

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН Е-СТЕКЛА,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ БОРА**

*д-р техн. наук, доц. С.М. АЗАРОВ, канд. техн. наук, доц. А.А. ДРОБЫШ,
О.В. ГРИШЕЛЬ, К.В. ПАВЛОВСКАЯ, Е.И. МИХАСИК*

(Белорусский национальный технический университет, Минск)

д-р техн. наук, доц. И.В. ФОМИХИНА

(Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, Минск)

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния термической обработки волокна Е-стекла, добавок высокодисперсного диоксида кремния и борсодержащих соединений (колеманит, борная кислота) на структуру, пористость и механические свойства высокопористых материалов. Установлено, что введение соединений бора способствует снижению температуры жидкофазного спекания, подавляет кристаллизацию волокна (аморфность до 100%) и увеличивает предел прочности на сжатие до 10 МПа. Определены закономерности формирования порового пространства и контактообразования между волокнами. Показано преимущество использования колеманита перед борной кислотой из-за меньшей летучести оксида бора. Полученные результаты имеют практическое значение для разработки технологии фильтрующих материалов на основе керамических волокон.

Ключевые слова: *высокопористые материалы, керамическое волокно, термическая обработка, соединения бора, колеманит, спекание, структура, пористость, проницаемость, прочность при сжатии.*

Введение. Высокопористые материалы на основе керамических волокон находят широкое применение в качестве фильтрующих элементов, катализаторных носителей и теплозащитных конструкций благодаря сочетанию высокой пористости, развитой удельной поверхности и химической стойкости [1]. Среди волокнистых материалов особый интерес представляют волокна Е-стекла, обладающие высокими термомеханическими характеристиками и доступностью сырья [2].

Одним из эффективных способов управления структурой и свойствами является модифицирование поверхности волокон высокодисперсными добавками, которые в процессе термической обработки участвуют в формировании межволоконных контактов и влияют на фазовые превращения [3]. Особое место среди модификаторов занимают соединения бора (B_2O_3 , H_3BO_3 , колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$), которые снижают температуру плавления силикатных систем и способствуют сохранению аморфной структуры волокна [4; 5].

Цель настоящей работы – установление закономерностей структурообразования и определение физико-механических свойств высокопористых материалов, полученных спеканием базальтовых волокон, модифицированных соединениями бора (колеманит, борная кислота) и высокодисперсным диоксидом кремния, в зависимости от режимов термической обработки.

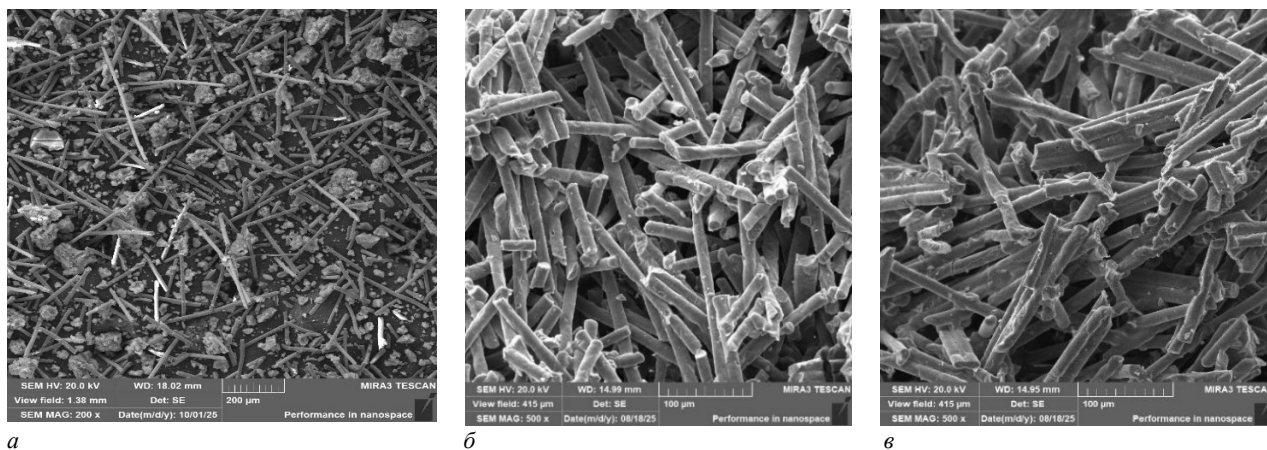
Основная часть. В качестве исходных материалов использовали: волокно Е-стекла с диаметром волокон 5–15 мкм; высокодисперсный диоксид кремния (SiO_2) с размером частиц 50–100 нм; колеманит производства фирмы «Eti Mine Works G.M.» (Турция) следующего химического состава (%): 5,66 SiO_2 , 36,54 B_2O_3 , 0,35 Al_2O_3 , 23,49 CaO , 2,61 MgO , 0,30 Na_2O , 0,07 Fe_2O_3 ; борную кислоту H_3BO_3 (ГОСТ 9656-75).

Формование образцов осуществляли прессованием в пресс-форме при давлении 4 МПа. Образцы в виде цилиндров диаметром 25 мм и высотой 5–10 мм термически обрабатывали в электрической печи сопротивления в диапазоне температур 750–770 °С. Структура образцов до и после термообработки представлена на рисунке 1.

Структуру поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Фазовый состав определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 в $CuK\alpha$ -излучении. Степень аморфности оценивали методом рентгеновской дифрактометрии. Пористость и распределение пор по размерам изучали методом порометрии (ГОСТ 26849-86). Газовую проницаемость определяли при перепаде давления 0,1 бар. Механические испытания на сжатие проводили на универсальной испытательной машине Instron 5967 согласно ГОСТ 4651-2014.

На рисунках 2 и 3 представлены изображения поверхности образцов после термообработки. Наблюдается жидкофазное спекание с образованием на поверхности волокна эвтектических фаз, участвующих в контактообразовании и повышающих прочность. Поры остаются открытыми, не заполненными жидкой фазой. При нагреве до 770 °С происходит более интенсивное контактообразование между волокнами по сравнению с нагревом до 750 °С.

При нагреве до 770 °С происходит небольшое уменьшение размера пор за счет образования большего количества жидкофазной эвтектической фазы силлиманита (Al_2O_3Si) по сравнению с нагревом до 750 °С и более интенсивное контактообразование. Поверхность волокон остается гладкой (рисунок 3).



a – исходный; *б* – 750 °C; *в* – 770 °C

Рисунок 1. – Вид образцов до термообработки (*a*) и после термообработки (*б, в*)

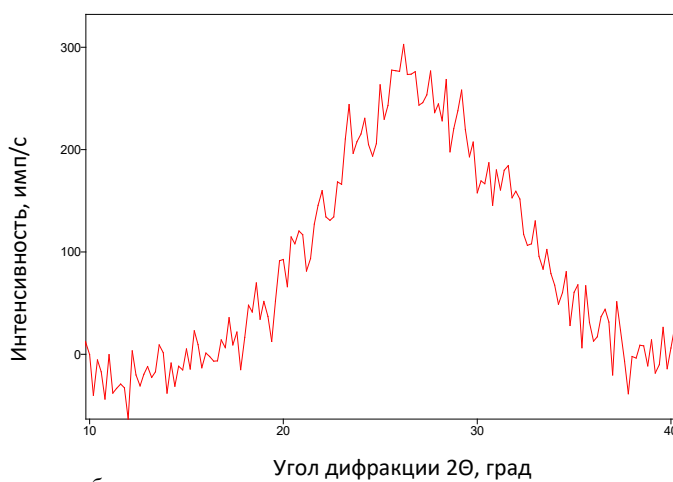
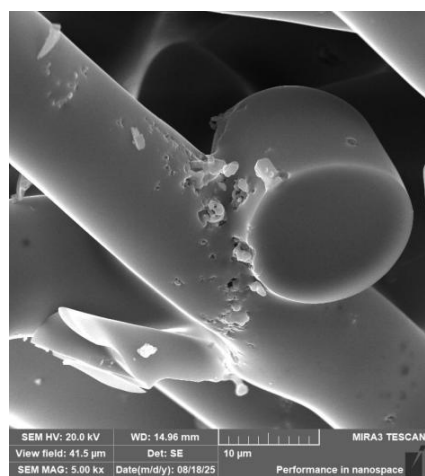


Рисунок 2. – Изображение структуры (*a*) и дифрактограмма(*б*) образца с добавками SiO₂ после спекания при 750 °C

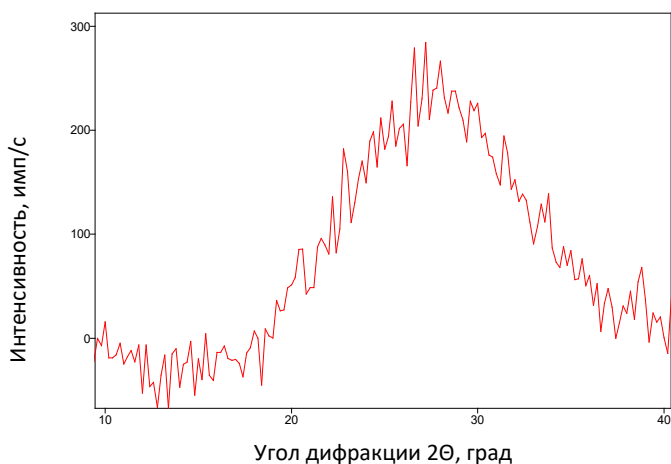
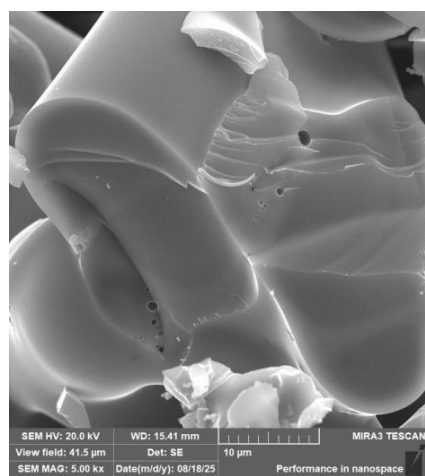


Рисунок 3. – Изображение структуры (*a*) и дифрактограмма(*б*) образца с добавками SiO₂ после спекания при 770 °C

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что при нагреве немодифицированного волокна до 750 °С степень аморфности снижается до 10%, а при нагреве до 770 °С – до 3%. В то же время для образцов с высокодисперсным SiO₂ наблюдается 100% аморфность независимо от диапазона температурной обработки. Это свидетельствует о том, что введение SiO₂ подавляет кристаллизационные процессы и стабилизирует аморфное состояние волокна.

Соединения бора (H₃BO₃, Colemanite Ca₂B₆O₁₁·H₂O) химически активно взаимодействуют с поверхностью базальтового волокна и изменяют его структуру.

Химическое взаимодействие B₂O₃ с компонентами волокна Е-стекла происходит по следующим механизмам, представленным [4–10]. Волокно содержит (в масс.%): 45–52 SiO₂, 12–17 Al₂O₃, 5–12 CaO, 4–7 MgO, до 2 Fe₂O₃. При термической обработке выше 500 °С оксид бора, образующийся при разложении колеманита или борной кислоты, вступает в следующие реакции:

- с оксидом кальция: $\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaB}_2\text{O}_4$ (метаборат кальция).

Температура начала реакции – 550–600 °С. CaB₂O₄ – легкоплавкое соединение ($T_{\text{пл}} \approx 980$ °С), которое при 700–770 °С находится в вязкожидком состоянии и обволакивает волокна;

- с силикатами кальция: $\text{CaSiO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}[\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_8]$.

Реакция начинается при 700–750 °С. Боросиликат формирует кристаллические «мостики» между волокнами;

- при этом с глиноземом и кремнеземом: $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с формированием боросиликатного стекла. Образовавшаяся аморфная фаза имеет низкую вязкость при 750–800 °С и эффективно смачивает волокна.

Известно, что оксид бора является одним из самых сильных флюсов в технологии получения стекла [4]. Диаграммы состояния системы CaO-SiO₂-B₂O₃ показывают, что эвтектика CaSiO₃-CaB₂O₄ плавится при 740 °С, тогда как чистый CaSiO₃ (волластонит) плавится при 1544 °С [10]. Это означает, что при нагреве до 770 °С в присутствии бора образуется значительное количество жидкой фазы. Жидкая фаза обеспечивает капиллярное растекание по поверхности волокон с образованием сплошных пленок толщиной 0,1–1 мкм и стягивание волокон за счет сил поверхностного натяжения, что уменьшает межволоконные зазоры и увеличивает количество контактов (см. рисунки 2, а, 3, а). Волокно Е-стекла в исходном состоянии аморфно. При нагреве выше 650–700 °С начинается его кристаллизация с образованием пироксенов (авгит, диопсид) и плагиоклазов. Этот процесс резко ухудшает механические свойства: кристаллизованное волокно становится хрупким, прочность на изгиб падает в 2–3 раза [2]. Введение B₂O₃ подавляет кристаллизацию по двум причинам. Во-первых, ионы бора (B³⁺) имеют малый радиус и высокий заряд. Встраиваясь в кремнекислородную сетку (заменяя Si⁴⁺ или занимая межузельные позиции), они нарушают ее периодичность, что препятствует зарождению кристаллических зародышей. Во-вторых, образующиеся боросиликатные фазы (например, Al₂O₃·2SiO₂·B₂O₃) имеют высокую вязкость в расплавленном состоянии и при охлаждении легко застекловываются, не успевая кристаллизоваться. В результате аморфность образцов с добавкой колеманита и SiO₂ после нагрева до 770 °С сохраняется (см. рисунок 3, б).

При нагреве до 770 °С жидкая фаза, обогащенная боратами, собирается в точках контакта волокон за счет капиллярных сил. Формируются характерные шейки – утолщения диаметром в 1,5–2 раза больше диаметра волокна. На рисунке 3, а представлена область контакта без острых граней, что свидетельствует о жидкофазном механизме образования. Проведенный микрозондовый анализ показал, что в шейках содержание B₂O₃ достигает 8–12%, тогда как на гладких участках волокна – не более 2–3%. В отличие от бора, модификатор SiO₂ сам по себе не образует жидкой фазы при 770 °С (температура плавления SiO₂ – 1713 °С), поэтому контактообразование при использовании только SiO₂ происходит по твердофазному механизму, что менее эффективно.

Присутствие бора приводит к частичному закрытию пор за счет заполнения их жидкой боратной фазой. Как показано в таблице 1 при введении SiO₂ и повышении температуры нагрева с 750 до 770 °С пористость снижается с 77,1% до 62,4%. Основной вклад в это снижение вносит именно бор. Однако важно, что поры остаются открытыми (сообщающимися), что подтверждается высокими значениями газовой проницаемости (46,5·10⁻¹² м²). Жидкая фаза концентрируется в узких перешейках и микротрещинах, но не закупоривает магистральные поры.

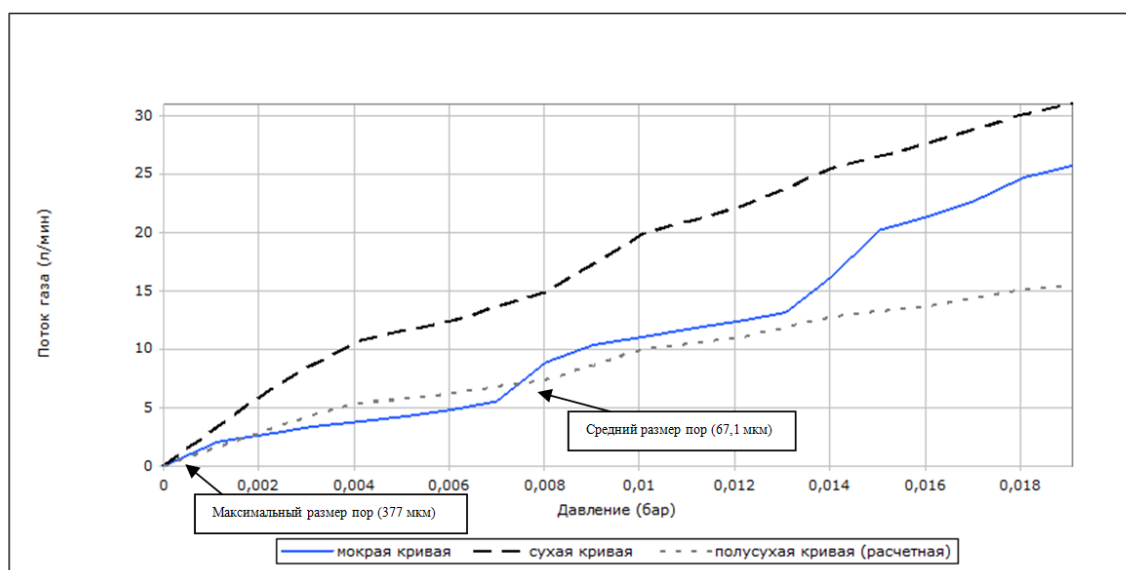
Микроиндентирование зон контактов (шеек) показало, что микротвердость материала в шейках составляет 6,5–7,2 ГПа для образцов с колеманитом против 2,8–3,5 ГПа для образцов без бора. Это доказательство того, что борсодержащие фазы (CaB₂O₄, Ca[Si₂B₂O₈]) обладают значительно более высокой собственной прочностью, чем аморфное Е-стекло.

В таблице 1 представлены размер пор ($D_{\text{пор}}$), газовая проницаемость ($K_{\text{г}}$), пористость (Π). Анализ результатов (таблица 1, см. рисунок 1, б, в) показывает, что пористость образцов на основе базальтового волокна после нагрева до 770 °С остается практически постоянной и достигает 76%. Газовая проницаемость при этом составляет 41,8·10⁻¹² м². Для образцов с добавлением SiO₂ наблюдается более выраженная зависимость от температурного режима. При повышении верхней границы нагрева с 750 °С до 770 °С общая пористость уменьшается с 77,1% до 62,4 % (в 1,2 раза), а газовая проницаемость снижается с 54,9·10⁻¹² м² до 46,5·10⁻¹² м². Это объясняется уве-

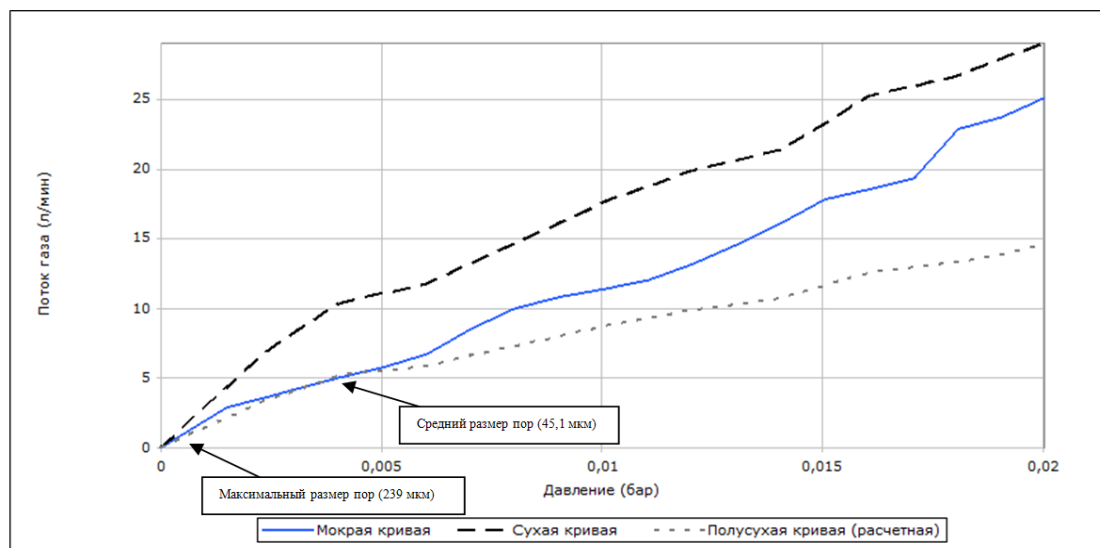
личением количества жидкофазной эвтектической фазы силлиманита и более интенсивным контактообразованием, что подтверждается данными [1; 8]. Порометрические кривые (рисунок 4) демонстрируют, что введение SiO_2 и соединений бора приводит к увеличению среднего размера пор и увеличению дисперсии их распределения.

Таблица 1. – Максимальный, средний размер пор, пористость, газовая проницаемость

Материал	Термообработка, °C	$D_{\text{пор}}$, мкм		K_{μ} , 10^{-12} м^2	Π , %
		$D_{\text{пор макс.}}$	$D_{\text{пор ср.}}$		
Волокно	750	312,0	23,3	41,6	76,2
Волокно	770	203,5	25,2	41,8	75,6
Волокно с SiO_2	750	377,0	67,1	54,9	77,1
Волокно с SiO_2	770	239,0	45,1	46,5	62,4



a



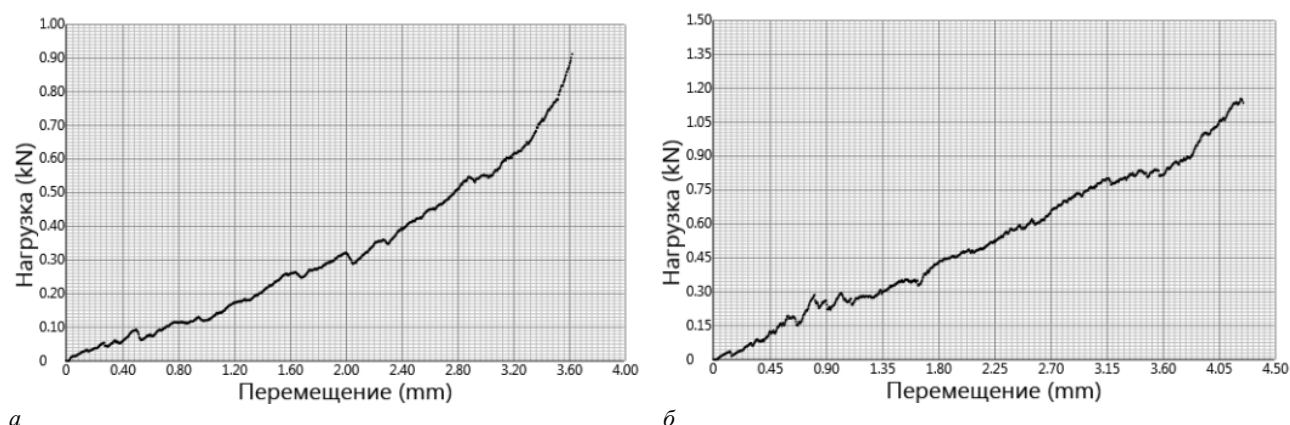
б

a – 750 °C; б – 770 °C

Рисунок 4. – Порометрические кривые определения размера пор в образцах с добавкой SiO_2

Испытания на сжатие (рисунок 5, таблица 2) показали, что прочность на сжатие образцов из волокна Е-стекла после спекания при 770 °C составляет 5,0 МПа, что в два раза выше, чем при температуре 750 °C (2,5 МПа). Добавление высокодисперсного SiO_2 и боросодержащих компонентов приводит к значительному

упрочнению: предел прочности на сжатие достигает 7,0 МПа при нагреве до 750 °С и 10,0 МПа – до 770 °С. Полученные результаты согласуются с данными работы [4], что модифицирование колеманитом интенсифицирует процессы жидкофазного спекания за счет образования легкоплавких эвтектик. При этом происходит более полное смачивание волокон и формирование прочных межволоконных связей без существенного снижения пористости. Прирост прочности обусловлен увеличением количества и прочности межволоконных связей за счет жидкофазного спекания, сохранением аморфной структуры волокна (которое при разрушении работает как упругий элемент, рассеивая энергию трещины) и формированием градиентных переходных слоев между волокном и связующим, что снижает концентрацию напряжений.



a – волокно; *б* – волокно с добавкой SiO₂

Рисунок 5. – Кривые нагружения образцов при испытаниях на прочность после спекания при температуре 770 °С

Таблица 2. – Результаты испытания образцов на сжатие

Материал	Термообработка, °С	Прочность на сжатие, МПа
Волокно Е-стекла	500–750	2,5
	500–770	5,0
Волокно Е-стекла с SiO ₂	500–750	7,0
	500–770	10,0

На основе проведенных экспериментальных исследований установлено, что спекание в диапазоне температур 750–770 °С не нарушает поровое пространство материалов на основе волокна Е-стекла, при этом наблюдается жидкофазное спекание с образованием эвтектических фаз, способствующих контактообразованию между волокнами. Поры остаются открытыми и сообщающимися, что подтверждается высокими значениями газовой проницаемости, а жидкая фаза концентрируется преимущественно в зонах межволоконных контактов, не закупоривая магистральные поры. При нагреве до 770 °С контактообразование происходит более интенсивно по сравнению с нагревом до 750 °С.

Введение высокодисперсного SiO₂ позволяет сохранить аморфную структуру волокна независимо от диапазона температурной обработки и предотвратить его кристаллизацию. Это связано с тем, что частицы SiO₂ равномерно распределяются по поверхности волокон, образуя защитный слой, который препятствует упорядочению кремнекислородного каркаса и зарождению кристаллических фаз, таких как пироксены и плагиоклазы.

В таблице 3 приведены сравнительные характеристики боросодержащих модификаторов [4–10]. Сравнение показывает, что колеманит эффективнее борной кислоты.

Таблица 3. – Сравнительная характеристика боросодержащих модификаторов

Параметр	Борная кислота H ₃ BO ₃	Колеманит Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·H ₂ O
Температура разложения, °С	150–215	345–450
Потери В ₂ O ₃ при 500 °С, %	до 15	практически 0
Состояние В ₂ O ₃ в шихте	свободный, летучий	связанный в CaB ₂ O ₄
Равномерность распределения по волокну	низкая (из-за улетучивания)	высокая
Аморфность до 770 °С, %	80–90	100
Наличие кристаллических фаз после нагрева	частичная кристаллизация	отсутствует
Экологическая безопасность	низкая (выбросы В ₂ O ₃)	высокая

Борная кислота начинает разлагаться уже при 150–215 °С, и при 500 °С до 15% B_2O_3 улетучивается, что приводит к потерям модификатора, загрязнению атмосферы, неравномерному распределению бора по поверхности волокон и неполному подавлению кристаллизации (аморфность составляет лишь 80–90%). Колеманит же разлагается при 345–450 °С с потерей только кристаллизационной воды, а образующийся B_2O_3 находится в связанном состоянии в составе CaB_2O_4 , что практически полностью исключает его летучесть. Это обеспечивает нулевые потери B_2O_3 , равномерное распределение модификатора по поверхности волокон и 100% аморфность после нагрева до 770 °С, а также более высокую экологическую безопасность процесса.

Пористость и газовая проницаемость материалов на основе немодифицированного базальтового волокна после нагрева в диапазонах 800–1050 °С и 800–1080 °С остаются практически постоянными и составляют 75,6–76,2% и $(41,6–41,8) \cdot 10^{-12}$ м² соответственно. Для образцов с добавлением SiO_2 и Colemanita наблюдается более выраженная зависимость от температурного режима: при повышении верхней границы нагрева с 750 до 770 °С общая пористость уменьшается с 77,1% до 62,4% (в 1,2 раза), а газовая проницаемость снижается с $54,9 \cdot 10^{-12}$ м² до $46,5 \cdot 10^{-12}$ м². Это объясняется увеличением количества жидкофазной эвтектической фазы силлиманита (Al_2O_3Si) и более интенсивным контактообразованием. Порометрические кривые демонстрируют, что введение SiO_2 и соединений бора приводит к увеличению среднего размера пор и расширению их распределения.

Прочность на сжатие достигает 10,0 МПа для образцов с добавкой SiO_2 после нагрева до 770 °С, что в 2–5 раз превышает прочность немодифицированных образцов (2,5–5,0 МПа). Прирост прочности обусловлен увеличением количества и прочности межволоконных связей за счет жидкофазного спекания, сохранением аморфной структуры волокна, которое при разрушении работает как упругий элемент, рассеивая энергию трещины, а также формированием градиентных переходных слоев между волокном и связующим, что снижает концентрацию напряжений.

Заключение. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. С фундаментальной точки зрения подтверждены химические и физико-химические механизмы влияния соединений бора на структурообразование волокнистых композиционных материалов, включая реакции фазообразования, снижение температуры эвтектического плавления, подавление кристаллизации и формирование межволоконных контактов. С прикладной точки зрения разработанные режимы термической обработки и состав модифицирующей композиции (базальтовое волокно + SiO_2 + борсодержащий модификатор) могут быть непосредственно использованы при разработке технологических регламентов изготовления высокопористых материалов фильтрационного назначения, работающих в агрессивных средах и при повышенных температурах. Рекомендуется использовать Colemanita в качестве источника оксида бора как более эффективную, экономичную и экологически безопасную альтернативу борной кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование структуры и свойств керамических материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор на основе базальтовых волокон / Е.Е. Петюшик, С.М. Азаров, Т.А. Азарова и др. // Журнал метастабильных и нанокристаллических материалов. – 2022. – Т. 34. – С. 13–18.
2. Модифицирование поверхности высокопористых керамических материалов / В.Н. Анциферов, Е.В. Матыгуллина, С.Е. Порозова и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 8. – С. 2–4.
3. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А., Мазура Н.В. Использование Colemanita в производстве стеклянного волокна // Стекло и керамика. – 2009. – № 10. – С. 9–13.
4. Пути совершенствования технологии и свойств конструкционных керамических материалов / Г.И. Бердов, В.Е. Злобин, Е.Е. Петюшик и др. // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. – № 2. – С. 5–9.
5. Влияние природы связующего на структурно-механические свойства пористой силикатной керамики / А.И. Ратько, А.И. Иванец, Е.А. Степанова и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45, № 2. – С. 222–227.
6. Влияние размера частиц порошка на структурные характеристики пористых проницаемых макротел на основе природного кварца / О.П. Реут, Е.В. Королев, А.Г. Лошкарев и др. // Порошковая металлургия: сб. науч. тр. – Минск, 2006. – Вып. 29. – С. 337–341.
7. Kolesov Yu.I., Kudryavtsev M.Yu., Mikhailenko N.Yu. Types and Compositions of Glass for Production of Continuous Glass Fiber // Glass and Ceramics. – 2001. – Vol. 58, No. 5–6. – P. 197–202. DOI: 10.1023/A:1012386814248
8. Реут О.П., Королев Е.В. Удельная поверхность и пористая структура волокнистых композитов // Порошковая металлургия: сб. науч. тр. – Минск, 2010. – Вып. 33. – С. 215–221.
9. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапшин и др. – Л.: Наука, 1972. – Вып. 3: Тройные системы. – 448 с.
10. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А. Влияние Colemanita на процессы силикатообразования при варке стекла // Труды БГТУ. Серия II, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2009. – № 4. – С. 38–42.

Поступила 22.05.2026

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-POROUS MATERIALS OBTAINED
BY SINTERING OF E-GLASS CERAMIC FIBERS MODIFIED
BY BORON COMPOUNDS**

S. AZAROV, A. DROBYSH, O. HRYSEL, K. PAYLOYSKAYA, E. MIKHASIK
(Belarusian National Technical University, Minsk)

I. FOMIKHINA
(State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy, Minsk)

The article presents the results of experimental studies of the effect of thermal treatment of E-glass fiber, additives of highly dispersed silicon dioxide and boron-containing compounds (colemanite, boric acid) on the structure, porosity and mechanical properties of highly porous materials. It is established that the introduction of boron compounds contributes to the reduction of the liquid-phase sintering temperature, suppresses the crystallization of the fiber (amorphity up to 100%) and increases the compressive strength up to 10 MPa. The patterns of pore space formation and contact formation between fibers are determined. The advantage of using colomanite over boric acid due to the lower volatility of boron oxide is shown. The results obtained are of practical importance for the development of technology of filter materials based on ceramic fibers.

Keywords: *highly porous materials, ceramic fiber, heat treatment, boron compounds, colomanite, sintering, structure, porosity, permeability, and compressive strength.*