Дробыш А.А., Азаров С.М. Кореневский В.В.

СПЕКАНИЕ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Получение новых высокопрониаемых материалов является актуальной задачей в текущем уровне развития техники и технологии. В БНТУ ведутся работы по получению пористых материалов на основе гранул из композиций базальтовое волокно-алюмосиликатный порошок. В настоящее время отработаны технологические приемы спекания, определено влияние природы наполнителя на получение и физико-механические свойства материалов. Текущий технологический результат — получение из пористых керамических гранул на основе базальтового волокна-алюмосиликатного порошка добавлением карбоната кальция пористых с открытой пористостью от 40 до 80 об. % и размером пор 20—400 мкм.

В качестве органического связующего используется полиакриламид (ПАА), который в отличие от желатина полностью удаляется при термообработке при температуре до 300°C, что связано с низкой температурой его кипения – около 215°C. Это позволяет получать гранулы, спекающиеся при 620-700 °C без эффекта науглероживания, т.е. без присутствия свободного углерода и высокоуглеродистых соединений. При кипении ПАА внутри батываемых гранул образуются крупные поры размером от 20 до 400 мкм, размер и количество которых увеличивается с повышением содержания ПАА в исходном материале. При выходе за указанные соотношения в составе – базальтовое волокно менее 20 масс. % и более 80 масс. %, а добавки менее 3 масс. % гранулы не спекается. При увеличении содержания добавки более 7 масс. % гранулы имеют низкую пористость – менее 40%. При этом спекание необходимо проводить в среде, содержащей углекислый газ, что предотвращает разложение материала. При содержании ПАА в суспензии менее 10 масс. % или содержании порошка менее 10 масс. % или температуры смешения суспензии с растительным маслом менее 80 °C гранулы не образуются (растекаются). При содержании ПАА более 25 масс. % или порошка более 40 масс. % получается очень вязкая суспензия, что препятствует формированию гранул при диспергировании. При спекании гранул на воздухе и температуре выше 700 °C происходит термическое разложение и выгорание связующего, что создает связанную систему пор.

Спекание – это процесс уплотнения и упрочнения пористых порошковых изделий под влиянием термической обработки, который сопровождается увеличением плотности и усадки, уменьшением пористости, изменением механических и физико-химических характеристик материала и приближением их к характеристикам компактного материала. При нагревании в сформованных заготовках могут происходить очень разнообразные процессы. На начальных стадиях: удаление механически и химически связанной воды; выгорание органических веществ; термическое разложение кристаллических соединений (карбонатов, сульфатов) с выделением газов и паров; линейное (объемное) расширение; другие структурообразования, интенсифицирующие процесс. На последующих стадиях происходят твердофазные химические реакции, взаимные растворения компонентов с образованием новых фаз, плавления отдельных составляющих, полиморфные превращения, концентрация внутренних напряжений и т. п. Поэтому спекание можно определить как физико-химический процесс и как технологическую операцию. Ход процесса монокомпонентных систем в значительной мере определяется характером диаграмм состояния.

Отформованная заготовка из исследуемых гранул перед спеканием представляет собой рыхлую, сильно неравновесную систему, причины которой весьма разнообразны. Пористость прессованных изделий составляет 25–60 %, а после спекания 10–15 %. До спекания в изделиях имеются концентрационная неоднородность, дефекты кристаллической решетки, структурно обособленные частицы, развитая система межзеренных границ, совокупности трех- и двухмерных макродефектов, несовершенств контактов между частицами и т.д. С этих позиций спекание можно определить как кинетический процесс освобождения дисперсной системы от указанных дефектов. Это типичный случай релаксационного процесса, само протекание которого обусловлено стремлением системы к равновесному (с меньшей энергией) состоянию.

Помимо собственно спекания в материале параллельно протекают процессы рекристаллизации, гетеродиффузии, заключающиеся в образовании и миграции межзеренных границ, формирующих структуру изделий. Они тоже приближают систему к равновесию, но не сопровождаются уплотнением и усадкой. Образование новых фаз не является общими признаками спекания. Все эти процессы происходят в материалах, но их не относят к спеканию, и в этом есть определенный парадокс. В настоящее время не существует общепринятого и строгого определения процесса спекания

Движущая сила спекания — избыточная поверхностная энергия системы, проявляющаяся в поверхностном натяжении, стремящемся сократить свободные поверхности. Механизмы переноса вещества могут быть разными: вязкое течение, объемная и поверхностная диффузия, пластическая деформация, испарение — конденсация. С атомистической точки зрения перенос вещества при спекании определяется различиями в значении давлений и изменений свободной энергии на поверхностях с разной кривизной. Влияние усиливается, когда радиусы кривизны меньше нескольких микрометров. При спекании велика роль дефектов структуры и примесей. Это является одной из главных причин того, что керамическая технология базируется на дисперсных материалах с небольшими размерами частиц. Получение керамики из химически чистых исходных материалов осложняется, так как спекание затрудняется и сохраняется значительная пористость.

Температура спекания на 200–300 °C (К) выше, чем температура предварительного обжига гранул. Изотермическая выдержка создает условия для прохождения процессов в материалах и устранения неравномерностей распределения температуры. Процессы спекания таких систем изучены недостаточно. Удовлетворительно исследованы только механизмы спекания простых оксидных соединений. Теория формирования микроструктуры спекаемых многокомпонентных систем практически не разработана. Но ряд наблюдаемых в таких системах явлений с достаточной точностью может быть объяснен с позиций соответствующих теорий для металлов и сплавов.