

Методом ХИП получены микропористые керамические трубчатые мембраны с открытой пористостью 37–40 % и пределом прочности при сжатии 20–26 МПа, имеют тонкопористую структуру, образованную взаимопроникающими порами и частицами твердой фазы.

Исследование свойств и структуры показало, что выбранная технология формования и спекания позволила получить равномерное гомогенное распределение компонентов керамического материала в системе $ZrO_2 (Y_2O_3)-Al_2O_3$, что позволило получить микропористую керамику с повышенным значением прочности при осевом сжатии.

Литература

1. Свойства микропористой композиционной керамики на основе оксидов циркония и алюминия / Ю. И. Комоликов [и др.] // Новые огнеупоры. – № 3. – 2020. – С. 30–33.
2. Исследование влияния параметров термообработки на свойства керамического композиционного материала системы $ZrO_2-Al_2O_3$ / Е. А. Кораблева [и др.] // Все материалы. – 2012. – № 7. – С. 57–64.
3. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония / Ю. С. Рутман [и др.]. – М. : Metallurgia. – 1985. – 136 с.
4. Техническая керамика / В. Я. Шевченко [и др.]. – М. : Наука, 1993. – 187 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА СТРУКТУРУ ДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ

Е. Ф. Кудина, И. В. Приходько

*Белорусский государственный университет транспорта, Гомель,
Беларусь, e-mail: kudina_mpr1@tut.by*

Введение. Получение высокопористых низкоразмерных порошков является актуальной задачей современного материаловедения. Широкое применение в качестве наполнителей для получения композиционных материалов (КМ) находят высокодисперсные силикатсодержащие продукты. Наибольший интерес

представляют наноразмерные кремнеземы и высокодисперсные наполнители на основе силикатной матрицы. Эффективной технологией, позволяющей широко варьировать структуру и свойства наполнителей на основе силикатной матрицы является золь-гель технология [1, 2]. Применение золь-гель технологии позволяет совмещать исходные компоненты в растворе, достигая гомогенного распределения, а также проводить обработку раствора композиции электромагнитными воздействиями, обеспечивая в получаемом материале наиболее полное протекание физико-химических взаимодействий и повышенные физико-механические свойства. В качестве исходных силикатсодержащих прекурсоров использовали водные растворы силикатов (ВРС) щелочных металлов. Стандартный ВРС натрия ($\rho = 1394 \text{ кг/м}^3$, силикатный модуль $n = 2,9 \pm 0,1$) является многокомпонентным раствором, содержащим следующие полимерные формы SiO_2 : низкополимерные (мономер и олигомеры со степенью полимерности $m < 8$, $\alpha\text{-SiO}_2$) – 81 %; высокополимерные ($\beta\text{-SiO}_2$) – 19 %. Степень полимерности $\beta\text{-SiO}_2$ (коллоидной составляющей) равна 63 %.

Водные растворы щелочных силикатов экологически безопасны и имеют невысокую стоимость [3, 4]. Однако получение высокодисперсных продуктов на основе силикатной матрицы из водных растворов щелочных силикатов сопряжено с рядом технологических проблем, основными из которых являются: 1 – высокая чувствительность растворов к физико-химическим воздействиям, 2 – агрегатная неустойчивость растворов, что может приводить к неконтролируемой агрегации частиц и проблемам получения высокодисперсного гибридного продукта. В результате протекающих физико-химических процессов могут образовываться неоднородные трудноразмалываемые продукты переменного состава. Поэтому применение различных технологических приемов может в значительной степени определять структуру и свойства создаваемых материалов.

В работах [5, 6] показано, что в технологических процессах получения высокодисперсных пористых продуктов на основе водного раствора силиката натрия эффективно интеркалирование поливалентных металлов. Кроме этого, эффективно приме-

Свойства гибридных высокодисперсных продуктов в зависимости от типа внедренного иона переходного металла (из соответствующего сульфата металла) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость свойств дисперсного кремнезема от типа интеркалированного иона

| Введенный ион | Плотность, г/см ³ | | Пористость, % | Компактность, % | Гель-фракция, % |
|-------------------------------------|------------------------------|----------|---------------|-----------------|-----------------|
| | насыпная | истинная | | | |
| – | 0,78 | 2,07 | 51,4 | 48,6 | 0,0 |
| Ti ³⁺ | 0,28 | 1,82 | 84,6 | 15,4 | 82,8 |
| Fe ²⁺ | 0,29 | 1,53 | 81,1 | 18,9 | 75,7 |
| Co ²⁺ | 0,31 | 1,48 | 79,1 | 20,9 | 69,2 |
| Ni ²⁺ | 0,33 | 1,43 | 76,9 | 23,1 | 72,5 |
| Cu ²⁺ | 0,41 | 1,41 | 70,9 | 29,1 | 83,5 |
| Ti ³⁺ , Cu ²⁺ | 0,38 | 1,67 | 77,2 | 22,8 | 58,2 |

Полученные результаты показали, что введение в силикатную матрицу ионов поливалентных металлов повышает значения гель-фракции получаемых дисперсных продуктов (до 83,5 %) при снижении значений насыпной плотности, обусловленной увеличением удельной поверхности частиц ксерогеля. Следует отметить, что внедрение металла приводит к повышению пористости дисперсного продукта, снижение которой коррелирует с ростом атомной массы и заряда ядра вводимого металла. Кроме этого, в результате введения в силикатную матрицу поливалентных металлов формируются композиционные системы с хромофорными неорганическими ионами (в частности: Ti³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺), которые обладают насыщенной окраской, способной изменяться при термообработке.

Металлосиликатные композиты характеризуются высокой термостойкостью (табл. 2).

Следует отметить, что термостойкость металлосиликата зависит от типа металла, внедренного в силикатную матрицу, а также от вида соли, используемой в качестве прекурсора. Дисперсность полученных композитов составляет: до 20 нм (45 %), 30–50 нм (50 %).

Таблица 2. Термические свойства металлосиликатных композитов

| Состав композита* | T_0 , К | T_5 , К | T_{10} , К | T_{20} , К |
|-------------------------------------|------------|-----------|--------------|--------------|
| Cr→(SiO ₂) _n | 323 | 418 | 558 | 1223 |
| Mn→(SiO ₂) _n | 353 | 413 | 563 | 1273 |
| Fe→(SiO ₂) _n | 318/318*** | 353/384 | 662/705 | 1279/1297 |
| Co→(SiO ₂) _n | 318 | 383 | 688 | 1293 |
| Ni→(SiO ₂) _n | 318 | 377 | 683 | 1275 |
| Cu→(SiO ₂) _n | 318/313*** | 377/388 | 721/743 | 1386/873 |

*Металл интеркалирован в силикатную матрицу из соли сульфат соответствующего металла.

** T_0 , T_5 , T_{10} , T_{20} – Температуры начала и, соответственно, 5, 10, 20 % потери массы.

***Железо интеркалировано из FeCl₂, медь – из Cu(HCOO)₂.

Следует отметить, что термостойкость металлосиликата зависит от типа металла, внедренного в силикатную матрицу, а также от вида соли, используемой в качестве прекурсора. Дисперсность полученных композитов составляет: до 20 нм (45 %), 30–50 нм (50 %).

Влияние электромагнитного воздействия на структуру и свойства наполнителя. Изучение физико-химических свойств полученных дисперсных кремнеземов показало, что формирование продуктов при определенных температурно-временных режимах приводит к широкому варьированию свойств (табл. 3).

Таблица 3. Эволюция свойств дисперсных продуктов, получаемых из ВРС

| Условия формирования | Плотность истинная, г/см ³ | Пористость, % | Компактность, % |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------------|-----------------|
| Стандартные условия, на воздухе | 2,07 | 51,4 | 48,6 |
| МВН ($t = 1$ мин) | 1,82 | 39,5 | 60,5 |
| МВН ($t = 5$ мин) | 1,79 | 38,5 | 61,5 |
| МВН ($t = 10$ мин) | 1,78 | 55,0 | 45,0 |
| МВН* | 2,01 | 57,2 | 42,8 |
| Термообработка* ($T = 300$ °С) | 1,38 | 78,3 | 22,7 |

*Воздействие до постоянной массы ксерогеля.

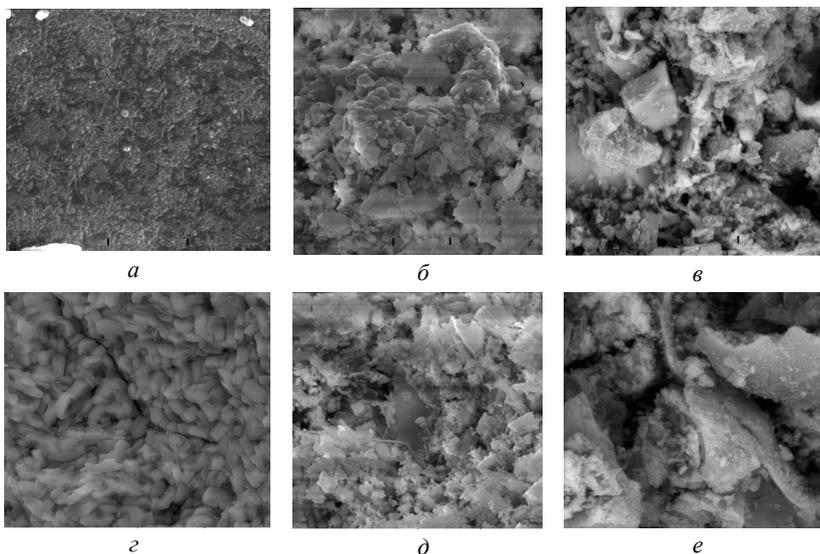
Анализ полученных данных показывает, что воздействие МВН по сравнению с термообработкой приводит к формированию продукта с более низкой пористостью, что обусловлено быстрым разогревом раствора и его активированием, способствующих интенсифицированию межмолекулярных взаимодействий и образованию силикатной матрицы. Кроме этого, образующиеся кристаллы SiO_2 и карбоната натрия являются центрами кристаллизации. Поскольку их концентрация значительно выше, чем в растворе после термообработки (согласно ИК-спектроскопии, при термообработке процесс карбонатизации протекает малоинтенсивно), высокоскоростной МВН приводит к повышению плотности упаковки формирующихся кремнекислородных фрагментов, чему также способствует схлопывание пор после разрыхления продукта в условиях МВН. Увеличение времени воздействия МВН ведет к росту величины насыпной плотности получаемых дисперсных порошков и снижению их удельной поверхности.

Изучение методом ПЭМ-структуры полученных дисперсных продуктов показало, что при термообработке в результате золь-гель перехода ВРС происходит формирование аморфных и кристаллических полимерных фаз $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ с дисперсными включениями аморфных и кристаллических частиц SiO_2 размером 20–25 нм. При формировании продукта в условиях МВН образуется только кристаллическая фаза $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ с включениями аморфных частиц SiO_2 .

Из анализа характеристик ближнего порядка, рассчитанных для ксерогелей на основе ВРС, модифицированных никелем, кобальтом и титаном, следует, что при образовании продуктов кремний-кислородные тетраэдры сохраняются, однако их ориентация в пространстве меняется. Изменяется и координационное окружение атомов металлов по сравнению с таковыми в кристаллах близкого состава [9].

На рисунке приведены РЭМ-фотографии продуктов, полученных из ВРС исходного и допированного солями поливалентных металлов с дополнительной микроволновой обработкой и без нее.

Следует отметить, что все дисперсные кремнеземы, сформированные при термическом воздействии, нерастворимы в воде.



Микроструктура ксерогелей, полученных из ВРС исходных (*a, б, в*)
и в условиях МВН (*г, д, е*): *a, г* – ВРС; *б, д* – $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{BPH}$,
в, е – $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{BPH}$

Кремнеземы, полученные в условиях МВН, не слеживаются со временем и хорошо растворяются в воде.

Таким образом, золь-гель технология позволяет получать из ВРС высокодисперсные порошки. Эффективными приемами регулирования структурных параметров и свойств формируемых продуктов может стать интеркарирование в силикатную матрицу поливалентных металлов и микроволновой нагрев растворов исходных смесей, влияющих на протекание процессов структурообразования кремнезёмов из водных растворов силиката натрия.

Литература

1. Kudina, E. F. Synthesis and Properties of Dispersed Hybrid Materials Based on a Silicate Matrix / E. F. Kudina // Glass Physics and Chemistry. – 2012. – Vol. 38, № 1. – P. 172–179.
2. Шилова, О. А. Нанокomпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства.

Применение. / О. А. Шилова, В. В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии : сб. науч. тр. – 2003. – Т. 1. – С. 9–83.

3. Kudina, E. F. Nanostructured Organosilicate Composites: Production, Properties, Application / E. F. Kudina, G. G. Pechersky // Resin Composites: Properties, Production and Application / Editor Deborah B. Song. – New York : Nova Science Publishers, 2011. – Ch. 3. – P. 101–128.

4. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов / С. С. Ищенко [и др.] // ВМС. Серия А. – 1996. – Т. 38, № 5. – С. 786–791.

5. Кудина, Е. Ф. Модифицирование щелочесиликатных растворов солями поливалентных металлов / Е. Ф. Кудина, Г. Г. Печерский, С. В. Кудин // Материалы, технологии, инструменты. – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 105–109.

6. Брыков, А. С. Синтез и активация силикатных вяжущих систем методом диэлектрического нагрева водных дисперсий : дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / А. С. Брыков. – ПТУ. – СПб., 2006. – 308 с.

7. Кубракова, И. В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / И. В. Кубракова // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 327–339.

8. Интенсификация твердофазных химических процессов в условиях микроволнового нагрева / А. С. Брыков [и др.] // ЖПХ. – 1997. – Т. 70, Вып. 11. – С. 1855–1860.

9. Структурное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных никелем, кобальтом и титаном / Н. С. Скорикова [и др.] // Ученые записки петрозаводского гос. ун-та. – 2013. – № 6. – С. 94–101.

СТРУКТУРА ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ КОМПОЗИЦИИ ПОРОШКОВ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И БАЗАЛЬНОГО ВОЛОКНА

**Е. Е. Петюшик¹, А. А. Дробыш², Е. И. Михасик²,
И. В. Фомихина¹, Т. Е. Евтухова²**

¹*ГНПО порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

Введение. Как известно, армирование керамических материалов волокнами позволяет получать высокопрочные композиты. Армирование керамики дисперсными волокнами приводит к новым материалам с повышенной стойкостью, устойчивостью относительно тепловых ударов, с повышенной теплопроводностью [1].