

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время выделились четыре основных направления производства пористых материалов [1]:

- создание искусственных пористых зернистых материалов с последующим формированием из них высокопористых изделий;
- формование изделий из природных пористых материалов путем дополнительной поризации в процессе изготовления;
- производство высокопористых изделий из плотных искусственных и природных волокнистых и порошкообразных материалов; создание слоев из рыхлых и сыпучих материалов.

Для создания материалов с заданной высокопористой структурой – применяют несколько десятков способов в зависимости от вида исходного сырья и заданных свойств изделий. Вместе с тем можно выделить шесть основных способов поризации [1,2]: удаление порообразователя, неплотная упаковка, контактное омоноличивание, объемное омоноличивание, создание комбинированных структур и вслучивание.

Производство высокопористых изделий по первым трем направлениям основывается на омоноличивании исходных материалов (структурообразующих элементов) путем формования и отверждения. От способов формования и условий производства изделий из волокнистых, зерни-

стых и порошкообразных материалов решающим образом зависят структура и, следовательно, свойства материалов.

При создании высокопористых изделий путем формования исходных композиций (масс) с целью создания в материале пористости заданного объема и вида решающее значение имеют реологические свойства формовочных масс. Эти свойства определяют способ и параметры процесса формования, а также тип пористой структуры и свойства изделий.

От реологических характеристик связующего при производстве пористых материалов из зернистых элементов с помощью контактного или объемного омоноличивания или основной массы при получении изделий с ячеистой структурой из вязкотекучих композиций путем вслучивания зависят расход связующего, длительность циклов перемешивания и формования.

Повышение подвижности связующих и исходных масс позволяет уменьшить толщину омоноличивающих прослоек и межпоровых перегородок и, тем самым, сократить расход связующего, понизить среднюю плотность и повысить функциональные свойства изделий, повысить однородность материала. Регулирование реологических свойств стремится осуществлять комплексом различных приемов: внешними воздей-

ствиями на структурированные смеси, в частности вибрациями, вызывающими тиксотропный эффект, или введением поверхностно-активных веществ, изменением температуры и т.д. Необходимость такого комбинирования приемов обусловлена тем, что ни один из известных приемов не лишен недостатков.

Так, повышение подвижности традиционным способом, т.е. увеличением содержания влаги смеси или содержания растворителей при получении материалов на основе полимерных связующих, существенно удорожает производство и ухудшает качество материала.

Разбавление связующего снижает седиментационную устойчивость системы, что способствует расслоению исходных смесей; замедляет набор прочности материалом, повышает энергетические затраты на процесс твердения; снижает плотность связующего и, как следствие, приводит к существенному недобору прочности материала; увеличивает усадочные деформации, могущие привести к трещинообразованию и короблению изделий, повышает водопоглощение и сорбционную влажность материала [3].

В основу удаления порообразователя положено испарение или выжигание порообразователя, которое происходит при средне- или высокотемпературном воздействии. При этом объем поризуемой массы практически не изменяется, вспучивания не происходит. В качестве порообразователей применяют воду, легколетучие жидкости, выгорающие твердые добавки. При использовании выгорающих добавок образуется, как правило, ячеистая пористая структура, при применении испаряющихся жидкостей – пористо-капillaryная.

Если известны массовая концентрация порообразователя в материале  $C_p$  и массовая концентрация структурообразующего материала  $C_m$ , то пористость образующегося материала можно рассчитать по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_p / \rho_p}{C_p / \rho_p + C_m / \rho_m}, \quad (1)$$

где  $\rho_p$  и  $\rho_m$  – плотности порообразователя и структурообразующего вещества соответственно.

Способ неплотной упаковки используют при изготовлении волокнистых и зернистых высокопористых материалов. Применительно к волокнистым материалам этот способ основан на

свойлачиваемости, т. е. на перепутывании волокон и удержании приданной изделию формы за счет трения и зацепления волокон между собой. В результате получают волокнистую пористую структуру, характеристики которой зависят от толщины и длины применяемых волокон, а сохранение первоначальных свойств – от упругости волокон. В случае применения пористых зернистых компонентов этот способ предполагает получение теплоизоляционных засыпок, пористость которых и ее характеристики зависят от пористости используемых зерен, величины этих зерен и их гранулометрического состава. Увеличение общей пористости определяется прежде всего применением монофракционного состава зерен, а уменьшение характерного размера пор снижением их среднего размера.

При таком способе изготовления высокопористых материалов общая пористость зависит от типа упаковки. Можно выделить два основных типа упаковки: регулярная и случайная.

Регулярная упаковка более характерна для зернистых монофракционных материалов. При этом, как правило, реализуется один из трех типов упаковки: октаэдрическая, тетраэдрическая и ромбоэдрическая [4].

Если при октаэдрической упаковке число слоев зерен на единицу толщины материала равно  $k$ , то удельная пористость слоя определяется по формуле [5]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi k}{3\sqrt{2}(\sqrt{2} - 1 + k)}. \quad (2)$$

Для тетраэдрической упаковки удельная пористость приобретает вид [5]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi k}{3\sqrt{2}(\sqrt{3/2} - 1 + k)}. \quad (3)$$

В случае ромбоэдрической упаковки для пористости можно получить выражение:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi k}{3\sqrt{3}(2\sqrt{3} - 1 + k)}. \quad (4)$$

При использовании волокнистых материалов модель регулярной укладки не дает адекватного описания структуры пористого слоя. Установлено, что флуктуация порозности в этом случае с хорошей точностью подчиняется закону Гаусса со средней порозностью  $\bar{\varepsilon}$  [5]:

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}{2\Delta^2}\right], \quad (5)$$

причем

$$\Delta = 0,18\bar{\varepsilon}. \quad (6)$$

Способ контактного омоноличивания широко используется при производстве теплоизоляционных и акустических изделий. Этот способ основан на омоноличивании зернистых и волокнистых элементов структуры в местах их взаимного контакта с помощью тонких склеивающих прослоек. Такие прослойки создают, вводя в каркасобразующий материал маловязкие композиции связующего, равномерно и тонким слоем распределяя его по поверхности зерен или волокон. Затем осуществляют легкое прессование, что приводит к возрастанию точек контакта зерен. В качестве связующих используют жидкотекущие композиции (обычно в виде водных растворов) полимеров, цемента, глины, растворимого стекла.

Тип пористости материалов, получаемых контактным омоноличиванием, определяется видом применяемых структурообразующих материалов: из волокнистых материалов формируется волокнистая пористая структура, из зерен – зернистая. Контактное омоноличивание осуществляют, применяя различные технологические способы распределения связующего по поверхности структурообразующих элементов, формования изделий и удаления излишков связующего из материала. На свойства изделий, получаемых этим способом, существенное влияние оказывают реологические характеристики связующих.

Способ объемного омоноличивания характеризуется тем, что связующим заполняют все пустоты между каркасобразующим материалом. Как правило, объемное омоноличивание применяют для получения материалов из высокопористых зерен. При этом с целью увеличения общей пористости материала стремятся применять полидисперсные высокопористые зерна, с тем чтобы достичь их наибольшего количества в объеме материала. Другим эффективным приемом повышения пористости является применение поризованного связующего (в виде пеномассы). Материал в этом случае получают с ячеистой пористостью, складывающейся из пористости зерен и пористости связующего:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \varepsilon_s. \quad (7)$$

Способом создания комбинированных структур получают высокопористые изделия с различными видами пористости: волокнисто-ячеистой, зернисто-ячеистой, волокнисто-ячеисто-капиллярной и т. п. Целью создания комбинированных структур является увеличение общей пористости изделий, повышение их прочностных показателей при изгибе. Этот способ включает множество технологических разновидностей, отличающихся последовательностью получения пористых структур, а также сочетаниями технологических операций [3].

Одним из наиболее широко распространенных способов является вспучивание. Этот способ поризации основан на выделении в пластично-вязкой массе или введении в нее газовой фазы в виде водорода, кислорода, диоксида углерода, паров воды, воздуха, изопентана, фреона и др. В результате насыщения массы газовой фазой увеличивается ее объем – происходит вспучивание (вспенивание). Образуется дисперсная система – воздух в «жидкости», твердеющая при дальнейшей технологической обработке. При вспучивании формируется ячеистая пористая структура, общий объем пористости которой зависит от количества введенного и удержанного массой газообразного компонента. Решающее влияние на показатели пористой структуры оказывают реологические характеристики пористых масс.

Вспучивание охватывает следующие способы поризации: низкотемпературное газообразование, высокотемпературное газообразование, пенообразование (воздухововление). Общим для всех разновидностей вспучивания является пластично-вязкое состояние поризуемых масс в период их поризации, т. е. поризуемые массы должны обладать способностью необратимо деформироваться (течь) без разрыва сплошности. Как известно, пластично-вязкое состояние тел характеризуется реологическими показателями: вязкостью, предельным напряжением сдвига, текучестью, пластической прочностью, поверхностным натяжением. Для успешного проведения вспучивания и получения материала с заданной пористой структурой необходимо управлять реологическими характеристиками поризуемых масс.

Существует единственный материал, вспучивание которого происходит без его перехода в пластично-вязкое (пиропластическое) состояние –

вермикулит [2]. При этом образуется пластинчатая пористость за счет раздвижки пластинок слюды межпакетной водой, переходящей в парообразное состояние при нагревании частиц вермикулита до высоких температур.

Поэтому описание структуры пористого материала на основе вермикулита требует применения динамических моделей, включающих стадии парообразования в межпакетном пространстве и переориентации слюдяных элементов под воздействием давления образующегося пара.

Поэтому для вермикулита временную эволюцию пористости материала при вспучивании можно описывать логистической функцией типа:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{1 + \exp(-t/\tau)}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_0$  – начальная пористость до процесса вспучивания;  $\varepsilon_1$  – «ресурс» пористости, обусловленный переориентацией, раздвижкой и короблением пластинок слюды;  $\tau$  – характерное время интенсивного вспучивания, определяющееся интенсивностью теплового режима.

Результаты математического моделирования предполагается использовать при оптимизации технологического режима вспучивания вермикулита, который имеет большие перспективы использования в качестве теплоизоляционного и фильтрующего материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М., 1971.
2. Ефимова В.В., Беломеря Н.И. Получение пористой проницаемой керамики с заданной структурой // Тез. докладов 1-й Международ. науч. конф. студентов и аспирантов «Хімія і сучасні технології». Днепропетровск, 2003. С. 175.
3. Гольдштук М.А. Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск, 1984. СО АН СССР. С. 163.
4. Rubin M.B., Elata D., Attia A.V. Modeling added compressibility of porosity and the thermomechanical response of wet porous rock with application to mt. Helen tuff // Int. Jour. Solids and Structures. 1996. V. 33, N 6. P. 761-793.
5. Chen D., Al-Hasani S.T.S., Zhihya Yin, Yuying Yu. Modeling shock loading behavior of concrete // Int. Jour. Solids and Structures. 2001. V. 38. P. 8788-8803.