

Дослідження закономірностей отримання пористих структур з субмікронного порошку оксиду алюмінію і його сумішей

Е. С. Геворкян, В. П. Нерубацький, Ю. Г. Гуцаленко, О. М. Мельник,
Л. В. Волошина

Запропоновано економний термічний цикл виробництва керамічних виробів з субмікронних порошоків оксиду алюмінію, оксиду титану і оксиду марганцю. Реалізація даного циклу передбачає введення в шихту спеціальної алюмофосфатної зв'язки з метою зниження температури випалу. Встановлено оптимальний склад матеріалу для пінокерамічного фільтра з найбільш високими фізико-механічними властивостями, підібрано оптимальний метод підготовки вихідної шихти і режим спікання.

За результатами випробувань в умовах виробництва виготовлені алюмооксидні фільтри склали гідну альтернативу відомим аналогам, які використовуються в металургії алюмінію для очищення рідкого металу. Завдяки застосуванню і раціональному дозуванню діоксидів титану, марганцю і алюмофосфату алюмінію в пористих керамічних композиціях на алюмооксидній основі вдалося значно скоротити час і, відповідно, підвищити продуктивність випалу. Отримані результати оцінювалися за рівнем максимальної температури в циклі термообробки відомих технологій. У порівнянні з цими технологіями розроблена технологія забезпечує зростання продуктивності випалу при реалізації пропонованого рішення приблизно на 220 %.

Встановлено, що велика справжня щільність керамічного порошку вимагає великої дисперсності, так як відносно більші частки порошку істотно гірше утримуються в плівках піни і осідають.

При середніх (проміжних) температурах велика втрата ваги відбувається при швидкості нагрівання 10 °С/год. При цьому хід розкладання змінюється зі швидкістю нагріву. Зміна швидкості нагріву з температурою є найбільш ефективним засобом депарафінізації в повітрі. Помітно зменшується час нагріву від температури навколишнього середовища до 200 °С. При певній температурі перед термічним розкладанням зв'язка буде переходити з сильно в'язкого стану в досить рідкий.

Ключові слова: карбід кремнію, керамічний фільтр, коефіцієнт проникності, оксид алюмінію, полімер, пориста структура.

1. Вступ

У металургії керамічні фільтри служать інструментом рафінування легкоплавких металів і сплавів. Розробки, в яких підсистеми фільтрації беруть участь в життєвому циклі кінцевого інтегрованого продукту (вироби, технологічної системи і т. п.) з ранніх стадій його формування, завжди викликали інтерес [1]. Технічну та економічну зацікавленість споживача в таких розробках підтвер-

джують лабораторні випробування, пілотні заводські роботи і досвід відповідних досліджень. Комплектація технічних систем підсистемами фільтрації робочих середовищ в багатьох випадках істотно сприяє їх більш ефективній функціональній реалізації.

Впродовж останніх десятиліть алюмооксидна кераміка все наполегливіше обслуговує промисловість дизельних двигунів в частині матричної основи комбінованих фільтрів очищення вихлопних газів [2]. Є також велика зацікавленість галузевої металургії алюмінію в технічно і економічно конкурентоспроможному інструменті рафінації рідкого продукту, яким до теперішнього часу є корундові фільтри.

Слідуючи ранньому патенту Холланда, в якості компонентів кераміки в початковій суміші можуть використовуватися, зокрема, будь-які оксиди [3]. Характерними прикладами є оксиди цирконію, кремнію, алюмінію, магнію, титану, як це зустрічається в роботах [4–6]. Попередній вибір складу і кількості домішок розглядався за результатами аналізу передового світового досвіду. Розгляд проводився з позицій прогнозування досягнення можливо більш енергозберігаючих технологій, перш за все з меншим рівнем температур випалу, ніж в простому процесі отримання алюмооксидної кераміки. При виконанні експериментальних досліджень використовувалися добавки оксидів TiO_2 , SiO_2 , MnO_2 (до 5 % по сумарній масі). Ці добавки рекомендується вводити в шихту для зниження температури спікання корундової кераміки. Добавка SiO_2 застосовується для спікання з утворенням рідкої фази, а добавки TiO_2 і MnO_2 інтенсифікують твердофазне спікання корунду [7, 8]. Це викликає необхідність розроблення нової технології, яка дозволила б отримати пористі проникні матеріали, зокрема пінисті фільтри. При цьому вона повинна забезпечувати використання спеціальних зв'язуючих матеріалів. Це дозволить здійснювати процес спікання при більш низьких температурах, забезпечуючи при цьому високу механічну міцність фільтрів і необхідну проникність.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У світовій практиці розглянута проблема вирішується різними підходами. В роботах [9, 10] виділяється рішення, згідно з яким зниження температури випалу пористої алюмооксидної структури досягається головним чином завдяки взаємодії грубих алюмооксидних частинок з ультратонкими частинками оксиду кремнію. Цей процес розглядався як один з основних аналогів технології алюмооксидної фільтрувальної кераміки, заснованої на використанні домішок, присутність яких є тимчасовим, тобто до певної стадії формування остаточного керамічного продукту.

В роботі [11] розглянуто мулліто-алюмінієві фільтри, які характеризуються невисокою міцністю. І якщо вони досить ефективні для гарячих газів, то для розплавлених рідин абсолютно непридатні, оскільки тиск потоку розплавленого металу досить високий, температура досягає 1,300–1,400 °С. Природно, що при таких високих температурах і тисках розплавленого металу їх ресурс роботи різко обмежений.

В роботі [12] в якості зв'язуючого для формування пінистого фільтра використовується полістерін. Він має досить тривалий цикл вигорання і при цьому характеризується їдким запахом при вигоранні, що вимагає додаткового обладнання для захисту навколишнього середовища.

В роботі [13] представлено наукові аспекти створення пінистих фільтрів з використанням корунду і карбиду кремнію. Незважаючи на те, що в роботі використовуються порошки субмікронних розмірів, найбільш оптимальна температура спікання, що забезпечує необхідну міцність на вигин, досягає до 1,700 °С. Це вимагає застосування спеціальних високотемпературних печей, які роблять технологічний процес високозатратним. Крім того, для зразків великих розмірів застосування таких високих температур створює додатковий температурний градієнт, що збільшує неоднорідність механічних властивостей, зокрема міцності за перетином. Розкид розмірів зв'язуючих пор значно відрізняється один від одного.

В роботі [14] для зниження температури спікання використовують порошки оксиду алюмінію, плаковані різними металами, що дозволяє трохи знизити температуру спікання. Проте нанесення покриттів на керамічні порошки досить затратний процес, хоча і застосовується для порошків різних фракцій, але, тим не менш, не забезпечує високу механічну міцність фільтрів.

Важливою умовою ефективної експлуатації керамічних виробів є їх бездефектність як безпосередньо в результаті реалізації тієї чи іншої технології виготовлення, так і після неодноразового використання у споживача. Питання багаточислової експлуатації фільтрів в заданому діапазоні пропускної здатності і якості фільтрації, їх відновлення є актуальними для різних застосувань фільтрів з пористою проникністю кераміки [15–18]. З цієї точки зору термостійкість фільтрів – одна з центральних характеристик, що визначають в кінцевому рахунку економічну ефективність технологій пористої кераміки.

Загальні недоліки в розглянутих роботах вказують на те, що при створенні пінистих керамічних фільтрів необхідно знайти ефективну проміжну зв'язку, яка дозволить утримувати фільтр під час спікання при відносно високих температурах порядку 800–900 °С. Крім того, вона повинна мати відносно низьку летючість і можливість забезпечувати зниження температури спікання при збереженні необхідних механічних властивостей і необхідну проникність [19].

Таким чином, питання встановлення оптимального складу пінокерамічного фільтра на основі оксиду алюмінію, що має найбільш високі фізико-механічні властивості, визначення найбільш оптимального методу підготовки вихідної шихти і режиму спікання є актуальним. Крім цього, актуальним є розроблення технології та визначення складу керамічного матеріалу, який може скласти альтернативу широко використовуваним аналогам [20–23], які застосовуються в металургії алюмінію для очищення рідкого металу. Раціональне дозування діоксиду титану, марганцю і алюмофосфату алюмінію в пористих керамічних композиціях на алюмооксидній основі може скоротити час і підвищити продуктивність випалу в циклі термообробки.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є виявлення закономірностей отримання пористих структур з субмікронних порошоків оксиду алюмінію з активуючими добавками, що дасть можливість розроблення технології формування фільтрів із застосуванням спінених полімерних матеріалів і органічних в'язучих речовин.

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- визначити особливості технології отримання керамічних пористих структур з використанням гранульованих водорозчинних солей і полімерних матеріалів;
- підібрати оптимальний склад і режими спікання керамічних фільтрів.

4. Методи та матеріали дослідження

У роботі було досліджено способи отримання пористих структур методом гранульованих водорозчинних солей з використанням спеціальних полімерних матеріалів. Для реалізації методу гранульованих водорозчинних солей було обрано досить тугоплавкі ($T_{pl} > 900$ °С) водорозчинні нетоксичні солі, параметри яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості солей, використаних для отримання пористої кераміки

Сіль	T_{pl} , °С	Розчинність, г/100 мл
$K_2B_2O_4$	950	71
K_2SO_4	1,065	24.1
K_2PO_4	1,240	178.5
K_2CrO_4	960	79.2
$MgSO_4$	1,127	50
$NaSiO_3$	1,089	92.3

При виборі речовин, що використовуються в даному методі, виходили з того, що при температурах 900...1,200 °С відбувається помітне спікання оксиду алюмінію з добавками, що підтверджується усадкою зразків [24, 25]. При плавленні солей в консолідованому порошковому середовищі відбувається утворення містків (перешийків), які при подальшому розчиненні солі перетворюються в канали, що з'єднують пори. Необхідна також хороша розчинність в воді солі, особливо при кип'ятінні.

Технологічними чинниками, що дозволяють варіювати параметри пористості одержуваних матеріалів, є:

- вихідний гранулометричний склад солі;
- кількість солі в суміші;
- температура плавлення солі.

Технологічна послідовність отримання пористої кераміки з використанням водорозчинних солей складається з таких етапів:

- змішування Al_2O_3 з сіллю;
- вібропресування суміші при навантаженні 1 кг/см²;
- спікання на повітрі при температурі $T < T_{pl}$ солі;
- багатократне промивання у воді з кип'ятінням при температурі 100–120 °С;

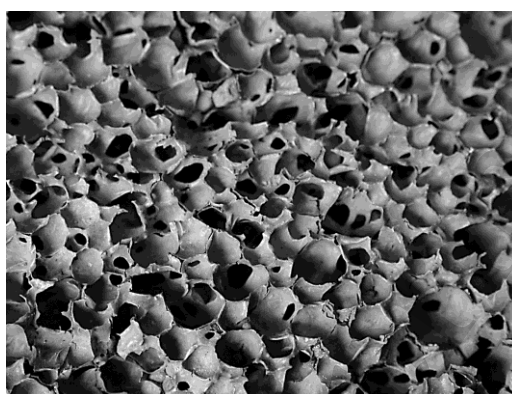
– кінцеве спікання при температурі 1400 °С.

Для спікання фільтрів було використано електропіч Nabertherm LH148PN.

Для отримання інформації про швидкість, ступінь і продукти розкладання користувалися диференційно-термічним аналізом (ДТА), диференційно скануючою калориметрією (ДСК) і термічним гравіметричним аналізом (ТГА).

5. Особливості технології отримання керамічних пористих структур з використанням гранульованих водорозчинних солей і полімерних матеріалів

На рис. 1 наведено пористу кераміку, отриману з використанням водорозчинних солей.



×50

Рис. 1. Пористий фільтр, отриманий з використанням водорозчинних солей, спечених при $T=1,400$ °С у печі Nabertherm LH148PN2 і часу витримки 1 год

Для отримання пінистої структури із зв'язуючими порами було використано спінений поліуретан марки ППУ–10 РРІ 8–13. Виробництво цих матеріалів (поролонів) з різними параметрами пористості і щільності освоєно промисловістю в широких масштабах і відносно недорого.

Характеристики пористої алюмооксидної кераміки, отриманої з використанням тугоплавких водорозчинних солей, наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика пористої алюмооксидної кераміки, отриманої з використанням тугоплавких водорозчинних солей

Група зразків	Щільність γ_n , г/см ³	Пористість Π_n , %	Середній розмір пор R , мм	Межа щільності σ_b , МПа	Термостійкість на повітрі $N_{t=1,000}$ °С
1	0.3	92.4	3.5...3.8	3.5	14
2	0.34	91.4	3...3.3	4.2	14
3	0.38	90.4	3...3.2	4.8	16

Технологічний процес отримання пористої фільтрувальної кераміки включає такі операції:

- отримання керамічного шлікера 40 % вологості складу: Al_2O_3+10 мас. % AlPO_4+2 мас. % TiO_2+2 мас. % MnO_2 ;
- багаторазове просочення полімеру керамічним шлікером;
- видалення надлишків шлікера з полімерної губки прокочуванням через валки;
- контроль просочення зважуванням (при необхідності повторення попередньої операції);
- сушіння і подальше спікання в повітряній печі при температурі до $1,350$ °C.

Шлікер готувався шляхом механічного змішування необхідних сухих інгредієнтів з наступним додаванням води для отримання необхідних реологічних характеристик і вологості. Керамічна суміш готувалася з дрібнодисперсних порошоків, мас. %: алюмофосфату (AlPO_4) 10...20; оксиду алюмінію (Al_2O_3) 86...72; 2...4 (TiO_2); 2...4 (MnO_2). Далі готували суспензію в 25...35 % водному розчині лінгосульфана та натрію в співвідношенні: керамічна суміш 70...90 мас. % і лінгосульфат натрію 10...30 мас. %. Перемішування проводили протягом 60 хв до отримання однорідної суміші з в'язкістю 10...15 Па·с.

Просочення полімеру здійснювалося його зануренням в шлікер і обтисканням для видалення надлишкового повітря. Операція повторювалася 2...8 разів залежно від типів вихідного полімеру і шлікера. При подальшій прокатці полімеру через валки видалявся надлишок шлікера. Ваговий аналіз зразків необхідний для контролю товщини шлікерної плівки, адгезійно пов'язаної з поверхнею пори в полімері. Приріст маси полімеру перед сушінням і випалюванням становить $0.3...0.6$ г/см³ в залежності від марки полімеру, виду і вологості шлікера. Підготовлений до термообробки зразок укладається в піч на шар сухої керамічної суміші порошоків корунду і домішкових оксидів для забезпечення максимально безперешкодної усадки при відпалі.

На рис. 2 наведено пінисті структури з різною пористістю.

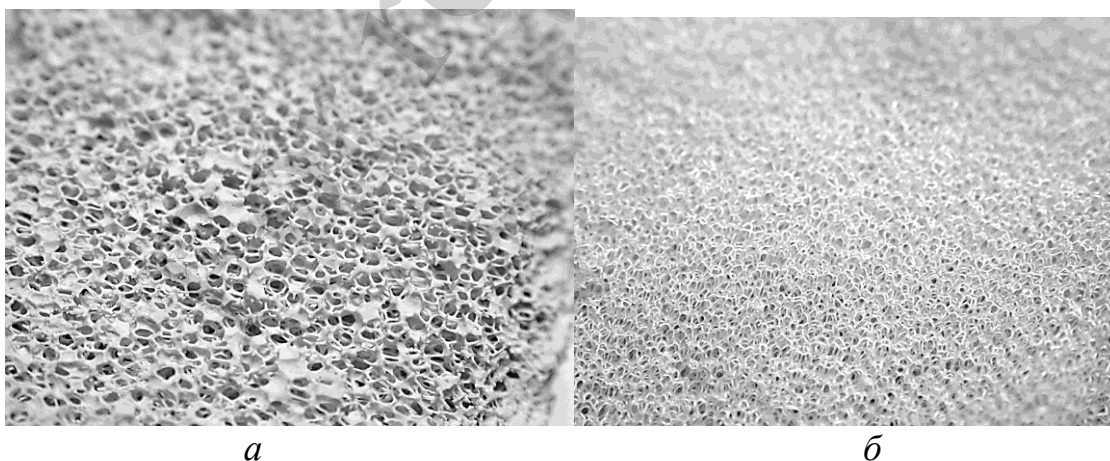


Рис. 2. Пінисті структури з різною пористістю, отримані за допомогою печі Nabertherm LH148PN2 ($\times 50$): *a* – пористість 50 % при температурі $1,350$ °C; *б* – пористість 30 % при температурі $1,450$ °C

При укладанні зразків на жорстку основу відбувається їх адгезійне прилипання за рахунок витікання частини шлікера, порушення однорідності структури і часткове розтріскування. Все це помітно впливає на проникність і міцність виробу. Випал зразків здійснювався за спеціально підібраними режимами: у першому випадку (крива 1 на рис. 3) нагрівання здійснювалося більш повільніше, ніж у другому випадку (крива 2 на рис. 3). Близькою до оптимальної є обробка за режимом 2 (рис. 3): від 0 до 150 °С – нагрівання зі швидкістю 60 °С/год, витримка 2 години, нагрів до 350 °С зі швидкістю 30 °С/год, нагрівання від 350 °С до 900 °С зі швидкістю 180 °С/год, нагрівання від 900 °С до 1,350 °С зі швидкістю 360 °С/год, витримка 1 годину – охолодження з піччю.

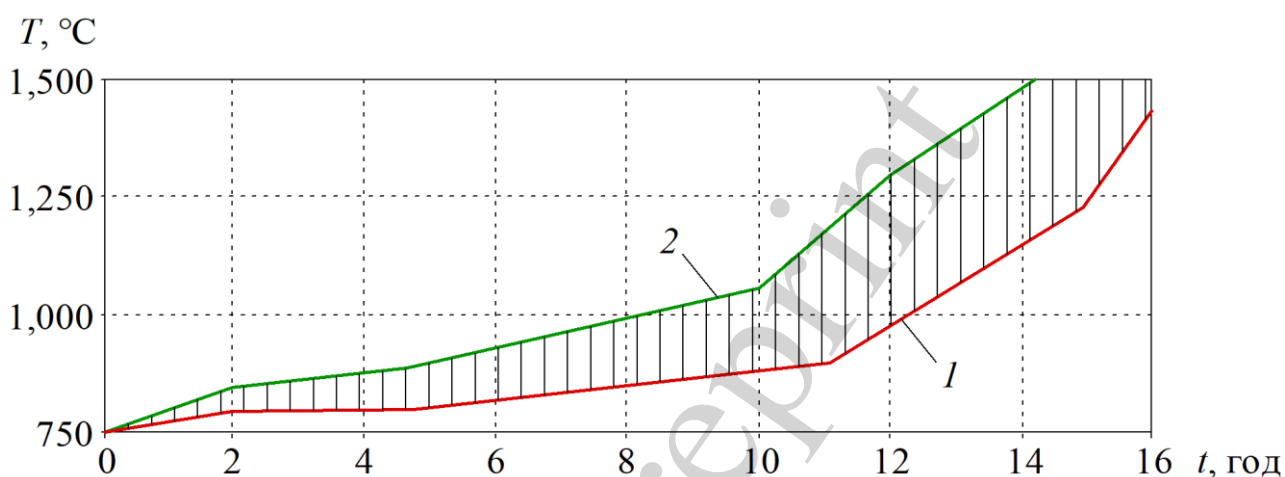


Рис. 3. Режими 1 та 2 підйому температури (заштрихована область – оптимальна швидкість підйому температури)

Швидкість підйому обмежується фактором можливого розтріскування фільтра в процесі спікання, і вибір оптимального режиму важливий для скорочення технологічного циклу виготовлення пінистих фільтрувальних блоків.

Отримані зразки досліджували на газопроникність і механічну міцність. Випробування на газопроникність проводили згідно з вимогами ГОСТ 11573–98 (ISO 8841–91). Випробування на вигин проводили згідно ГОСТ 473.8–81, на стиск згідно ГОСТ 473.6–81, на термічну стійкість згідно ГОСТ 473.5–81, де середній перепад температур (повітря–вода) становив 200...300 °С. Проведені випробування показали, що найбільш високі характеристики має склад: 10 мас. % AlPO_4 ; 2 мас. % TiO_2 ; 2 мас. % MnO_2 ; 84 мас. % Al_2O_3 . Даний склад мав такі властивості: проникність $\Delta P = 5,880$ Па; межу міцності на стиск $\sigma_s = 40$ МПа; межу міцності на вигин $\sigma_v = 40...50$ МПа; термостійкість – 110 циклів нагріву-охолодження на повітрі.

6. Визначення оптимального складу і режимів спікання керамічних фільтрів

У табл. 3 наведено порівняльні характеристики фільтрів, отриманих різними методами: з пористої алюмооксидної кераміки, отриманих з використанням тугоплавких водорозчинних солей (групи зразків 1.1...1.3) і домішок, що виго-

ряють (групи зразків 2.1...2.3). Габаритні розміри алюмооксидних фільтрів з пропускною здатністю 2 м³/год складають 380×380×450 мм³.

Таблиця 3

Фізичні і геометричні характеристики груп зразків фільтрів

Група зразків	Пористість P_n , %	Середній розмір пор D , мм	$K_n = T/D$	Середній розмір міжпорових відстаней T , мм	Ретикляційний фактор F , мм ⁻¹	Постійна з регулярною пористою структурою a , мм	$K_a = D/a$	Кількість пор на одиниці площі N_s , 1/м ² ·10 ⁻³	$K_y = D^2 \cdot N_s$
1.1	2.4	3.5...3.8	0.106	0.37...0.4	2.7	3.9...4.2	0.9	56.6...65.5	0.81
1.2	1.4	3...3.3	0.119	0.36...0.39	2.8	3.4...3.7	0.89	72.9...86.4	0.79
1.3	0.4	3...3.2	0.132	0.4...0.42	2.5	3.4...3.6	0.88	76.7...86.4	0.78
2.1	4.4	0.9...1.1	0.079	0.07...0.09	14.3	1.0...1.2	0.92	694...1,000	0.83
2.2	2.7	2.8...3.1	0.102	0.29...0.32	3.4	3.1...3.4	0.91	86.4...104	0.82
2.3	2.7	3.8...4	0.102	0.39...0.41	2.6	4.2...4.4	0.9	51.5...56.6	0.82

Крива ДТА суміші на основі оксиду алюмінію містить кілька піків, які відповідають зафіксованим змінам. В суміші відбувався ряд перетворень, серед яких втрата вологи, розм'якшення зв'язки і розкладання компонентів (рис. 4).

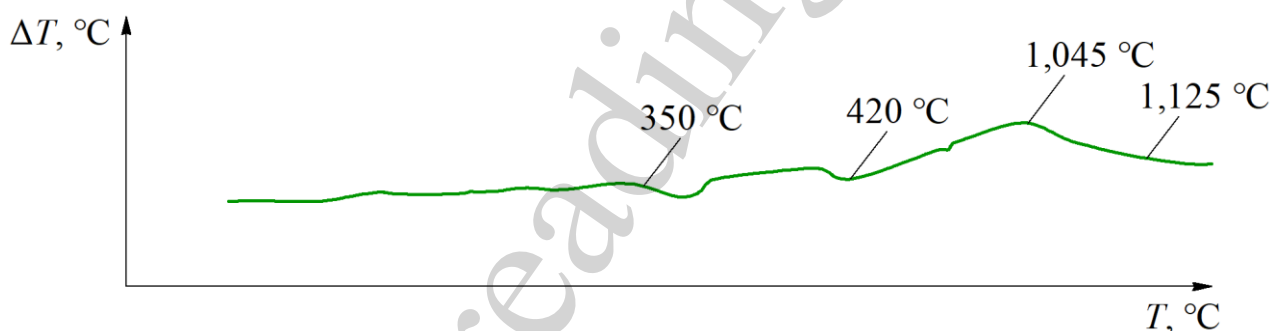


Рис. 4. Крива ДТА при 12 мас. % парафіну і зв'язки

Дослідження показали, що критичний температурний інтервал для депарафінації сумішей лежить між 350 °C і 420 °C. Зміни в межах цього температурного інтервалу залежать від керамічного порошку-наповнювача. Природа зв'язку метал-кисень в кераміці є основним фактором, що визначає ступінь взаємодії між керамікою і полімерною зв'язкою під час термічного розкладання. Наприклад, в оксиді алюмінію Al₂O₃, де зв'язок метал-кисень більше іонний, ніж ковалентний, відбувається поверхнева реакція. Мас-спектрометричним аналізом визначено швидкість випаровування летючих продуктів. При цьому використовувалася піч DWT. Режим нагрівання відбувався таким чином: до 350 °C зі швидкістю 100 °C на годину; до 800 °C зі швидкістю 400 °C на годину; витримка на температурі протягом 30 хвилин; збільшення температури з 800 °C до 1,400 °C впродовж 2 годин.

У табл. 4 наведено летючі компоненти декількох різних сумішей, які були зареєстровані після нагрівання протягом 30 хвилин до 150, 300 і 600 °C. Для

випробувань використовували мулітові трубку і підкладки з оксиду цирконію, а в якості еталонних матеріалів використовувалися субмікронні порошки оксиду алюмінію або карбїду кремнію.

Таблиця 4

Летючі продукти окислення при різних температурах випалу на повітрі, мас. %

Продукти окислення	Атмосфера без зразків	Склади			
150 °С		Al ₂ O ₃	Суміш 1	Суміш 2	Суміш 3
B ₂	20.9	21	20.8	20.9	20.9
N ₂	78	77.9	78	78.1	78.0
Ar	0.9	0.96	0.94	0.95	0.95
CO ₂	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
H ₂ O	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1
150 °С		Si ₃ N ₄	Суміш 4	Суміш 5	Суміш 6
B ₂	–	20.8	21	20.7	20.8
N ₂	–	78	77.9	78.3	78.1
Ar	–	0.95	0.96	0.94	0.94
CO ₂	–	0.1	0.1	0.1	0.1
H ₂ O	–	0.1	–	<0.1	<0.1
300 °С		Al ₂ O ₃	Суміш 1	Суміш 2	Суміш 3
B ₂	20.9	21.2	9.6	14.6	11.8
N ₂	77.9	77.6	82.7	82.4	82.2
Ar	0.96	0.98	1.0	0.99	0.99
CO ₂	0.2	0.2	2.8	1.7	2.4
H ₂ O	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1
CO	<0.1	<0.1	3.2	0.1	2.3
Метан	–	–	0.02	–	0.03
Етан	–	–	0.13	0.13	–
Етилен	–	–	–	–	0.04
Пропилен	–	–	0.03	0.03	0.04
Метанол, етанол	–	–	0.07	0.03	0.06
Різні вуглеводні	–	–	0.2	–	0.1
Сумарна кількість органічних речовин	–	–	0.45	0.19	0.27
600 °С		Si ₃ N ₄	Суміш 4	Суміш 5	Суміш 6
B ₂	–	20.8	8.6	11.3	7.9
N ₂	–	78.0	84.1	82.8	84.1
Ar	–	0.94	1.01	1	1
CO ₂	–	0.1	2.7	2.1	3
H ₂ O	–	0.1	0.2	0.1	0.2
CO	–	–	2.9	2.3	3.1
Метан	–	–	<0.1	–	0.01
Етан	–	–	–	0.1	0.13
Етилен	–	–	0.06	–	0.01
Пропилен	–	–	0.06	0.04	0.08
Метанол и етанол	–	–	0.09	0.08	0.2
Різні вуглеводні	–	–	0.2	0.1	0.2
Сумарна кількість органічних речовин	–	–	0.44	0.32	0.63

Суміші у табл. 4 відрізняються об'ємним вмістом парафінового зв'язуючого матеріалу. Так, суміш 1 містить 15 мас. %, суміш 2 – 10 мас. %, суміш 3 – 5 мас. %, при цьому основний матеріал – Al_2O_3 . В сумішах 4, 5 і 6 основним матеріалом був Si_3N_4 .

Як видно з табл. 4, при $150\text{ }^\circ\text{C}$ склад газу, який випарувався, дуже близький до складу повітря. Очевидно, при нагріванні цих сумішей до $1,500\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається незначне окислення компонентів зв'язки.

Починаючи з $300\text{ }^\circ\text{C}$ всі суміші окислюються. Основні продукти розкладання CO_2 і CO , утворюються як прямим окисленням компонентів зв'язки, так і окисленням продуктів їх піролізу. При $600\text{ }^\circ\text{C}$ окислення майже закінчується. Важливим є поняття про відносний ступінь розкладання сумішей. Це віднімання обсягу газу, виділеного еталонними зразками оксиду алюмінію або нітриду кремнію, від загального обсягу газу, виробленого відповідними сумішами, порівняння цієї різниці із загальною кількістю органічних речовин у вихідних зразках.

Поява легких вуглеводнів є результатом як піролітичного розкладання великих полімерних молекул, так і передачі водню радикалами. Це пояснює утворення метану (CH_4), етану (C_2H_6), пропану (C_3H_8), висушення з'єднань етилену (C_2H_4), пропілену (C_3H_6) і водню. Бензол і толуол можуть синтезуватися шляхом утворення кільця і дегідрування аліфатичних вуглеводів гексана і гептана, які містять 6 і 7 атомів вуглецю відповідно. Органічні кислоти (пропеїнова і оцтова) можуть бути отримані шляхом неповного окислення маленьких вуглеводневих молекул або подрібненням великих молекул при окисленні. Проте, якщо подачу кисню підтримувати досить великою, то піролітичні фракції можуть перетворюватися в CO_2 і воду. Результати мас-спектрометричного аналізу сумішей нітриду кремнію при відпалі в атмосфері азоту при $600\text{ }^\circ\text{C}$ наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Різниця в ступені розпаду сумішей, оброблених при $600\text{ }^\circ\text{C}$ на повітрі

Суміш	Об'єм газу (cm^3)	% парафіну	% води
$\text{Al}_2\text{O}_3/1$	29	9.1	57.1
$\text{Al}_2\text{O}_3/2$	12	5.9	71
$\text{Al}_2\text{O}_3/3$	12	6.1	74
$\text{SiC}/4$	33	9.8	54.4
$\text{SiC}/5$	17	8.1	65
$\text{SiC}/6$	28	7.8	61

З табл. 5 видно, що піролітичні фракції різноманітних сумішей карбиду кремнію різного складу виробляють майже однакову кількість загального газу. За допомогою ДТА, ТГА, ДСК і мас-спектрометричного аналізу було визначено деякі вихідні контрольні лінії при реакції розкладання, граничної температури депарафінізації, а також швидкості і продуктів випаровування. У методиках, розглянутих вище, зазвичай використовували маленький зразок складу досліджуваної суміші. Тому результати цих досліджень вимагають коректування при вивченні реальних спресованих виробів. Експерименти з реальними виробами необхідні для визна-

чення швидкості нагріву за даними про ентальпії, отриманим за допомогою ДТА, температурних профілів ТГА і мас-спектрометричних даних про продукти розкладання. Процес видалення зв'язки з реальних виробів досліджений при швидкостях нагрівання 5 °С/год і 10 °С/год. При швидкості 10 °С/год в інтервалі від 300 °С до 400 °С вага зразків зменшується досить інтенсивно, а при температурах близько 500 °С процес сповільнюється. Дані для суміші оксиду алюмінію з пластифікатором бутилстеаратом показують, що відносно швидка втрата ваги відбувається при 10 °С/год. При більш високій швидкості нагріву за короткий період часу утворюється велика кількість летючих речовин. За проміжок часу, в якому відбувається найбільша втрата ваги, значно зменшується локальний парціальний тиск кисню. Це пов'язано з нестачею часу для випаровування летких речовин і для проникнення кисню в середину зразка з навколишнього простору. Зміна парціального тиску навколо зразка змінює поведінку розкладання. Якби розкладання не залежало від швидкості нагрівання, то крива загальної втрати ваги зрушила б в сторону більш високого температурного інтервалу при збільшенні швидкості нагріву. При середніх (проміжних) температурах велика втрата ваги відбувається при швидкості нагрівання 10 °С/год. Це можливо, якщо хід розкладання змінюється зі швидкістю нагріву. Ці результати показують, що зміна швидкості нагріву з температурою є найбільш ефективним засобом депарафінізації в повітрі. Низька швидкість депарафінізації, результати ТГА та мас-спектрометрії показують, що нижче 200 °С відбувається відносно невеликий термічний розклад. Тобто, існує можливість помітно зменшити час нагрівання від температури навколишнього середовища до 200 °С. При певній температурі перед термічним розкладанням зв'язка буде переходити з сильно в'язкого стану в рідкий.

Якщо швидкість нагрівання дуже велика (приблизно 25 °С/год), то поблизу температури переходу відбуватимуться такі шкідливі ефекти, як розбухання і деформація (дисторсія). При випробуваннях з швидкостями нагрівання 25, 50 і 100 °С/год від температури навколишнього середовища до 200 °С було встановлено, що існує гранична швидкість нагрівання (25...50 °С/год), при якій на початку циклу депарафінізації не спостерігаються шкідливі ефекти. В температурному інтервалі 200...500 °С безпечними швидкостями є 5...10 °С/год в залежності від розміру і форми деталей. Втрата ваги суміші з оксидом алюмінію при швидкості нагріву 5 °С/год помірна в інтервалі 200...375 °С і стає досить великою при нагріванні до 500 °С. Аналогічно поводиться і карбід кремнію: втрата ваги стає великою при температурі вище 400 °С. Для обох сумішей при нагріванні від 200 °С до максимальної температури при швидкості 10 °С/год спостерігається поступова втрата ваги. З цього випливає, що цикл депарафінізації можна скоротити зі 100 годин до 30...60 годин. Це можна зробити шляхом активного нагрівання зі швидкістю від 25 до 50 °С/год з наступним нагріванням до порогової температури 500 °С зі швидкістю від 5 до 10 °С/год. При проектуванні циклу депарафінізації необхідно враховувати як форму, так і розмір деталей. У великих деталях зв'язка розпадається повільніше, ніж в маленьких внаслідок того, що з внутрішньої частини великих деталей гірше випаровуються летючі речовини і до неї гірше проникає кисень. Локальний парціальний тиск кисню у великому зразку під час розкладання менший, ніж в маленькому.

Як показано на рис. 5, швидкість повітряної дифузії збільшується, якщо вироби стають пористими. З експериментальних даних визначено, що середній діаметр пор D , які з'явилися після виходу зв'язки, пропорційний середньому діаметру частинок кераміки R : $D=(0.3...0.4)\cdot R$ для оксиду алюмінію; $D=(0.2...0.3)\cdot R$ для карбїду кремнію. Чисельне значення констант залежить від відношення обсягу керамічного порошку до обсягу зв'язки і від розподїлу за розмірами частинок керамічного порошку.

На рис. 6 наведено криві втрати ваги оксиду алюмінію і карбїду кремнію.

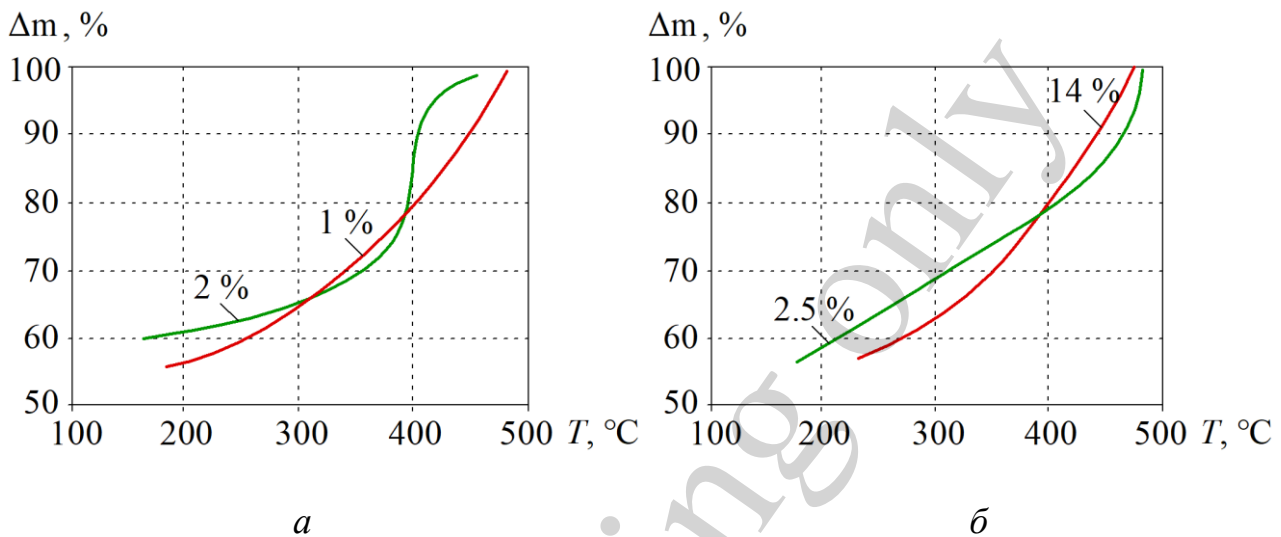


Рис. 5. Втрата маси зв'язки як функція температури для різних складів сумішей карбїду кремнію з різною концентрацією складових речовин зв'язки при двох швидкостях нагрїву: *a* – парафїн – 1 %, лїнгосульфатат натрію – 2 %; *б* – парафїн – 14 %, лїнгосульфатат натрію – 2.5 %

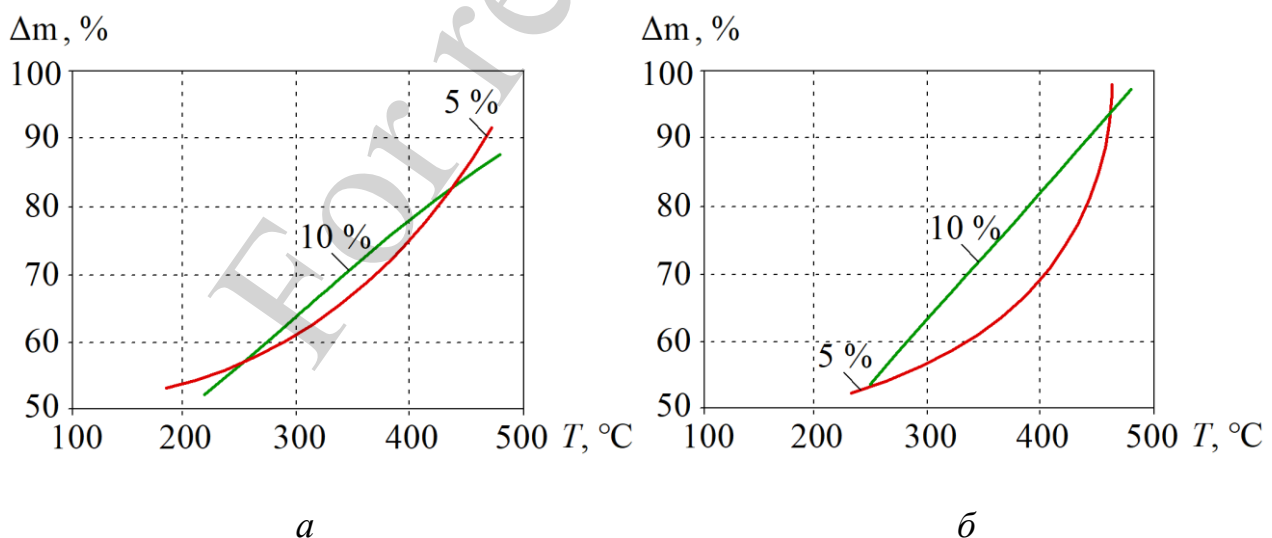


Рис. 6. Втрата ваги зв'язки як функція температури для двох різних сумішей при двох швидкостях нагрїву: *a* – оксиду алюмінію з трискладовою зв'язкою і бутїлстеаратом; *б* – карбїд кремнію з чотирьохкомпонентною зв'язкою, до 200 $^\circ\text{C}$ швидкість нагрївання – 25 $^\circ\text{C}/\text{год}$

На рис. 7 наведено процес видалення зв'язки, з якого видно, що ступінь видалення зв'язки залежить від дифузії кисню.

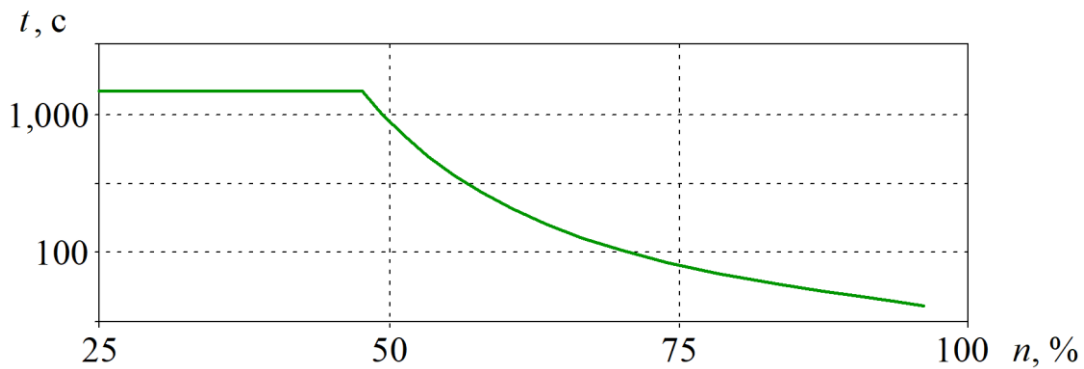


Рис. 7. Час повітряної дифузії як функція ступеня видалення зв'язки

На рис. 8 показано, що швидкість нагрівання деталей з великим відношенням поверхні до об'єму може бути вище, ніж для деталей з маленьким відношенням поверхні до об'єму. Важливо, що при цьому не відбувається внутрішнє розтріскування.

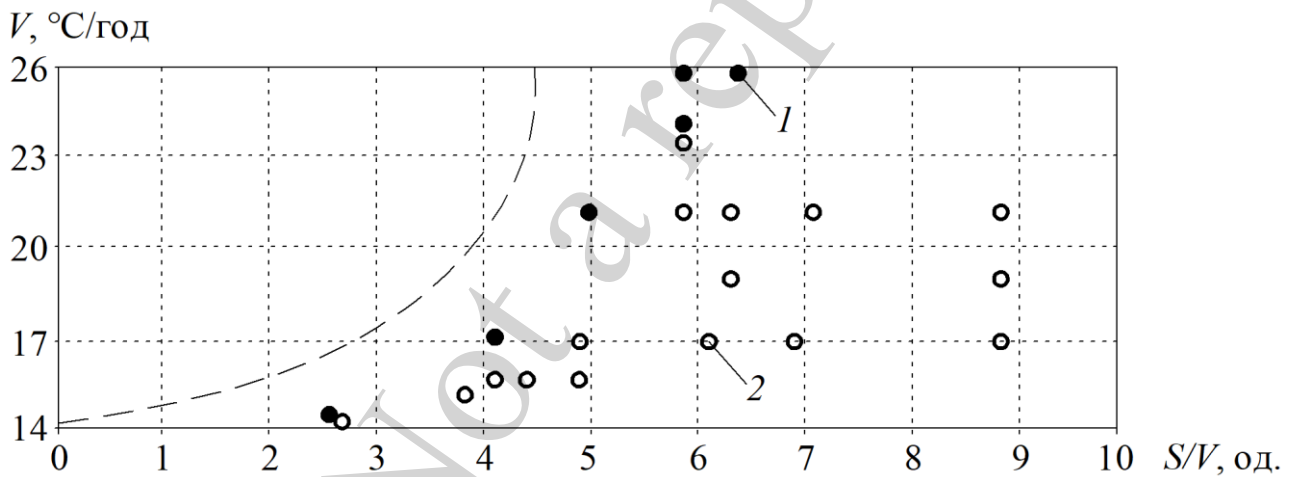


Рис. 8. Розвиток дефектів як функція відношення поверхні до об'єму в залежності від швидкості нагрівання: 1 – з дефектами; 2 – без дефектів

Тріщини в деталях з маленьким відношенням поверхні до об'єму з'являються внаслідок високого тиску газу. Для поліпшення структуроутворення в полімерних зв'язках використовують різноманітні домішки.

Більшість електролітів, як і речовини типу сахарози і гліцерину дуже схожі на воду, зменшують температуру структуроутворення, так як вони дегідрують полімер.

Інші сполуки, такі як етиловий спирт і пропілен-гліколь, підвищують температуру структуроутворення. Будь-яка речовина, що зменшує температуру структуроутворення, може також підвищувати щільність гелю. Метилцелюлози можуть утворювати комплекси з гідроксibenзоловими сполуками, а також мо-

жуть взаємодіяти з поверхнево-активними міцеліями, підвищуючи їх в'язкість і міцність гелю. Целюлозно-похідні зв'язки агар і агароза (похідна від агару, отримана додатковим очищенням) належать до хімічного сімейства вуглеводів. Целюлози складаються з вуглеводної глюкози. Зазвичай агар отримують з червоних морських водоростей багаторазової екстракції і очищенням. Він складається з ланцюжка ланок двох форм вуглеводної галактози. Його полімерні ланцюжки формують пучки закручених спіралей.

Метилцелюлози розчинні в холодній воді і перетворюються в гель в гарячій воді. Структуроутворення відбувається завдяки гідрофобним процесам самооб'єднання. Агар і агароза розчиняються в гарячій воді і перетворюються в гель при охолодженні. У агарних гелях шляхом з'єднання подвійних спіральних ланцюжків сформована клітинна просторова структура. Гідроксильні групи уздовж полімерних ланцюжків сильно взаємодіють з молекулами води через водневий зв'язок, який утримує молекули води всередині клітин гелевої структури. Умови пресування водних суспензій керамічного порошку, який містить в якості зв'язки целюлозний полімер типу агару або агарози, залежать як від реології полімеру, так і від температурної залежності структуроутворення. Коли агар розчиняється, водний розчин має малу в'язкість при охолодженні до тих пір, поки не настає момент перетворення в гель. При цій температурі розчин перетворюється в жорстку масу. Характеристичні міцності гелів, отриманих з різноманітних речовин, сильно відрізняються. Зв'язки з агару добре підходять для інжекційного пресування кераміки, так як об'єднують в собі дві основні властивості: придатну реологію і високу гелеву міцність.

7. Обговорення результатів дослідження розробленої альтернативної енергозберезувальної технології виробництва алюмооксидного фільтра

За результатами випробувань в умовах виробництва алюмооксидного фільтра (рис. 1), виготовленого за наведеною технологією (табл. 2), складено альтернативу відомим аналогам, які використовуються в металургії алюмінію для очищення рідкого металу. Завдяки застосуванню і раціональному дозуванню діоксидів титану, марганцю і алюмофосфату алюмінію в пористих керамічних композиціях на алюмооксидній основі (рис. 2) вдалося значно скоротити час і, відповідно, підвищити продуктивність випалу (рис. 3). Отримані результати (табл. 3) оцінювалися за рівнем максимальної температури в циклі термообробки для відомих технологій з хромооксидною домішкою та з ординарною технологією корундової кераміки без металооксидних домішок. У порівнянні з цими технологіями розроблено енергозберігаючу технологію, що забезпечує зростання продуктивності на 220 %.

Дослідження показали, що критичний температурний інтервал для депарафінізації сумішей лежить між 350 °С і 420 °С (рис. 4). Зміни в межах цього температурного інтервалу залежать від керамічного порошку-наповнювача.

Швидкість повітряної дифузії збільшується, якщо вироби стають пористими (рис. 5). З експериментальних даних визначено, що середній діаметр пор, які з'явилися після виходу зв'язки, пропорційний середньому діаметру частинок кераміки.

Швидкість нагрівання деталей з великим відношенням поверхні до об'єму може бути вище, ніж для деталей з маленьким відношенням поверхні до об'єму (рис. 8). Важливо, що при цьому не відбувається внутрішнє розтріскування.

Обмеження проведеного дослідження полягає у тому, що повністю не були проведені термогравіметричні дослідження при спіканні з різними добавками. Крім того, не на всіх зразках перевірялася механічна міцність фільтрів, не проводилося порівняння механічних властивостей з відомими світовими виробниками подібних фільтрів.

У подальших дослідженнях доцільним було б проведення експлуатаційних експериментів розроблених фільтрів та порівняння їх характеристик.

8. Висновки

1. Встановлено, що велика справжня щільність керамічного порошку вимагає великої дисперсності, так як більші частки порошку гірше утримуються в плівках піни і осідають. Починаючи з 300 °C всі суміші окислюються. Основні продукти розкладання CO₂ і CO утворюються як прямим окисленням компонентів зв'язки, так і окисленням продуктів їх піролізу. При 600 °C окислення майже закінчується.

2. Проведені випробування з отримання пористих структур показали, що найбільш високі характеристики має склад: 10 мас. % AlPO₄; 2 мас. % TiO₂; 2 мас. % MnO₂; 84 мас. % Al₂O₃. Даний склад мав такі властивості: проникність $\Delta P=5,880$ Па; межу міцності на стиск $\sigma_s=40$ МПа; межу міцності на вигин $\sigma_v=40\dots50$ МПа; термостійкість – 110 циклів нагріву-охолодження на повітрі. Випал зразків здійснювався за спеціально підібраним режимом. Запропоновано оптимальний склад пінокерамічного фільтра, який отримано з керамічної суміші з дрібнодисперсних порошоків, мас. %: алімофосфату (AlPO₄) 10...20; оксиду алюмінію (Al₂O₃) 86...72; 2...4 (TiO₂); 2...4 (MnO₂). Приготування суміші здійснювалося в 25...35 % водному розчині лінгосульфана та натрію в співвідношенні: керамічна суміш 70...90 мас. % і лінгосульфат натрію 10...30 мас. %. Перемішування проводилися протягом 60 хв до отримання однорідної суспензії з в'язкістю 10...15 Па·с. Просочення полімеру здійснювалося його зануренням в шлікер і обтисканням для видалення надлишкового повітря. Операція повторювалася 2...8 разів залежно від типів вихідного полімеру і шлікера. При подальшій прокатці полімеру через валки видалявся надлишок шлікера. Ваговий аналіз зразків необхідний для контролю товщини шлікерної півки, адгезійно пов'язаної з поверхнею пори в полімері. Приріст полімеру перед сушінням і випалюванням становить 0.3...0.6 г/см³ в залежності від марки полімеру, виду і вологості шлікера. Близькою до оптимальної є обробка за таким режимом: від 0 до 150 °C – нагрівання зі швидкістю 60 °C/год, витримка 2 години, нагрів до 350 °C зі швидкістю 30 °C/год. Надалі нагрівання здійснюється від 350 °C до 900 °C зі швидкістю 180 °C/год, нагрівання від 900 °C до 1,350 °C зі швидкістю 360 °C/год, витримка 1 годину – охолодження з піччю. Низька швидкість депарафінізації, результати ТГА та мас-спектрометрії показують, що нижче 200 °C відбувається відносно невеликий термічний розклад. Тобто, існує можливість помітно зменшити час нагрівання від температури навколишнього середовища до 200 °C. При певній температурі перед

термічним розкладанням зв'язка буде переходити з сильно в'язкого стану в рідкий. Проведені дослідження показали, що критичний температурний інтервал для депарафінізації сумішей лежить між 350 °С і 420 °С. Зміни в межах цього температурного інтервалу залежать від керамічного порошку-наповнювача. Природа зв'язку метал–кисень в кераміці є основним фактором, що визначає ступінь взаємодії між керамікою і полімерною зв'язкою під час термічного розкладання. Встановлено, що швидкість нагрівання деталей з великим відношенням поверхні до об'єму може бути вище, ніж для деталей з маленьким відношенням поверхні до об'єму. Важливо, що при цьому не відбувається внутрішнє розтріскування.

Література

1. Райченко, А. И. (1987). Влияние скорости нагрева на порообразование в ультрадисперстных порошках. *Металлургия*, 5, 14–18.
2. Schulz, K., Durst, M. (1994). Advantages of an integrated system for hot gas filtration using rigid ceramic elements. *Filtration & Separation*, 31 (1), 25–28. doi: [https://doi.org/10.1016/0015-1882\(94\)80227-0](https://doi.org/10.1016/0015-1882(94)80227-0)
3. Scheffler, M., Colombo, P. (Eds.) (2005). *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. Wiley-VCH. doi: <https://doi.org/10.1002/3527606696>
4. Gonzenbach, U. T., Studart, A. R., Tervoort, E., Gauckler, L. J. (2006). Stabilization of Foams with Inorganic Colloidal Particles. *Langmuir*, 22 (26), 10983–10988. doi: <https://doi.org/10.1021/la061825a>
5. Pokhrel, A., Park, J. G., Zhao, W., Kim, I. J. (2020). Functional Porous Ceramics Using Amphiphilic Molecule. *J. Ceram. Proc. Res.*, 13 (4), 420–424.
6. Геворкян, Э. С., Нерубацкий, В. П., Мельник, О. М. (2010). Горячее прессование нанопорошков состава $ZrO_2-5\%Y_2O_3$. *Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту*, 119, 106–110.
7. Gonzenbach, U. T., Studart, A. R., Tervoort, E., Gauckler, L. J. (2007). Macroporous Ceramics from Particle-Stabilized Wet Foams. *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (1), 16–22. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01328.x>
8. Pokhrel, A., Park, J. K., Park, S. M., Kim, I. J. (2012). Tailoring the Microstructure of $Al_2O_3-SiO_2$ Wet Foams to Porous Ceramics. Submitted to *J. Ceram. Proc. Res.*
9. Saggio-Woyansky, J., Scott, C., Minnear, W. (1992). Processing of Porous Ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 71 (11), 1674–1682.
10. Akartuna, I., Studart, A. R., Tervoort, E., Gauckler, L. J. (2008). Macroporous Ceramics from Particle-stabilized Emulsions. *Advanced Materials*, 20 (24), 4714–4718. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200801888>
11. Latella, B. A., Henkel, L., Mehrkens, E. G. (2006). Permeability and high temperature strength of porous mullite-alumina ceramics for hot gas filtration. *Journal of Materials Science*, 41 (2), 423–430. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2654-8>
12. Taslicukur, Z., Balaban, C., Kuskonmaz, N. (2007). Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene. *Journal of*

the European Ceramic Society, 27 (2-3), 637–640. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.129>

13. Gauckler, L. J., Waeber, M. M., Conti, C., Jacob-Duliere, M. (1985). Ceramic Foam For Molten metal Filtration. *JOM*, 37 (9), 47–50. doi: <https://doi.org/10.1007/bf03258640>

14. Zhou, M., Shu, D., Li, K., Zhang, W. Y., Ni, H. J., Sun, B. D., Wang, J. (2003). Deep filtration of molten aluminum using ceramic foam filters and ceramic particles with active coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 (5), 1183–1191. doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0138-5>

15. Hunter, T. N., Pugh, R. J., Franks, G. V., Jameson, G. J. (2008). The role of particles in stabilising foams and emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 137 (2), 57–81. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.07.007>

16. Pokhrel, A., Seo, D. N., Cho, G. H., Kim, I. J. (2013). Inorganic Phosphate Wet Foams Stabilization to Porous Ceramics by Direct Foaming. *Asian Journal of Chemistry*, 25 (15), 8281–8284. doi: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14712>

17. Koch, D., Schulz, K., Seville, J. P. K., Clift, R. (1993). Regeneration of Rigid Ceramic Filters. *Gas Cleaning at High Temperatures*, 244–265. doi: https://doi.org/10.1007/978-94-011-2172-9_16

18. Yang, F. K., Li, C. W., Lin, Y. M., Wang, C. G. (2012). Fabrication of Porous Mullite Ceramics with High Porosity Using Foam-Gelcasting. *Key Engineering Materials*, 512-515, 580–585. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.512-515.580>

19. Gevorkyan, E. S., Rucki, M., Kagramanyan, A. A., Nerubatskiy, V. P. (2019). Composite material for instrumental applications based on micro powder Al₂O₃ with additives nano-powder SiC. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 82, 336–339. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.05.010>

20. Powell, S. J., Evans, J. R. G. (1995). The Structure of Ceramic Foams Prepared from Polyurethane-Ceramic Suspensions. *Materials and Manufacturing Processes*, 10 (4), 757–771. doi: <https://doi.org/10.1080/10426919508935063>

21. Schuster, P., Chiari, B. (1980). Foamed Ceramic Element and Process for Making Same. *Ceramic International*, 6, 27–36.

22. Barone, M. R., Ulicny, J. C. (1989). Organic binder in Ceramic Powder Compact. *Ceram Powder Science*, 15 (1), 578–583.

23. Sarkar, N. (1979). Thermal gelation properties of methyl and hydroxypropyl methylcellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 24 (4), 1073–1087. doi: <https://doi.org/10.1002/app.1979.070240420>

24. Геворкян, Е. С., Нерубацький, В. П. (2009). До питання отримання тонкодисперсних структур з нанопорошків оксиду алюмінію. *Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту*, 111, 151–167.

25. Геворкян, Е. С., Нерубацький, В. П. (2009). Моделювання процесу гарячого пресування Al₂O₃ при прямому пропусканні змінного електричного струму з частотою 50 Гц. *Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту*, 110, 45–52.