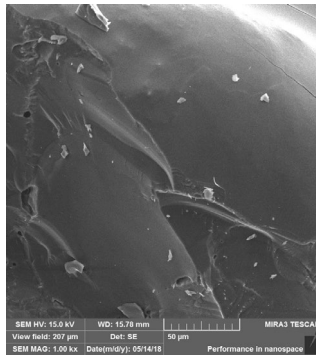
*в*



*г*



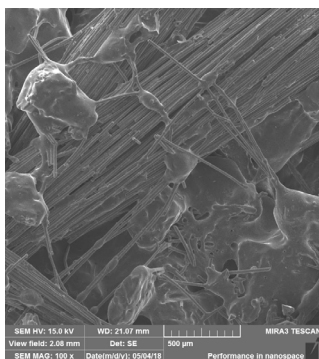
*д*



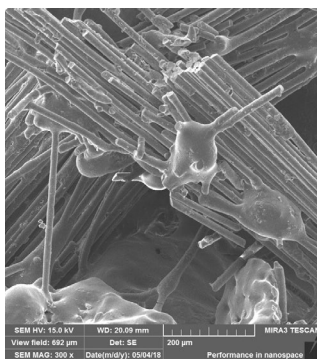
*е*

Рис. 4.31. Морфология поверхности образца 17. Спекание 1150 °С (песок + жидкое стекло + базальтовое волокно + вода + ПАВ + порообразователь):

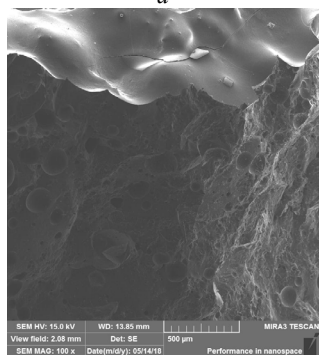
*a* – × 100; *б* – × 1500. Спекание 1000 °С; *в* – × 100; *г* – × 200; *д* – × 500; *е* – × 1000



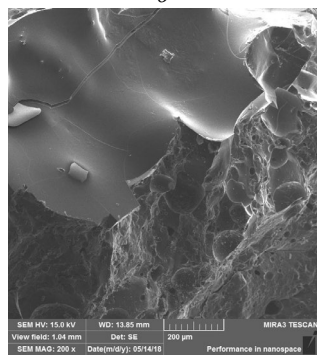
*a*



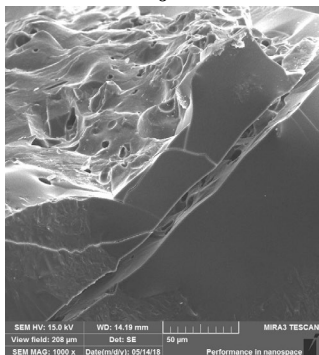
*б*



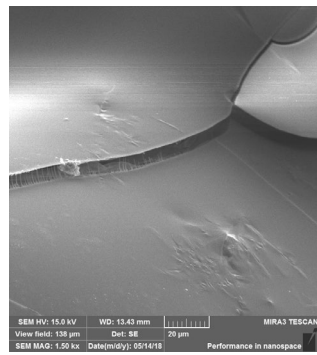
*в*



*г*



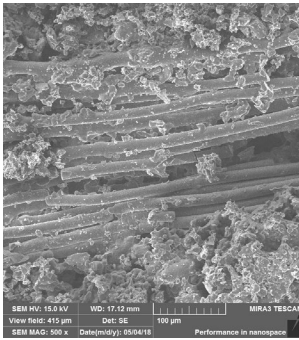
*д*



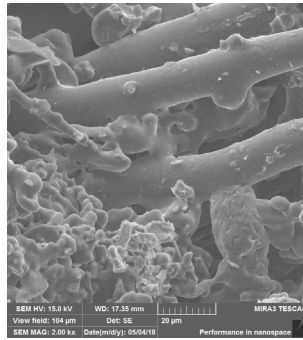
*e*

Рис. 4.32. Морфология поверхности образца 19 (фарфор + базальтовое волокно + алюмосиликат + порообразователь). Спекание 1150 °С:

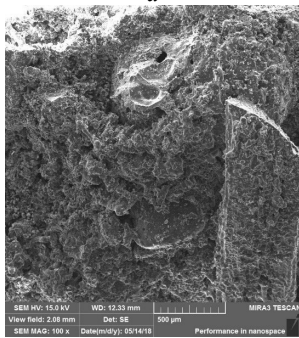
*a* –  $\times 100$ ; *б* –  $\times 300$ . Спекание 1000 °С; *в* –  $\times 100$ ; *г* –  $\times 200$ ; *д* –  $\times 1000$ ; *e* –  $\times 1500$



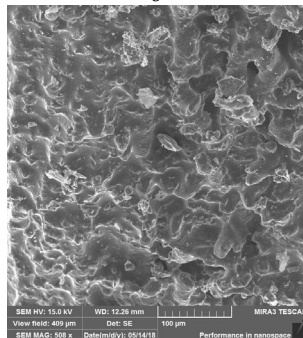
*a*



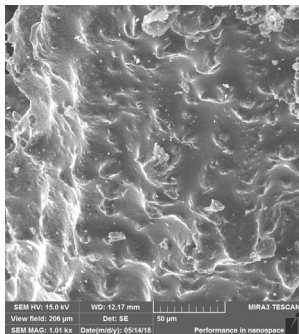
*б*



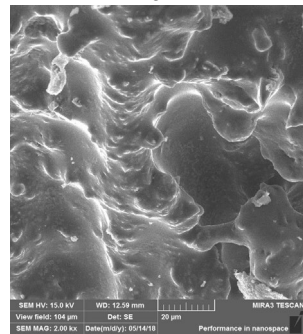
*в*



*г*

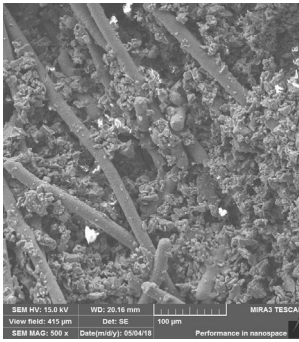


*д*

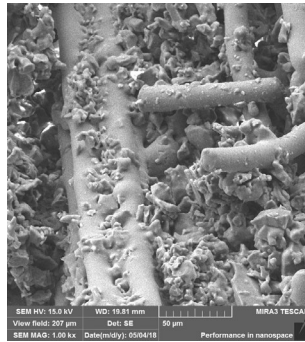


*е*

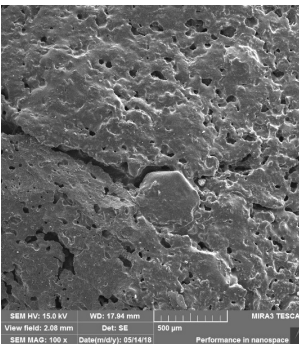
Рис. 4.33. Морфология поверхности образца 20  
(фарфор крупный + базальтовое волокно + алмосиликат + порообразователь).  
Спекание 1150 °С: *a* – × 500; *б* – × 2000.  
Спекание 1000 °С: *в* – × 100; *г* – × 500; *д* – × 1000; *е* – × 2000



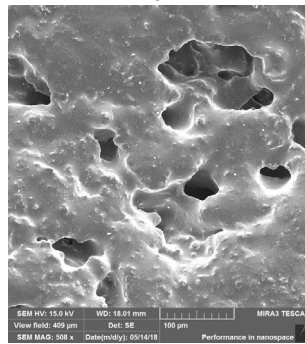
*a*



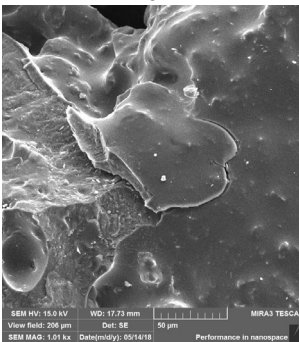
*б*



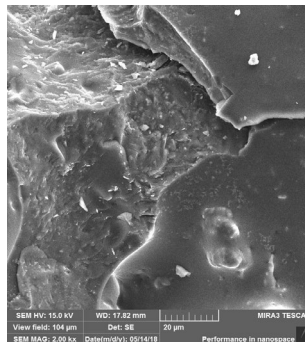
*в*



*г*



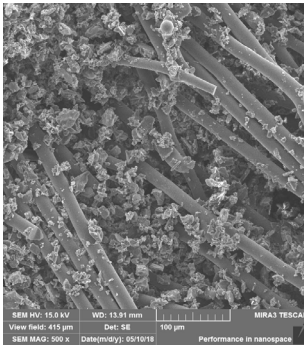
*д*



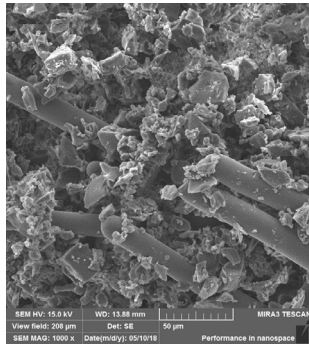
*е*

Рис. 4.34. Морфология поверхности образца 21 (фарфор мелкий + базальтовое волокно + алумосиликат + порообразователь).  
Спекание 1150 °С: *a* –  $\times 500$ ; *б* –  $\times 1000$ .  
Спекание 1000 °С: *в* –  $\times 100$ ; *г* –  $\times 500$ ; *д* –  $\times 1000$ ; *е* –  $\times 2000$

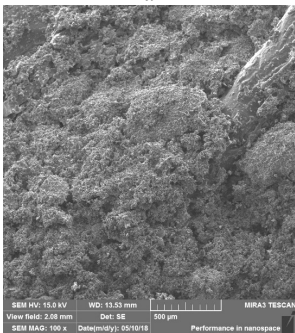




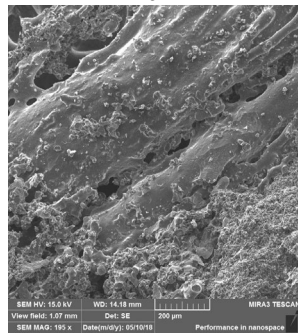
*a*



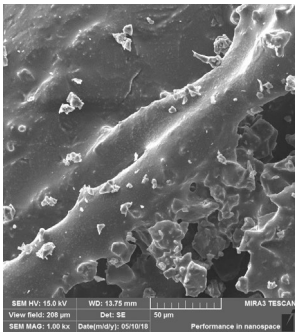
*б*



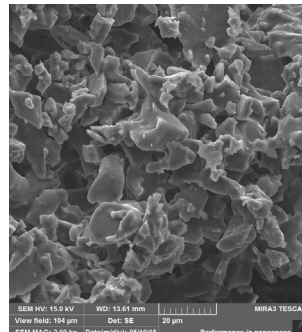
*в*



*г*

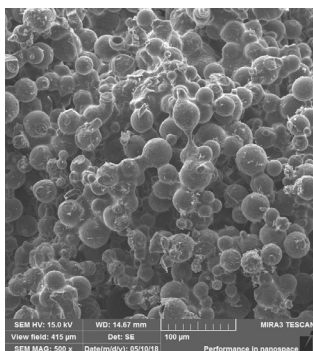


*д*

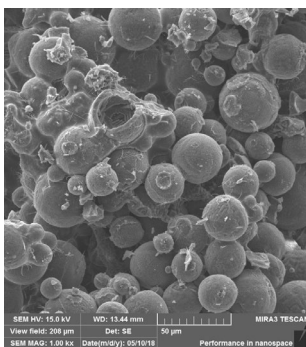


*e*

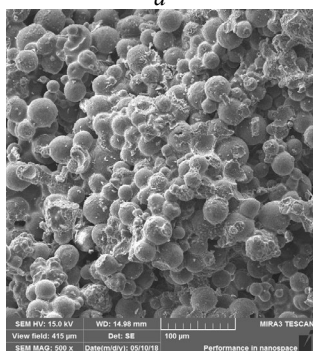
Рис. 4.35. Морфология поверхности образца 22  
(фарфор крупный + базальтовое волокно + КМЦ + порообразователь).  
Спекание 1150 °C: *a* –  $\times 500$ ; *б* –  $\times 1000$ .  
Спекание 1000 °C: *в* –  $\times 100$ ; *г* –  $\times 200$ ; *д* –  $\times 1000$ ; *e* –  $\times 2000$



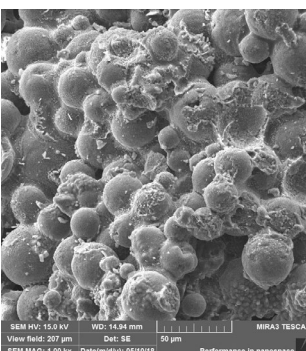
*a*



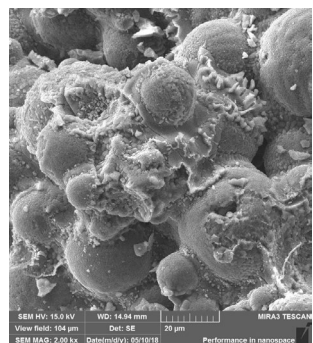
*б*



*в*



*г*



*д*



*e*

Рис. 4.36. Морфология поверхности образца 24 (микросферы + базальтовое волокно + алюмосиликат + порообразователь).

Спекание 1000 °C: *a* –  $\times 500$ ; *б* –  $\times 1000$ .

Спекание 1150 °C: *в* –  $\times 500$ ; *г* –  $\times 1000$ ; *д* –  $\times 2000$ ; *e* –  $\times 2500$

Таблица 4.11

## Характеристики волокна

Маркировка	Вид волокна в исходном состоянии	Диаметр волокна, мкм	Длина волокна, мм	Доля, удаляемая при прокаливании, %	Разрывная нагрузка, не менее 50 Н/мм
БС23-12-61	рубленое	24	12	1,0	–
БС16-6-76	рубленое	16	6 ± 1	1,0	–
ТБ К-100 (100)	переплетение плотняное	–	–	0,6	160
TGB-430-18В (100)	переплетение сатиновое	–	–	0,6	3500

Таблица 4.12

## Фазовый состав и толщина исследуемых волокон

Маркировка	Состав (результаты даны в пересчете на оксиды)	Толщина волокон, мкм
Е-стекло	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,4 %, CaO – 14,7 %, K <sub>2</sub> O – 2,0 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,6 %, SiO <sub>2</sub> – 80,9 % примеси – остальное	1–11
БС23-12-61	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6,4 %, CaO – 10,2 %, K <sub>2</sub> O – 1,6 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 22,5 %, SiO <sub>2</sub> – 57,1 %, TiO <sub>2</sub> – 1,8 % примеси – остальное	24
ТБ К-100 (100)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6,6 %, CaO – 9,3 %, K <sub>2</sub> O – 1,5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 18,6 %, SiO <sub>2</sub> – 61,9 %, TiO <sub>2</sub> – 1,7 % примеси – остальное	11
БС16-6-76	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6,6 %, CaO – 8,9 %, K <sub>2</sub> O – 1,5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 18,7 %, SiO <sub>2</sub> – 62,3 %, TiO <sub>2</sub> – 1,6 % примеси – остальное	15
TGB-430-18В (100)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6,2 %, CaO – 12,6 %, K <sub>2</sub> O – 1,3 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 16,6 %, SiO <sub>2</sub> – 61,4 %, TiO <sub>2</sub> – 1,5 % примеси – остальное	13

По составу, в пределах погрешности измерений, все волокна, имеют близкий состав. Содержание оксида кремния во всех волокнах составляет порядка 60 %, Е-стекло содержит более 80 % оксида кремния.

Удельная поверхность – это суммарная поверхность всех частиц единицы массы вещества ( $\text{м}^2/\text{г}$ ). От величины удельной поверхности зависят качество и скорость фильтрации разрабатываемых материалов. Адсорбционным методом можно определять удельную поверхность порошков с частицами размером менее 1 мкм. Если, как это обычно и бывает, размеры частиц порошка соответствуют некоторому интервалу величин, определив удельную поверхность, можно непосредственно оценить средний размер частиц. Если твердое тело, например, уголь, помещают в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, оно начинает адсорбировать газ, и его масса возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным и равным  $p$  и масса тела перестает увеличиваться. Основываясь на законах идеальных газов, если известны объемы сосуда и твердого тела, можно, по понижению давления рассчитать количество адсорбированного газа. Это принцип объемного метода определения адсорбции.

Определение удельной поверхности образцов исследуемой керамики проводили методом ВЕТ на анализаторе удельной поверхности и размера пор SA 3100 фирмы «BECKMAN COULTER», используя азот. Погрешность метода в данном случае составляет 10 относительных процентов. В результате проведенных исследований установлено, что для всех исследуемых образцов характерно невысокое значение удельной поверхности (не превышает  $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

В качестве примера в табл. 4.13 приведены значения удельной поверхности образцов керамики. В состав вводили базальтовое волокно марки БС16-6-76. Наиболее развитая поверхность наблюдается для образца 14. Минимальное значение удельной поверхности наблюдается для образца 17. Для всех остальных образцов удельная поверхность имеет достаточно близкие значения. Существенного различия значения удельной поверхности образцов силикатной и алюмосиликатной керамики не наблюдается.

Таблица 4.13

Зависимость удельной поверхности от состава и температуры спекания образцов

Маркировка	Состав	Температура спекания, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
11	SiO <sub>2</sub> + базальтовое волокно	900	0,664
12	SiO <sub>2</sub> + базальтовое волокно	950	0,409
13	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + базальтовое волокно	1250	1,792
14	SiO <sub>2</sub> + базальтовое волокно + жидкое стекло	1000	0,576
15	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + базальтовое волокно + АФС	950	0,110
16	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + базальтовое волокно + АФС	1000	0,527
17	SiO <sub>2</sub> + жидкое стекло + базальтовое волокно + вода + ПАВ + пластификатор	1150	0,304

Кроме значения удельной поверхности необходимо определять общую пористость исследуемых образцов керамики. На качество фильтрующего материала влияет как удельная поверхность фильтров, так и их общая пористость. Удельная поверхность разрабатываемых материалов может быть невысокой, при этом, в тех образцах, где есть крупные поры, общая пористость может быть большая. И, наоборот, в тех случаях, когда количество мелких пор велико, удельная поверхность выше, однако общая пористость может быть невысокой. Невысокая удельная поверхность свидетельствует о низкой шероховатости поверхности внутри пор.

В связи с тем, что установка SA 3100 позволяет определять размер только нанопор (до 200 нм), пористость описанной выше керамики определялась стереологическим методом с использованием анализатора изображения.

Количественный стереологический анализ образцов керамики проводился на автоматическом анализаторе изображения «Mini-Magiscan» фирмы «Joyce Loebel», Англия, по программе «Autoscan». С его помощью осуществляется визуальная полуавтоматическая и автоматическая

обработка полутоновых изображений и анализ получаемой информации. Эта программа достаточно универсальна и позволяет проводить количественный стереологический анализ практически любых структур, частиц, включений и фаз.

Принцип работы анализатора основан на выделении объектов анализа по пороговому значению интенсивности. Загрузка изображения в программный комплекс анализа и обработки изображений происходит либо из уже существующего графического файла, либо при помощи цифровой видеокамеры и оптического микроскопа.

Для решения каждой конкретной задачи выбирается строго определенный перечень и порядок исполнения необходимых функций. Определение пористости образцов включает следующие этапы:

- калибровка изображения;
- фиксация изображения;
- сегментирование;
- выбор необходимых измерений.

Калибровка изображения производится для задания масштаба. При работе с изображениями, полученными в СЭМ, масштабным отрезком является  $\mu$ -штрих, длина которого известна. Отмечая начальную и конечную длину и вводя значение  $\mu$ -штриха, получаем масштабный коэффициент для данного изображения. Фиксация – преобразование изображения в электрический сигнал, пригодный для цифровой обработки и запоминания. Сегментирование «отделяет» исследуемые объекты (поры, частицы) от фона. В результате формируется двоичное изображение, каждый элемент которого может находиться только в одном состоянии – исследуемое или фоновое. Для дополнительной корректировки изображения в ручном режиме используется операция редактирования.

В качестве основных геометрических характеристик для данных образцов керамики были выбраны следующие:

- пористость – отношение общей площади пор к площади поля;
- размер пор (мкм) – длина, ширина, средний габарит (полусумма длины и ширины).

Обработка результатов анализа изображения проводится по программе, которая дает возможность статистического анализа результатов по любому из заданных измерений и дает возможность построения гистограмм по любому из измеренных параметров с желаемым шагом

Далее приведены статистические характеристики пористых структур составы и температуры спекания которых представлены в табл. 4.14.

Таблица 4.14

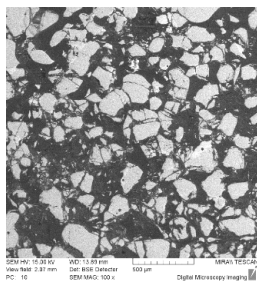
Характеристики образцов для атласа структур  
и статистических данных

Образец №	Состав	Температура спекания, °С
41	SiO <sub>2</sub> + пластификатор + жидкое стекло + органическая составляющая	850
42	Образец 41 + микросфера	850
43	Образец 42 + АФС	без спекания
44	Образец 43	400
45	Керамика на основе алюмосиликатов (размер частиц 400–630 мкм)	1150
46	Керамика на основе алюмосиликатов (размер частиц 200–315 мкм), с покрытием (селективный слой толщиной 100 мкм, размер частиц 20–50 мкм)	1150
47	SiO <sub>2</sub> – 0,64; пластификатор – 0,14; жидкое стекло – 0,1; мел – 0,012; волокно ТБ К-100 (100) – 0,024; пресспорошок – 0,068	850
48	SiO <sub>2</sub> – 0,64; волокно – 0,024; мел – 0,012; жидкое стекло – 0,1; пресспорошок – 0,068; пластификатор – 0,14	900
49	SiO <sub>2</sub> – 0,61; волокно ТБ К-100 (100) – 0,051; жидкое стекло – 0,09; мел – 0,01; пресспорошок – 0,071; пластификатор – 0,147	850
50	волокно ТБ К-100 (100) – 0,055; жидкое стекло – 0,29; мел – 0,097; пластификатор – 0,4; пресспорошок – 0,19	900

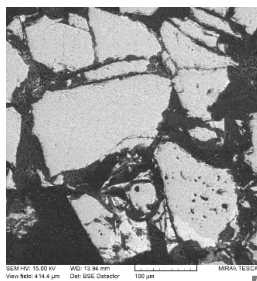
На рис. 4.36–4.49 представлен атлас структур и статистических данных распределения пор по площади, по среднему габариту, длины, ширины пор для исследуемых образцов анизотропной фильтрующей керамики, изготовленной по рецептурам, согласно табл. 4.14. Математическая обработка результатов анализа изображения позволяет рассчитать анизотропию исследуемых структур. При съемке образцов в режиме отраженных электронов (BSE) поры имеют темную окраску. При

проведении исследований было установлено, что помимо общей макропористости (между частицами керамики), внутри частиц присутствует микропористость (рис. 4.37–4.40). Размер микропор не превышает 10 мкм.

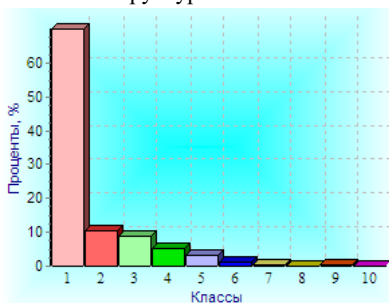
В заданном интервале площадей



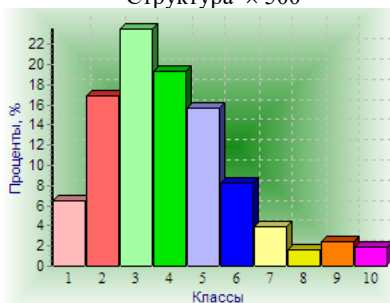
Структура × 100



Структура × 500



Доля по количеству



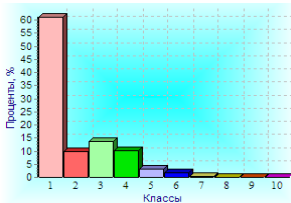
Доля по объему

Количество пор в заданном интервале площадей	Площадь, $\text{мкм}^2 \times 10^4$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
748	0–1,5	70,0	6,5
110	1,5–3,0	10,3	16,9
93	3,0–4,5	8,7	23,5
55	4,5–6,0	5,1	19,4
35	6,0–7,5	3,3	15,6
15	7,5–9,0	1,4	8,3
6	9,0–10,5	0,6	3,9
2	10,5–12,0	0,2	1,6
3	12,0–13,5	0,3	2,5
2	13,5–15,0	0,2	1,9

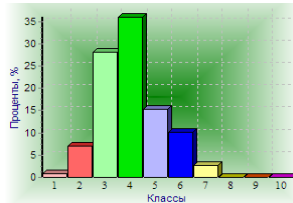
Рис. 4.37. Структуры, статистика и гистограммы для образца 41



### В заданном интервале габарита



Доля по количеству

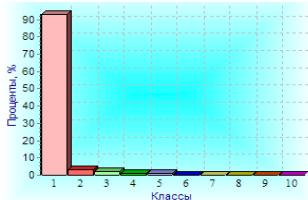


Доля по объему

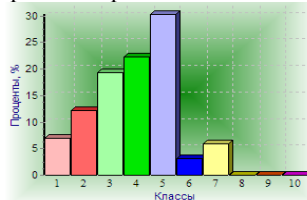
Количество пор в заданном интервале габарита	Средний габарит, мкм	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
653	0–100	61,1	0,9
105	100–200	9,8	7,0
148	200–300	13,8	28,2
109	300–400	10,2	36,0
34	400–500	3,2	15,2
17	500–600	1,6	10,0
3	600–700	0,3	2,8
0	700–800	0,0	0,0

Рис. 4.38. Структуры, статистика и гистограммы для образца 41

### В заданном интервале габарита



Доля по количеству

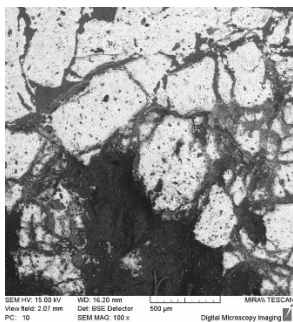


Доля по объему

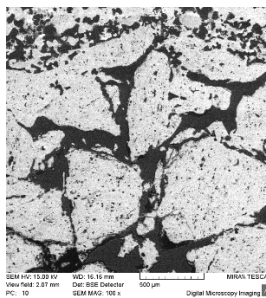
Количество пор в заданном интервале габарита	Средний габарит, мкм	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
2396	0–100	93,0	7,0
77	100–200	3,0	12,1
49	200–300	1,9	19,3
29	300–400	1,1	22,3
21	400–500	0,8	30,3
2	500–600	0,1	3,1
2	600–700	0,1	6,0
0	700–800	0,0	0,0

Рис. 4.39. Структуры, статистика и гистограммы распределения пор для образца 45

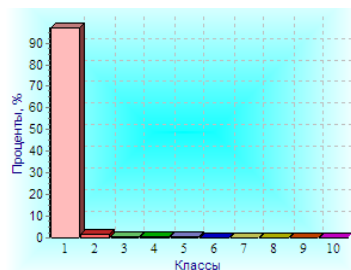
В заданном интервале площадей



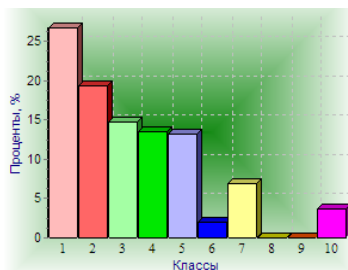
Структура  $\times 100$



Структура  $\times 500$



Доля по количеству

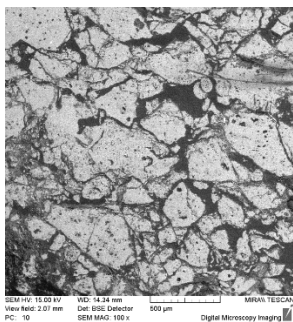


Доля по объему

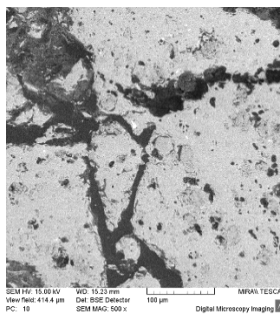
Количество пор в заданном интервале площадей	Площадь, $\text{мкм}^2 \times 10^4$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
2500	0–2	97,1	26,7
37	2–4	1,4	19,3
16	4–6	0,6	14,7
10	6–8	0,4	13,6
8	8–10	0,3	13,2
1	10–12	0,04	2,0
3	12–14	0,1	6,9
0	14–16	0,0	0,0
0	16–18	0,0	0,0
1	18–20	0,04	3,6

Рис. 4.40. Структуры, статистика и гистограммы распределения пор для образца 45

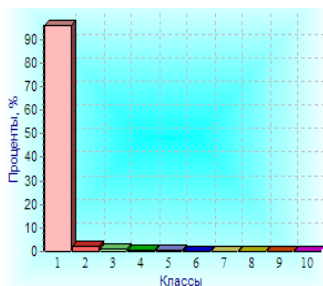
В заданном интервале площадей



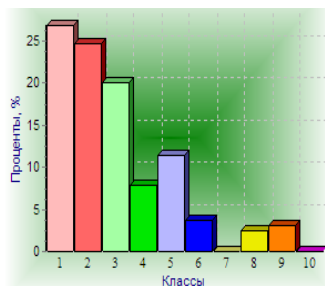
Структура  $\times 100$



Структура  $\times 500$



Доля по количеству

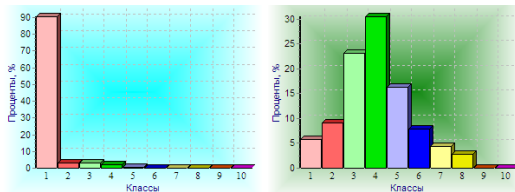


Доля по объему

Количество пор в заданном интервале площадей	Площадь, $\text{мкм}^2 \times 10^4$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
2213	0–2	95,9	26,8
51	2–4	2,2	24,6
24	4–6	1,0	20,0
7	6–8	0,3	7,9
8	8–10	0,4	11,5
2	10–12	0,1	3,6
0	12–14	0,0	0,0
1	14–16	0,04	2,5
1	16–18	0,04	3,1
0	18–20	0,0	0,0

Рис. 4.41. Структуры, статистика и гистограммы распределения пор для образца 46

В заданном интервале площадей



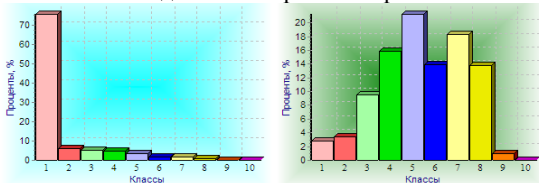
Доля по количеству

Доля по объему

Количество пор в заданном интервале габарита	Средний габарит, мкм	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
2088	0–100	90,5	5,9
76	100–200	3,3	9,1
70	200–300	3,0	23,2
46	300–400	2,0	30,5
17	400–500	0,7	16,3
6	500–600	0,3	7,8
2	600–700	0,1	4,4
2	700–800	0,1	2,9
0	800–900	0,0	0,0

Рис. 4.42. Структуры, статистика и гистограммы распределения пор для образца 46

В заданном интервале габарита



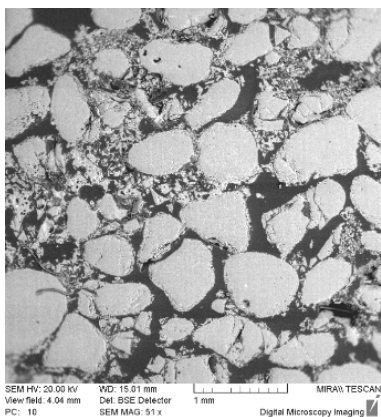
по количеству

по объему

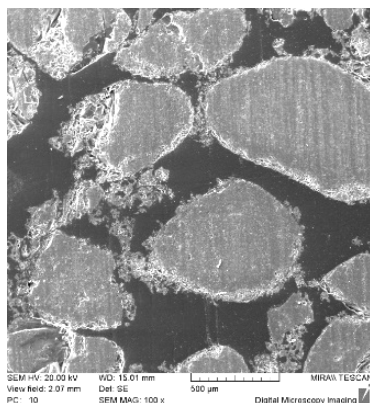
Количество пор в заданном интервале габарита	Площадь поры, мкм <sup>2</sup> × 10 <sup>4</sup>	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
986	9–100	75,4	2,8
81	100–200	6,2	3,4
70	200–300	5,4	9,5
63	300–400	4,8	15,9
48	400–500	3,7	21,2
24	500–600	1,8	13,9
22	600–700	1,7	18,4
12	700–800	0,9	13,9
1	800–900	0,1	1,0
0	900–1000	0	0

Рис. 4.43. Структуры, статистика и гистограммы распределения пор для образца 47

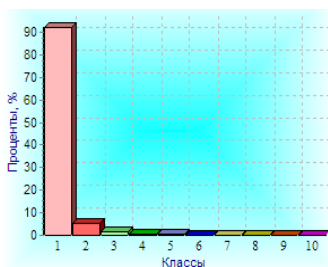
В заданном интервале площадей



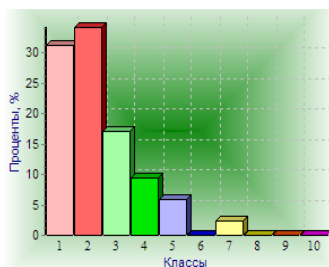
Структура × 100



Структура × 500



Доля по количеству

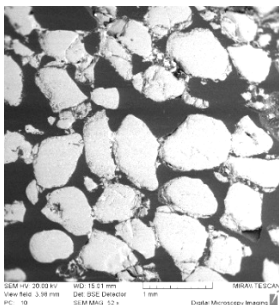


Доля по объему

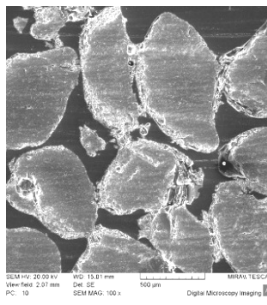
Количество пор в заданном интервале площадей	Площадь поры, $\text{мкм}^2 \times 10^4$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
1204	0–5	92,1	31,2
70	5–10	5,4	34,1
20	10–15	1,5	17,0
8	15–20	0,6	9,4
4	20–25	0,3	6,0
0	25–30	0,0	0,0
1	30–35	0,1	2,3
0	35–40	0	0

Рис. 4.44. Структуры, статистика и гистограммы распределения пор для образца 47

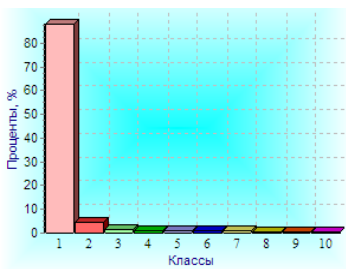
В заданном интервале площадей



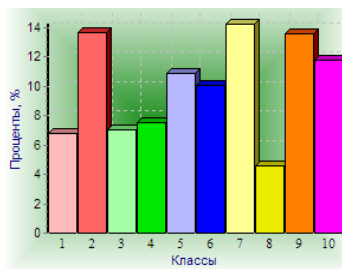
Структура × 52



Структура × 100



Доля по количеству

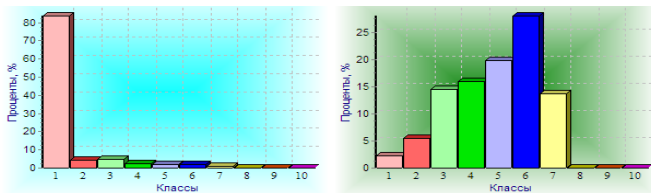


Доля по объему

Количество пор в заданном интервале площадей	Площадь поры, $\text{мкм}^2 \times 10^4$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
585	0–5	88,0	6,8
31	5–10	4,7	13,7
10	10–15	1,5	7,1
7	15–20	1,1	7,5
8	20–25	1,2	10,9
6	25–30	0,9	10,1
7	30–35	1,1	14,2
2	35–40	0,3	4,6
5	40–45	0,8	13,5
4	45–50	0,6	11,7

Рис. 4.45. Структуры, статистика и гистограммы распределения пор для образца 48

В заданном интервале габарита



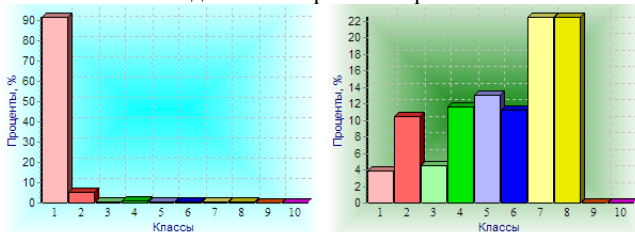
Доля по количеству

Доля по объему

Количество пор в заданном интервале габарита	Площадь поры, $\text{мкм}^2 \times 10^4$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
559	9–200	83,7	2,2
30	200–400	4,5	5,5
32	400–600	4,8	14,5
16	600–800	2,4	16,0
12	800–1000	1,8	19,9
13	1000–1200	2,0	28,1
6	1200–1400	0,9	13,8
0	1400–1600	0,0	0,0

Рис. 4.46. Структуры, статистика и гистограммы распределения пор для образца 48

В заданном интервале габарита



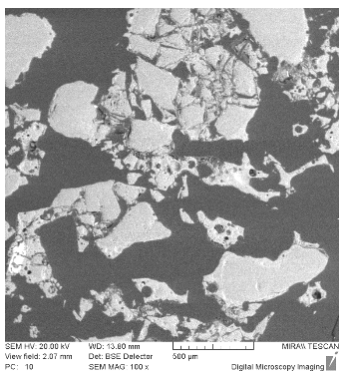
Доля по количеству

Доля по объему

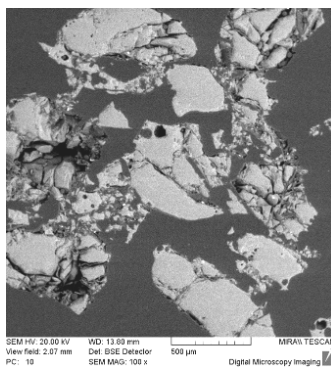
Количество пор в заданном интервале габарита	Средний габарит, $\text{мкм}$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
914	5–200	91,6	3,9
50	200–400	5,0	10,4
6	400–600	0,6	4,6
8	600–800	0,8	11,7
6	800–1000	0,6	13,1
4	1000–1200	0,4	11,3
6	1200–1400	0,6	22,5
4	1400–1600	0,4	22,5
0	1600–1800	0	0

Рис. 4.47. Структуры, статистики и гистограммы распределения пор для образца 49

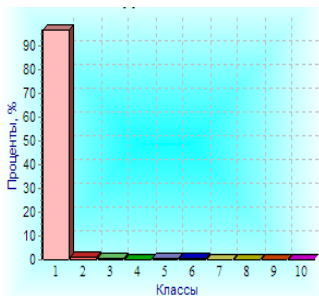
В заданном интервале площадей



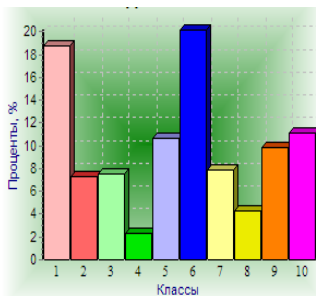
Структура × 100



Структура × 500



Доля по количеству



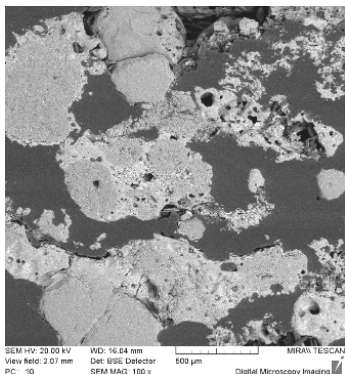
Доля по объему

Количество пор в заданном интервале площадей	Площадь, $\text{мкм}^2 \times 10^4$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
959	0–5	96,8	18,8
9	5–10	0,9	7,3
5	10–15	0,5	7,6
1	15–20	0,1	2,3
4	20–25	0,4	10,7
6	25–30	0,6	20,2
2	30–35	0,2	7,9
1	35–40	0,1	4,3
2	40–45	0,2	9,8
2	45–50	0,2	11,2

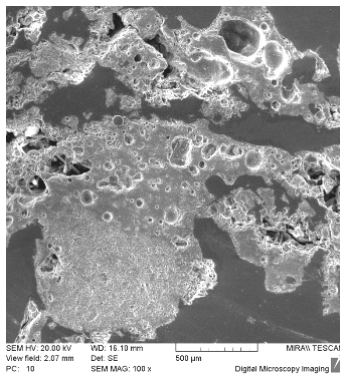
Рис. 4.48. Структуры, статистики и гистограммы распределения пор для образца 49



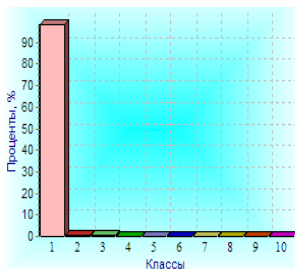
В заданном интервале площадей



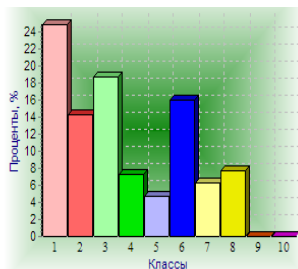
Структура × 500



Структура × 500



Доля по количеству

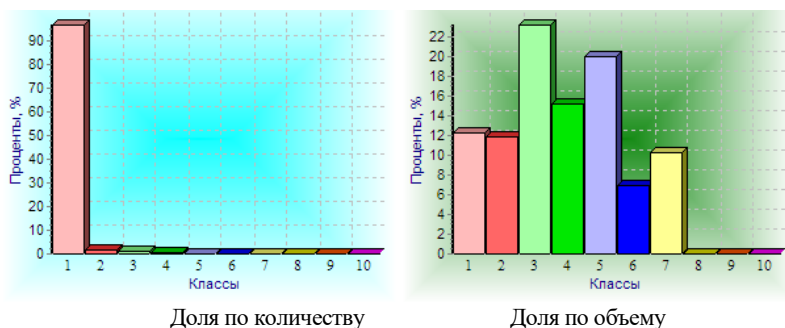


Доля по объему

Количество пор в заданном интервале площадей	Площадь, $\text{мкм}^2 \times 10^4$	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
1457	0–5	98,3	24,9
9	5–10	0,6	14,3
8	10–15	0,5	18,8
2	15–20	0,1	7,2
1	20–25	0,1	4,7
3	25–30	0,2	16,0
1	30–35	0,1	6,4
1	35–40	0,1	7,8
0	40–45	0	0

Рис. 4.49. Структуры, статистики и гистограммы распределения пор для образца 50

### В заданном интервале габарита



Количество пор в заданном интервале габарита	Средний габарит, мкм	Доля по количеству, %	Доля по объему, %
1437	5–200	96,9	12,3
21	200–400	1,4	11,9
14	400–600	0,9	23,3
5	600–800	0,3	15,2
4	800–1000	0,3	20,1
1	1000–1200	0,1	7,0
1	1200–1400	0,1	10,3
0	1400–1600	0	0

Рис. 4.50. Структуры, статистики и гистограммы распределения пор для образца 50

При сравнении полученных результатов, видно, что в образце 47 количество мелких пор, площадью менее  $0,05 \text{ мм}^2$ , составляет порядка 90 % и основной вклад по площади ( $\sim 60 \%$ ) вносят поры площадью менее  $0,1 \text{ мм}^2$  (рис. 4.43, 4.44). При увеличении температуры спекания на  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  количество мелких пор такое же высокое ( $\sim 90 \%$ ), однако наблюдается равномерный вклад по площади пор по всему диапазону.

Для образцов 49 и 50 также характерно присутствие высокого содержания мелких пор (более 90 %) площадью менее  $0,05 \text{ мм}^2$ , однако вклад таких пор по площади составляет не более 25 % (рис. 4.47–4.50). В образцах 45 и 41 содержание мелких пор (менее  $0,02 \text{ мм}^2$ ) составляет более 95 %. Обобщенные результаты анализа изображений приведены в табл. 4.15.

Таблица 4.15

## Результаты анализа пористости и размера пор

Образец №	Пористость, %	Длина		Ширина		Средний габарит	
		диапазон размеров, мкм	основной вклад, мкм	диапазон размеров, мкм	основной вклад, мкм	диапазон размеров, мкм	основной вклад, мкм
41	57	5–900	200–600	2–600	100–400	5–660	200–500
45	42	5–850	400–600	2–600	100–400	4–700	300–500
46	35	5–1000	300–600	2–600	100–400	4–750	200–500
47	30	10–1000	400–700	4–700	300–600	9–800	400–600
48	37	10–1700	900–1300	4–1200	600–1000	9–1400	800–1200
49	60	5–1900	1400–1900	2–1200	600–1200	5–1500	600–1100
50	44	5–1600	700–1200	2–1000	500–1000	5–1200	500–1000

Самое большое значение общей пористости наблюдается для образца 49, что хорошо согласуется с данными по удельной поверхности образцов (табл. 4.16), где также наблюдается наиболее высокое значение его удельной поверхности.

Проведенное исследование показало, что увеличение температуры спекания при одинаковом составе образцов 47 и 48 приводит к незначительному увеличению общей пористости: с 30 до 37 %, однако увеличение температуры спекания приводит к увеличению диапазона размеров пор.

При сравнении общей пористости образцов 47 и 49 наблюдается увеличение ее значения в два раза: с 30 до 60 %. Образцы спекались при одинаковой температуре, но в составе образца 49 содержание стекловолокна в два раза больше, чем в образце 47, при одинаковом содержании остальных компонентов. Можно предположить, что более высокое содержание стекловолокна влияет на увеличение общей пористости и удельной поверхности керамики. Кроме того, наибольший разброс по размерам пор (длина, ширина и средний габарит) также наблюдается для образца 49.

Исключение из состава керамики оксида кремния (образец 50) привело к незначительному увеличению общей пористости и практически

не повлияло на разброс пор по размерам. Это свидетельствует о том, что основной вклад в общую пористость и размер пор вносит связка.

На образцах алюмосиликатной керамики общая пористость по сечению составляет порядка 35–40 %. Основной вклад по объему вносят поры размером 200–500 мкм.

При сравнении значений общей пористости и удельной поверхности образцов керамики видно, что не наблюдается четкой зависимости между этими величинами. Возможно, это связано со структурой керамических материалов. В тех случаях, когда количество мелких пор велико, удельная поверхность выше, однако общая пористость может быть невысокой. И наоборот, удельная поверхность может быть невысокой, при этом, в тех образцах, где есть крупные поры, общая пористость может быть большая. Этот факт позволяет предположить, что удельная поверхность керамических материалов в большей степени зависит от рельефа поверхности и в меньшей степени от размера пор и общей пористости. Исключение составляет образец 49. В данном случае наблюдается самая высокая удельная поверхность и самая большая пористость.

Таблица 4.16

Результаты анализа пористости и удельной поверхности

Образец №	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Пористость, %
41	0,110	57
45	0,527	42
46	0,304	35
47	0,664	30
48	0,409	37
49	1,792	60
50	0,576	44

Проведенные исследования структуры на сканирующем электронном микроскопе показали, что в исследуемых образцах присутствуют две фазы: кристаллическая и аморфная. Методом рентгенофазового анализа можно исследовать только кристаллическую составляющую. В табл. 4.17 и 4.18 представлены результаты фазового состава кристаллической фазы и степень кристалличности исследуемых образцов.

Таблица 4.17

## Фазовый состав

№	Аморфная фаза, %	Фазовый состав кристаллической фазы, %
11	73	SiO <sub>2</sub> – 60; SiO <sub>2</sub> (Lutecite) – 18; NaAlO <sub>2</sub> (Sodium Aluminum Oxide) – 22
12	91	SiO <sub>2</sub> (Quartz) – 31; SiO <sub>2</sub> (Silicon Oxide) – 15; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Corundum) – 13 Na <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (Sodium Aluminum Silicate) – 41
13	85	ZnSiO <sub>3</sub> (Zinc Silicate) – 3; SiO <sub>2</sub> (Quartz) – 15 Ca (Calcium) – 8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aluminum Oxide) – 7; AlPO <sub>4</sub> (Berlinite) – 58; NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Albite) – 9;
14	89	ZnSiO <sub>3</sub> (Zinc Silicate) – 9; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Corundum) – 3 AlPO <sub>4</sub> (Berlinite) – 7; SiO <sub>2</sub> (Quartz) – 20; NaAlSiO <sub>4</sub> (Sodium Aluminum Silicate) – 16; Ca (Calcium) – 5
15	89	AlPO <sub>4</sub> (Aluminum Phosphate) – 18,7; Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (Sillimanite) – 24,7; SiO <sub>2</sub> (Quartz, hexagonal) – 56,6
16	94	SiO <sub>2</sub> (Cristobalite, tetragonal) – 43,3; SiO <sub>2</sub> (Quartz, hexagonal) – 36,6; Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (Sillimanite) – 20,1

Образец 41 был получен спеканием песка (SiO<sub>2</sub>) с пластификатором (в данном случае – глина) при 850 °С. Как показали проведенные исследования, в образце присутствуют три основные кристаллические фазы: SiO<sub>2</sub> (Quartz), SiO<sub>2</sub> (Lutecite) и NaAlO<sub>2</sub> (Sodium Aluminum Oxide). При добавлении микросфер (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) фазовый состав изменяется: уменьшается количество оксида кремния и появляются две новые кристаллические фазы: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Corundum) и Na<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Sodium Aluminum Silicate). Существенное изменение фазового состава происходит после добавления в образец 42 алюмофосфатной связки. В образце 43 уже присутствует шесть кристаллических составляющих. Спекание образца 43 при 400 °С практически не изменило его фазовый состав. Единственное отличие состоит в том, что вместо NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Albite) образовался NaAlSiO<sub>4</sub> (Sodium Aluminum Silicate).

Сравнение фазового состава исследуемых образцов показывает, что суммарное содержание оксида кремния и оксида алюминия уменьшается от образца 41 к образцу 44. Вероятнее всего, данный факт и является причиной уменьшения механической прочности исследуемых образцов: как было показано выше: все образцы, кроме образца 41, при механическом воздействии легко разрушаются. Образцы 45 и 46 отличаются высокой прочностью и твердостью. Вероятно, это связано с высоким содержанием оксида кремния в виде кварца и имеющего гексагональную решетку, что и обеспечило высокие механические свойства данной керамики.

В табл. 4.18 представлены результаты фазового состава и степень кристалличности образцов. Данные образцы были сформованы при различных условиях (изменялся состав исходных порошков и температура спекания). В связи с этим трудно проследить влияние каждого из этих факторов на свойства формируемых композитов. Можно только проследить изменения свойств полученных образцов при условии, когда изменяется один фактор. Так, например, сравнивая образец 20 (табл. 4.9) и образец 22, которые различаются только тем, что в первом образце в исходной смеси присутствует алюмосиликат, а во втором – КМЦ (при всех остальных одинаковых составляющих) и спеченные при одинаковой температуре, можно видеть различие в фазовом составе и механических свойствах формируемых композитов. Образец 20 (табл. 4.10) имеет наибольшее значение предела прочности на сжатие – 21,4 МПа).

Фазовый состав сформированной керамики одинаков, однако, соотношение компонентов (Quartz и Sillimanite) различное. Если сравнить образцы 22, спеченные при разных температурах, то здесь наблюдается как различие в фазовом составе керамики, так и в механических свойствах. В образце, спеченным при 1000 °С, в составе кроме  $Al_2O_3$  ( $\delta$ - $Al_2O_3$ ) и  $Al_2O_3$  (Corundum), присутствует  $K(AlSiO_4)$  (Kalsilite). При увеличении температуры спекания до 1150 °С состав композита изменяется и вместо  $K(AlSiO_4)$  (Kalsilite) появляется  $SiO_2$  (Coesite). При этом и механические свойства значительно различаются: образец, сформированный при большей температуре, становится более хрупким, предел прочности на сжатие составляет 4,82 МПа. В то время как предел прочности на сжатие для керамики, сформированной при 1000 °С, почти в два раза больше: 8,09 МПа.

Таблица 4.18

## Состав шихты и характеристики структуры после спекания

Состав шихты (температура термообработки, °С)	Аморф- ная, фаза, %	Фазовый состав кристаллической фазы, %
Частицы SiO <sub>2</sub> + пластификатор + жидкое стекло + порообразователь (850)	–	SiO <sub>2</sub> (Quartz) – 98; SiO <sub>2</sub> (Cristobalite) – 2
Частицы SiO <sub>2</sub> + пластификатор + жидкое стекло + порообразователь + микросферы (850)	2	SiO <sub>2</sub> (Quartz) – 31; AlSiO <sub>5</sub> (Sillimanite) – 60 SiO <sub>2</sub> (Silicon Oxide) – 9
Частицы SiO <sub>2</sub> + пластификатор + жидкое стекло + порообразователь + микросферы + АФС (80)	34	SiO <sub>2</sub> (Quartz) – 2; AlSiO <sub>5</sub> (Sillimanite) – 98
Частицы SiO <sub>2</sub> + пластификатор + жидкое стекло + порообразователь + микросферы + АФС (400)	65	SiO <sub>2</sub> (Quartz) – 45; AlSiO <sub>5</sub> (Sillimanite) – 55
Частицы алюмосиликата размерами 400 – 630 мкм + пластификатор + порообразователь (1150)	63	AlSiO <sub>5</sub> (Sillimanite) – 3; SiO <sub>2</sub> (Quartz) – 97
Частицы алюмосиликата размерами 200 – 315 мкм + пластификатор + порообразователь (1150) + селективный слой с размер частиц 20–50 мкм (повторное спекание 1150)	4	SiO <sub>2</sub> – (Quartz) – 8; Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (Sillimanite) – 92
Частицы SiO <sub>2</sub> + волокно ТБ К-100 (100) + жидкое стекло + мел + пресспорошок + порообразователь (850)	–	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (delta-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 70; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Corundum) – 22; K(AlSiO <sub>4</sub> ) (Kalsilite)
Частицы SiO <sub>2</sub> + волокно ТБ К-100 (100) + жидкое стекло + мел + пресспорошок + порообразователь (900)	–	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (delta-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 22 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Corundum) – 10 SiO <sub>2</sub> (Coesite) – 68
Частицы SiO <sub>2</sub> + волокно ТБ К-100 (100) + жидкое стекло + мел + пресспорошок + порообразователь (850)	–	–
Волокно ТБ К-100 (100) + жидкое стекло + мел + пресспорошок + порообразователь (900)	–	–

Для создания пористого материала с 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 между нитями базальтового волокна. Степень анизотропии структуры пористых материалов на основе алюмосиликатов увеличивается введением в шихту до спекания базальтового волокна. Повышение степени

анизотропии обеспечивает увеличение проницаемости и, как минимум, сохранение прочности за счет создания волокнистой матрицы.

Анизотропная композиционная структура волокно – крупнодисперсные частицы алюмосиликата реализуется путем жидкофазного взаимодействия. Особенности процесса спекания алюмосиликатных частиц в присутствии волокна приводит к увеличению пористости и проницаемости, что согласуется с проведенными расчетами. Понимание механизма контактообразования при спекании композиции крупнодисперсные частицы – волокно способствовало созданию высокопористых материалов на основе алюмосиликатов. Согласно расчетам, коэффициент проницаемости таких материалов может достигать  $10^{-7} - 10^{-10} \text{ м}^2$ , что определяет их перспективность в процессах очистки газов без существенных потерь давления на фильтрующей перегородке.

Морфологические особенности структур композиционных материалов на основе алюмосиликатов и базальтового волокна свидетельствуют о присутствии двух фаз: аморфной и кристаллической. Аморфная фаза формируется из жидкости, которая служит связкой между кристаллическими частицами. При температуре выше  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  базальтовое волокно формирует достаточное количество контактов между кристаллическими частицами алюмосиликата, что приводит к формированию механически стойких композитов. Из приведенных результатов следует, что каркасные и структурные характеристики пористых материалов на основе алюмосиликатов и базальтового волокна зависят от режимов формования, термообработки и технологических свойств шихты. Сравнение структурных характеристик материалов на основе алюмосиликатов + базальтового волокна и силикатов показывает, что материалы на основе алюмосиликатного порошка и базальтового волокна при одинаковом размере исходных частиц имеют несколько большую пористость, при этом характеризуются в 1,5 раза большим размером пор, и, как следствие, большей проницаемостью.

Спекание песка ( $\text{SiO}_2$ ) в присутствии жидкого стекла при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию трех кристаллических фаз:  $\text{SiO}_2$  (Quartz),  $\text{SiO}_2$  (Lutecite) и  $\text{NaAlO}_2$  (Sodium Aluminum Oxide). При добавлении частиц микросфеп ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) образуется  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Corundum) и  $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  (Sodium Aluminum Silicate). При добавлении в шихту алюмофосфатной связки образуется  $\text{ZnSiO}_3$  (Zinc Silicate),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aluminum Oxide),  $\text{AlPO}_4$  (Berlinitе),  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Albite) и Ca (Calcium).



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### Литература к главе 1

1. Вильчицкий, П. В. Водные ресурсы Республики Беларусь: состояние и использование [Электронный ресурс] / П. В. Вильчицкий // Форум: все о питьевой воде. – Режим доступа: <http://www.voda.na.by/index.files/97.htm>. – Дата доступа: 25.10.2012.
2. Государственная научно-техническая программа «Чистая вода» [Электронный ресурс] // Строительство и недвижимость. – Режим доступа: <http://www.nestor.minsk.by/sn/1999/05/sn90512.htm>. – Дата доступа: 25.10.2012.
3. Снижение затрат на производство сжатого воздуха за счет применения устройств плавного запуска с функцией регулирования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.oookedr.by/index.php?softprg=77>. – Дата доступа: 22.10.2014.
4. Энергоаудит системы сжатого воздуха регулирования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://eprints.kname.edu.ua/5764/12/%D0%93%D0%BB%D0%B0%D0%B2%D0%B0\\_10.pdf](http://eprints.kname.edu.ua/5764/12/%D0%93%D0%BB%D0%B0%D0%B2%D0%B0_10.pdf). – Дата доступа: 23.10.2014.
5. Оборудование для очистки сжатого воздуха от влаги и масла, фильтры / Строительные машины и оборудование, справочник [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://stroy-technics.ru/article/oborudovanie-dlya-ochistki-szhatogo-vozdukha-ot-vlagi-i-masla-filtry>. – Дата доступа: 15.08.2013.
6. Очистка сжатого воздуха [Электронный ресурс] // СЕПТЕХ®. Группа компаний МЕТА. – Режим доступа: <http://www.septech.ru/items/235>. – Дата доступа: 06.05.2013.
7. Единая система защиты от коррозии и старения. Воздух, сжатый для распыления лакокрасочных материалов. Технические требования и методы контроля: ГОСТ 9.010-80 с изменениями. – Введ. 01.07.91. – Взамен ГОСТ 9.010-73. – М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1991. – 17 с.
8. Снижение затрат на производство сжатого воздуха за счет применения устройств плавного запуска с функцией регулирования [Электронный ресурс] // Сайт проектировщиков Беларуси «Проектант». –

Режим доступа: <http://www.proektant.by/content/1656.html>. – Дата доступа: 15.08.2013.

9. Виды фильтров для очистки воздуха [Электронный ресурс] // Проект «Biofile.ru». – Режим доступа: <http://biofile.ru/bio/22305.html>. – Дата доступа: 06.05.2013.

10. Драгинский, В. Л. Предложения по повышению эффективности очистки воды при подготовке водоочистных станций к выполнению требований СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. контроль качества [Электронный ресурс] / В. Л. Драгинский, В. М. Корабельников, Л. П. Алексеева // База нормативной документации: [www.complexdoc.ru](http://www.complexdoc.ru). – Режим доступа: [http://www.complexdoc.ru/ntdpdf/549039/predlozheniya\\_po\\_povysheniyu\\_effektivnosti\\_ochistki\\_vody\\_pri\\_podgotovke.pdf](http://www.complexdoc.ru/ntdpdf/549039/predlozheniya_po_povysheniyu_effektivnosti_ochistki_vody_pri_podgotovke.pdf). – Дата доступа: 06.02.2012.

11. Мембранные системы биокон для ультра- и микрофильтрации. Применение в различных отраслях промышленности [Электронный ресурс] // ЗАО «БИОКОН». – Режим доступа: <http://biocon-russia.narod.ru/russian/a1.htm>. – Дата доступа: 08.02.2012.

12. Применение мембранных керамических фильтров в процессе очистки различных жидкостей и получения питьевой воды [Электронный ресурс] // Портал «ДЕЛОРУС». – Режим доступа: [http://www.delorus.com/every/ooo\\_marinservis/membrannie\\_keromicheskie\\_filtri.php](http://www.delorus.com/every/ooo_marinservis/membrannie_keromicheskie_filtri.php). – Дата доступа: 20.03.2012.

13. Фильтрующий модуль и фильтр для очистки жидкости [Электронный ресурс] // Библиотека патентов на изобретения. – Режим доступа: <http://www.free-patent.ru/patents/2136347>. – Дата доступа: 16.04.2013.

14. Промывка мембранных фильтров [Электронный ресурс] // Проект «o8ode.ru». – Режим доступа: [http://www.o8ode.ru/article/answer/clean/promyvka\\_membrannyh\\_filtrov.htm](http://www.o8ode.ru/article/answer/clean/promyvka_membrannyh_filtrov.htm). – Дата доступа: 25.03.2012.

15. Илюшин, В. А. Фильтрующий модуль для очистки воды [Электронный ресурс] / А. В. Илюшин, А. Ю. Кожуро // Патентный поиск, поиск патентов и изобретений РФ и СССР. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/247/2479337.html>. – Дата доступа: 25.03.2012.

16. Howdeshell, M. Comparison of Ceramic and Polymeric Membranes in Wastewater Treatment / М. Howdeshell, R. Huang [Electronic resource] // For the Oil and Gas, Rubber Processing and Palm Oil Industries. – Mode of acces: [http://www.industry.siemens.com/topics/global/en/fairs/siww/water-convention/\\_Documents/02\\_Poster\\_Comparison-Ceramic-and-Polymeric-Membranes.pdf](http://www.industry.siemens.com/topics/global/en/fairs/siww/water-convention/_Documents/02_Poster_Comparison-Ceramic-and-Polymeric-Membranes.pdf). – Date of access: 22.03.2013.

17. Membrane Technology [Electronic resource] // Water treatment solutions. – Mode of access: <http://www.lenntech.com/membrane-technology.htm>. – Date of access: 24.03.2013.

18. Михеев, П. В. Фильтр для очистки воды / П. В. Михеев, И. Н. Жуков, А. В. Кобзев [Электронный ресурс] // Патентный поиск, поиск патентов и изобретений РФ и СССР. – Режим доступа: <http://poleznayamodel.ru/model/13/133830.html>. – Дата доступа: 25.03.2013.

19. Фильтр для тонкой очистки жидкости / А. В. Киселев [и др.] // АО «Регистр интеллектуальной промышленной собственности». – Режим доступа: <http://bd.patent.su/2377000-2377999/pat/servlet/servlet3eec.html>. – Дата доступа: 25.03.2013.

20. Промышленные фильтры [Электронный ресурс] // Группа Компаний «ОБНИНСКИЕ ФИЛЬТРЫ». – Режим доступа [http://www.expres-seco.ru/publications/filtratsiya\\_trudnofiltruemyh\\_zhidkostey](http://www.expres-seco.ru/publications/filtratsiya_trudnofiltruemyh_zhidkostey). – Дата доступа: 28.03.2013.

21. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Сборник САН Пин по питьевому водоснабжению: Сан ПиН 10-124 РБ-99. – Минск, 2005.

22. Шприцевые фильтры ацетат целлюлозы CHROMAFIL® SA (Macherey-Nagel) [Электронный ресурс] // Укроргсинтез. – Режим доступа: <http://www.yos.com.ua/ru/suppl/syringe-filter/category/syringe-filter-ca.html>. – Дата доступа: 04.04.2013.

23. Белов, С. В. Пористые проницаемые материалы: справочник / С. В. Белов. – М. : Металлургия, 1987. – 335 с.

24. Витязь, П. А. Фильтрующие материалы: свойства, область применения, технология изготовления / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, Р. А. Кусин. – Минск : НИИ ПМ с ОП, 1999. – 304 с.

25. Витязь, П. А. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, В. К. Шелег. – Минск : Высш. шк., 1987. – 162 с.
26. Вильчицкий, П. В. Водные ресурсы Республики Беларусь: состояние и использование [Электронный ресурс] / П. В. Вильчицкий // Форум: все о питьевой воде. – Режим доступа: <http://www.voda.na.by>. – Дата доступа: 17.12.2015.
27. Полимерные волокнисто-пористые фильтроэлементы для очистки воздуха, газов, воды и пищевых жидкостей [Электронный ресурс] // Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси. – Режим доступа: <http://mpri.org.by/razrabotki/materialy-i-izdelija.html>. – Дата доступа: 05.04.2013.
28. Мембранное оборудование [Электронный ресурс] // СООО БТС Инжиниринг-Бел. – Режим доступа: [http://www.bts-engineering.by/membrane\\_filter](http://www.bts-engineering.by/membrane_filter). – Дата доступа: 05.04.2013.
29. Климов, А. В. Исследование свойств полимерных фильтров «АПРИС» при очистке воздуха. Фильтрация через плоскую перегородку / А. В. Климов, В. В. Сердюк, Л. А. Ашкенази // Химическая промышленность. – 2008. – Т. 85, № 7. – С. 347–352.
30. Хомич, П. Д. Кварцевые пески Беларуси, их использование в промышленности / П. Д. Хомич, Л. О. Острогорова, Р. П. Янюк // Горный журнал. – 2003. – № 7. – С. 18–19.
31. Ивашечкин, В. В. Регенерация скважинных и напорных фильтров систем водоснабжения / В. В. Ивашечкин, А. М. Шейко, А. И. Кондратович. – Минск : БНТУ, 2008. – 277 с.
32. Берестюк, Г. И. Регенерация фильтров для разделения суспензий / Г. И. Берестюк. – М. : Химия, 1978. – 96 с.
33. Засыпные фильтры с химической регенерацией [Электронный ресурс] // ARGEL Профессиональные решения очистки воды. – Режим доступа: <http://www.vo-da.ru/articles/filtryi-s-himicheskoy-regeneratsiey>. – Дата доступа: 05.04.2015.
34. Сизоненко, О. Н. Особенности электроразрядной технологии интенсификации фильтрационных процессов в нефтяных коллекторах / О. Н. Сизоненко, И. С. Швец // Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей. – СПб. : НИИ, 1988. – С. 137–139.

35. Сизоненко, О. Н. Применение электроразрядного воздействия для обработки добывающих и нагнетательных скважин / О. Н. Сизоненко, И. С. Швец, А. В. Кучернюк // Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 12. – С. 133–135.

36. Сизоненко, О. Н. Синергетический эффект в изменении фильтрационных характеристик пористых, насыщенных жидкостью, сред при электроразрядном воздействии / О. Н. Сизоненко // Геотехническая механика: межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск : Ин-т геотехн. механики. – 2003. – Вып. 42. – С. 173–186.

37. Колодный, Ю. И. Использование дисковых фильтров «ARKAL» / Ю. И. Колодный // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 3. – С. 30–31.

38. Романенко, В. А. Экспериментальные исследования способа очистки фильтрующего полотна напорных сетчатых фильтров гидродинамическим воздействием электрического разряда в жидкости: автореф. ... дис. канд. тех. наук / 05.16.05 / В. А. Романенко. – Л., 1969. – 30 с.

39. Козлов, Ю. С. Очистка изделий в машиностроении / Ю. С. Козлов, О. К. Кузнецов, А. Ф. Темнов. – М. : Машиностроение, 1982. – 157 с.

40. Ивашечкин, В. В. Напорно-фильтрующая установка с системой газоимпульсной очистки / В. В. Ивашечкин, А. Н. Кондратович // Вода. – 2001. – № 4. – С. 20–21.

41. Ивашечкин, В. В. Напорно-фильтрующая установка для осветления воды оборотных систем водоснабжения / В. В. Ивашечкин, А. Н. Кондратович // Вода. – 2002. – № 5. – С. 24.

42. Устройство для очистки сетчатых фильтров: а. с. SU 1775133 / В. В. Ивашечкин [и др.]. – Опубл. 15.11.92.

43. Мохова, А. А. Очистка фильтрующих материалов в катионитных фильтрах от загрязнений / А. А. Мохова, Т. Н. Кострикина // Промышленная энергетика. – 1978. – № 3. – С. 21.

44. Ивашечкин, В. В. Лабораторные исследования по оценке эффективности декольматации фильтров скважин [Электронный ресурс] / В. В. Ивашечкин, А. М. Шейко, А. Н. Кондратович. – Режим доступа: <http://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/7279/%D0%A1.%2010-14.pdf?sequence=1>. – Дата доступа: 24.10.2014.

45. Фильтры для очистки воды засыпного типа [Электронный ресурс] // Компания «АкваФрешСистемс». – Режим доступа: [http://aquafreshsystems.ru/equip\\_02.htm](http://aquafreshsystems.ru/equip_02.htm). – Дата доступа: 30.10.2013.
46. Ивашечкин, В. В. Основы расчета газоимпульсной регенерации и напорных сетчатых фильтров / В. В. Ивашечкин [и др.] // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 1993. – № 3–4. – С. 124–128.
47. Ивашечкин, В. В. Теоретические и технологические основы регенерации водозаборных скважин циркуляционными и газоимпульсными методами: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.04 / В. В. Ивашечкин. – Минск, 2012. – 48 с.
48. Ивашечкин, В. В. Регенерация скважинных и напорных фильтров систем водоснабжения / В. В. Ивашечкин, А. М. Шейко, А. Н. Кондратович. – Минск : БНТУ. – 2008. – 276 с.
49. Гаврилко, В. М. Фильтры буровых скважин / В. М. Гаврилко, В. С. Алексеев. – М. : Недра, 1985. – 334 с.
50. Ивашечкин, В. В. Совершенствование комбинированной технологии регенерации фильтров водоаборных скважин / В. В. Ивашечкин [и др.] // Вестник БНТУ. – 2007. – № 6. – С. 20–26.
51. Аксельруд, Г. А. Растворение твердых веществ / Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов. – М. : Химия, 1977. – 272 с.
52. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с.
53. Романенко, В. А. Электрофизические способы восстановления производительности водозаборных скважин / В. А. Романенко. – Л. : Недра, 1980. – 79 с.
54. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://chemanalytica.com/book/novyyu\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologiya/10\\_protsesty\\_i\\_apparaty\\_khimicheskikh\\_tekhnologiy\\_chast\\_II/7034](http://chemanalytica.com/book/novyyu_spravochnik_khimika_i_tekhnologiya/10_protsesty_i_apparaty_khimicheskikh_tekhnologiy_chast_II/7034). – Дата доступа: 05.07.2014.
55. Фильтры рукавные «ФРИ» с импульсной системой регенерацией [Электронный ресурс] // ЗАО «КОНСАР». – Режим доступа: [http://www.consar.su/catalog/ruk\\_impuls/index.html](http://www.consar.su/catalog/ruk_impuls/index.html). – Дата доступа: 05.07.2014.
56. Смирнова, К. А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации / К. А. Смирнова. – М. : Издательство литературы по строительству, 1968. – 172 с.

57. Красный, Б. Л. Применение современной фильтрующей керамики – эффективный способ энергосбережения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://naukarus.com/primenenie-sovremennoy-filtruyushey-keramiki-effektivnyy-sposob-energoberezheniya>. – Дата доступа: 05.07.2014.

58. Добрякова, И. В. Пористый материал [Электронный ресурс] / И. В. Добрякова [и др.] // Патентный поиск, поиск патентов и изобретений РФ и СССР. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/238/2382671.html>. – Дата доступа: 20.07.2014.

59. Смирнов, К. В. Разработка композиционных материалов на основе соединений силиката натрия и каолина: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / К. В. Смирнов. – Иваново, 2007. – 190 с.

60. Новые порошковые материалы с анизотропной структурой для фильтрации жидкостей и газов / Л. П. Пилинович [и др.]. – Минск : Тонпик, 2005. – 244 с.

61. Способ изготовления керамической мембраны [Электронный ресурс] / М. П. Купреев [и др.] // Патентный поиск, поиск патентов и изобретений РФ и СССР. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/212/2128544.html>. – Дата доступа: 23.10.2014.

62. Способы, специально предназначенные для изготовления полупроницаемых мембран, процессов разделения, или устройства для этих целей – В01D 67/00 [Электронный ресурс] // Библиотека патентов. – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/МПК/В/В01/В01D/В01D67>. – Дата доступа: 23.10.2014.

63. Высокоскоростные способы прессования деталей из порошковых материалов / К. Н. Богоявленский [и др.]; под ред. К. Н. Богоявленского – Л. : Машиностроение, 1984. – 168 с.

64. Барай, С. Г. Горячее изостатическое прессование керамики на основе оксидов алюминия и циркония / С. Г. Барай, П. А. Витязь. – Минск : Навука і тэхніка, 1992. – 86 с.

65. Изостатическое прессование цилиндрических длинномерных заготовок на основе керамических материалов / Л. С. Богинский [и др.] // Наука – образованию, производству, экономике: материалы междунар. научно-техн. конф., Минск, 2003 г. / БНТУ; редкол.: Б. М. Хрусталев, В. Л. Соломахо. – Минск : УП «Технопринт», 2003. – С. 50–55.

66. Попильский, Р. Я. Прессование керамических порошков / Р. Я. Попильский, В. С. Кондрашов. – М. : Металлургия, 1968. – 272 с.
67. Будников, П. П. Технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников. – М. : Гостройиздат, 1962. – 707 с.
68. Гузман, И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. – Приокское изд., 1975. – 196 с.
69. Белов, С. В. Пористые проницаемые материалы: справочник / С. В. Белов. – М. : Металлургия, 1987. – 335 с.
70. Анциферов, В. Н. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов / В. Н. Анциферов, В. Е. Перельман. – М., 2001. – 628 с.
71. Петюшик, Е. Е. Разработка теории и технологии ударного прессования пористых изделий из металлических порошков: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.05 / Е. Е. Петюшик. – Минск, 1991. – 204 с.
72. Барбарович, Ю. К. Использование энергии сильного импульсного магнитного поля для прессования порошков / Ю. К. Барбарович // Порошковая металлургия. – 1969. – № 10. – С. 24–31.
73. Бриджмен, П. В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов. / П. В. Бриджмен; пер. с англ. А. И. Лихтера; под ред. Л. Ф. Верещагина. – М. : Изд-во иностр. лит., 1955. – 444 с.
74. Бальшин, М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М. Ю. Бальшин. – М. : Металлургия, 1972. – 335 с.
75. Жданович, Г. М. Теория прессования металлических порошков / Г. М. Жданович. – М. : Металлургия, 1969. – 262 с.
76. Дробыш, А. А. Получение пористых проницаемых материалов и изделий из минеральных композиций способом радиального прессования для фильтрации жидкостей и газов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.05 / А. А. Дробыш. – Минск, 2007. – 154 с.
77. Абдрахимова, Е. С. Полиморфные превращения  $\text{SiO}_2$  в глинистых материалах различного химико-минералогического состава / Е. С. Абдрахимова, А. В. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2002. – № 7. – С. 35–41.
78. Круглицкий, Н. Н. Искусственные силикаты / Н. Н. Круглицкий, Б. И. Мороз. – Киев : Наукова думка, 1986. – 236 с.



79. Абдурахманов, А. К. Стадии процесса формирования структуры керамики в присутствии добавок / А. К. Абдурахманов, А. М. Эминов, Г. Н. Масленникова // *Стекло и керамика*. – 2000. – № 10. – С. 21–23.
80. Рыжков, И. В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И. В. Рыжков, В. С. Толстой. – Харьков : Высшая школа, 1975. – 140 с.
81. Связующее в структуре пористой керамики / В. С. Митрохин [и др.] // *Стекло и керамика*. – 1987. – № 12. – С. 14–16.
82. Белоус, П. К. Пористая фильтрующая керамика с ангобированными порами / П. К. Белоус [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 6. – С. 12–13.
83. Пористая проницаемая керамика из оксида алюминия / Е. С. Лукин [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 3. – С. 17–18.
84. Абдрахимова, Е. С. Использование волластонита в производстве керамических изделий / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // *Материаловедение*. – 2004. – № 10. – С. 47–52.
85. Уорел, У. Глина и керамическое сырье / У. Уорел. – М. : Мир, 1978. – 238 с.
86. Корнилов, А. В. Причины различного влияния известковистых глин на прочностные характеристики керамики / А. В. Корнилов // *Стекло и керамика*. – 2005. – № 12. – С. 30–32.
87. Ободович, А. Н. Влияние продолжительности обжига на спекание фарфора и фаянсовых масс [Электронный ресурс] / А. Н. Ободович, А. Н. Недбайло. – Режим доступа: [http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Knizh/2009\\_2/5.pdf](http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Knizh/2009_2/5.pdf). – Дата доступа: 16.09.2014.
88. Каныгина, О. Н. Формирование фазового состава и пористости кремнеземистой керамики в процессе термической обработки [Электронный ресурс] / О. Н. Каныгина, А. Г. Четверикова. – Режим доступа: <http://www.krsu.edu.kg/ vestnik/2003/v2/a07.html>. – Дата доступа: 16.09.2014.
89. Дятлова, Е. М. Формирование пористой структуры и фазового состава теплоизоляционных и тугоплавких керамических материалов / Е. М. Дятлова, С. Л. Радченко // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2004. – № 4. – С. 21–25.
90. Будников, П. П. Обжиг фарфора / П. П. Будников, Х. О. Геворкян. – М. : Стройиздат, 1972. – 111 с.

## Литература к главе 2

1. Выбор технологических режимов спекания порошков для получения пористых изделий с требуемыми свойствами на основании построения полиномиальных моделей / С. М. Азаров [и др.] // Порошковая металлургия: сб. науч. трудов. – Минск, 1980 – Вып. 5. – С. 9–11.
2. Азаров, С. М. К вопросу обобщенной проводимости спеченных пористых материалов на основе порошков эвтектических сплавов / С. М. Азаров, Ю. П. Санько, В. М. Судник // Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий: материалы междунар. научно-техн. конф. – Минск, 1983. – С. 45–47.
3. Витязь, П. А. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, В. К. Шелег. – Минск : Вышэйшая школа, 1987. – 162 с.
4. Дробыш, А. А. Получение пористых проницаемых материалов и изделий из минеральных композиций способом радиального прессования для фильтрации жидкостей и газов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.05 / А. А. Дробыш. – Минск, 2007. – 154 с.
5. Пористая алюмосиликатная керамика / С. М. Азаров [и др.]. – Минск : Ковчег, 2009. – 258 с.
6. Композиционные материалы на основе силикатов и алюмосиликатов / С. М. Азаров [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2014. – 175 с.
7. Особенности формования шихты на основе гранитов при радиальном прессовании / С. М. Азаров [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2011. – Вып. 34. – С. 7–11.
8. Азаров, С. М. Выбор оптимальной схемы прессования длинномерных пористых изделий из порошков сплавов эвтектического типа / С. М. Азаров, Л. С. Богинский, Е. Е. Петюшик // Новые материалы и технологии: материалы респ. научн.-техн. конф. – Минск, х–х дата. 1996 г. / Ин-т пробл. ресурсосбережения; гл. ред.: Ю. М. Плескачевский. – Минск, 1996. – № 2. – С. 25–26.
9. Реология высококонцентрированных дисперсных систем, предназначенных для формования радиальным прессованием трубчатых длинномерных заготовок на основе алюмосиликатов / С. М. Азаров [и др.] // Инженерия поверхности. Новые порошковые

композиционные материалы. Сварка: сб. докл. междунар. симп., Минск, 23–25 марта 2011 г.: в 2 ч. – Минск, 2011. – Ч. 1. – С. 55–59.

10. Еременко, В. Н. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы / В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко; АН УССР. Ин-т проблем материаловедения. – Киев : Наукова думка, 1968. – 123 с.

11. Влияние термической обработки на удельную поверхность порошков фосфористой бронзы / П. А. Витязь [и др.] / Процессы переноса энергии и массы в пористых средах с фазовыми превращениями: сб. ст. – Минск : ИТМО АН БССР, 1982. – С. 113–116.

12. Контактобразование при жидкофазном спекании порошков Fe-Cu, Cu-P / А. Х. Насыбулин [и др.]. // Порошковая металлургия. – Киев, 1985. – № 12. – С. 33–37.

13. Азаров, С. М. Разработка процесса получения пористых проницаемых материалов из порошков сплавов эвтектического типа: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.01, 05.16.06 / С. М. Азаров. – Минск, 1996. – 142 л.

14. Таран, Ю. Н. Структура эвтектических сплавов / Ю. Н. Таран, В. И. Мазур. – М. : Металлургия, 1978. – 311 с.

15. Курц, В. Направленная кристаллизация эвтектических сплавов / В. Курц, П. Зам. – М. : Металлургия, 1980. – 271 с.

16. Изучение роли капиллярных явлений и процесса уплотнения при спекании в присутствии жидкой фазы / Ю. В. Найдич [и др.] // Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов: монография / А. П. Ильин, В. Ю. Прокофьев. – Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2004.

17. Способ получения пористого спеченного материала: А.с.1219252 СССР / П. А. Витязь, В. К. Шелег, С. М. Азаров. – Оpubл. 23.03.1986.

18. Состав пористого керамического материала: пат. ВУ 9925 / А. И. Ратько [и др.]. – Оpubл. 30.10.2007.

19. Ильин, А. П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов: монография / А. П. Ильин, В. Ю. Прокофьев. – Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2004. – 316 с.

20. Урьев, Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев. – М. : Химия, 1988. – 256 с.

21. Круглицкий, Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых материалов / Н. Н. Круглицкий. – Киев: Наукова думка, 1968. – 244 с.

22. Выбор оптимальных свойств формовочных масс для экструзии блочных носителей и катализаторов сотовой структуры / В. Ю. Прокофьев [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, вып. 4. – С. 613–618.
23. Ильин, А. П. Выбор оптимальных условий приготовления формованного катализатора-хемосорбента на основе оксидов цинка и алюминия / А. П. Ильин, И. П. Кириллов, Ю. Г. Широков // Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия. – 1979. – Т. 22, вып. 2. – С. 246–248.
24. Круглицкий, Н. Н. Основы физико-химической механики: в 2 ч. / Н. Н. Круглицкий. – Киев : Вища школа. – 1976. – Ч. 2. – 208 с.
25. Вода в дисперсных системах / под ред.: Б. В. Дерягина, Ф. Д. Овчаренко, Н. В. Чураева. – М. : Химия, 1986. – 286 с.
26. Тарасевич, Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. – Киев : Наукова думка, 1981. – 207 с.
27. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества и моющие средства / А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч. – М. : Изд-во иностр. лит, 1960. – 556 с.
28. Ребиндер, П. А. Поверхностно-активные вещества / П. А. Ребиндер. – М. : Знание, 1961. – 44 с.
29. Круглицкий, Н. Н. Основы физико-химической механики: в 2 ч. / Н. Н. Круглицкий. – Киев : Вища школа. – 1975. – Ч. 1. – 268 с.
30. Ильин, А. П. Определение оптимальной влажности катализаторных масс на стадии формования / А. П. Ильин, Ю. Г. Широков, Л. И. Тительман // В сб.: Вопросы кинетики и катализа (закономерности формирования гетерогенных катализаторов). – Иваново, 1983. – С. 51–54.
31. Проблемы создания эффективных пористых материалов из алюмосиликатного и силикатного сырья / С. М. Азаров, Е. Е. Петюшик, Т. А. Азарова // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2013. – Вып. 36. – С. 98–104.
32. Структура и свойства модифицированной пористой керамики / С. М. Азаров [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2006. – Вып. 29. – С. 217–222.
33. Ратько, А. И. Синтез макропористой керамики на основе кристаллического диоксида кремния / А. И. Ратько, А. И. Иванец, С. М. Азаров // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 3. – С. 15–22.

34. Оценка влияния технологических добавок на некоторые свойства пористых изделий из минеральных композиций на основе кварцевого песка / Е. Е. Петюшик [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2007. – Вып. 30. – С. 193–197.

35. Формирование структуры и свойств алюмосиликатной керамики / Т. А. Азарова [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2008. – Вып. 31. – С. 123–127.

36. Петюшик, Е. Е. Шихта на основе природного кварца для получения спеченных фильтрующих элементов / Е. Е. Петюшик, С. М. Азаров, А. А. Дробыш // Проблемы инженерно-педагогического образования в Республике Беларусь: материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 21–22 окт. 2004 г. / Белорус. нац. техн. ун-т; под общ. ред. Б. М. Хрусталева. – Минск, 2005. – С. 89–93.

37. Ратько, А. И. Получение макропористой керамики на основе кристаллического диоксида кремния / А. И. Ратько, А. И. Иванец, С. М. Азаров // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XI всероссийского симп. с участием ин. ученых, Москва–Клязьма, 16–20 апр. 2007 г. – Москва, 2007. – С. 97.

38. Ратько, А. И. Многослойная пористая силикатная керамика / А. И. Ратько, А. И. Иванец, С. М. Азаров // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XI всероссийского симп. с участием ин. ученых, Москва–Клязьма, 21–25 апреля 2009 г. – Москва, 2009. – С. 99.

39. Исследование формирования структуры порошковых композиционных материалов в процессе спекания / А. А. Дробыш [и др.] // Проблемы инженерно-педагогического образования в Республике Беларусь: материалы IV междунар. науч.-практ. конф., Минск, 23–24 октября 2010 г. / под общ. ред. Б.М. Хрусталева. – Минск : Белорус. нац. техн. ун-т, 2010. – С. 6–9.

40. Модельные представления процессов уплотнения шихты на основе силикатов и алюмосиликатов при формовании пористых материалов / С. М. Азаров [и др.] // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе: материалы IV междунар. симп., Минск–Раков, 27–28 октября 2011 г. – Минск, 2011. – С. 48–53.

41. Problems of forming the structure of porous materials at the sintering of silicates and aluminosilicates [Computer file] / S. M. Azarov, Y. Y. Piatsiushik, T. A. Azarova, D. N. Balydko // Euro PM2014 Congress & Exhibition (21–24 September, 2014): Proceedings, Salzburg, Austria. – Salzburg : Copyright 2014 ©EPMA. ISBN:978-1-899072-45-3. – 1 USB.

42. Азаров, С. М. Выбор оптимальной схемы прессования длинномерных пористых изделий из порошков сплавов эвтектического типа / С. М. Азаров, Л. С. Богинский, Е. Е. Петюшик // НОМАТЕХ-96: II респ. науч.-техн. конф., Минск, 15–17 мая 1996.: тез. докл. – Минск, 1996. – № 2. – С. 25–26.

43. Исследование особенностей формирования пористой структуры фильтроэлементов для биологической очистки потоков газов и жидкостей / С. М. Азаров [и др.] // Научные основы технологии промышленного производства ветеринарных биологических препаратов: V всероссийская конф., Щелково, 14–17 мая 1996.: тез. докл. – Щелково, 1996. – С. 251.

44. Азаров, С. М. Получение пористой керамики с использованием сырья Республики Беларусь // С. М. Азаров, О. В. Черневич, Е. М. Дятлова // Новые материалы и технологии: Третья респ. науч.-техн. конф., Минск, 21–22 мая, 1998 г.: тез. докл. – Минск, 1998. – Т. 3. – № 2. – С. 142.

45. Особенности формирования структуры пористых материалов при консолидации алюмосиликатных порошков с применением методов коллоидной химии / А. И. Ратько [и др.] // Успехи коллоидной химии и физико-химической механики: II междунар. конф. «Коллоид 2003», Минск, 20–24 окт. 2003 г.: тез. докл. / БГУ; редкол.: И.И. Лиштван [и др.]. – Минск, 2003. – С. 96.

46. Ресурсосберегающая технология изготовления пористых материалов их отходов фарфорового производства / С. М. Азаров [и др.] // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: 6 междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 1–2 нояб. 2005 г.: тез. докл. / НИЦПР НАН Беларуси; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2005. – С. 110–111.

47. Деструкция порошков природного кварца при радиальном обжиге / Е. Е. Петюшик [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2006. – Вып. 29. – С. 342–347.

48. Влияние размера частиц порошка на структурные характеристики пористых проницаемых макротел на основе природного кварца / О. П. Реут [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2006. – Вып. 29. – С. 337–341.

49. Ребиндер, П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

50. Арипов, Э. А. Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров поверхностно активных веществ / Э. А. Арипов, Ф. Л. Глекель, С. С. Хомраев // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, вып. 5. – С. 219–225.

51. Петюшик, Е. Е. Основы деформирования проволочных тел намотки: монография / Е. Е. Петюшик, О. П. Реут, А. Ч. Якубовский. – Минск : УП «Технопринт», 2003. – 218 с.

52. Дорофеев, Ю. Г. Определение потерь энергии при динамическом прессовании металлических порошков / Ю. Г. Дорофеев, В. Т. Пруцаков // Порошковая металлургия. – 1970. – № 9. – С. 7–12.

53. Дударев, Е. Ф. Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов / Е. Ф. Дударев. – Томск : изд. Том. ун-та, 1988. – 256 с.

54. Крашенинникова, Н. С. Физико-химические процессы при уплотнении стекольных шихт и совершенствование технологии их приготовления: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Н. С. Крашенинникова. – Томск, 2007. – 352 с.

55. Сушка керамических изделий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://fireplace.su/sushum-keramic.html>. – Дата доступа: 28.03.2017.

56. Определение влажности материала [Электронный ресурс]. // Большая энциклопедия нефти и газа. – Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id214886p1.html>. – Дата доступа: 22.05.2016.

57. Лясс, А. М. Быстротвердеющие формовочные смеси / А. М. Лясс. – М. : Машиностроение, 1965. – 332 с.

58. Миссол, В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол. – М. : Мир, 1974. – 265 с.

59. Исследование процессов консолидации алюмосиликатных и силикатных порошков различной дисперсности в многослойные проницаемые материалы / С. М. Азаров [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 9-й междунауч.-техн. конф., Минск, 29–30 сентября 2010 г. / ИПМ ГНПО ПМ НАН Беларуси; редкол.: А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск, 2010. – С. 24–26.

60. Будников, П. П. Обжиг фарфора / П. П. Будников, Х. О. Геворкян. – М. : Стройиздат, 1972. – 111 с.

61. Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Коллоидно-химический аспект технологии / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. – 1994. – № 1. – С. 4–12.

62. Пилюян, Г. О. Термический анализ минералов из группы каолинита и галлузита / Г. О. Пилюян, Е. П. Вальяшихина // сб. статей «Термоаналитические исследования в современной минералогии» / под ред. Г. О. Пилюяна. – М. : Наука, 1970. – 225 с.

63. Эйдук, Ю. Я. Физико-химические процессы при плавлении легкоплавких глазурей / Ю. Я. Эйдук, А. Я. Вайвад, А. Ю. Упитэ. // Глазури, их производство и применение: сб.ст. – Рига : изд-во АН Латв. ССР, 1964. – 250 с.

64. Глазури и эмали. Сборник. – 1937. – Ч. 2. – 106 с.

65. Эйдук, Ю. Я. Стекло и керамика / Ю. Я. Эйдук. – 1962. – № 3. – 32 с.

66. Кварцевые пески и пористая керамика на их основе / А. И. Ратько [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2012. – Вып. 35. – С. 136–143.

67. Абдрахимова, Е. С. Использование волластонита в производстве керамических изделий / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2004. – № 10. – С. 47–52.

68. Круглицкий, Н. Н. Искусственные силикаты / Н. Н. Круглицкий, Б. И. Мороз. – Киев : Наукова думка, 1986. – 236 с.

69. Абдурахманов, А. К. Стадии формирования структуры керамики в присутствии добавок / А. К. Абдурахманов, А. М. Эминов, Г. Н. Масленникова // Стекло и керамика. – 2000. – № 10. – С. 21–23.

70. Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов [и др.]. – Л. : Наука, 1972. – 448 с.



71. Гордымчук, А. Ю. Структурные и химические превращения в природных минералах при нагревании / А. Ю. Гордымчук, А. П. Ильин, В. И. Верецагин // Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46, Вып. 2. – С. 139–143.

72. Ратько, А. И. Влияние добавок на пористую структуру керамики на основе кристаллического SiO<sub>2</sub> / А. И. Ратько, А. И. Иванец, С. М. Азаров // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 7. – С. 883–889.

73. Будников, П. П. Технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников. – М. : Гостройиздат, 1962. – 707 с.

74. Применение пористой двухслойной керамики как средства задержания распространения открытого пламени в вентиляционных системах / О. В. Черневич [и др.] // Научно-технический журнал: Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – Вып. 6 (16). – Минск : НИИ ПБ и ЧС, 2004. – С. 148–153.

75. Многослойная керамика на алюмосиликатной основе для фильтрации ветеринарных препаратов / С. М. Азаров [и др.] // Стекло и керамика. – 2004. – №7. – С. 15–17.

76. Многослойная пористая алюмосиликатная керамика / С. М. Азаров [и др.] // Стекло и керамика. – 2008. – № 3. – С. 23–25.

77. Особенности контактообразования при формировании структуры материала из порошковых композиций на основе гранита / С. М. Азаров [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2010. – Вып. 33. – С. 108–111.

78. Пористые материалы из дисперсных форм алюмосиликатов и их применение / С. М. Азаров [и др.] // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе: материалы докл. междунар. симп., Минск, 21–22 окт. 2008 г. / ИПМ ГНПО ПМ НАН Беларуси. – Минск, 2008. – С. 414–419.

79. Влияние структуроопределяющих факторов на характеристики алюмосиликатной керамики / Т. А. Азарова [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы Восьмой междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–28 мая 2008 г. / ИПМ ГНПО ПМ НАН Беларуси; редкол.: А.Ф. Ильюшенко [и др.]. – Минск, 2008. – С. 127–128.

80. Оценка эффективности восстановления фильтрующих свойств пористых алюмосиликатных материалов химическим растворением загрязнителя / С. М. Азаров [и др.] // Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. междунар. симп., Минск, 25–27 марта 2009 г.: в 2 ч. / ИПМ ГНПО ПМ НАН Беларуси. – Минск, 2009. – Ч. 2. – С. 172–176.

### *Литература к главе 3*

1. Фомичев, С. В. Физико-химические основы комплексной переработки габбро-базальтового сырья / С. В. Фомичев. Специальность 02.00.04 – Физическая химия. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – М., 2017. – 231 с.

2. Свойства базальтового волокна [Электронный ресурс] – [https://yandex.by/images/search?text=%D0%B4%D0%B8%D0%B0%D0%B3%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%BC%D0%B0%20%D1%81%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D1%8F%20%D0%B1%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B5%20%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BD%D0%BE&noreask=1&img\\_url=http%3A%2F%2Fneablesimov.narod.ru%2Fimages%2Fpub03c0903.jpg&pos=1&rpt=simage&lr=157](https://yandex.by/images/search?text=%D0%B4%D0%B8%D0%B0%D0%B3%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%BC%D0%B0%20%D1%81%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D1%8F%20%D0%B1%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B5%20%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BD%D0%BE&noreask=1&img_url=http%3A%2F%2Fneablesimov.narod.ru%2Fimages%2Fpub03c0903.jpg&pos=1&rpt=simage&lr=157). – Дата доступа: 29.12.2022.

3. Пеликан, А. Плавленные камни / А. Пеликан. – М. : Metallurgia, 1958. – 208 с.

4. Петюшик, Е. Е. Основы деформирования проволочных тел намотки: монография / Е. Е. Петюшик, О. П. Реут, А. Ч. Якубовский. – Минск : УП «Технопринт», 2003. – 218 с.

5. Термообработка базальтового волокна [Электронный ресурс] [https://yandex.by/images/search?text=%D0%B4%D0%B8%D0%B0%D0%B3%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%BC%D0%B0%20%D1%81%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D1%8F%20%D0%B1%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B5%20%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BD%D0%BE&noreask=1&img\\_url=http%3A%2F%2Fneablesimov.narod.ru%2Fimages%2Fpub03c0903.jpg&pos=1&rpt=simage&lr=157](https://yandex.by/images/search?text=%D0%B4%D0%B8%D0%B0%D0%B3%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%BC%D0%B0%20%D1%81%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D1%8F%20%D0%B1%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B5%20%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BD%D0%BE&noreask=1&img_url=http%3A%2F%2Fneablesimov.narod.ru%2Fimages%2Fpub03c0903.jpg&pos=1&rpt=simage&lr=157). – Дата доступа: 29.12.2022.

6. Технологии и оборудование для производства непрерывного базальтового волокна. Информация сайта [Электронный ресурс] [www.basalttem.com](http://www.basalttem.com). – Дата доступа: 29.12.2022.
7. Свойства расплавов основных магматических горных пород Украины и волокон на их основе» / В. А. Дубровский [и др.] // Волокнистые материалы из базальтов Украины. – Киев, 1971.
8. Краснюк, И. И. Технология лекарственных форм / И. И. Краснюк. – М. : Академия, 2004. – 455 с.
9. Клячко, Л. И. Оборудование и оснастка для формования порошковых материалов / Л. И. Клячко, А. М. Уманский, В. Н. Бобров. – М. : Металлургия, 1986. – 336 с.
10. Гранулирование [Электронный ресурс]. – Режим доступа [lektsii.com](http://lektsii.com). – Дата доступа: 01.12.2022.
11. Справочник химика. Химия и химическая технология [Электронный ресурс]. – Режим доступа <https://www.chem21.info/info/1154395>. – Дата доступа: 01.12.2022.
12. Индекс Карра [Электронный ресурс]. – Режим доступа [ru.frwiki.wiki/wiki/Indice\\_de\\_Carr](http://ru.frwiki.wiki/wiki/Indice_de_Carr). – Дата доступа: 01.12.2022.
13. Коэффициент Хауснера [Электронный ресурс]. – Режим доступа [translated.turbopages.org/proxy\\_u/en-ru.ru.e402c236-6543d065-dd5193b1-74722d776562/https/en.wikipedia.org/wiki/Hausner\\_ratio](https://translated.turbopages.org/proxy_u/en-ru.ru.e402c236-6543d065-dd5193b1-74722d776562/https/en.wikipedia.org/wiki/Hausner_ratio). – Дата доступа: 01.12.2022.
14. Богинский, Л. С. Теория и практика сухого изостатического (радиального) прессования порошковых и волоконных уплотняемых материалов / Л. С. Богинский, Е. Е. Петюшик, О. П. Реут. – Минск : Вышэйшая школа, 2008. – 276 с.
15. Перельман, В. Е. Формование порошковых материалов / В. Е. Перельман. – М. : Металлургия, 1979. – 232 с.
16. Штерн, М. Б. Феноменологические теории прессования порошков / М. Б. Штерн, Г. Г. Сердюк, Л. А. Максименко. – Киев : Наукова думка, 1982. – 140 с.
17. Бальшин, М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М. Ю. Бальшин. – М. : Металлургия, 1972. – 336 с.
18. Жданович, Г. М. Теория прессования металлических порошков / Г. М. Жданович. – М. : Металлургия, 1969. – 264 с.

19. Дорофеев, Ю. Г. Динамическое горячее прессование пористых материалов / Ю. Г. Дорофеев. – М. : Наука, 1977. – 216 с.
20. Лазуткин, Г. В. Исследование процесса прессования изделий из материала МР / Г. В. Лазуткин, К. И. Суханов // Вибрационная прочность и надежность двигателей и систем летательных аппаратов. – Куйбышев : КуАИ, 1987. – С. 85–93.
21. Ложечников, Е. Б. Прокатка гранул и порошков: автореф дис. док. техн. наук: 05.16.06 / Е. Б. Ложечников – Минск, 1974. – 42 с.
22. Ложечников, Е. Б. Прокатка порошков – прогрессивная технология металлообработки / Е. Б. Ложечников // Промышленность Белоруссии. – № 11. – 1982.
23. Северденко, В. П. Распределение удельного давления по дуге захвата при прокатке ленты из железного порошка / В. П. Северденко, Е. Б. Ложечников // Доклады АН БССР. – Т. VII, № 1. – 1963.
24. Северденко, В. П. Опережение при прокатке лент из порошка / В. П. Северденко, Е. Б. Ложечников // Доклады АН БССР. – Т. VII, № 4. – 1963.
25. Ложечников, Е. Б. К вопросу о боковом давлении при прессовании порошков / Е. Б. Ложечников, Л. С. Богинский // Порошковая металлургия. Материалы IX Всесоюзной конференции по порошковой металлургии. – Рига, 1968. – С. 18–20.
26. Дуянов, Б. А. Обобщенные решения в теории пластичности / Б. А. Дуянов. – Прикладная математика и механика. – 1986. – Т. 50, вып. 3. – С. 483–489.
27. Степаненко, А. В. Роль гидростатического давления в процессах прокатки металлических порошков / А. В. Степаненко, Л. А. Исаевич, В. Е. Харлан // Получение и обработка материалов высоким давлением. – Минск, 1987. – С. 133.
28. Катрус, О. А. Критические скорости при прокатке / О. А. Катрус // Порошковая металлургия. – 1987. – № 1. – С. 34–40.
29. Zemenko W. N., Teubert T. Herstellung flacher Sinterteile, Schuttverhalten der eingestetzten Pulver. – Vortrage der Vortragsveranstaltung im rahmen der Hochschulzusammenarbeit. – TU Berlin, 1994. – S. 4–6.

30. Опыт получения пористых фильтрующих элементов прокаткой распыленных порошков / В. П. Северденко [и др.] // Пластичность и обработка металлов давлением. – Минск: Наука и техника, 1963.
31. Pavlov, N. N. Untersuchung der physikalischen prozesse beim pulverwalzen und ihre anwendung bei der modellierung des prozesses / N. N. Pavlov. – Материалы научно-технической Российско-Германской конференции. – СПб. : СПбГТУ, 1995. – С. 46–48.
32. Павлов, Н. Н. Влияние скорости прокатки порошковых материалов из свойства армированных лет / Н. Н. Павлов // Материалы Республиканской научно-технической конференции. – Ташкент, 1985. – С. 67–68.
33. Павлов, Н. Н. Определение зоны захвата при прокатке армированных лет из порошков / Н. Н. Павлов // Обработка сплошных и слоистых материалов. – Магнитогорск МГМА, 1996. – С. 30–32.
34. Рыбин, В. А. Физико-химическое исследование базальтового волокна с защитными щелочестойкими покрытиями: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / В. А. Рыбин. – Новосибирск, 2016 – 143 с.
35. Гаршев, А. В. Окислительная коррозия базальтового волокна / А. В. Гаршев [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 7. – С. 33–39.
36. Кнотько, А. В. Химические процессы при термобработке базальтового волокна / А. В. Кнотько // Коррозия: Материалы, защита. – 2007. – №. 3. – С. 37–42.
37. Каданцева, А. И. Волокна : учебное пособие / А. И. Каданцева, В. А. Тверской // М. : МИТХТ им. М. В. Ломоносова. – 2008. – С. 55.
38. Бугаенко, Л. Т. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации / Л. Т. Бугаенко, С. М. Рябых, А. Л. Бугаенко // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 363–384.
39. Cooper R. F., Fanselow J. B., Poker D. B. The mechanism of oxidation of a basaltic glass: Chemical diffusion of network-modifying cations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60, № 17. – P. 3253–3265.
40. Burkhard D. J. M., Scherer T. Surface oxidation of basalt glass/liquid // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – V. 352, № 3. – P. 241–247.

41. Китайгородский, И. И. Предкристаллизационный период в стекле и его значение / И. И. Китайгородский, Р. Я. Ходоковская // Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация стекла. – М.; Л. : АН СССР – 1963. – С. 31–38.
42. Jantzen C. M., Brown K. G., Pickett J. B. Durable Glass for Thousands of Years // I International Journal of Applied Glass Science. – 2010. – V. 1, № 1. – P. 38–62.
43. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 1. Физико-химические свойства кремнеземных стекловолокнистых носителей / Л. Г. Симонова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 5. – P. 762–772.
44. Симонова, Л. Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 2. Физико-химические свойства алюмоборосиликатных стекловолокнистых носителей / Л. Г. Симонова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 6. – P. 907–916.
45. Förster, T. Dissolution behaviour of model basalt fibres studied by surface analysis methods / T. Förster // Applied Surface Science. – 2014. – V. 322, P. 78–84.
46. Lapina O. B., Khabibulin D., Terskikh V. V. Multinuclear NMR study of silica fiberglass modified with zirconia // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2011. – V. 39. – № 3–4. – P. 47–57.
47. Симонова, Л. Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 1. Физико-химические свойства кремнеземных стекловолокнистых носителей / Л. Г. Симонова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 5. – P. 762–772.
48. Симонова, Л. Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 2. Физико-химические свойства алюмоборосиликатных стекловолокнистых носителей / Л. Г. Симонова // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 6. – P. 907–916.
49. Томина, Н. Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Н. Н. Томина // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LI, № 4. – С. 41–52.
50. Petyushik, E. Investigation of the Structure and Properties of Ceramic Materials with a Rigid System of Microfiltration Transport Pores Based on Basalt Fibers / E. Petyushik // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2022. – V. 34. – P. 13–18.

51. Абросимова, Г. Е. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. Н. Холстина // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, Вып. 3. – С. 417–423.
52. Karamanov, A. Crystallization phenomena in iron-rich glasses / A. Karmanov, M. Pelino // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 281. – P. 139–151.
53. Кристаллизация базальтовых непрерывных волокон в окислительной атмосфере / М. С. Манылов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 4. – С. 565–573.
54. Кручинин, Ю. Д. Образование шпинелидов в пироксеновых стеклах, содержащих окислы железа / Ю. Д. Кручинин, Ю. Л. Белоусов // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2. – Вып. 3. – С. 242–245.
55. Gutnikov, S. I. Effect of the Reduction Treatment on the Basalt Continuous Fiber Crystallization Properties / S. I. Gutnikov // J. Non-Cryst. Solids. – 2013. – V. 368. – P. 45–50.
56. Augis, J. A. Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method / J. A. Augis, J. E. Bennett // J. Thermal. Anal. – 1978. – V. 13. – P. 283–292.

#### **Литература к главе 4**

1. Губайдуллин, А. А. Обобщение подхода Козени к определению проницаемости модельных пористых сред из твердых шаровых сегментов / А. А. Губайдуллин, Д. Е. Игошин, Н. А. Хромова [Электронный ресурс] // Вестник Тюменского государственного университета. Физико – математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – Режим доступа: <https://vestnik.utmn.ru/energy/vypuski/2016-tom-2/2/297313>. – Дата доступа: 30.01.2023.
2. Ельшин, А. И. Гидравлическая модель трикотажных фильтровальных материалов ПТТФ / А. И. Ельшин, А. И. Вегера, В. А. Петров // Материалы, технологии инструменты. – 1999. – № 4. – С. 31–36. – Режим доступа: <https://catalog.belstu.by/catalog/articles/doc/4636>. – Дата доступа: 30.01.2022.
3. Бимодальное распределение [Электронный ресурс] // Математическая энциклопедия. – Режим доступа: [https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc\\_mathematics/486/%D0%91%D0%98%98](https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_mathematics/486/%D0%91%D0%98%98)

D0%9C%D0%9E%D0%94%D0%90%D0%9B%D0%AC%D0%9D%D0%9E%D0%9. – Дата доступа: 27.11.2023.

4. Кусайко, Г. И. Анизотропия проницаемости в модельных пористых средах, образованных периодическими кубическими структурами. Физико-математическое моделирование / Г. И. Кусайко, Д. Е. Игошин, А. С. Губкин // Вестник Тюменского государственного университета. Нефть, газ, энергетика. – 2022. – Т. 8, № 2 (30). – С. 101–114.

5. Абросимова, Г. Е. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. Н. Холстина // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, Вып. 3. – С. 417–423.

6. Композиционные материалы на основе силикатов и алюмосиликатов / С. М. Азаров [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2014. – 175 с.

7. Электронная энциклопедия «Википедия» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BE%D0%B7%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9\\_%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B8%D0%B0%D0%BB](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BE%D0%B7%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B8%D0%B0%D0%BB). – Дата доступа: 29.06.2022.

8. 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](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: 30.06.2022.



Научное издание

**АЗАРОВ** Сергей Михайлович  
**ПЕТЮШИК** Евгений Евгеньевич  
**ДРОБЫШ** Алексей Анатольевич

**АНИЗОТРОПНАЯ ФИЛЬТРУЮЩАЯ  
КЕРАМИКА**

*В авторской редакции*

Подписано в печать 04.04.2024. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 14,06. Уч.-изд. л. 11,15. Тираж 50. Заказ 112.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя  
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.