
Раздел I

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

УДК 532.64; 620.192.34; 62-404.8; 669.71

**А. В. Бякова, В. П. Красовский, А. О. Дудник, С. В. Гнилоскуренко,
А. И. Сирко***

О РОЛИ СМАЧИВАЕМОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В СТАБИЛИЗАЦИИ ВСПЕНЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ

Проведен анализ литературы по вопросу стабилизации жидкой пены в водных и металлических системах. Экспериментально подтверждено положение о том, что основной функцией твердых включений при стабилизации вспененных расплавов является предотвращение слияния пузырьков в результате разрыва перемычек, обеспечивающее ослабление гравитационного стока жидкости. На примере пеноалюминия показано, что степень влияния твердых включений на стабильность вспененного расплава зависит от их размера, смачиваемости и конфигурации фрактальных комплексов, формирующихся внутри и на поверхности перемычек.

Ключевые слова: вспененные системы, пеноалюминий, стабилизация пены, смачиваемость, структура.

Введение

Проблема стабилизации вспененных металлических расплавов, среди которых особое место занимает пеноалюминий [1], имеет определяющее значение в обеспечении надежности управления технологическим процессом, организации однородной высокопористой структуры и, как следствие, в повышении качества конечной продукции, спрос на которую на мировом рынке стремительно возрастает.

Под стабильностью жидкой пены подразумевают ее способность находиться определенное время во вспененном состоянии под действием

* А. В. Бякова — доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев; В. П. Красовский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же; А. О. Дудник — инженер I категории, там же; С. В. Гнилоскуренко — кандидат технических наук, заведующий отделом, Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, г. Киев; А. И. Сирко — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев.

гравитации, гидродинамических, капиллярных и механических сил. При строгом подходе жидкая пена является только кинетически стабильной системой. С точки зрения потери стабильности наиболее опасными являются гравитационный сток жидкости (дренаж) и слияние (коалесценция) пузырьков, которое происходит после утонения жидких перемычек до критической толщины (40—100 мкм) в результате их спонтанного и практически мгновенного разрыва (~33—55 мс) [2, 3]. При этом гравитационный сток и коалесценция пузырьков инициируют и усиливают друг друга, что приводит к быстрому оседанию жидкой пены. Проведенными к настоящему времени исследованиями [4—12] убедительно показано, что вспенивание металлических расплавов оказывается невозможным при отсутствии в них твердых включений. В одних методах (Alcan, Hydro, Sumat, Metcomb) керамические частицы микронных размеров добавляют в расплав намеренно перед вспениванием, в то время как в других методах они попадают в расплав из исходных материалов в виде наноразмерных пленок (процесс Alrogas) или наночастиц (способы порошковой металлургии) [1, 13, 14]. Металлические пены проявляют полную аналогию с водяными системами, которые при отсутствии в них поверхностно-активных веществ могут образовывать устойчивую пену только при добавлении твердых частиц, что делает их подобными вспененному “шламу” [15].

До сих пор не существует единой точки зрения на механизм стабилизации пены твердыми включениями. Остается дискуссионным и вопрос о факторах, оказывающих наиболее существенное влияние на стабильность пены. Кроме того, в литературных источниках постоянно обсуждается вопрос о роли вязкости и поверхностного натяжения в стабилизации пены.

В ряде работ, посвященных водным суспензиям и расплавам, стабилизирующее влияние твердых частиц объясняют ослаблением гравитационного стока вследствие увеличения эффективной вязкости жидкости [5, 6, 9]. Согласно модели [8, 16], ослабление гравитационного стока жидкости происходит в результате того, что твердые частицы, удерживаемые силой адгезии на границе раздела жидкость—газ, способствуют уменьшению кривизны поверхности в области тройных стыков пузырьков. Это, в свою очередь, снижает градиент избыточного капиллярного давления по поверхности пузырьков, приводит к уменьшению всасывания жидкости из жидких перемычек в тройные стыки, и, как следствие, ослабляет дренаж. Объясняя стабилизирующий эффект частиц для ограниченной смачиваемости ($\theta_0 < 90^\circ$), эта модель оказывается непригодной для случая плохой смачиваемости ($\theta_0 > 90^\circ$) [17].

Результаты последних экспериментов, выполненных в условиях невесомости [18, 19], убедительно показали, что основная функция твердых частиц заключается в предотвращении коалесценции пузырьков в результате разрыва жидких перемычек, в то время как ослабление гравитационного стока жидкости вследствие увеличения эффективной вязкости или других эффектов играет вторичную роль.

В ряде работ высказывается предположение, что при ограниченной смачиваемости ($\theta_0 > 50^\circ$) [20] стабилизирующий эффект частиц обусловлен

формированием на границе раздела жидкость—газ адгезионных слоев, которые могут уменьшать поверхностное натяжение согласно [21, 22] по аналогии с поверхностно-активными веществами (ПАВ) [23]. Согласно работам [13, 21], частицы, расположенные на границе раздела жидкость—газ, могут увеличивать ее эластичность, повышая тем самым сопротивление воздействию внешних разрушающих факторов: звуковых волн, механических вибраций, флуктуаций температуры и др.

В работе [8] высказано предположение о том, что когда толщина прослойки между пузырьками становится сопоставимой с размером частиц, которые начинают выполнять функцию своеобразных мостиков, отделяющих контактные границы жидкость—газ. При хорошей смачиваемости частиц ($\theta_0 < 90^\circ$) жидкость натекает на их поверхность и приобретает конфигурацию, которая под действием поверхностного натяжения препятствует слиянию пузырьков и способствует тем самым стабилизации пены. В условиях плохой смачиваемости частиц ($\theta_0 > 90^\circ$) их присутствие оказывает отрицательное влияние на стабильность пены, так как оттекание жидкости с их поверхности приводит к разрыву жидких перемычек, что полностью согласуется с модельными представлениями, опубликованными в ряде других работ [24—26]. На практике, однако, критическая толщина жидких перемычек (40—100 мкм) [2], как правило, превышает размер твердых частиц [13, 14, 21, 27], что делает эту модель ограниченно применимой.

В высокодисперсных системах коллоидные частицы могут формировать кластеры с образованием фрактальных комплексов, между которыми при утонении жидких пленок возникают капиллярные силы отталкивания (так называемое “расклинивающее” давление), препятствующие смыканию их границ и, следовательно, слиянию пузырьков [28].

Согласно теоретическим представлениям [23], оптимальная стабильность пены должна обеспечиваться при нейтральных условиях смачивания, так как при краевых углах смачивания $\theta_0 = 90^\circ$ перемещение частицы с границы раздела жидкость—газ требует наибольших энергетических затрат [20]. Экспериментально установленные интервалы краевых углов смачивания, в которых пена проявляет определенную стабильность, оказываются намного шире. Так, в водных растворах стабилизация пены наблюдалась в интервалах углов $67^\circ < \theta_0 < 90^\circ$ [29] и $50^\circ < \theta_0 < 110^\circ$ с оптимумом при $75—85^\circ$ [12] — при добавлении различных полимерных частиц и в интервале $60^\circ < \theta_0 < 90^\circ$ с оптимумом при 85° — при добавлении кварцевых частиц [30]. Следует обратить внимание на то, что стабилизация пены выявлена и при плохой смачиваемости частиц ($\theta_0 > 90^\circ$), что находится в противоречии с существующими модельными представлениями [16, 24—26]. Фундаментальными теоретическими исследованиями [31] было показано, что интервал краевых углов смачивания, обеспечивающих стабилизацию границы раздела жидкость—газ, является сложной функцией поверхностного натяжения, гидродинамических и капиллярных сил, возникающих в процессе вспенивания жидкости, и существенно зависит от конфигурации кластеров, формируемых твердыми частицами в жидкой перемычке. При этом проведенные согласно предложенным моделям расчеты показали, что стабилизация пены может проявляться при

условии — размер твердых включений не должен превышать некоторую критическую величину, которая составляет 3 мкм для водных растворов и 30 мкм для жидкого алюминия. Развитые в работе [31] теоретические представления позволяют объяснить некоторые расхождения в экспериментальных результатах по определению интервала краевых углов смачивания, стабилизирующих пену в водных системах. В связи со сложностью проведения экспериментов при изучении вспененных металлических расплавов в настоящее время существует ограниченное количество данных, которые косвенно подтверждают отдельные положения этой теории. Так, при прямом наблюдении (*in situ*) вспенивания алюминиевых сплавов с применением рентгеновской радиоскопии [32] было показано, что использование частиц SiC размером более 30 мкм оказывает отрицательное влияние на стабильность жидкой пены в связи с быстрой коалесценцией пузырьков и усилением гравитационного стока жидкости.

Целенаправленные исследования по изучению влияния размера и смачиваемости частиц с учетом конфигурации структурных комплексов твердых включений, формируемых внутри и на поверхности перемычек, на стабильность вспененных расплавов алюминия, насколько известно авторам, до настоящего времени не проводились. Анализ литературных источников дополнительно осложняется отсутствием данных по смачиванию ряда твердых частиц расплавами алюминия. Кроме того, большинство опубликованных в литературе данных (наиболее полно представленные в обзоре [33]) по поверхностному натяжению бинарных и многокомпонентных алюминиевых расплавов относятся к области температур, намного превышающих температуры вспенивания [34]. На точность результатов оказывают влияние пленки Al_2O_3 , присутствующие на поверхности жидкого алюминия.

В настоящей работе предпринята попытка проанализировать различную стабильность вспененных алюминиевых расплавов на основании собственных данных по смачиваемости твердых включений с привлечением результатов *in situ* анализа их структурных комплексов в материале стенок между порами.

Изучение условий смачивания жидким алюминием и его расплавами твердых включений

Смачивание вспенивающих реагентов и продуктов их взаимодействия с алюминием [14, 35, 36] изучали в соответствии с усовершенствованным вариантом метода лежащей капли, который предусматривал термовакуумную очистку твердых подложек и капиллярную очистку алюминиевого расплава от оксидной пленки [37]. Эксперименты проводили в вакуумной камере при давлении не ниже $2 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве подложек использовали пластинки сапфира Al_2O_3 , оксида магния MgO, а также плавного алюминид титана Al_3Ti , который является основным продуктом взаимодействия гидрида титана с расплавом алюминия [14, 35, 36, 38]. В опытах по смачиванию карбоната кальция использовали пластинки природного мрамора и пластинки, полученные прессованием порошка $CaCO_3$. В качестве жидкой фазы применяли расплавы технически

чистого алюминия и его сплавов Al—11,3Si и Al—40Mg*. Столь высокое содержание магния в модельном сплаве Al—40Mg обусловлено его интенсивным испарением в вакууме. Кроме того, такой состав модельного сплава оправдан тем, что в связи со склонностью сплавов системы Al—Zn—Mg к ликвации при неравновесной кристаллизации содержание магния в эвтектических прослойках может увеличиваться до 30—40% [39].

Кинетические зависимости смачивания (рис. 1) свидетельствуют о том, что во всех изучаемых системах равновесный угол смачивания θ_0 устанавливается в течение первых 5—10 мин. Анализ температурной зависимости смачивания (табл. 1) показывает, что плохая смачиваемость в алюминиевых расплавах является характерной для большинства систем жидкость—твердое тело—газ. Приведенные данные свидетельствуют о том, что карбонат кальция не смачивается как расплавом алюминия, так и расплавом Al—11,3Si ($\theta_0 > 90^\circ$). При этом присутствие кремния в расплаве практически не влияет на угол смачивания θ_0 , который увеличивается, однако, при ухудшении чистоты поверхности пластинки из прессованного CaCO₃ (табл. 1).

Существенное уменьшение θ_0 зарегистрировано в расплаве Al—40Mg, которым, как показывают результаты измерений (табл. 1), карбонат кальция хорошо смачивается во всем исследованном интервале температур.

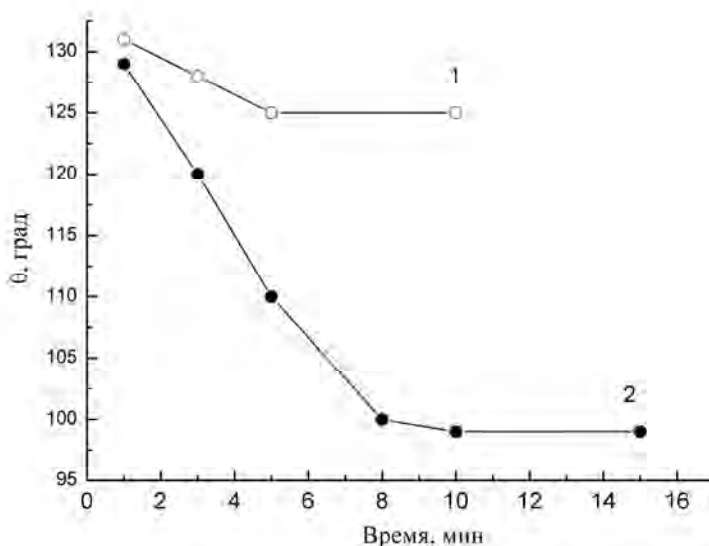


Рис. 1. Кинетические зависимости смачивания мрамора CaCO₃ (1) и интерметаллида Al₃Ti (2) жидким алюминием при температуре 973 К

Fig. 1. Kinetics of wetting for marble plate CaCO₃ (1) and Al₃Ti intermetallic compound (2) by liquid Al under temperature of 973 K

* Здесь и далее составы сплавов приведены в % (мас.).

Т а б л и ц а 1. Краевые углы смачивания для ряда веществ в контакте с жидким алюминием и его сплавами

Table 1. Wetting contact angles of solids with liquid Al and Al-alloys

Подложка	Расплав	Краевой угол смачивания θ_0 (град) при температурах (К)			
		923	973	1023	1073
CaCO ₃ (мрамор)	Al	—	125 ± 1	120 ± 2	—
	Al—11,3 Si	136 ± 1	127 ± 1	119 ± 1	—
	Al—40 Mg	70 ± 2	41 ± 2	—	—
CaCO ₃ (прессованный порошок)	Al	—	133 ± 1	—	—
CaCO ₃ (мрамор)*	Al	—	155	—	—
Al ₂ O ₃ (сапфир)	Al	—	90 ± 1	86 ± 2	84 ± 2
	Al—11,3 Si	108 ± 1	101 ± 1	98 ± 2	96 ± 1
MgO	Al	—	104 ± 1	101 ± 2	96 ± 2
Al ₃ Ti	Al	—	100 ± 1	85 ± 2	—
TiH ₂ *	Al	—	130	—	—

*Данные получены в атмосфере аргона методом погружения пластинки в расплав алюминия [41].

Структурными исследованиями установлено, что в связи с разложением CaCO₃, которое начинается при температуре 873 К [14, 40], смачивание карбоната кальция алюминиевыми расплавами носит реакционный характер. После удаления капли жидкого алюминия (или расплава Al—11,3Si) с поверхности пластины в области контакта обнаруживаются светлые прослойки, которые по своему составу соответствуют оксиду кальция (рис. 2, а—в). Образование оксидов шпинельного типа (CaAl₄O₇, Ca₃Al₂O₆) представляется маловероятным, поскольку присутствия алюминия на поверхности мрамора не обнаружено. Первые признаки превращения CaCO₃ → CaO при контакте с жидким алюминием или расплавом Al—11,3Si начинают появляться при температуре 973 К уже после 5 мин, хотя наибольшее развитие этого процесса происходит при температуре 1023 К после 30 мин выдержки, что намного превышает продолжительность процесса вспенивания. Важно, что появление в области контакта оксида кальция в целом не изменяет условий смачиваемости. Это косвенно свидетельствует о том, что сам

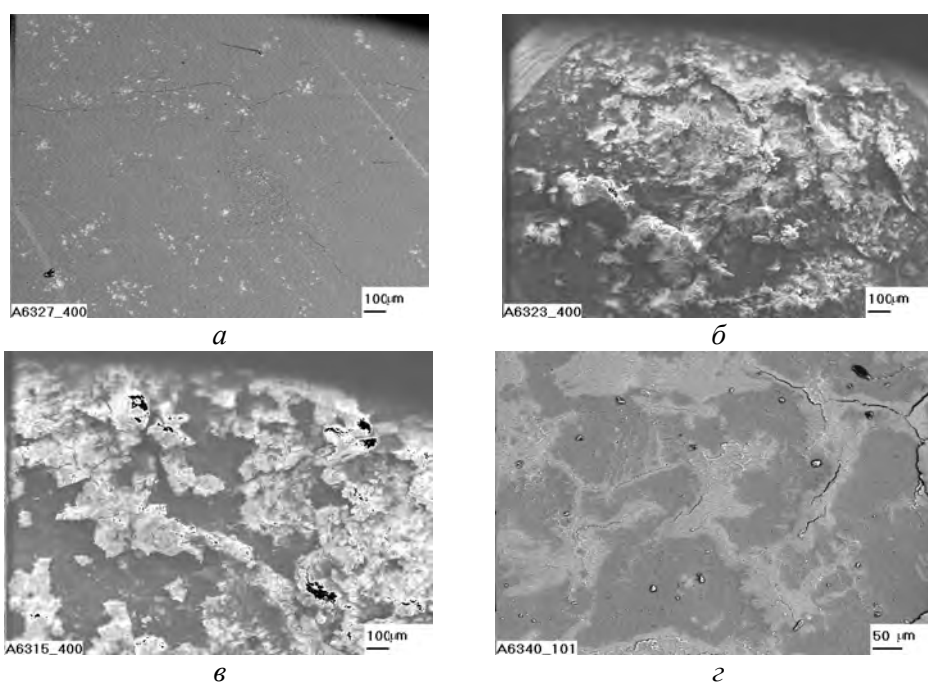


Рис. 2. Изображение поверхности природного мрамора до (а) и после (б—д) контакта с каплями расплава Al (б), сплава Al—11,3Si (в), сплава Al—40Mg (г). Температура — 1023 (б, в) и 923 К (г), время выдержки — 30 (б, в) и 5 мин (г)

Fig. 2. SEM images of marble surface before (a) and after (b—d) contact with drops of liquid Al (b), Al—11,3Si alloy (v), Al—40Mg alloy (z). Temperature — 1023 (b, v) and 923 K (z), holding time — 30 (b, v) and 5 min (z)

оксид (CaO) также не смачивается алюминиевым расплавом. Результаты настоящего исследования качественно подтверждают данные о плохой смачиваемости реагентов (табл. 1) для вспенивания (TiH_2 и $CaCO_3$), полученные ранее методом погружения пластинок в атмосфере аргона при температуре 963 К [41].

При использовании сплава Al—40Mg интенсивное разложение карбоната кальция регистрируется на более ранних стадиях смачивания: формирование светлых областей на основе продуктов диссоциации $CaCO_3$ наблюдается уже при температурах <970 К после выдержки в течение 5 мин (рис. 2, а, г). При этом состав областей, претерпевших фазовое превращение в области контакта мраморной пластинки со сплавом Al—40Mg, оказался отличным от состава окисленных прослоек, образующихся при контакте с жидким алюминием и сплавом Al—11,3Si. Зарегистрированное в этих областях существенное увеличение содержания магния дает основание предполагать образование в них сложного оксида ($CaO \cdot MgO$). Нетрудно заметить, что присутствие большого количества магния в расплаве способствует смачиванию оксида магния, который не смачивается жидким алюминием (табл. 1).

Положительное влияние магния на смачиваемость карбоната кальция хорошо согласуется с данными работы [42], в которой обнаружено, что, в отличие от других легирующих элементов, его присутствие резко снижает поверхностное натяжение алюминиевого расплава. Следует обратить внимание на то, что термическая диссоциация CaCO_3 может влиять на величину краевого угла смачивания, однако полученные результаты в целом отражают условия поведения алюминиевых расплавов на межфазной границе раздела.

Исследование смачивания побочных продуктов, принимающих участие в процессах вспенивания, показало, что алюминид титана Al_3Ti и Al_2O_3 ограниченно смачиваются алюминиевым расплавом начиная с температуры 1023 К (см. табл. 1). При понижении температуры до 973 К алюминид титана Al_3Ti становится несмачиваемым, в то время как Al_2O_3 оказывается в нейтральных условиях смачивания. Следует обратить внимание на то, что, в отличие от CaCO_3 , легирование алюминия кремнием ухудшает смачиваемость сапфировой подложки, которая становится несмачиваемой расплавом Al—11,3Si во всем исследованном интервале температур. Полученные данные существенно отличаются от данных работы [43], в соответствии с которыми сапфир плохо смачивается расплавом Al—11,5Si только при температуре ниже 973 К. При более высоких температурах наблюдается ограниченная смачиваемость. Так, при повышении температуры от 973 до 1093 К угол θ_0 уменьшается от 90 до 80°.

Распределение твердых включений в структуре пеноалюминия

Для проведения сравнительного анализа в настоящем исследовании выбраны образцы пеноалюминия, полученные методом порошковой металлургии, в котором вспенивание достигали нагревом порошковых заготовок, изготовленных из смеси порошка алюминия или сплава Al—5,5Zn—3Mg с порошком реагента — источника газа (табл. 2). В качестве источника газа использовали два разных реагента: гидрид титана TiH_2 и карбонат кальция CaCO_3 . Температурные интервалы разложения TiH_2 и CaCO_3 составляли 673—1023 и 873—1123 К соответственно [14, 39]. Изготовление заготовок детально описано в работах [14, 35, 36]. Распределение твердых включений в стенках и на поверхности пор изучали с использованием фазового рентгеноструктурного анализа, спектрального микроанализа, просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии.

Эксперименты по вспениванию показали, что в связи с большим количеством твердых включений, вносимых в расплав окисленным алюминиевым порошком [17], стабильность жидкой пены, которая образуется при вспенивании порошковых заготовок, оказывается выше стабильности вспененных расплавов, полученных жидкостным методом по способу Alrogas [14]. По этой причине вспенивание порошковых заготовок можно провести при более высоких температурах и большей длительности процесса. Различия в температуре и продолжительности вспенивания становятся наиболее выраженными в случае использования в качестве реагента-источника газа карбоната кальция CaCO_3 вместо гидрида титана TiH_2 (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Характеристика и режимы исходных порошков технологии вспенивания

Table 2. Specification of powdered materials and foaming conditions

Сплав	Al		Al—5,5Zn—3Mg	
	Температура плавления, К	933		911
Чистота	99,95		99,55	
Размер частиц, мкм	<160 мкм		60—100	
Количество кислорода, %	0,7		0,6	
Пенореагент	TiH ₂	CaCO ₃	TiH ₂	CaCO ₃
Размер частиц, мкм	25—30	5—8	25—30	5—8
Количество, % (мас.)	1,5—2,0	2,0	1,5—2,0	2,0
Температура вспенивания, К	973	973—1023	960	973
Продолжительность процесса, мин	8	12—10	6	10
Размер пор, мм	2,5	1,2	2,0	1,2

В результате проведенных структурных исследований обнаружено, что, независимо от типа пенореагента, характерной отличительной особенностью пеноалюминия, полученного методом порошковой металлургии, является присутствие в межпоровых стенках сетки наноразмерных оксидных включений, которые, в зависимости от состава порошкового сплава, соответствуют Al₂O₃ или сложному оксиду шпинельного типа MgO·Al₂O₃ (рис. 3). Эти частицы являются остатками разрушенного при экструзии заготовок оксидного слоя, всегда присутствующего на поверхности частиц порошков алюминия и его сплавов.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что оксидные включения находятся внутри расплава в течение всего процесса вспенивания, свободно перемещаясь и объединяясь в кластеры под действием гидродинамических сил вплоть до затвердевания. В работе [28] такое поведение оксидных включений в алюминиевом расплаве объясняли их хорошим смачиванием ($\theta_0 = 63^\circ$), основываясь на результатах измерения углов смачивания при температуре 1373 К, намного превышающей температуру процесса вспенивания (973 К). Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют предположить, что длительное пребывание оксидных включений в расплаве, по-видимому, связано не только и не столько с характером их смачивания, сколько с их исключительно малым размером. В настоящее время такие расплавы рассматриваются как высокотемпературные коллоидные системы [13, 44], в которых по аналогии с коллоидными водными системами твердые частицы могут находиться во взвешенном состоянии длительный период времени.

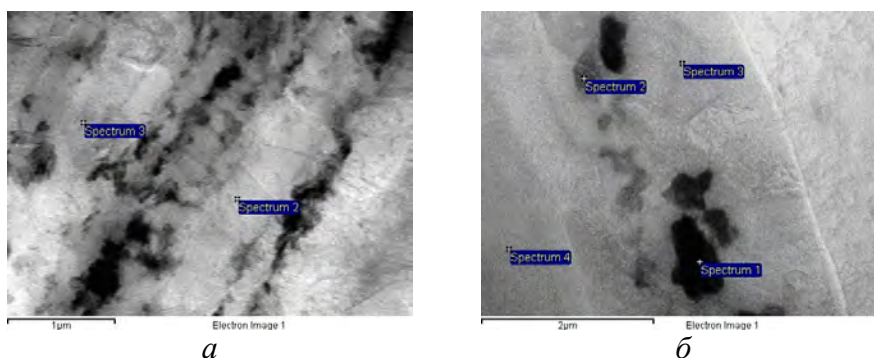


Рис. 3. ПЭМ изображения кластеров наноразмерных частиц оксида алюминия (темно-серые) в экструдированном образце (а) и в материале стенки между порами (б)

Fig. 3. TEM images of agglomeration of nanometer-sized aluminium oxide particles (dark grey) observed in the extruded precursor (a) and cell wall material of foam (b)

Еще одной характерной особенностью пеноалюминия, полученного методом порошковой металлургии, является присутствие в межпоровых стенках микроразмерных включений, расположенных в окружении сетки оксидных наночастиц [14, 35, 36]. Это позволяет рассматривать вспениваемые расплавы как комбинацию коллоидной системы и суспензии. Так, в работах [14, 35] в материале межпоровых стенок пеноалюминия на основе сплава Al—5,5Zn—3Mg обнаружены частицы CaCO_3 , которые преимущественно располагались в прослойках избыточной фазы с высоким (20% (мас.)) содержанием магния, что обусловлено их хорошим смачиванием расплавом Al—Mg (см. табл. 1). На первый взгляд, неожиданным явилось присутствие несмачиваемых частиц пенореагентов (TiH_2 , CaCO_3) и продуктов их взаимодействия с алюминиевым расплавом (Al_3Ti , CaO) не только на поверхности пор, но и внутри материала стенок (рис. 4). В отличие от авторов работы [19], которые предполагали возможность втягивания твердых частиц внутрь жидкой металлической перегородки в процессе затвердевания пены, в данной работе установлено, что наличие несмачиваемых частиц в материале стенок обусловлено в большей степени присутствием сети оксидных частиц. Являясь эффективным механическим барьером, сеть оксидных частиц может захватывать и удерживать внутри себя даже несмачиваемые микрочастицы (рис. 4, б), затрудняя их свободное перемещение, оседание или вынос на границу раздела жидкость—газ. Несмачиваемые частицы, наблюдаемые на поверхности пор (рис. 4, а, в), могут выталкиваться на границу раздела жидкость—газ только из областей расплава, обедненных или полностью свободных от сети оксидных включений [28]. Удерживая в своих пределах частицы вспенивающих реагентов, сеть оксидных включений приводит к формированию вокруг них дополнительных микропор внутри стенок (рис. 4, б, з).

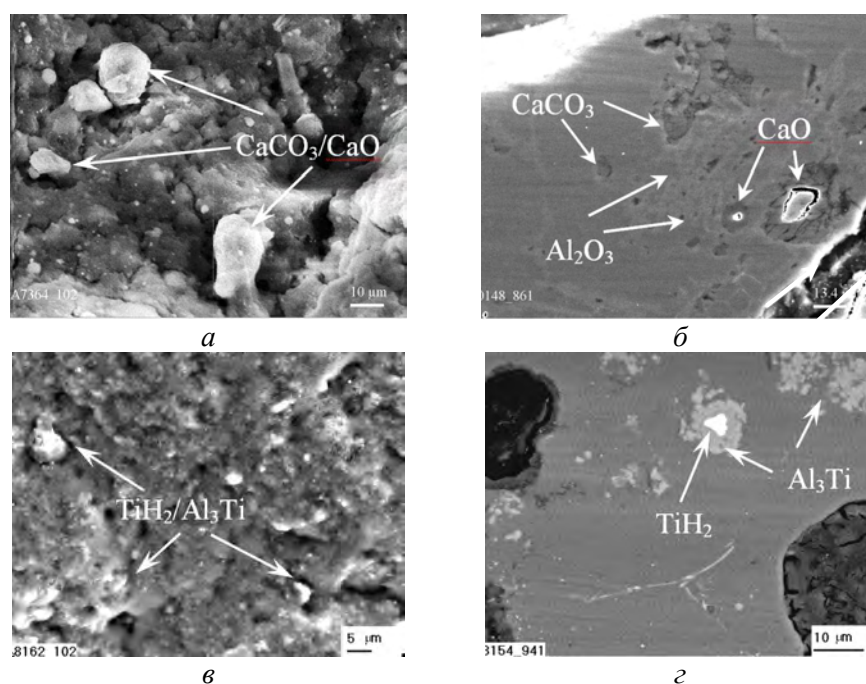


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности пор (*а, в*) и структуры материала межпорowych стенок (*б, г*) пеноалюминия, полученного с использованием карбоната кальция CaCO_3 (*а, б*) и гидрида титана TiH_2 (*в, г*)

Fig. 4. SEM images of the cell face surface (*a, в*) and cell wall structure (*б, г*) of foamed aluminium processed with calcium carbonate CaCO_3 (*a, б*) and titanium hydride TiH_2 (*в, г*)

В соответствии с предположением авторов работы [28], сеть оксидных включений, усиленная микрочастицами частично диссоциированных вспенивающих реагентов и продуктов их реакционного взаимодействия, является достаточно долгоживущей и прочной при медленном поступлении газа из внутреннего источника. Это может обеспечивать ее сопротивление механическому воздействию внешних факторов и, тем самым, способствовать стабилизации жидкой пены. Действительно, стабильность пены резко снижается при разрушении фрактальных группировок оксидов и других твердых включений, например, при интенсивном перемешивании расплава или прямой продувке газом из внешнего источника [18, 45]. Согласно альтернативному мнению авторов работ [18, 46], развитая сеть оксидных включений обеспечивает ослабление гравитационного стока расплава, удерживая его в пределах своих скоплений с очень высокой эффективной вязкостью.

В настоящем исследовании обнаружено, что замена гидрида титана TiH_2 карбонатом кальция CaCO_3 позволяет существенно повысить стабильность вспененных алюминиевых расплавов при одновременном уменьшении среднего размера пор (см. табл. 2). Положительный эффект от

использования пенореагента карбонатного типа может быть вызван зарегистрированным на поверхности пор оксидным слоем наноразмерной толщины, возникающим при вспенивании в результате окисления расплава углекислым газом CO_2 . Формирование такого тонкого слоя установлено в наших предыдущих исследованиях пеноалюминия карбонатного типа, полученного жидкостным методом по способу Alporas [14, 27, 35]. Об образовании тонкого (до 50 нм) оксидного слоя при прямом вспенивании алюминиевого расплава в процессе продувки окисляющими газами сообщалось в работах [32, 47]. В теоретических исследованиях [48] показано, что формирование оксидного слоя на границе раздела жидкость—газ задерживает рост пузырьков вплоть до его полной остановки, что может служить объяснением уменьшения размера пор в пеноалюминии карбонатного типа.

Однако положительный эффект влияния оксидного слоя на стабильность вспененного расплава до сих пор не нашел убедительного объяснения. Механизм влияния оксидного слоя на стабилизацию пены дискутируется в рамках традиционных представлений об увеличении эффективной вязкости расплава при отеснении смачиваемых твердых частиц внутрь жидкой перемычки [17] и росте сопротивления воздействию внешних разрушающих факторов, обусловленном повышенной эластичностью границы раздела жидкость—газ [45].

Результаты настоящего исследования дают основание полагать, что различия в стабильности карбонатной и гидридной пены могут найти свое объяснение в рамках модельных представлений [31], развитых в предположении о влиянии конфигурации фрактальных комплексов твердых включений на стабилизацию вспененной жидкости под действием возникающих капиллярных сил (“расклинивающего” давления). Нетрудно показать, что фрактальные комплексы твердых включений, экспериментально наблюдаемые внутри стенок и на поверхности пор, оказываются по своей конфигурации подобными двум разным моделям, которые отличаются между собой геометрическим расположением частиц, степенью стабилизирующего эффекта и интервалом краевых углов смачивания θ_0 , обеспечивающих стабилизацию пены (рис. 5).

Так, в пеноалюминии карбонатного типа (рис. 4, а, б), в котором поверхность стенок, покрытая наноразмерным оксидным слоем с внедренными в него микрочастицами CaCO_3 — CaO , и кластеры оксидных наночастиц с захваченными в их сеть микрочастицами CaCO_3 — CaO , расположенными между ними, соответствуют плотно упакованному двойному слою частиц (CP2+) (рис. 5, а, б). Распределение оксидных кластеров, а также микрочастиц Al_3Ti , TiH_2 — Al_3Ti в стенке и на поверхности пор вспененного алюминия гидридного типа (рис. 4, в, г) в большей мере соответствует модели свободно упакованного двойного слоя частиц (LP2 + C). При этом значения θ_0 для всех твердых включений, присутствующих в обоих типах пеноалюминия, укладываются в интервалы краевых углов смачивания, в которых, согласно теоретическим расчетам, твердые частицы могут препятствовать слиянию двух соседних пузырьков: $35^\circ < \theta_0 < 180^\circ$ — для конфигурации частиц типа CP2+ и $20^\circ < \theta_0 < 129^\circ$ — для конфигурации частиц типа LP2 + C.

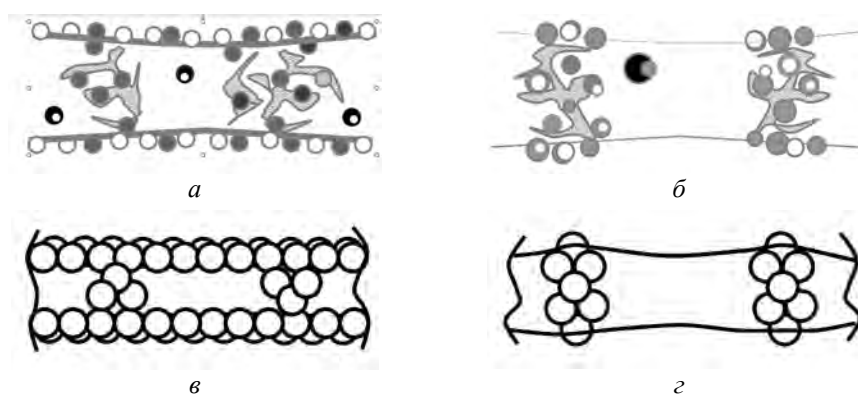


Рис. 5. Схема структуры межпоровых стенок пеноалюминия, полученного с использованием карбоната кальция CaCO_3 (*a*) и гидрида титана TiH_2 (*б*), в сравнении с модельными конфигурациями стабилизирующих частиц (*в*, *г*) [31]: *в* — плотноупакованный двойной слой частиц CP2+; *г* — свободно упакованный двойной слой частиц LP2 + C. Условные обозначения: — оксидный слой; — CaCO_3 ; — CaO ; — поры; — сеть оксидов; — Al_3Ti ; — $\text{TiH}_2\text{—Al}_3\text{Ti}$

Fig. 5. Schematic presentation of the cell wall structure of carbonate (*a*) and hydride titan (*b*) foams as compared with model configurations of stabilising particles (*c*, *d*) [31]: *c* — closely packed ‘double+’ layer of particles CP2+; *d* — loosely packed ‘double+’ layer of particles LP2 + C. Symbols accepted: — oxide skin; — CaCO_3 ; — CaO ; — pores; — oxide network; — Al_3Ti ; — $\text{TiH}_2\text{—Al}_3\text{Ti}$

По результатам опытов, значения углов θ_0 для твердых частиц ($\text{CaCO}_3\text{—CaO}$, Al_2O_3), образующих конфигурацию типа CP2+ при использовании для вспенивания расплавов карбоната кальция, находятся в интервале $41^\circ < \theta_0 < 136^\circ$ (см. табл. 1). При формировании в гидридной пене конфигурации типа LP2 + C значения углов θ_0 для твердых частиц (Al_3Ti , TiH_2 со слоем Al_3Ti , Al_2O_3), находящихся в контакте с изученными расплавами, лежат в более узком интервале $85^\circ < \theta_0 < 108^\circ$ (см. табл. 1). При этом только краевые углы смачивания для оксида алюминия в контакте с алюминиевым расплавом (табл. 1) оказываются наиболее близкими к расчетным оптимальным значениям $\theta_0 = 72\text{—}88,5^\circ$, при которых эффект стабилизации вспененного расплава является максимальным.

Необходимо отметить, что, согласно результатам теоретических расчетов [31], конфигурация CP2+ обеспечивает вспененным системам намного более высокую стабильность по сравнению с конфигурацией LP2 + C. Поэтому, несмотря на то, что оба типа вспененных расплавов являются относительно стабильными, распределение твердых включений

в жидких перегородках и на границах раздела жидкость—газ оказывается более эффективным при использовании CaCO_3 по сравнению с TiH_2 . Это позволяет существенно увеличить продолжительность процесса вспенивания (см. табл. 2).

Выводы

На основании результатов проведенных структурных исследований и опытов по смачиванию подтверждена точка зрения о ключевой роли твердых включений в стабилизации вспененных расплавов, основной функцией которых является предотвращение слияния пузырьков вследствие спонтанного разрыва жидких перемычек, усиливающего гравитационный сток жидкости.

На примере пеноалюминия, полученного методом порошковой металлургии, экспериментально обосновано, что степень влияния твердых включений на стабильность вспененного расплава зависит от их размера, смачиваемости и распределения как внутри перемычек, так и на поверхности межфазной границы раздела жидкость—газ. При этом интервалы краевых углов смачивания θ_0 , в которых частицы могут препятствовать слиянию двух соседних пузырьков, не являются постоянной величиной, а изменяются в зависимости от конфигурации фрактальных комплексов твердых включений внутри и на поверхности перемычек, охватывая области как хорошей, так и плохой смачиваемости. Стабильность вспененного расплава повышается при переходе от конфигурации в виде твердых частиц, неплотно расположенных на границе жидкость—газ, с кластерами твердых включений внутри перемычки (гидридный тип пеноалюминия) к конфигурации, в которой расположенные внутри кластеры твердых включений ограничены с двух сторон плотным нанослоем с внедренными в его поверхность микрочастицами (карбонатный тип пеноалюминия).

Для вспененного алюминия в результате формирования фрактальных комплексов твердых включений под действием гидродинамических и капиллярных сил показано положительное влияние присутствующих в нем наноразмерных включений оксида алюминия. Это позволяет рассматривать такие расплавы как высокотемпературные коллоидные системы. Вследствие малого размера наночастицы оксида алюминия могут находиться во взвешенном состоянии длительный период времени, захватывая и удерживая в пределах кластерных скоплений несмачиваемые микрочастицы пенореагентов, продукты их термического разложения и взаимодействия с алюминиевым расплавом. Эффективность стабилизации вспененного расплава наноразмерными оксидными включениями дополнительно повышается в условиях, когда при температурах процесса краевой угол смачивания θ_0 в контакте с алюминием или его расплавом оказывается наиболее близким к расчетным оптимальным значениям $\theta_0 = 72—88,5^\circ$.

Полученные результаты могут быть использованы при отработке и оптимизации режимов вспенивания алюминиевых расплавов различного состава, а также для прогнозирования механического поведения

пеноалюминия в зависимости от типа и распределения твердых включений, стабилизирующих пену, в межпоровых стенках.

Работа выполнена по теме III-13-08 в рамках ведомственной тематики НАН Украины.

РЕЗЮМЕ. Проведено аналіз літератури з питання стабілізації рідкої піни у водних та металевих системах. Експериментально підтверджено положення про те, що основною функцією твердих включень при стабілізації спінених розплавів є запобігання об'єднанню бульбашок у результаті розриву перемичок, яке забезпечує послаблення гравітаційного стоку рідини. На прикладі спіненого алюмінію показано, що ступінь впливу твердих включень на стабільність спіненого розплаву залежить від їх розміру, змочування та конфігурації фрактальних комплексів, які формуються всередині та на поверхні перемичок.

Ключові слова: *спінені системи, спінений алюміній, стабілізація піни, змочування, структура.*

1. *Бякова А. В.* Пенистые материалы // Неорганическое материаловедение (Энциклопедия). — К.: Наук. думка, 2008. — Т. 2, кн. 2. — С. 31—41.
2. *Stanzick H., Wichmann M., Weise J. et al.* Process control in aluminum foam production using real-time X-ray radioscopy // *Adv. Eng. Mater.* — 2002. — No. 4. — P. 814—818.
3. *Stanzick H., Banhart J., Danilkin S., Klenke J.* Material flow in metal foams studied by neutron radioscopy // *Appl. Phys.* — 2002. — **A74**. — P. S1118—S1120.
4. *Banhart J.* Manufacturing routes for metallic foams // *JOM*. — 2000. — **52**, No. 12. — P. 22—27.
5. *Simone A. E., Gibson L. J.* Aluminum foams produced by liquid state processes // *Acta Mater.* — 1998. — No. 46. — P. 3109—3113.
6. *Ma L., Song Z.* // *Scripta Mater.* — 1998. — No. 39. — P. 1523—1527.
7. *Kaptay G.* Interfacial criteria for ceramic particle stabilised metallic foams // *Metall Foams and Porous Metal Structures / (Ed. by J. Banhart, M. F. Ashby and N. A. Fleck).* — MIT Publishing, Bremen, Germany, 1999. — P.141—145.
8. *Ip S. W., Wang Y., Toguri J. M.* Aluminium foam stabilization by solid particles // *Can. Metall. Quart.* — 1999. — No. 38. — P. 81—85.
9. *Gergely V., Clyne B.* The FORMGRIP process: foaming of reinforced metals by gas release in precursors // *Adv. Eng. Mater.* — 2000. — No. 2. — P. 175—179.
10. *Kaptay G.* // *Cellular Metals and Metal Foaming Technology / Ed. by J. Banhart, M. F. Ashby and N. A. Fleck.* — MIT Publishing, Bremen, Germany, 1999. — P.117—121.
11. *Banhart J.* Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams // *Prog. Mater. Sci.* — 2001. — No. 46. — P. 559—563.

12. Sun Y. Q., Gao T. // Metall. Mater. Trans. A. — 2002. — No. 33A. — P. 3285—3289.
13. Babcsán N., Leitmeier D. and Banhart J. Metal foams — high temperature colloids: Part I. Ex situ analysis of metal foams // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2005. — **261**, No. 1—3. — P. 123—130.
14. Byakova A., Sirko A., Mykhalenkov K. Yu. et al. Improvements in stabilisation and cellular structure of Al based foams with novel carbonate foaming agent // High Temperature Materials and Processes. — 2007. — **26**, No. 1. — P. 239—246.
15. Schroes J., Veazey C., Demetriou M. D. and Johnson W. L. // J. Appl. Phys. — 2004. — No. 96. — P. 7723—7730.
16. Kumagai H., Torikata Y., Yoshimura H. et al. Estimation of the stability of foam containing hydrophobic particles by parameters in the capillary model. // Agric. Biol. Chem. — 1991. — No. 55. — P. 1823—1829.
17. Banhart J. Metal foams: The mystery of stabilization // Porous Metals and Melt Foaming Technology / Ed. by H. Nakajima and N. Kanetake. — JIM, Tokyo, Japan, 2005. — P. 75—86.
18. Babcsan N., Garcia-Moreno F., Leitmeier D., Banhart J. Liquid—metal foams — feasible *in situ* experiments under low gravity // Mater. Science Forum. — 2006. — **508**. — P. 275—280.
19. Wubben Th., Stanzick H., Banhart J., Odenbach S. Stability of metallic foams studied under microgravity // J. of Phys.: Condensed Matter. — 2003. — **15**, No. 15. — P. 427—433.
20. Aveyard R., Binks B. P., Fletcher P. D. I., Rutherford C. E. Structure and collapse of particle monolayers under lateral pressure at the octane/aqueous surfactant solution interface // J. Dispersion Sci. Technol. — 1994. — **15**, No. 3. — P. 251—271.
21. Okubo T. Surface tension of structured colloidal suspension of polystyrene and silica spheres at the air-water interface // J. Colloid and Interface Science. — 1995. — **171**. — P. 55—62.
22. Babcsan N., Leitmeier D., Degischer H. P. Foamability of particle reinforced aluminium melt // Materialwiss. Werkstofftech. — 2003. — **34**. — P. 22—29.
23. Binks B. P. Particles as surfactants — similarities and differences, current opinion // Colloid and Interface Science. — 2002. — No. 7. — P. 21—41.
24. Aveyard R., Binks B. P., Clint J. H., Fletcher P. D. I. Foams emulsion: their stability and breakdown by solid particles and liquid droplets // Foams and Emulsions / Ed. by J. F. Saddoc and N. Rivier. — London: Kluwer Academic Publishers, 1999. — P. 21—44.
25. Everett D. H. Basic Principles of Colloid Science. — London: Royal Society of Chemistry, 1988. — 202 p.
26. Garret P. R. The mode of action of antifoams // Defoaming: Theory and Industrial Application / Ed. by P. R. Garret. — New York: Marcel Dekker Inc., 1993. — P. 1—119.

27. *Gnyloskurenko S., Nakamura T., Byakova A. V. et al.* Development of lightweight Al alloy and technique // Canadian Metallurgical Quarterly. — 2005. — **44**. — P. 7—12.
28. *Korner C., Arnold M., Singer R. F.* Metal foam stabilisation by oxide network particles // Mater. Science and Engineering. — 2005. — A396. — P. 28—40.
29. *Wilson J. C.* A study of particulate foams // Ph. D. thesis. — University of Bristol (UK), 1980.
30. *Johanson G., Pugh R.* // Internat. J. Mineral Process. — 1992. — No. 3. — P. 1—10.
31. *Kaptay G.* Interfacial criteria for stabilization of liquid foams by solid particles // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2004. — No. 230. — P. 67—80.
32. *Babcsán N., Banhart J., Leitmeier D.* Metal foams — manufacture and physics of foaming // Adv. Metall. Mater., Smolenice, Slovakia, 2003. — P. 5—15.
33. *Kaptay G.* On surface properties of molten aluminum alloys of oxidized surface // Mater. Science Forum. — 1991. — **77**. — P. 315—330.
34. *Kaptay G., Báder E., Bolyán L.* Interfacial forces and energies relevant to production of metal matrix composites // Ibid. — 2000. — **329—330**. — P. 151—156.
35. *Byakova A., Sirko A., Mykhalenkov K. et al.* Progress in aluminium foam technique: application of the carbonate foaming agent for Alporas and powder compact routes // Porous Metals and Melt Foaming Technology / Ed. by H. Nakajima and N. Kanetake. — JIM, Tokyo, Japan, 2005. — P. 273—278.
36. *Gnyloskurenko S. V., Byakova A. V., Sirko A. I. et al.* Advanced structure and deformation pattern of Al based alloys foamed with calcium carbonate agent // Porous Metals and Metallic Foams / Ed. by Louis-Phillippe Lefebvre, John Banhart and David C. Dunand. — National Research Council of Canada, 2007. — P. 399—402.
37. *Landry K., Kalogeropoulou S., Estathopoulos N. et al.* Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system // Scripta Materialia. — 1996. — **34**. — P. 841—846.
38. *Milman Yu., Byakova A., Podrezov Yu. et al.* Effect of processing route on the energy management of foamed Al alloys // Porous Metals and Melt Foaming Technology / Ed. by H. Nakajima and N. Kanetake. — JIM, Tokyo, Japan, 2005. — P. 503—508.
39. *Царегородцева А. И., Серебринский Э. И.* Исследование структуры системы Al—Zn—Mg // Металловедение сплавов легких металлов. — М.: Наука, 1970. — С. 49—59.
40. *Gergely, Curran D. C., Clyne T. W.* The FOAMCARP process: foaming of aluminium MMCs by the chalk—aluminium reaction in precursor // Composites Science and Technology. — 2003. — **63**. — P. 2301—2310.
41. *Nakamura T., Gnyloskurenko S. V., Sakamoto K. et al.* Development of new foaming agent for metal foam // Materials Transactions. — 2002. — **43**. — P. 1191—1196.

42. *Garcia-Cordovilla C., Louis E., Pamies A.* The surface tension of liquid pure Al and Al—Mg alloys // *J. of Materials Science.* — 1986. — No. 21. — P. 2787—2792.
43. *Klinter A. J., Drew R. A. L.* Evaluation of the wetting behaviour of Al—7Cu and Al—11,5Si on SiC and sapphire in terms of Al—foam stability // *Porous Metals and Metallic Foams / Ed. by Louis-Phillippe Lefebvre, John Banhart and David C. Dunand.* — National Research Council of Canada, 2007. — P. 23—26.
44. *Babcsan N., Garcia-Moreno F., Banhart J.* Metal foams—high temperature colloids. Part II: *In situ* analysis of metal foams // *Colloids and Surfaces A: Eng. Aspects.* — 2007. — **309**. — P. 254—263.
45. *Babcsan N., Garcia-Moreno F., Banhart J.* Role of oxidation during blowing of aluminium foams by external gas injection // *Porous Metals and Melt Foaming Technology / Ed. by H. Nakajima and N. Kanetake.* — JIM, Tokyo, Japan, 2005. — P. 261—266.
46. *Claesson P. M., Rutland M. W.* Handbook of applied surface and colloid chemistry / Ed. by K. Holmberg, 2001. — 933 p.
47. *Babcsan N., Leitmeier D. and Banhart J.* Metal foam — high temperature colloids // *Colloids and Surfaces A.* — 2005. — No. 261. — P. 123—130.
48. *Бякова А. В., Райченко А. И., Накамура Т., Гнилокурченко С. В.* О росте пузырька в вязкой среде при ее охлаждении // *Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий.* — Большая Ялта-Жуковка, АР Крым, Украина, 2006. — С. 118.

Поступила 14.09.09

**Byakova A. V., Krasovskyy V. P., Dudnyk A. O.,
Gnyloskurenko S. V., Sirko A. I.**

The role of wettability and distribution of solid particles in stabilisation of foamed aluminium melts

The problem ascribed to mechanism of foam stabilization in aqueous and metallic systems is surveyed over different explanations published in current literature. The role of solid inclusions in prevention of film rupture and bubble coalescence for decreasing the drainage rate is experimentally justified. As applied to foamed aluminium the effect of solid inclusions on foam stability through their size, wetting behaviour and architecture of cluster configurations in between the two neighbouring liquid-gas interfaces is shown and clarified.

Keywords: *foamed systems, foamed aluminium, stabilisation of foams, wettability, structure.*