

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРОНИЦАЕМЫХ
БИПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ**

*Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

Научные руководители канд. техн. наук доцент Романенков В.Е.
доктор техн. наук профессор Петюшик Е.Е.

Представлены результаты исследования возможности получения би-пористых проницаемых материалов и изделий на основе совмещения технологии гидротермального синтеза оксида алюминия и технологии изготовления проволочных проницаемых материалов. Предложен ряд технологических способов получения таких изделий с регулируемой макроструктурой.

Современное развитие техники и технологии требует создания и совершенствования новых материалов и изделий. Решение ряда задач фильтрации, диспергирования, катализа, тепло- и массообмена связано с использованием пористых проницаемых материалов (ППМ). Их структура образуется дискретными элементами, имеющими механические и другие связи в местах взаимного контакта, и, в общем случае, предполагает наличие системы произвольных каналов (пор). Эксплуатационные свойства пористых материалов, кроме природы материала, вида структурообразующих элементов, в решающей степени определяются технологией их изготовления. Не рассматривая исторически первые искусственные пористые материалы — бумагу, войлок, ткани, изготавливаемые из натуральных волокон, отметим, что в последнее время наиболее широкое распространение получают ППМ, состоящие из частиц порошков и волокон на основе металлов и их сплавов, керамики [1].

Существующие технологии обеспечивают получение ППМ различных конструкций (гомогенные, многослойные, с изменяющейся структурой по заданному закону) в широком диапазоне размеров пор и пористости. В зависимости от вида используемых исходных структурообразующих элементов (порошки или волокна) имеет место ограничение по предельным структурным параметрам. Для волоконных материалов технологически проблематично получение малого размера пор (менее 10 мкм), для порошковых материалов трудно достижимо получение высокой пористости (более 50%) при сохранении приемлемых прочностных свойств [2]. Это стало причиной разработки конструкций комбинированных ППМ, совмещающих различные структурообразующие элементы. Однако технологии их получения, как правило, являются многостадийными, а поэтому — энергоемкими, усложнен контроль качества на отдельных операциях. Кроме того, такое комбинирование приводит, как правило, к получению материалов, которые принципиально можно охарактеризовать как «пористый наполнитель — волокнистая матрица из компактного материала». То есть, функции, связанные с проницаемостью,

выполняет лишь часть композита, образованная наполнителем, а матрица обеспечивает каркасные характеристики материала или изделий.

Особое место принадлежит бипористым материалам, для которых характерно наличие макропористости в общей структуре материала и микропористости на поверхности или в объеме структурообразующих элементов. Такие материалы перспективны для использования в процессах тепло- массообмена. Микропористость обеспечивает сорбционное движение жидкой фазы теплоносителя, а макропористость обеспечивает высокопроизводительную транспортировку газовой фазы. Известны такие материалы, например, на основе карбида титана [3], получаемые в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ti-C. Принципиально подобная структура формируется при гидротермальном синтезе оксида алюминия из мелкодисперсных порошков алюминия [4]. Известны процессы изготовления спеченных бипористых изделий [5], включающий формирование заготовок из металлических порошков, их спекание и химическую обработку в окислительно-щелочном растворе с последующим нагревом в вакууме при температуре дегидратации гидроксидов. В результате на поверхности спеченных металлических частиц формируется пористый слой оксида того же металла, содержащий сеть микрокапилляров с эффективным размером 2 мкм. Процессы получения такого класса материалов основаны на высокой химической активности исходных структурообразующих элементов (порошков) по причине их высокой удельной поверхности. Во всех этих случаях получают материалы с хаотичной структурой на макро- и микроуровне, что характерно для большинства продуктов порошковой металлургии.

Проведение настоящих исследований было направлено на исследование условий получения бипористых изделий с формированием упорядоченной структуры на макроуровне с возможностью ее регулирования в достаточно широких пределах.

В основу работы положена гипотеза о технологической осуществимости распространения возможностей гидротермального синтеза на обработку не порошковых, как это обычно практикуют, а компактных (когда удельная поверхность материала не имеет значения и не принимается во внимание).

Проводился сравнительный визуальный анализ поверхности частиц порошка АСД-4 (рис. 1) и поверхности проволоки из алюминия АД-0 (рис. 2) после гидротермальной обработки при одинаковых режимах при 100°C [6]. Исследование морфологии поверхности структурообразующих элементов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO 1455VP фирмы «Карл Цейсс», ФРГ.

В процессе синтеза на поверхности частиц алюминия формируется пористый слой гидроксида алюминия в виде общего каркаса, который и объединяет частицы алюминия в пористое тело. Межчастичные контакты, радиус которых равен ~4...5 мкм, также имеют пористое строение, обусловленное процессами кристаллизации из раствора. Поры в синтезированном материале образованы между определенным образом упакованными и соединенными в местах контакта композитными частицами $Al(OH)_3/Al$. Рентгеноспектраль-

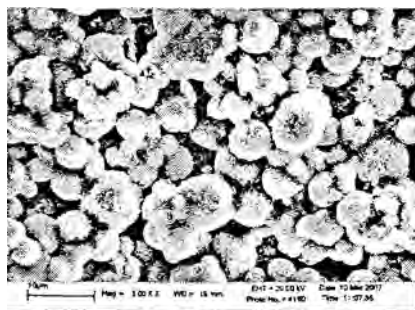


Рис. 1. Вид частиц порошка АСД-4 после гидротермальной обработки

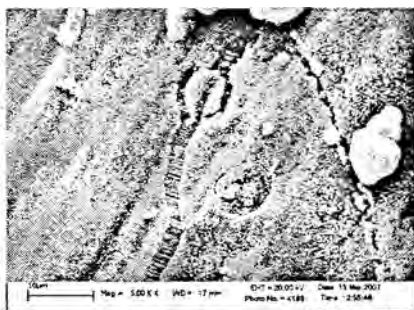


Рис. 2. Вид поверхности проволоки АД-0 после гидротермальной обработки

ный микроанализ проводили с использованием энергодисперсионного SiLi – полупроводникового детектора фирмы «Röntec», ФРГ. Толщина гидроксидной пленки определяется степенью превращения алюминия, зависящей, главным образом, от длительности гидротермальной синтеза. В предельном случае происходит полное превращение алюминия в гидроксид. Термообработка пористого композита при 550-600°C приводит к удалению структурной воды и к превращению гидроксида алюминия в активный оксид с увеличением удельной поверхности материала с 50 до 300 м²/г. Структура активного γ -Al₂O₃ представляет собой кристаллы с поперечным размером ~20...50 нм и длиной до 100...150 нм (рис. 3). Система таких кристаллов образует пористый слой с оценочным диаметром пор ~ 5...20 нм.

Аналогичная структура формируется и на поверхности алюминиевой проволоки, что подтверждается сравнением поверхности частиц порошка алюминия и поверхности проволоки, совместно подвергнутых гидротермальной обработке (рис. 4). При этом происходит образование контактов, консолидирующих частицы порошка и проволоку.

Изложенное позволяет сделать вывод о том, что выдвинутая гипотеза о возможности получения микропористой структуры на поверхности компакт-

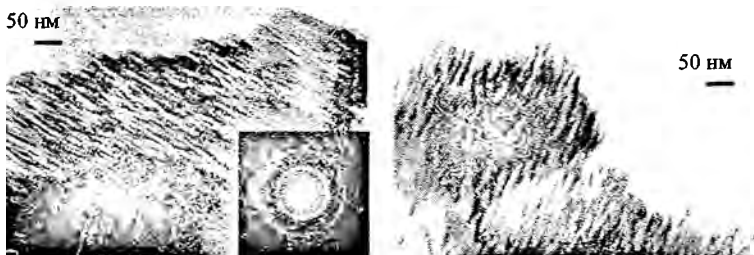


Рис. 3. Микроструктура и электронограмма активного Al₂O₃, полученного терморазложением байерита при 550°C

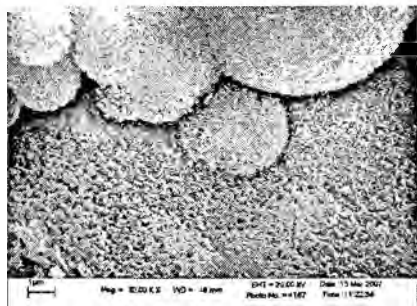


Рис. 4. Вид поверхности оксидированных частиц порошка и проволоки

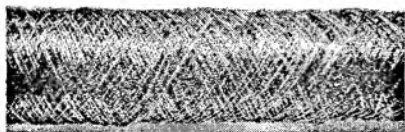


Рис. 5 Вид проволочного тела намотки, полученного крестовой намоткой

ного алюминия находит экспериментальное подтверждение.

Прежде чем переходить к технологическим аспектам получения бипористых изделий из непрерывного металлического волокна (проволоки), рассмотрим исходные предпосылки: возможности и результаты получения пористых изделий из проволоки [1]. Проволочные проницаемые материалы (ПрПМ) получают формированием тел намотки (с использованием различных видов укладки нити за исключением рядовой намотки) и их обработкой давлением (например, в условиях радиального обжатия). Известно, что регулярная структура ПрПМ формируется, главным образом, на стадии изготовления тел намотки (рис. 5). При этом приемлемы такие диапазоны величин технологических параметров намотки:

для угла намотки – $5...45^\circ$, для отношения межвиткового зазора к диаметру проволоки $1...3$, для соотношения диаметров проволоки и оправки – менее $0,02$. Однородность структуры пористого изделия обеспечивается при минимальном количестве слоев намотки – 20 . Формирование каркасных свойств ПрПМ осуществляется традиционно при обработке давлением тела намотки. При этом давление прессования проволочных тел намотки в диапазоне относительной плотности $0,5-0,8$ в $1,3...2,1$ раза меньше, чем порошковых тел. Оказывается возможным и повышение ряда показателей проницаемых материалов из проволоки по сравнению с ППМ: по параметру эффективности E_1 проволочный материал в $1,5...1,8$ раза превосходит порошковые, приближаясь к сетчатым; по временному сопротивлению разрыву в $1,3...3,5$ раза превосходит порошковые при соизмеримой пористости, а при пористости выше 50% в $1,6...2$ раза – материалы из дискретных волокон.

Таким образом, ПрПМ являются перспективными для получения на их основе бипористых проницаемых материалов и изделий, поскольку исходно имеют регулируемую упорядоченную структуру, являющуюся «шаблоном» макроструктуры бипористого тела.

Предложенный по результатам проведенных исследований способ изготовления проницаемых бипористых изделий включает формирование проволочной заготовки в виде тела намотки послойной крестообразной намоткой алюминиевой или алитированной проволоки постоянного или переменного сечения, обработку тела намотки давлением (радиальное прессование) и химическую обработку деформированного тела намотки, состоящую в обра-

ботке водой или водяным паром с частичным или полным превращением алюминия в гидроксид. Как вариант технологии – формирование тела намотки и обработка его водой или водяным паром, минуя этап прессования, что возможно благодаря установленному экспериментально явлению формирования межчастичных контактов на границе порошок – проволока (см. рис. 4). В последнем случае формирование каркасных свойств проволочного бипористого материала (изделия) происходит за счет роста оксидных мостиков в местах контакта витков проволоки. Еще один вариант технологии предполагает двойную химическую обработку материала: после частичного превращения алюминия в гидроксид тело намотки подвергают радиальному обжатию или радиальной раздаче с последующей окончательной обработкой водой или водяным паром с частичным (с большей степенью превращения по отношению к исходной) или полным превращением алюминия в гидроксид.

Во всех случаях может иметь место нагрев пористого тела на воздухе при температуре дегидратации гидроксида алюминия.

Особенности результата получения бипористого тела по тому или иному технологическому способу состоят в следующем.

Тело намотки (см. рис. 5), полученное послойной крестовой намоткой алюминиевой или алитированной проволоки на жесткую (стальную) формообразующую оправку, плакированную слоем эластомера, подвергают обработке водой или водяным паром, что приводит к частичному или полному превращению алюминия в гидроксид $Al-Al(OH)_3$. Такое превращение [4] сопровождается образованием на поверхности проволоки, начиная с периферии (рис. 6), слоя гидроксида алюминия (с некоторым увеличением его объема по сравнению с объемом исходного алюминия), который в местах контактов проволоки исходного тела намотки образует между витками пористые контакты. Таким образом, образуется связанное бипористое тело, в котором макроструктура образована витками тела намотки, а микроструктура образуется в виде пористого слоя на поверхности алюминиевой проволоки в случае частичного превращения алюминия в гидроксид, или в виде полностью мелкопористой структуры в объеме исходной проволоки при условии полного превращения алюминия проволоки в гидроксид.

При использовании алитированной проволоки в гидроксид частично или полностью превращается только плакирующий проволоку слой алюминия с образованием пористых контактов между витками и пористого слоя из гидроксида алюминия на всей свободной поверхности проволоки. Каркас бипористого тела в этом случае образует материал исходной проволоки. Во всех случаях степень превращения алюминия в гидроксид определяется длительно-

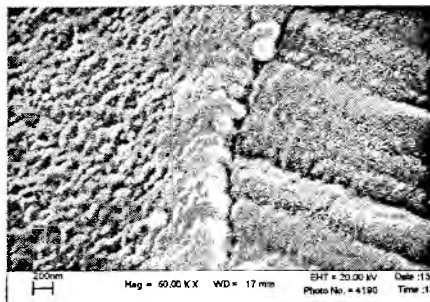


Рис. 6. Вид образующегося на поверхности проволоки слоя гидроксида алюминия

стью обработки водой или водяным паром. При частичном превращении алюминия в гидроксид способ позволяет получать наименее плотную макроструктуру бипористого тела.

При обработке водой или водяным паром деформированного тела намотки существует возможность управлять макроструктурой полученного бипористого тела за счет изменения плотности тела намотки в процессе радиального обжатия [1]. Способ позволяет получать более плотную макроструктуру бипористого тела по сравнению с описанным выше.

Способ, предполагающий после частичного превращения на поверхности проволоки алюминия в гидроксид радиальное обжатие или радиальную раздачу тела намотки с последующей окончательной обработкой водой или водяным паром с частичным или полным превращением алюминия в гидроксид, позволяет получать наиболее плотную макроструктуру бипористого тела, поскольку в процессе промежуточного обжатия (раздачи) происходит частичное разрушение пористого слоя гидроксида с заполнением его частицами макропор заготовки (тела намотки). Окончательная обработка водой или водяным паром заготовки приводит к консолидации за счет вновь образующихся пористых контактов между витками проволоки. Предлагаемая промежуточная обработка давлением заготовки способствует также повышению размерной точности бипористого изделия.

Предложенный способ позволяет получать проницаемые бипористые изделия из композиционных материалов $Al-Al(OH)_3$ – металл, Al_2O_3 – металл. При этом макроструктура готовых изделий формируется преимущественно на стадии получения проволочных тел намотки и их обработки давлением. Регулярность макроструктуры обеспечивается технологически благодаря возможности точного позиционирования витков проволоки при формировании тела намотки. Прогнозируемое изменение размера пор макроструктуры достижимо при использовании закономерно изменяющегося по мере перехода от слоя к слою поперечного размера и формы сечения проволоки. Этим обеспечивается получение заданной анизотропной макроструктуры материала изделия. Пористость макроструктуры регулируется в процессе радиального обжатия (раздачи) тела намотки за счет изменения давления обжатия. Объем микропористого материала в составе бипористого изделия определяется технологическими режимами процесса обработки водой или водяным паром.

При выполнении настоящей работы изготавливали бипористое проницаемое изделие следующим образом. На формообразующую оправку диаметром 24 и длиной 320 мм крестообразно под углом 30° в 40 слоев наматывали проволоку диаметром 0,18 мм из алюминия АД0. В установке для сухого изостатического прессования осуществляли радиальное обжатие полученного тела намотки при давлении 50 МПа. Получали прессовку с размерами: длина – 320 мм, диаметр внутренний – 8 мм, диаметр наружный – 16 мм. Снимали прессовку с оправки и помещали в среду водяного пара при температуре $100^\circ C$, выдерживали в течение 1,5 ч. При этом происходило частичное превращение поверхностного слоя алюминиевой проволоки в гидроксид

алюминия. В результате получили бипористое изделие в виде трубы со следующими характеристиками. Пористость макроструктуры – 50%, средний размер пор макроструктуры – 110 мкм, толщина слоя гидроксида на поверхности проволоки – оценочно 1,5 мкм, средний размер пор микроструктуры – оценочно 5 нм. Увеличение толщины микропористого слоя на поверхности проволоки может быть достигнуто циклированием отжига (550 °С) заготовки и паровой обработки.

Таким образом, представляется технологически осуществимым получение нового класса бипористых изделий, с регулярной макроструктурой и заданными характеристиками микроструктуры на поверхности структурообразующих элементов. При этом существует возможность технологического управления основными параметрами получаемых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петюшик, Е.Е., Реут, О.П., Якубовский, А.Ч. Основы деформирования проволочных тел намотки. Мн.: УП «Технопринт», 2003. – 218 с.
2. Пористые проницаемые материалы: Справочник / Под ред. С.В. Белова. – М.: Металлургия, 1987. – 335 с.
3. Реут, О.П., Богинский, Л.С., Петюшик, Е.Е. Сухое изостатическое прессование уплотняемых материалов. – Мн.: Дзбор, 1998. – 258 с.
4. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов. Синтез и свойства / С.Ф.Тихов, В.Е.Романенков, В.А.Садьков, В.Н.Пармон, А.И.Ратько // Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2004. – 205 с.
5. А.с. СССР № 1491613 МКИ⁴ В 22 F 3/10, 7/02, бюл. № 25, 1989.
6. Петюшик, Т.Е. Пористые материалы на основе композитов Al_2O_3/Al // Инженерно-педагогическое образование в XXI веке: Материалы II-й республ. научно-практ. конф. – Минск, 2006 – С. 395-399.

УДК 666.295.4

Поддубный И.А.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

Научный руководитель доктор техн. наук, профессор Левицкий И.А.

В работе приведены результаты синтеза и исследования цветных нефритованных глазурей на основе колеманита, нефелин-сиенита, отходов магнитного обогащения железистых кварцитов и глины огнеупорной, предназначенных для декорирования майоликовых художественных изделий. Выявлены зависимости основных физико-химических свойств и структуры по-