

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

На правах рукописи

КАМЫШНАЯ КСЕНИЯ СЕРГЕЕВНА

**ПОРИСТЫЙ ПРОНИЦАЕМЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
 ZrO_2 И Al_2O_3**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор Хабас Т.А.

Томск - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 СОВРМЕНЕННЫЕ ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	13
1.1 Пористая керамика, виды, применение, требуемые размеры пор и их конфигурация в зависимости от области применения	13
1.2 Методы получения пористой керамики	18
1.2.1 Создание пористости подбором определенной гранулометрии частиц исходных порошков	18
1.2.2 Введение выгорающих добавок	19
1.2.3 Создание пористых материалов вспучиванием основного компонента шихты в результате химической реакции	22
1.2.4 Вовлечение в суспензию воздуха	24
1.2.5 Метод реплики полимерной губки	25
1.2.6 Формирование пористой структуры керамики с помощью золь- гель технологи	26
1.3 Особенности применения органических компонентов для получения керамики со сквозной пористостью	27
1.3.1 Использование волокнистых материалов для создания проникающей пористости	27
1.3.2 Получение кристаллов органического вещества – порообразователя в объеме суспензии	28
1.4 Постановка целей и задач	30
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ....	33
2.1 Исходные оксидные материалы	33
2.1.1 Оксид циркония	33

2.1.2	Оксид алюминия.....	36
2.2	Порообразующие компоненты шихты.....	39
2.2.1	Волокна	39
2.2.2	Карбамид	40
2.2.3	Камфора.....	41
2.3	Методы исследования	41
2.3.1	Гомогенизация оксидных компонентов.....	41
2.3.2	Обжиг керамической массы	42
2.3.3	Определение усадки при обжиге	42
2.3.4	Определение кажущейся и относительной плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения обожженных изделий.....	43
2.3.5	Метод ртутной проникающей порометрии	44
2.3.6	Определение проницаемой пористости	45
2.3.7	Механическая прочность.....	46
2.3.8	Дифференциально термический анализ.....	49
2.3.9	Определение удельной поверхности.....	50
2.3.10	Растровая электронная микроскопия	51
2.4	Методология проведения исследований.....	53

ГЛАВА 3	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОРООБРАЗОВАНИЯ В КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЛОКНИСТОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ И ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ В ОКСИДНОЙ СУСПЕЗИИ ИЗ РАСТВОРА.....	55
---------	--	----

3.1.	Спекание керамики при формировании заготовок из водных суспензий без добавок порообразователей.....	55
------	---	----

3.2 Исследование порообразования при формировании заготовок керамики из водных суспензий с увеличенным количеством нанопорошка и без добавок порообразователей	61
3.3 Исследование порообразования в керамике при применении текстильных волокон	65
3.3.1 Порообразование при применении натуральных волокон	66
3.3.2 Спекание керамики при введении в шихту синтетических волокон	74
3.4 Получение пористой керамики с применением добавок, кристаллизующихся в суспензии	78
3.4.1 Исследование порообразования в образцах с введением камфоры .	78
3.4.2 Исследование порообразования в образцах с введением карбамида	83
3.5 Выводы по 3 главе	94
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ ПРОНИЦАМОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ КАРБАМИДА.....	97
4.1 Разработка технологии получения пористой проницаемой керамики методом кристаллизации карбамида в суспензии	97
4.1.1 Исследование влияния размера частиц порошка диоксида циркония на свойства керамики	97
4.1.2 Исследование влияния скорости охлаждения суспензии на получение пористой керамики	100
4.1.3 Влияние условий охлаждения на формирование кристаллов карбамида в шликере	108
4.1.4 Применение вакуумирования для формирования пор в образцах на основе смеси оксидов $Al_2O_3 - ZrO_2$	124
4.1.5 Определение проницаемой пористости полученной керамики.....	126
4.2 Разработка технологии получения проницаемой пористой керамики с хаотичным расположением пор.....	128

4.2.1 Влияние компонентного состава и условий получений на свойства керамики	129
4.2.2. Разработка метода получения фильтрующей керамики с хаотичным расположением пор.....	136
4.3 Выводы по 4 главе	143
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ.....	146
ВЫВОДЫ.....	149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	151
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования: Развитие техники и промышленности требует применения новых видов керамики, в числе которых термостойкая, пористая, проницаемая керамика.

По сравнению с другими материалами керамика на основе оксидов циркония и алюминия имеет повышенную химическую и термическую стойкость. Эти факторы обуславливают возможность применения пористых керамических тел в условиях высоких температур и при протекании химических реакций, в том числе для очистки водных сред и газов, а также расплавов металлов. Наиболее распространенным методом получения пористой керамики является использование порообразующего агента, который выгорает во время термообработки, что приводит к образованию пор в керамике. Метод получил широкое распространение из-за простоты исполнения, экономической целесообразности и практичности. Однако данный метод имеет существенный недостаток - сложность в регулировании конфигурации пор и неравномерное распределение пор по объему материала, в то время как от конфигурации пор зависит проницаемость керамического материала, а соответственно и количество удаляемых частиц при фильтрации и возможность получения чистого продукта. Кроме того, метод практически не позволяет получить керамику с однонаправленными не извилистыми порами, что является ключевым критерием для процесса фильтрации. Получению пористых керамических материалов посвящено большое количество работ, при этом систематических исследований, направленных на получение керамики с заданным направлением пор, крайне мало. Поэтому исследование возможности регулирования пористости и разработка методов создания пористой проницаемой керамики повышенной прочности являются актуальным.

Исследования, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках госзадания «Наука» Минобрнауки РФ 3.3055.2011

«Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов», договора «Разработка технологии получения высокопористой проницаемой наномодифицированной керамики и создание фильтрующих элементов для очистки промышленных газов» с АО «Институт металлургии и обогащения» МОН РК (2015-2016 гг.).

Степень разработанности темы: Получению пористой прочной оксидной керамики, в том числе на основе оксидов $Al_2O_3-ZrO_2$, посвящены работы Баринова С.М., Кулькова С.Н., Буяковой С.П. и Морозовой Л.В. Сведения о влиянии различных порообразователей на пористость и прочность керамики опубликованы в трудах как отечественных (Беркман А.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Савченко Н.Л. Вихирева Л.А., Колюн Н.Е. и др.), так и зарубежных ученых (Liu P.S., Preis A., Studart A.R., Fukasawa T., S. Deville и др.).

В настоящее время накоплен опыт получения керамики с проницаемой пористостью. Достигнутые значения открытой пористости керамики 30 – 60 % при прочности от 26 до 81 МПа. Наибольший интерес вызывает метод кристаллизации добавки в объеме суспензии. В качестве добавок используют как органические, так и неорганические вещества, которые способны кристаллизоваться при температуре ниже нуля. Но при этом не рассматриваются процессы получения пористой керамики с добавками, кристаллизующимися уже при температурах 0-30°С.

Объект исследования: пористая керамика с проницаемыми порами на основе оксидов системы ZrO_2 и Al_2O_3 .

Предмет исследования: процесс формирования пористой проницаемой структуры керамики повышенной прочности на основе оксидного порошка и порообразующей добавки.

Цель работы: разработка состава и технологии получения пористой прочной оксидной керамики с тонкими проницаемыми порами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

-исследование морфологии порового пространства при использовании различных типов выгорающих добавок;

-разработка состава керамики на основе смеси оксидов Al_2O_3 - ZrO_2 ;

-исследование влияния материала формы и условий кристаллизации порообразователя (температура и скорость охлаждения суспензии) на морфологию пор;

-разработка технологии получения проницаемо пористых керамических материалов с заданным расположением пор.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что создание проницаемо пористой структуры алюмоциркониевой керамики возможно в процессе охлаждения оксидной суспензии в интервале температур $65 - 0^\circ C$ при применении в качестве дисперсионной среды насыщенного раствора карбамида, способного к образованию иглообразных кристаллов. При этом направленная кристаллизация, обеспечивающая параллельное расположение пор, реализуется при градиенте температуры в объеме суспензии $9,5 \pm 1,5 \cdot 10^2$ град/м.

2. Установлено, что упрочнение пористой структуры алюмоциркониевой оксидной керамики достигается упрочнением стенок пор за счет концентрации нанодисперсных оксидов на их поверхности в процессе обжига или формированием в объеме поры упрочненной проницаемой структуры. При кристаллизации карбамида в оксидной суспензии частицы нанодисперсного порошка адсорбируются на поверхности формирующихся удлиненных кристаллов и при выгорании обеспечивают упрочнение стенок канальной поры; в случае использования волокнистого порообразователя в виде натуральных нитей импрегнированный в их объем нанопорошок оксида при выгорании волокон заполняет объем поры проницаемым слоем неплотно спеченного оксида. Армирование внутреннего объема повышает прочность керамики в 2 – 2,3 раза (до 305 МПа) по сравнению с керамикой без добавок.

3. Установлено, что при параллельно-трубчатом строении пористой структуры керамика обладает анизотропией свойств: прочности и проницаемой пористости. За счет формирования на поверхности кристаллов карбамида твердого каркаса, упрочняющегося в процессе спекания, показатели прочности, замеренные вдоль параллельно расположенных пор, превышают показатели, замеренные в перпендикулярном направлении в 3 раза, а проницаемой пористости на 40%.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых данных о формировании пористой структуры алюмо-циркониевой керамики в части образования проницаемых пор при кристаллизации порообразователя в оксидной суспензии и укрепления порового пространства нанодисперсным оксидным компонентом.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны составы, технологические режимы и формы для получения заготовок алюмоциркониевой керамики с проницаемыми однонаправленными порами методом кристаллизации карбамида в объеме суспензии. Полученный материал имеет проницаемую пористость вдоль расположения пор на уровне 31 - 51 % и прочность при сжатии 92 - 138 МПа, а в перпендикулярном направлении от 17 до 52 МПа и проницаемую пористость 5 – 11 %.

2. Разработаны составы и технологические режимы проницаемой пористой керамики с хаотичным расположением пор, формируемой из органоминерального гранулята, содержащего предварительно перекристаллизованный карбамид. Прочность при сжатии такой керамики составляет не менее 144 МПа при проницаемой пористости 31%.

Методология работы:

Исходя из рабочей гипотезы о возможности формирования пористой структуры керамики со сквозными порами путем кристаллизации органического выгорающего порообразователя в объеме оксидной суспензии, методология работы включала следующие этапы:

-определение условий процессов кристаллизации порообразователя в суспензии оксидов;

-исследование процесса порообразования с применением предварительно перекристаллизованного карбамида и готовых волокнистых порообразователей;

- исследование свойств получаемых при термообработке керамических материалов и выбор оптимального состава выгорающей добавки;

-разработка технологической схемы получения пористой проницаемой керамики при кристаллизации карбамида в водной оксидной суспензии и через стадию подготовки безводного оксидно-карбамидного гранулята на временной парафиновой связке.

Методы исследования:

Для исследования свойств исходных материалов и конечных продуктов применялись современные методы: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, метод ртутной порометрии. Основные физико-химические свойства керамики (усадка, пористость, плотность, предел прочности при сжатии и изгибе) определялись согласно требованиям соответствующих ГОСТов с применением гидростатического взвешивания.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о градиенте температуры ($9,5 \pm 1,5 \cdot 10^2$ град/м) и температурных границах охлаждения оксидной суспензии ($65-0^\circ\text{C}$), обеспечивающих кристаллизацию порообразователя и формирование однонаправленных проницаемых пор в керамике.

2. Положение об условиях повышения прочности керамики за счет введения нанопорошка оксида в суспензию. Повышение прочности керамики обусловлено адсорбцией нанопорошка на кристаллах карбамида или заполнением внутреннего пространства поры при введении импрегнированного волокнистого порообразователя.

3. Анизотропия свойств пористой керамики обусловлена образованием трубчатой структуры при кристаллизации порообразователя в оксидной

суспензии. Прочность вдоль параллельно расположенных пор превышает прочность в перпендикулярном направлении в 3 раза. Проницаемая пористость керамики вдоль расположения пор превышает пористость в поперечном направлении на 40%.

Личный вклад автора заключается в участии в постановке цели и задач исследования, планировании хода работы, в обработке и обсуждении результатов экспериментов, формулировании выводов и подготовке публикаций. Все эксперименты проведены автором лично.

Степень достоверности результатов работы: Результаты работы подтверждаются использованием физико-химических методов исследования с применением современного аттестованного оборудования и апробированных методик измерений.

Апробация работы: Материалы работы доложены и обсуждены на конкурсах, конференциях и конгрессах всероссийского и международного уровней: 15th Conference & exhibition of the European Ceramic Society (г. Будапешт, 2017), международная конференция «Химическая технология функциональных наноматериалов» (г. Москва, 2017), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016), российская конференция «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2017), всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине» (г. Москва, 2017), международная конференция «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении» (г. Томск, 2016), IV международная конференция «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине» (г. Томск, 2016), I всероссийский конкурс научных докладов студентов (г. Томск, 2013), XIV, XV, XVII, XIX международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2013, 2014, 2016, 2018, 2019 гг.), III международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (г. Томск, 2014).

Публикации: Основные положения работы опубликованы в 22 работах, включая 4 работы в изданиях, индексируемых Scopus, Web of Science и 1 работу в издании, рекомендованном ВАК.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 117 наименований. Работа изложена на 165 листах машинописного текста, содержит 36 таблиц и 105 рисунков.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

За счет сочетания физико-химических свойств керамические материалы имеют широкий спектр применения. Особую роль играет пористая керамика на основе природного и технического сырья. Такая керамика используется в качестве катализаторов, фильтров, применяется в восстановительной хирургии и т.д. [1-3]. Для получения пористых керамических материалов существуют различные методы. Основной задачей является достижение компромисса между необходимой пористостью, размером и конфигурацией пор, а также прочностью разрабатываемого материала.

1.1 Пористая керамика, виды, применение, требуемые размеры пор и их конфигурация в зависимости от области применения

Исследования, посвященные пористой керамике, активно развиваются с 1970-х годов. К данному типу керамики относят материалы, пористость которых варьируется от 20 до 95% [4, 5]. Согласно другим источникам [6] к пористым можно отнести материалы, имеющие пористость более 30%.

Большинство искусственных и природных оксидных материалов являются пористо-капиллярными телами. Структура таких тел оказывает значительное влияние на большинство физико-химических свойств изделий. К таким свойствам относятся прочность, твердость, тепло- и звукопроводность, термостойкость, морозостойкость и т.п. [7].

Пористая керамика широко используется в различных сферах производства: металлургии, химической промышленности, энергетике, биологии, медицине и т.д. [8-10]. Благодаря высокой химической стабильности, прочности, высокой удельной поверхности, низкой

теплопроводности, устойчивости к коррозии пористая керамика используется в качестве фильтров, катализаторов, имплантатов, мембран и т.д.

В зависимости от целей применения пористую керамику изготавливают из кордиерита, карбида кремния, муллита, оксида алюминия, частично стабилизированного оксида циркония, а также на основе смесей: $Al_2O_3-ZrO_2$, Al_2O_3 -муллит и т.д. [3, 8, 11-18].

Сферы применения пористой керамики можно разделить на несколько групп [19]:

1. Использование в качестве фильтрационных элементов:

-фильтрация расплавленных металлов: расплавы алюминия, меди и т.д. (применяется в аэрокосмической промышленности, автомобильной промышленности и т.д.) [10, 20];

-фильтрация горячих газов (при горении топлива) [11];

-разделение жидкостей и газов [9].

2. Использование в качестве функциональных материалов:

-биологические материалы [21-28];

-экоматериалы (различные фильтры и мембраны) [29];

-теплоизоляционные материалы;

-звуко- и вибро-изоляционные материалы. [30];

-элементы для сенсоров;

3. Использование в химической промышленности:

-катализаторы;

-пористые электроды и мембраны;

Пористую керамику можно классифицировать не только по области применения, но и по количеству пор в материале:

-тонкая (менее 5% пор);

-грубая (5-30% пор);

-высокопористая (более 30% пор) [7].

Существует и другая классификация пористой керамики, основанная на размере пор:

- микропористая (размер пор меньше 2 нм);
- мезопористая (размер пор от 2-50 нм);
- макропористая (размер пор больше 50 нм) [31].

Поры, расположенные в капиллярно-пористых телах, характеризуются большим разнообразием форм, но, все они (поры) могут быть разделены на несколько основных групп: закрытые, каналобразующие и тупиковые (рисунок 1.1) [32].

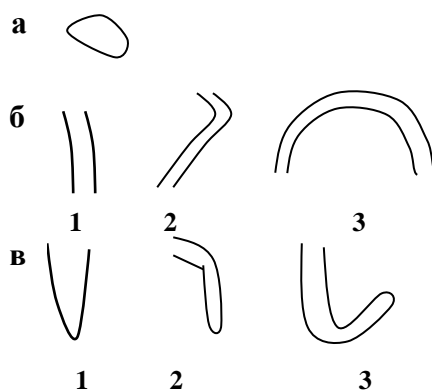


Рисунок 1.1 - Основные формы пор (по данным А.С. Беркмана и И.Г. Мельниковой): а – закрытые или замкнутые поры; б – открытые каналобразующие поры; в – тупиковые поры; 1 – прямые; 2 – червеобразные; 3 – петлеобразные [32]

Закрытые или замкнутые поры имеют преимущественно округлую, сфероидную форму и являются в большинстве случаев изолированными. Каналообразующие поры открыты с обоих концов; они могут быть прямыми, извилистыми или черве- и петлеобразными. Такие поры создают поровые каналы в материале. Тупиковые поры открыты с одного конца; они также могут иметь различную конфигурацию: прямую, черве- и петлеобразную [32].

Необходимо отметить, что закрытых пор избежать достаточно сложно, они присутствуют в любом материале и могут являться следствием брака на том или ином этапе технологии. Закрытые поры являются следствием различных причин, и достигнуть материала без открытых и закрытых пор сложная задача.

В зависимости от использования материала те или иные поры предпочтительнее. Например, в пеноматериалах, пеноблоках, кирпичах наиболее предпочтительными являются не сообщающиеся поры шаровидной конфигурации. Такие материалы позволяют сохранять тепло в зданиях. При этом данные материалы обладают меньшим весом, по сравнению с аналогичными материалами без пор [33, 34].

Если говорить о медицинских имплантатах, фильтрах, мембранах и т.д., то для данных изделий предпочтительным являются поры сложной конфигурации (для медицины) или открытые проницаемые поры (процессы фильтрации). Поры в имплантатах помогают ткани врастать в имплантат и таким образом обеспечивают дополнительную прочность и фиксацию имплантата, и система имплантат-тело человека становятся единым целым на долгие годы. Исследования, проводимые последние 30 лет, показывают, что волокна тканей могут врастать в поры размером от 15 до 40 мкм, костная ткань может расти в порах размером от 40-100 мкм, сосудистые ткани могут расти в порах размером более 100 мкм [35]. Если размер пор в керамике будет превышать 100 мкм, то в таком случае кость в таком имплантате будет расти через взаимосвязанные поровые каналы вблизи поверхности. Тогда имплантат будет служить структурным мостиком или каркасом для формирования кости [36]. В зависимости от использования подбирается оптимальное соотношение между пористостью и прочностью будущего имплантата.

В технологии фильтров и мембран необходимо учитывать, что любое искривление поры или ее изгиб, отражаются на гидравлическом сопротивлении потока вещества и фильтрующей способности самой мембраны. Кроме того, для двух типов производств определяющим становится и вопрос размера пор, и их распределения по объему материала [37].

В зависимости от объекта, в пористых керамических телах, применяемых для фильтрации, создают тот или иной размер пор (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 - Зависимость процесса фильтрации от размера частиц [38]

Согласно [30], пористая керамика любого типа обладает следующими отличительными свойствами:

-высокая химическая стабильность. Благодаря данному свойству керамика не подвержена коррозии и может быть использована в различных процессах фильтрации, а также в условиях агрессивных сред.

-удельная прочность. Данный параметр позволяет сохранять конфигурацию пор под давлением газа, жидкости и других нагрузках.

-термическая стабильность. За счет наличия данного свойства пористые керамические материалы могут быть использованы при фильтрации высокотемпературных газов и жидкостей (расплавов).

Наличие данных свойств пористой керамики позволяет использовать ее во многих областях, где другие материалы не могут быть применены.

1.2 Методы получения пористой керамики

В настоящее время для получения пористой керамики существуют различные методы. Наука в данной области развивается быстрыми темпами и с каждым годом появляются новые более совершенные приемы, добавки, применяемые для получения пористых тел. Необходимо отметить, что методы получения пористых материалов развиваются в сторону усовершенствования свойств получаемых материалов, а также в сторону возможностей регулирования свойств материалов. Рассмотрим наиболее популярные методы.

1.2.1 Создание пористости подбором определенной granulометрии частиц исходных порошков

В 1976 г группа отечественных ученых, в том числе Ткаченко В.Д. и Гармаш Е.П., исследовали зависимость прочности пористой керамики в зависимости от размера зерна [39].

Повысить пористость возможно за счет учета таких факторов как: близость формы зерен к шаровидной, монофракционность зерен (различная дисперсность) [40], минимально допустимое содержание добавочных фракций (например, керамической связки) [41], пониженное давление прессования. Можно значительно повысить пористость материала, если поменять плотные зерна на гранулы с собственной пористостью. Для этой цели можно использовать сами природные пористые материалы либо после соответствующей термообработки или искусственные пористые гранулы, которые получены дроблением и рассевом или же специально изготовленные полые микросферы [42]. При использовании порошка (сырьевого компонента) с одинаковым во всем объеме размером частиц, спеченный керамический материал будет предположительно иметь размер пор равный размеру пространства между четырьмя частицами и данный размер можно

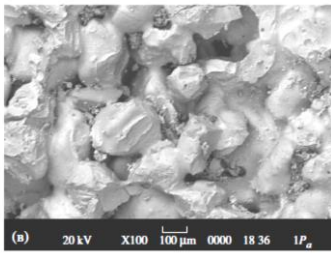
математически рассчитать. Но фактически, близость размера всех частиц к шаровидной достигается не во всех порошках. Только высококачественные (а, следовательно, и дорогостоящие) порошки имеют форму частиц в виде шара. В нашей стране производств, которые бы выпускали такие порошки, очень мало. Изменение степени спекания в сторону ее уменьшения отражается на прочности образца и его свойствах, так как при спекании происходят физико-химические процессы. Поэтому регулировка данного фактора также не может быть применена для всех материалов. Уменьшение количества связующего вещества при прессовании может повлиять на образование тонких трещин, которые после сушки или спекания приведут к браку в материале или к его полному разрушению.

Таким образом, создание пористости подбором определенной гранулометрии частиц исходных порошков является с одной стороны достаточно простым методом, но в тоже время дорогостоящим, требующим использование исходных порошков высокого качества. Кроме того, при использовании данного метода для получения пористой керамики необходимо найти компромисс между размером зерен, количеством связующего, степенью спекаемости и конечной прочностью материала. Возможная пористость по данному методу варьируется от 50 до 90% с прочностью от 60 до 240 МПа. Создание материала с проницаемой пористостью по данному методу затруднительно.

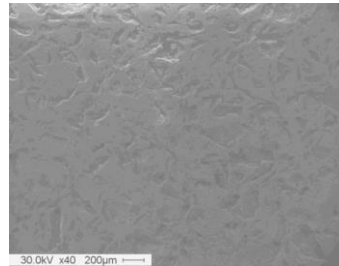
1.2.2 Введение выгорающих добавок

Данный метод основан на том, что после удаления (выгорания), добавки остаются поры, соизмеримые по размеру с размером добавки (рисунок 1.3). Для получения пористых изделий, исходные керамические составляющие смешивают с твердыми добавками, которые выгорают или плавятся при спекании [43,44].

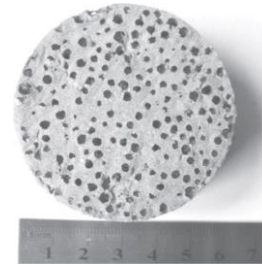
В качестве выгорающих добавок могут быть использованы любые материалы (рисунок 1.3), которые с одной стороны должны гореть при невысокой температуре, а с другой стороны быть экономически и технологически приемлемы. Выбор выгорающих добавок к тому же напрямую зависит от метода формования и требуемой чистоты получаемого материала.



Микрофотография поверхности разлома керамики SiO₂ с использованием муки в качестве порообразующей добавки [45]



Структура керамики ZrO₂(Y₂O₃)+20%Al₂O₃ с использованием парафина в качестве порообразующей добавки [46]



Керамика на основе Al₂O₃ с использованием микроцеллюлозы в качестве порообразующей добавки [47]

Рисунок 1.3 – Виды пор в керамике при использовании различных порообразующих добавок

Наиболее часто используют такие добавки как: опилки, древесную муку, различные виды углей и продукты коксования, горючие сланцы, шелуху злаков, полые полимерные гранулы (полистирол) и т.д. [45-52.]. Введение выгорающих добавок значительно повышает пористость материала, однако необходимо учитывать, что их содержание в материале должно быть ограничено, так как с повышением их содержания до предельного значения разрыхляется структура и почти полностью теряется прочность получаемого материала. Обжиг масс с выгорающими добавками на первой стадии проводят в окислительной среде. При установившемся процессе для изделий заданного размера время выгорания пропорционально квадрату радиуса выжигаемой связки.

Выгорающие добавки существенно влияют на строение пористой керамики. Они разобзают частицы керамической составляющей, повышают

пористость, которая закладывается уже в ходе формования, поскольку даже при тщательном смешивании исходной шихты невозможно добиться укладки, при которой зерна добавки были бы окружены частицами керамического материала. Вследствие недостаточности контактов спекание осуществляется в неблагоприятных условиях: одна часть зерен наполнителя связана спекшейся мелкозернистой составляющей, другая разобрана порами [53]. С увеличением содержания выгорающих добавок указанные тенденции проявляются все более резко. Строение и пористость таких изделий при прочих равных условиях регулируются содержанием, размером зерен, конфигурацией и типом используемых выгорающих добавок.

Форма пор меняется в зависимости от конфигурации добавок. Для получения изделий с порами определенной геометрией, рекомендуется выгорающим добавкам придавать желаемую форму [54].

В 2008 году Colombo, Descamps и др. получили β -трикальцийфосфат с использованием шаров полиметилметакрилата. Полученная пористость составила 70-80% (рисунок 1.4) [54].

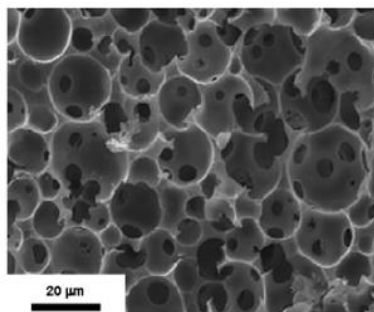


Рисунок 1.4- Керамический пеноматериал с использованием сфер полиметилметакрилата в качестве порообразователя [54]

Многие ученые модифицируют данный метод и применяют разнообразные экономически выгодные выгорающие добавки. Часто используют сырье, которое является отходом промышленности [55]. Например, используют текстильные волокна, кукурузные волокна, бамбуковые стебли и многое другое.

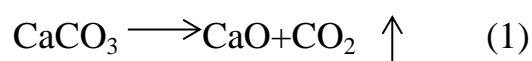
К преимуществам данного метода можно отнести то, что размер пор в данном методе полностью зависит от размера порообразователя, при этом при совмещении добавок, которые плавятся и добавок, которые выгорают можно не только создать поры, но и упрочнить материал [56]. Сложность же метода заключается в равномерной гомогенизации добавки по объему навески. Если добавка тонкодисперсная, как и порошок, то распределить ее равномерно зачастую практически невозможно или сложно. В результате в материале появляются места с большим количеством пор и места более плотные. При этом необходимо точно определить максимальный предел содержания добавки, при увеличении которого структура максимально разрыхляется и теряется прочность образца. По данному методу может быть получен материал пористостью до 60-65% и прочностью не более 30МПа. Создание материала с проницаемой пористостью возможно при расположении выгорающих добавок в одном направлении, а также при использовании добавок соответствующей конфигурации.

1.2.3 Создание пористых материалов вспучиванием основного компонента шихты в результате химической реакции

Данный метод заключается в том, что некоторая часть горных пород, а также отдельные минералы способны увеличивать свой объем при нагреве. Причина вспучивания и образования множества, в основном замкнутых, пор заключается в выделение либо расширении газа, который находится или образуется в материале в момент, когда последний под воздействием с высокой температурой находится в пиропластическом состоянии.

Вспучивающими агентами могут быть содержащаяся в сырье свободная, физически и химически связанная вода, а также газы, образующиеся при разложении карбонатов и сульфатов, при выгорании углерода, при диссоциации и восстановлении оксидов железа [57-59].

Метод химического порообразования заключается во вспучивании массы газом, который выделяется при химических реакциях взаимодействия или разложения изначальных, или специально вводимых добавок. Для химического порообразования в основном используют реакции между карбонатами (соли карбоновой кислоты) и кислотами с выделением диоксида углерода, между некоторыми металлами и кислотами или основаниями с выделением водорода, между органическими соединениями с выделением углекислоты или других газов. Используют также и реакции окисления или разложения карбонатов (уравнения 1, 2), пероксидов, силоксанов и т.п. [42].



Группа ученых [42] получила пористый материал за счет использования разлагаемого порошка. Смешивая $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ при содержании последнего 60 об%. Аналогичные исследования проведены были в 2003 г. с использованием ZrO_2 и $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

Основным недостатком данного метода является образование по большей части закрытых пор. Таким образом, материал, полученный по данной технологии пригоден только как легковес в строительстве, но мало пригоден в медицинских целях или в качестве фильтров. К достоинствам данного метода можно отнести относительную простоту в исполнении. Как видно из описания метода, он подходит только в тех случаях, где есть перечисленное сырье, таким образом, выбирается добавка или технологический режим, при котором происходят процессы разложения. Многие ученые также использовали данный метод, вводя различные разлагающиеся добавки в шихту, но в таком случае происходит загрязнение шихты лишними компонентами, возможное протекание сопутствующих физико-химических процессов. Следовательно, данный способ применим только для конкретного сырья и технологий. Максимальная пористость материала, полученного по данному методу, может достигать 90%, при этом прочность не превышает 5 МПа.

1.2.4 Вовлечение в суспензию воздуха

Метод заключается в непосредственном смешивании суспензии, содержащей керамический материал, с пенообразующими добавками или с заранее приготовленной пеной [60].

Низкое поверхностное натяжение на границе раздела фаз, наличие определенной вязкости жидкости, противодействующей разрыву возникших пленок, образование неоднородных по составу пограничных слоев, в которых концентрация вещества должна отличаться от его концентрации в растворе, т.е. должно иметь место явление адсорбции, все это способствует тому, что пузыри не только образуются, но и сохраняются [57]. При этом необходимо управлять одновременно как образованием пузырей, так и их стабилизацией. Схема данного метода представлена на рисунке 1.5 [61].

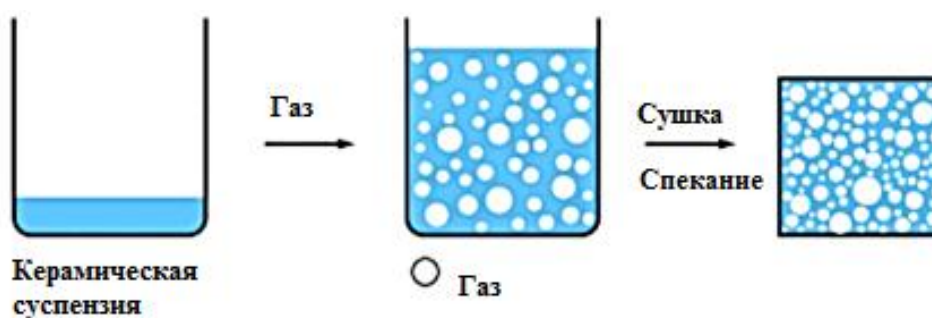


Рисунок 1.5 - Схема метода вовлечения воздуха

На практике часто используют такой пенообразователь как канифольное мыло и др. при одновременном использовании стабилизаторов, таких как агар-агар или желатин и др.

Преимущество данного метода заключается в низкой стоимости и простоте исполнения. Кроме того, данный метод позволяет получить материал с высокой пористостью (92-95%), но с низкой прочностью (не более 10 МПа) [62].

К недостаткам метода можно отнести отсутствие сообщающихся пор, малое количество открытых пор и невозможность точного регулирования морфологии пор. Таким образом, материал, полученный по данной

технологии, может использоваться только в тех случаях, где необходимо наличие пористости в больших процентах, без учета их распределения по размеру и форме.

1.2.5 Метод реплики полимерной губки

Технология была впервые предложена К. Schwrtzalder в 1963 году [63]. Сейчас она широко используется для получения пористой керамики на основе оксида алюминия, карбида кремния, муллита и т.д. Метод основан на импрегнации (пропитывании) органической губки на основе любого органического наполнителя шликером и последующем спекании сырца [64, 65].

Данный метод широко используется как зарубежными, так и отечественными исследователями [66], в частности для получения имплантатов, за счет пропитывания полученной керамики гидроксиапатитом или трикальцияфосфатом [67]. Данный метод получил широкую известность за счет достаточно простой (но длительной) технологии изготовления керамики и экономической доступности. Кроме того, основное достоинство метода заключается в том, что пропитка может быть осуществлена любым веществом. В качестве губки также может быть выбран любой органический наполнитель. К недостаткам метода относится необходимость повторения операции пропитки и температурной обработки губки для придания прочности получаемого материала. Максимальная пористость образца по данному методу может достигать 92%. При этом метод не может применяться для получения фильтрационных элементов, так как в образцах отсутствуют проникаемые поры.

1.2.6 Формирование пористой структуры керамики с помощью золь-гель технологии

Данная технология основана на получении золя и перевода его в гель. Золь-гель технологии используются во многих отраслях производства: производство неорганических сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих неорганических веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон, и др. [68].

Первая стадия данной технологии заключается в формировании химического состава продукта, данный продукт получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора, который носит название золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе варьируется от 1 до 1000 нм. При увеличении концентрации дисперсной фазы появляются коагуляционные контакты между частицами, и начинается структурирование - гелеобразование (вторая стадия золь-гель технологии). Для того чтобы увеличить стабильность структуры и управлять процессами структурообразования воздействуют на прочность контактов путем модификации поверхности частиц за счет добавок поверхностно-активных веществ или создают в растворе пространственную структуру высокомолекулярного органического полимера [69].

Высококонцентрированные дисперсные системы используются при производстве неорганических вяжущих веществ и всевозможных паст. Такие системы обладают высокой пластичностью. Коагуляционные силы способны не только сохранять форму геля, что важно при формовании изделий, но вызывать постепенное уплотнение геля, сопровождающееся выделением дисперсной фазы из пор геля, уменьшением его объема, повышением плотности и прочности. При удалении дисперсионной среды (третья стадия процесса) появляются прочные фазовые контакты. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель). В процессе сушки

может происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. В настоящее время уже разработаны способы сушки, способные уменьшать этот эффект и обеспечивать получение материалов с высокой открытой пористостью [69], также возможно получение керамики с пористыми и сообщающимися порами, при модификации метода. Данная технология применяется для получения как пористой, так и прочной керамики [70-72].

1.3 Особенности применения органических компонентов для получения керамики со сквозной пористостью

Применение органических компонентов для получения пористой керамики имеет ряд преимуществ по сравнению с использованием неорганических материалов. Такие компоненты при обжиге мгновенно выгорают без остатка и в большинстве случаев не загрязняют материал другими компонентами. В тоже время, часть органических компонентов при повышении температуры может плавиться, что иногда также имеет положительный эффект за счет образования небольшого количества жидкой фазы, образцы лучше спекаются и имеют более высокую прочность.

1.3.1 Использование волокнистых материалов для создания проникающей пористости

Для получения пористой керамики с преимущественно открытыми удлиненными порами используют добавки, соответствующей конфигурации. В основном это опилки, шелуха от зерновых культур, волокна бамбука, волокна целлюлозы и т.д. [47, 72]. В зависимости от типа добавки применяют и различные техники формования керамических материалов. Наиболее простой способ, это введение добавки в исходную шихту с последующим прессованием шихты [74]. Для получения изделий сложной конфигурации применяют метод шликерного или термопластичного литья [75]. В случае,

когда в качестве добавок используются волокна, часто применяют метод пропитки исходных волокон керамическим шликером [76] или комбинируют пропитку волокон с другим методом формования.

Основное преимущество данного метода заключается в том, что морфология пор определена конфигурацией вводимой добавки. При этом необходимо учитывать, что при приложении нагрузки при формовании или сушки сырца, может произойти деформация добавки, и, как следствие, изменение морфологии поры. Еще одним недостатком метода является равномерное распределение и ориентация добавки в объеме сырца. Если необходимо получить образец с расположением пор строго в одном направлении, то это вносит дополнительные сложности при формовании образцов.

1.3.2 Получение кристаллов органического вещества – порообразователя в объеме суспензии

Метод заключается в формировании кристаллов органического соединения, кристаллизующегося при изменении (понижении) температуры суспензии. В настоящее время данный метод получил большую известность и популярность, за счет возможности регулировать количество и размер пор, а также их конфигурацию.

Одним из вариантов метода, был метод замораживания (freeze casting), который появился в 70-х годах. Метод активно использовался в медицине, биохимии и генетике [77]. Одними из первых, кто начал использовать метод замораживания для формования керамических материалов, были ученые уральского научно-исследовательского института строительных материалов [78]. Ученые предложили замораживать шликер, на основе оксида кремния и воды, в металлической форме в среде жидкого азота. Полученные образцы характеризовались высокой пористостью (около 40%) и прочностью (до 70

МПа). К преимуществам метода ученые отнесли высокую скорость процесса, получение различных форм и конфигураций пор, а также простоту процесса.

В дальнейшем метод активно развивался, и появились новые данные о создании новых материалов с использованием различных органических веществ и керамической основы, кроме того разрабатывались и совершенствовались методы сушки сырцов.

Основная идея метода заключается в том, что суспензия, состоящая из керамического порошка и растворителя, замораживается. При изменении температуры происходит рост кристаллов растворителя и после длительного стадийного процесса сушки, лишняя влага удаляется, а при спекании удаляются образовавшиеся кристаллы. После обжига поры приобретают конфигурацию выгоревших кристаллов [79, 80].

Преимущество метода заключается в том, что в качестве растворителя может быть использована вода, что исключает главный недостаток порообразователей – нежелательные примеси. Вторым важным достоинством метода является возможность варьировать конфигурацию и морфологию пор за счет изменения скорости и времени процесса, температуры охлаждения, типа растворителя и концентрации раствора [81, 82].

Кроме того, использование данного метода, дает возможность осуществлять однонаправленное охлаждение, что позволяет создавать поры одной направленности (рисунок 1.6) [83].

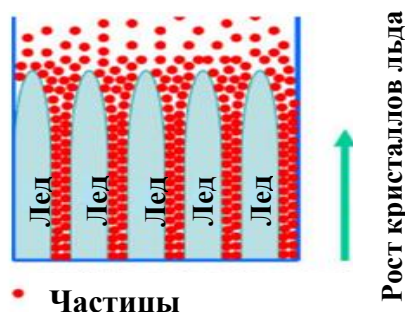


Рисунок 1.6 - Схема процесса направленного замораживания. Кристаллы льда растут в одном направлении, растворенные компоненты (такие как частицы, полимерные молекулы или их смесь) уплотняются между кристаллами [83].

В качестве растворителя, кроме воды, могут использоваться и другие вещества: камфен, бинарные системы нафталин-камфора, вода-глицерол и т.д. [83 - 86]. Применение камфена в качестве растворителя интересно за счет его способности образовывать кристаллы в виде дендритов (рисунок 1.7) [87].

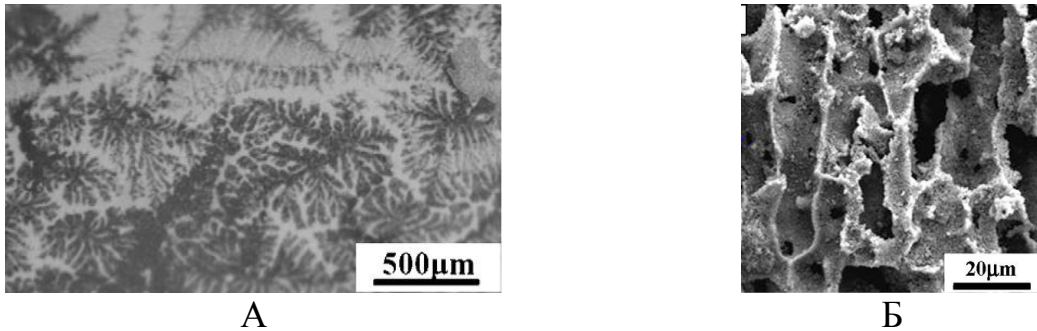


Рисунок 1.7 – Микрофотография пористой керамики с использованием камфена: А – сырой образец, Б- обожженный образец [87]

Интересны исследования по получению материалов с градиентной пористостью данным методом. Установлено, что на морфологию пор и прочность влияет температура замораживания добавки [88, 89].

1.4 Постановка целей и задач

Представленные в литературе данные свидетельствуют о том, что большинство из применяемых в настоящее время методов получения пористой керамики имеют как свои достоинства, так и недостатки, а также ограничения. Наибольшее распространение получил метод выгорающих добавок, за счет своей простоты и возможности регулирования морфологии пор. Но в настоящее время наиболее интересным и перспективным для получения прочной керамики с тонкими проницаемыми порами может считаться метод кристаллизации добавки в объеме суспензии.

Согласно литературным данным большая часть применяемых добавок образуют кристаллы в виде сложных форм, что неприемлемо для фильтров. Кроме того, использование воды или других органических растворителей осложняется тем, что процесс замораживания (инициирующий рост

кристаллов) необходимо проводить в среде азота при очень низких температурах. Такой способ охлаждения необходим для быстрого роста кристаллов растворителя, но при этом требует последующего трудоемкого процесса сушки сырцов.

На наш взгляд, насыщенный раствор карбамида является одним из перспективных растворителей для получения пористой керамики с проницаемыми порами, так как в процессе понижения температуры (охлаждения суспензии), из раствора образуются кристаллы простой игольчатой формы. При этом из насыщенного раствора карбамида кристаллы образуются при понижении температуры всего на несколько градусов. Процесс длится в течение нескольких минут и не требует дополнительного создания среды (использования азота). За счет того, что образованные кристаллы карбамида не чувствительны к изменению температуры (в отличие от кристаллов льда), но необходимо учитывать, что сушка полученных сырцов протекает только в условиях пониженной влажности.

Процесс получения кристаллов органического вещества– порообразователя при понижении температуры суспензии имеет ряд преимуществ перед другими способами получения пористых материалов. Способ является экономически более выгодным, не требует дорогостоящих установок, подвода азота, этапной сушки. Кроме того, использование в качестве добавки карбамид позволяет получать вытянутые игольчатые кристаллы. При этом данный метод изучен недостаточно: нет сведений о методах получения керамики с использованием данной добавки, структуре и закономерностях между количеством добавки и пористостью.

В связи с чем, наиболее актуально рассмотреть данный процесс более детально и изучить его с применением в качестве выгорающей добавки – кристаллы карбамида.

Целью данной работы является разработка состава и технологии получения пористой керамики с тонкими проницаемыми порами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование различных типов порообразующих добавок;
- исследование морфологии порового пространства при использовании различных типов выгорающих добавок;
- разработка состава керамики на основе смеси оксидов Al_2O_3 - ZrO_2 ;
- разработка формы для получения пористой керамики с проницаемой пористостью методом кристаллизации добавки;
- исследование влияния температуры и времени охлаждения суспензии на морфологию пор;
- разработка технологии получения пористых материалов.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исходные оксидные материалы

В качестве исходных материалов для получения пористой керамики использовалась основная смесь, состоящая из оксидов и различные выгорающие добавки для получения пор.

2.1.1 Оксид циркония

В качестве одного из основных компонентов использовался микронный и нанопорошок оксида циркония. Комбинируя порошки различной дисперсности, исследовалось влияние их соотношения на прочностные свойства спекаемого материала.

Микронный порошок оксида циркония

В качестве цирконий содержащего сырья использовался частично стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (рисунок 2.1), произведенный ОАО «Чепецкий механический завод» (ЧМЗ), г. Глазов, Россия [90].

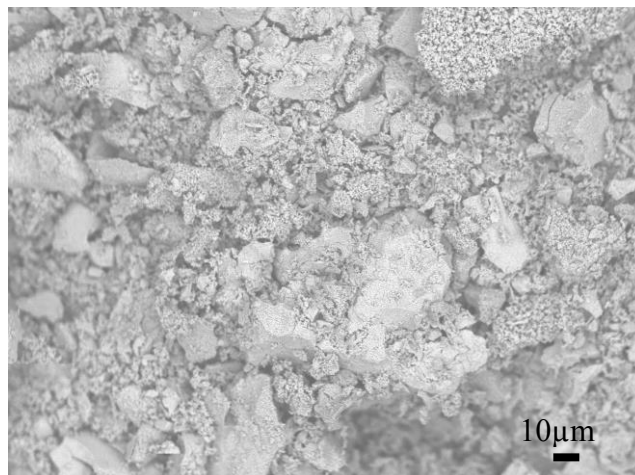


Рисунок 2.1 - Микрофотография микронного порошка ZrO_2

По рентгенограмме (рисунок 2.2) видно, что порошок представляет собой диоксид циркония тетрагональной и моноклинной фазы с преобладанием моноклинной фазы (53,4 об% против 46,6 об.%).

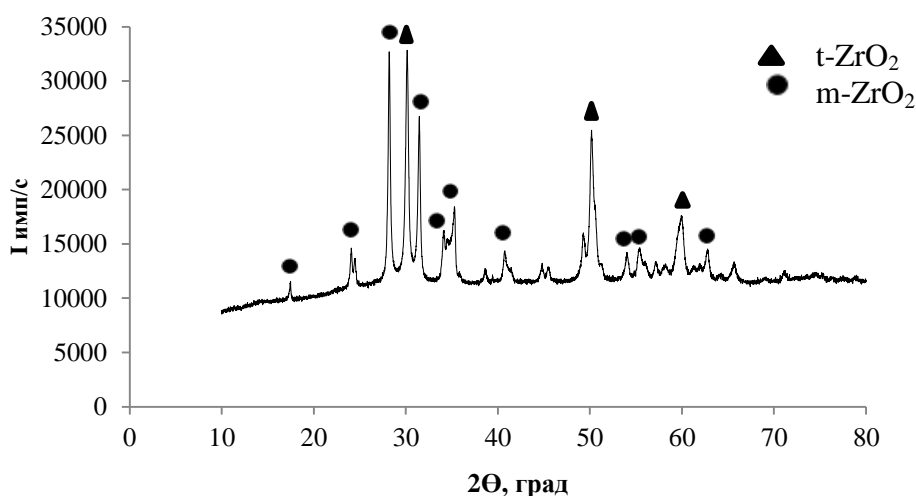


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма микронного порошка оксида циркония

Химический состав диоксида циркония марки ДЦИЗ удовлетворяет «ТУ 344-2000» и представлен в таблице 2.1, гранулометрический состав порошка представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.1 - Химический состав частично стабилизированного диоксида циркония марки ДЦИЗ

Наименование показателей	Норма для марки ДЦИЗ, % Согласно ТУ 344-2000	Факт, %
Массовая доля суммы диоксидов циркония, гафния и оксида иттрия, не менее	99,2	93,4
Массовая доля диоксида кремния, не более	0,15	0,10
Массовая доля оксида железа, не более	0,1	0,1
Массовая доля диоксида титана, не более	0,1	0,1
Массовая доля оксида кальция, не более	0,05	0,01
Массовая доля оксида алюминия, не более	0,1	0,1
Массовая доля оксида иттрия	4-6	5,9
Массовая доля оксида магния, не более	0,03	0,01
Массовая доля суммы оксидов натрия и калия, не более	0,05	0,01
Массовая доля оксида серы, не более	0,3	0,1
Массовая доля оксида фосфора, не более	0,1	0,1
Потери массы при прокаливании, не более	0,5	0,1

Таблица 2.2 - Гранулометрические показатели ДЦИЗ согласно ТУ 344-200

Фракционный состав	Количество
до 8,5 мкм, % весовых, не более	20%
до 32 мкм, % весовых, не более	80%
Остаток на сите 0,315 мм, %, не более	0,5

Нанопорошок оксида циркония

В качестве нанопорошка использовался частично стабилизированный плазмохимический нанопорошок оксида циркония производства Северского химического комбината (СХК), г. Северск, Россия.

Порошок состоит из полых, скорлупообразных образований неправильной формы, собранных в агрегаты размером 10-20 мкм (рисунок 2.3). Толщина стенок сфер не превышает 100 нм.

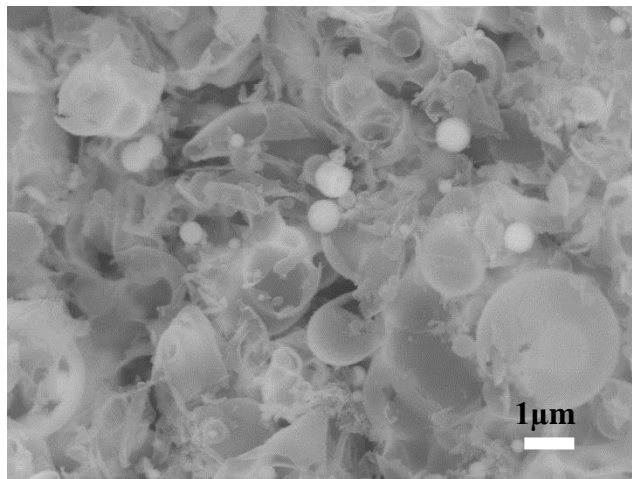


Рисунок 2.3 - Микрофотография нанопорошка ZrO_2

Проведенный энергодисперсионный анализ показал наличие в нанопорошке оксида циркония от 10 до 11,5 мас.% оксида иттрия (рисунок 2.4).

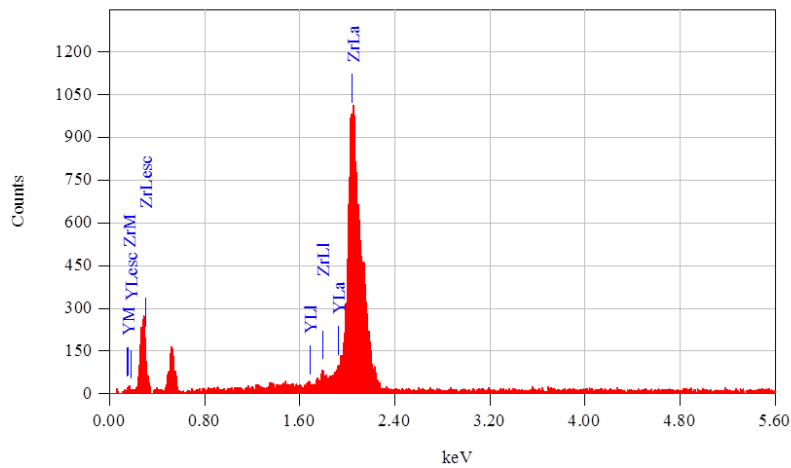


Рисунок 2.4 - Энергодисперсионный анализ нанопорошка оксида циркония

Согласно данным РФА нанопорошок состоит из тетрагональной фазы оксида циркония (97 об.%) и кубического оксида иттрия (3 об.%). Избыточное количество Y_2O_3 , который не вошел в структуру твердого раствора (рисунок 2.5).

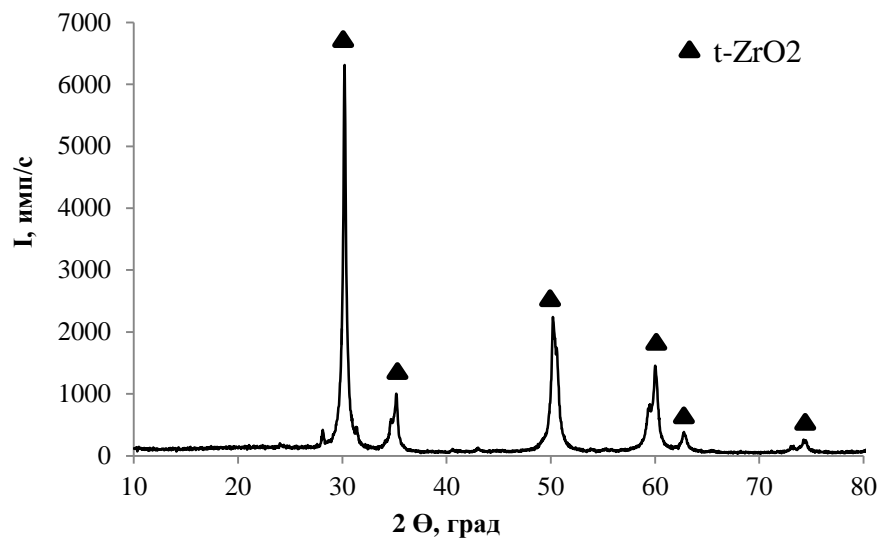


Рисунок 2.5 - Рентгенограмма нанопорошка оксида циркония, количество тетрагональной фазы ZrO_2 97 об.%

2.1.2 Оксид алюминия

В качестве одного из основных компонентов также использовался микронный и нанопорошок оксида алюминия. Комбинируя порошки

различной дисперсности, исследовалось влияние их соотношения на прочностные свойства спекаемого материала.

Микронный порошок оксида алюминия

В качестве алюмооксидного сырья использовался технический глинозем марки ГН производства Nabalox компании Nabaltec AG (Германия). На рисунке 2.6 представлена микрофотография порошка.

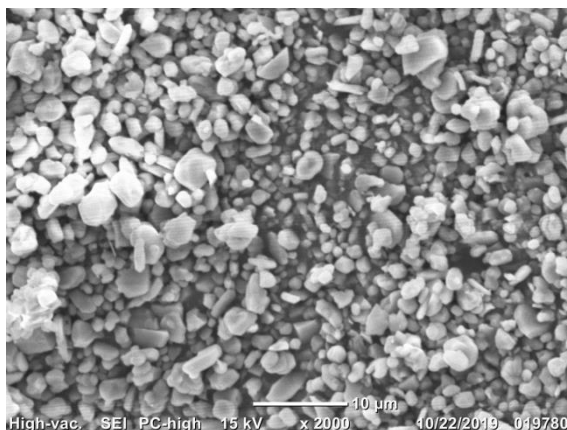


Рисунок 2.6 – Микрофотография микронного порошка Al_2O_3

Согласно данным РФА (рисунок 2.7) исходный порошок содержит только фазу $\alpha-Al_2O_3$ с ромбоэдрической кристаллической решеткой.

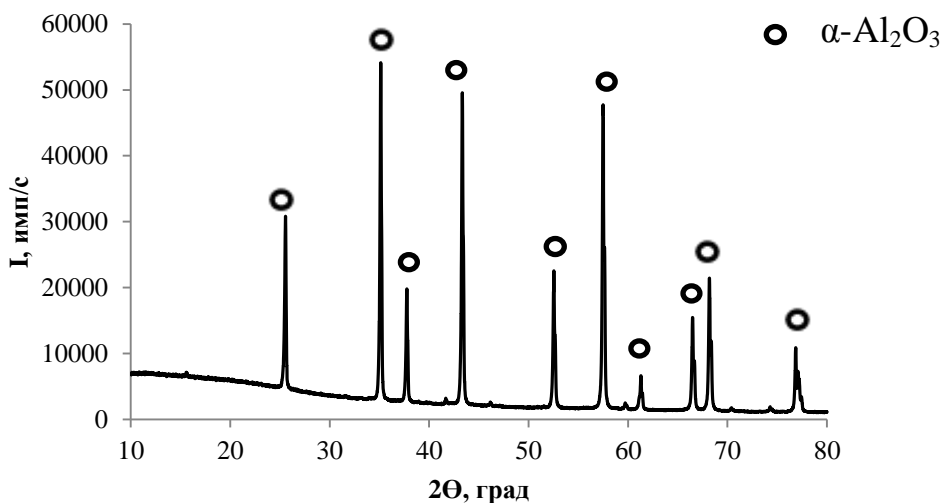


Рисунок 2.7 - Рентгенограмма микронного порошка Al_2O_3

Химический состав глинозема марки ГН соответствует ГОСТ 30559-98 «Глинозем неметаллургический. Технические условия» и представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Характеристика технического глинозема марки ГН [91]

№ п/п	Содержание, %		Содержание, %
	По ГОСТ 30559-98	Для марки ГН	
1	SiO ₂ не более	0,1	0,03
2	Fe ₂ O ₃ не более	0,03	0,014
3	Na ₂ O не более	0,1	0,08
5	Влага не более	1	0
6	Al ₂ O ₃ не менее	94	99,76

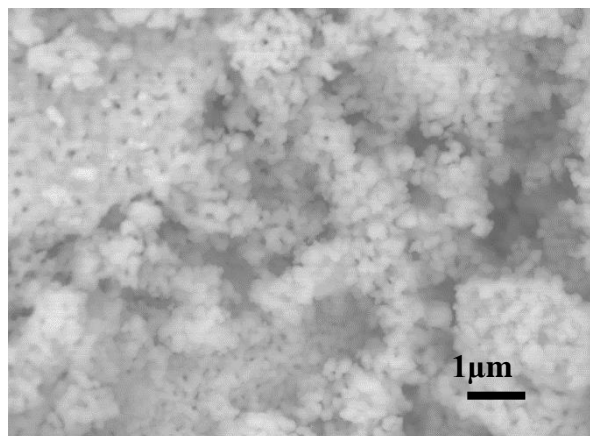
Гранулометрический состав глинозема представлен в таблице 2.4 в соответствии с техническими условиями продукта на оксид алюминия «NO 313», компании Nabalox.

Таблица 2.4 - Гранулометрические показатели технического глинозема марки ГН [92]

Свойства	Значение	Единица измерения
Удельная плотность	$3,9 \cdot 10^{-3}$	кг/м ³
Насыпная плотность	650	кг/м ³
Удельная поверхность (ВЕТ)	10	м ² /г
Средний размер зерна	2,0	мкм

Нанопорошок оксида алюминия

В качестве нанопорошка использовался порошок оксида алюминия производства Stanford (США). Порошок состоит из сферических частиц и имеет рыхлую структуру (рисунок 2.8)

Рисунок 2.8 - Микрофотография нанопорошка Al₂O₃

Согласно данным РФА исходный порошок содержит только фазу α - Al_2O_3 с ромбоэдрической кристаллической решеткой (рисунок 2.9).

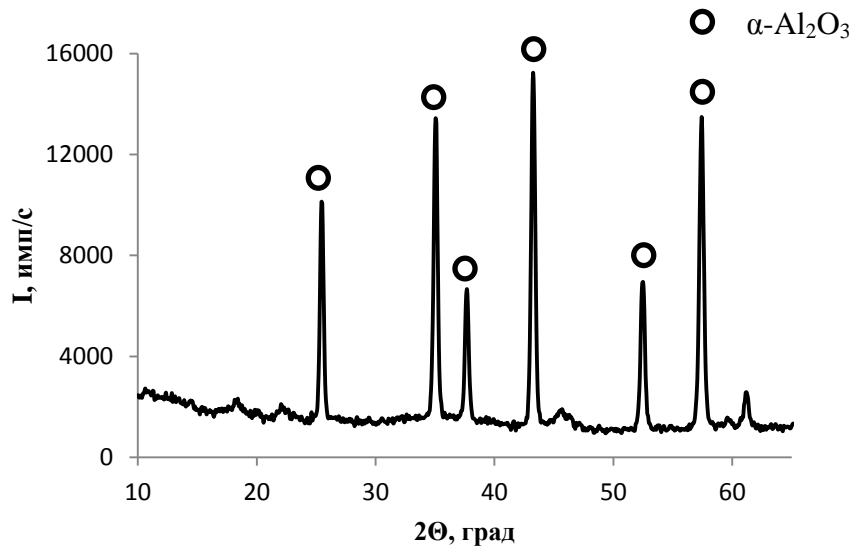


Рисунок 2.9 - Рентгенограмма нанопорошка оксида алюминия

2.2 Порообразующие компоненты шихты

Для получения керамики с проницаемой пористостью в работе анализировалась возможность применения различных типов выгорающих добавок: синтетические и натуральные волокна, органические кристаллизующиеся вещества (камфора, карбамид) и непосредственно кристаллы растворителя – воды.

2.2.1 Волокна

В качестве порообразующих веществ были использованы синтетические и натуральные волокна.

Хлопковое волокно относится к целлюлозным волокнам, в основе которых лежит природный полимер – целлюлоза. Волокно хлопка содержит более 95% целлюлозы, остальное представляет собой сопутствующие вещества. При значительном повышении температуры сухие волокна теряют прочность, а при температуре 250°C волокна обугливаются [93].

Шерстяное волокно относится к натуральным волокнам животного происхождения. Основным составляющим его веществом является животный белок – кератин. Волокно имеет три слоя: чешуйчатый, корковый и сердцевинный. По гигроскопичности шерсть превосходит все волокна. Она медленно впитывает и испаряет влагу. Под действием влаги и тепла кератин размягчается, и удлинение шерсти возрастает до 60% и более. При высыхании шерсть дает максимальную усадку [93]. В пламени волокна шерсти спекаются, образуя на конце черный шарик, который легко растирается, при вынесении из пламени они не горят.

Синтетическое волокно также было использовано в качестве порообразующего вещества. Волокно вырабатывается мономером, которые под действием химического синтеза преобразуются в полимеры. Данные волокна обладают низкой гигроскопичностью. В качестве волокон использовались полиамидные волокна [93].

2.2.2 Карбамид

Карбамид H_2NCONH_2 - амид карбаминовой кислоты H_2NCOOH . Карбамид выпускается в виде гранул. В работе использовался карбамид производства Кемеровского агрохимического завода. Раствор карбамида в воде обладает слабощелочными свойствами. Плотность карбамида в твердом виде 1335 кг/м^3 , температура плавления при 1 атм составляет $132,7 \text{ }^\circ\text{C}$ [94]. При кристаллизации из раствора он представляет собой кристаллы без цвета и запаха, имеющие вид длинных тонких призм. В таблице 2.5 представлена зависимость растворимости гранул карбамида в воде от температуры.

Таблица 2.5 - Растворимость карбамида в воде [94]

Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость вес. %	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость вес. %
0	40,0	60	71,88
10	45,80	70	76,28
20	51,83	80	79,72
30	57,17	90	83,72
40	62,25	100	88,42
50	67,23		

2.2.3 Камфора

В качестве альтернативной порообразующей добавки использовалась камфора, которая вводилась в виде камфорного спирта 10% (ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»).

В состав камфорного спирта входит: камфора рацемическая и 70%-й этиловый спирт. В 1 мл жидкости содержится 20 мг камфоры.

Камфора ($C_{10}H_{16}O$) представляет собой кетон терпенового ряда, что обуславливает ее своеобразный запах. Это не имеющие цвета легколетучие кристаллы, которые плохо растворимы в воде, но растворимы в органических растворителях, в том числе в спирте. Молярная масса камфоры 152,23 г/моль, плотность $0,990 \cdot 10^3$ кг/м³, $T_{\text{плав}}=179,75$ °С. Чистая камфора малотоксична [95].

2.3 Методы исследования

2.3.1 Гомогенизация оксидных компонентов

Гомогенизация микронных и нанопорошков, а также порообразующих добавок (синтетических волокон) осуществлялась в мини-мельнице Pulverisette 23. Принцип действия мини-мельницы основан на вертикальном колебании размольного стакана, которое генерируется с большой амплитудой, измельчение происходит за счет столкновения шаров и трения между шарами и стенкой размольного сосуда. Преимущества данного оборудования заключается в быстром измельчении и перемешивании, возможности устанавливать и воспроизводить время измельчения, регулировать частоту колебаний, простое обслуживание и чистка размольных стаканов.

2.3.2 Обжиг керамической массы

Обжиг алюмоциркониевой керамики осуществлялся в камерной печи периодического действия с применением неметаллических электрических нагревателей (хромитлантановых) в воздушной среде.

Нагреватели из хромита лантана могут быть разогреты на поверхности до 1800—1850°C. В печи может быть достигнута температура 1700—1750°C при соответствующей изоляции печи. Для предотвращения окраски образцов оксидом хрома, капсуль накрывали сверху еще одним капсулем.

2.3.3 Определение усадки при обжиге

В работе использовались образцы двух геометрических форм: балки (рисунок 2.10) и диска (рисунок 2.11). Усадка образцов определялась после обжига по сторонам b и l (рисунок 2.10) и по сторонам h и d соответственно (рисунок 2.11).

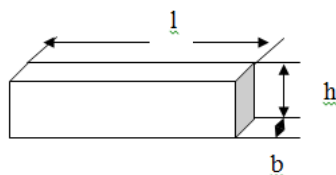


Рисунок 2.10 - Измерение усадки образца в форме балки

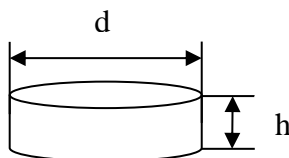


Рисунок 2.11 - Измерение усадки образца в форме диска

Расчет усадки в длину:

$$\Delta L = \frac{l_{\phi} - l_0}{l_{\phi}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где l_{ϕ} – длина формы,

l_0 – длина образца после обжига.

Расчет усадки в ширину:

$$\Delta L = \frac{b_{\phi} - b_0}{b_{\phi}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где b_{ϕ} – ширина формы,

b_0 – ширина образца после обжига [94].

2.3.4 Определение кажущейся и относительной плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения обожженных изделий

При известной массе тела определение кажущейся плотности сводится к измерению его объема, включая объем всех его пор [96].

В России наибольшее распространение получили методы насыщения и гидростатического взвешивания, позволяющие одновременно определять кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение [96].

В качестве пропитывающей жидкости для обожженных материалов использовали воду. Подготовленные образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,00001 г. Для насыщения пор образцов жидкостью применяли метод вакуумирования [96]. Образцы, насыщенные жидкостью, на воздухе и в погруженном состоянии, взвешивали на гидростатических весах (рисунок 2.12) фирмы SartoriusMS, Германия.

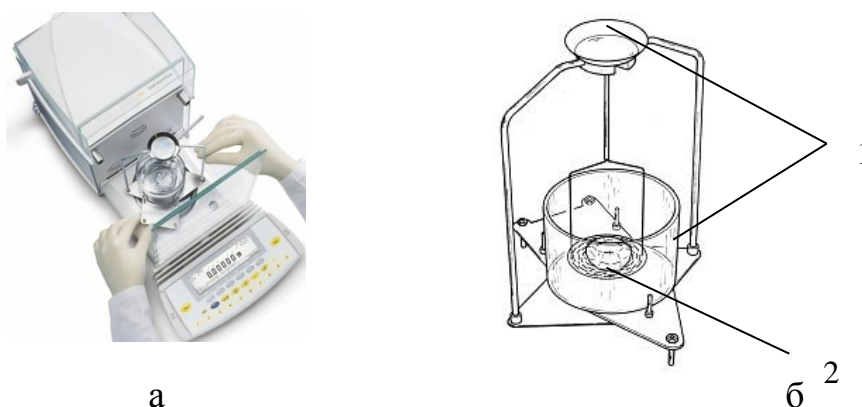


Рисунок 2.12 - Гидростатические весы для определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости: а – общий вид весов, б – набор для определения плотности (1-специальная чаша и подвес; 2-испытуемый образец)

При взвешивании в погруженном состоянии образец помещали на легкую сетчатую подставку. Для взвешивания на воздухе образца, насыщенного жидкостью, предварительно влажным отжатым полотенцем удаляли с его поверхности избыток жидкости. После каждых 10-15 таких операций ткань повторно отжимали. Взвешенные образцы снова помещали в жидкость и хранили в ней до завершения всех расчетов [96].

Величину водопоглощения (B) и открытой пористости (Π_0) подсчитывали с точностью до 0,1%, величину кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$) – с точностью до 0,001 кг/м³ по следующим формулам (3-5):

$$B = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$\Pi_0 = \frac{m_1 - m}{m_1 - m_2} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m \cdot \gamma_f}{m_1 - m_2} \quad (5)$$

где m – масса сухого образца при взвешивании на воздухе, г;

m_1 и m_2 – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании, соответственно, на воздухе и в жидкости, г;

γ_f – плотность использованной жидкости, г/см³ [96, 97].

По полученным значениям кажущейся плотности рассчитывали относительную плотность ($\rho_{\text{отн}}$) и общую пористость по формулам ($\Pi_{\text{общ}}$) (6-8).

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \cdot 100\%, \quad (6)$$

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{100}{\frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)\%}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{M(\text{ZrO}_2)\%}{\rho_{\text{ZrO}_2}}} \quad (7)$$

$$\Pi_{\text{общ}} = (100 - \rho_{\text{отн}})\% \quad (8)$$

2.3.5 Метод ртутной проникающей порометрии

Размер пор в спеченных образцах определялся методом ртутной порометрии на порометре QuantachromePoreMaster 33.

Метод ртутной порометрии - один из методов исследования пористой структуры твердого тела. Метод позволяет получать сведения о пористой структуре в широком интервале размеров пор. Метод основан на том, что жидкость, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры при воздействии внешнего давления [100, 103]. Объем жидкости, заполняющей поры, является функцией внешнего давления, что и позволяет получить информацию о распределении пор по размерам. Для внедрения в поры может быть использована любая жидкость с углом смачивания более 90° , в условиях эксперимента в качестве такой жидкости использовалась ртуть.

Чтобы заполнить ртутью объем поры, необходимо приложить силу. Уравнение 15 является исходным для расчета кривой распределения объема пор по радиусам на основе данных ртутной порозиметрии:

$$Pr = -2 \cdot \gamma \cdot \cos(\theta) / P \quad (15)$$

Pr – радиус пор;

γ – поверхностное натяжение ртути;

θ – краевой угол смачивания ртути;

P – давление при проникновении.

Ртутно-порометрические установки содержат два основных узла: систему создания давления для внедрения ртути в объемы пор твердого тела и систему измерения объема вдавленной в поры ртути. Все порометрические установки снабжены оборудованием для вакуумирования образца перед измерением [103].

2.3.6 Определение проницаемой пористости

Для измерения проницаемой (сквозной) пористости ($\Pi_{пр}$) спеченных образцов была разработана специальная методика, основанная на капиллярном впитывании жидкости керамическим образцом. Объем проникающих (сквозных) пор устанавливался путем замера массы воды, поглощенной сухим образцом при контакте с мокрой поверхностью. Таким

образом, было определено количество жидкости, которое может поглотить образец под действием капиллярных сил.

На аналитических весах взвешивался сухой образец. В качестве проникающей жидкости использовалась предварительно подкрашенная дистиллированная вода. Вода подкрашивалась с помощью раствора синтетического анилинового красителя – бриллиантового зеленого до получения яркого насыщенного цвета. На плоскую поверхность (стекло) помещался бумажный фильтр и сверху - сухой пористый образец. Подкрашенная вода подводилась через тонкую трубочку к основанию образца. Фильтровальная бумага, быстро впитывая воду, обеспечивала смачивание только нижней поверхности образца. При насыщении образцов на сухой (верхней) поверхности появлялась пленка подкрашенной воды. После удаления избыточной поверхностной влаги с помощью гибкой непористой силиконовой пластинки образец взвешивался на аналитических весах. Проницаемую пористость определяли из соотношения (9). Так как насыщение образцов происходило быстро (не более 5 секунд), то при расчете проницаемой пористости время прохождения жидкости по капиллярам не учитывалось.

$$P_{\text{пр}} = \frac{M_{\text{нас.}} - M_{\text{сух.}}}{V_{\text{обр}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 [\%] \quad (9)$$

При измерении проницаемой пористости использовались образцы высотой 5 мм. Согласно формуле Жюрена (10), максимальный диаметр пор, по которому может подняться жидкость на высоту 5 мм по капилляру соответствует 60 мкм.

$$r = \frac{0.15 \cdot 10^{-6}}{0.5 \cdot 10^{-2}} = 0.30 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 30 \text{ мкм} \quad (10)$$

2.3.7 Механическая прочность

Определение прочности образцов заключается в фиксировании максимального напряжения, которое они способны вынести без разрушения.

Прочность при сжатии – это максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает образец без разрушения. Используются образцы кубической формы. Для определения площади сечения образцы замеряют штангенциркулем. Для точности измерений использовался электронный штангенциркуль ШЦЦ-I производства ООО НТЦ Эксперт, Россия.

Прочность при изгибе – это величина разрушающего изгибающего момента, который при установлении предельного напряжения относят к моменту сопротивления образца [94].

Определение предела прочности при сжатии

Образцы должны иметь форму куба. Плоскости образцов, которые должны прилегать к плитам испытательной машины (пресса), должны быть плоскопараллельны и отшлифованы.

При установке образца на плиту пресса необходимо учитывать возможные перекосы образца. Поэтому на образец снизу и сверху укладывали прокладки из легкого деформируемого материала (картона), которые устраняют действие перекосов, неровностей и других дефектов поверхности образца.

Для проведения испытаний отбирали образцы без видимых дефектов, измеряли, как указано выше, и рассчитывали их среднее сечение по формуле (11).

$$S_{\text{ср}} = \frac{S_{\text{в}} + S_{\text{н}}}{2}, \quad (11)$$

Где $S_{\text{в}}$ и $S_{\text{н}}$ – площади соответственно верхнего и нижнего сечений, см^2 .

При испытании образец устанавливается в центре нижней плиты пресса и прижимается верхней плитой пресса, которая должна плотно прилегать ко всей верхней грани образца. При подаче нагрузки необходимо соблюдать постоянную скорость нагружения вплоть до разрушения образца в момент которого по манометру пресса фиксируют разрушающее (максимальное) напряжение [96]. Разрушающее напряжение (МПа) при сжатии определяют по формуле (12):

$$\sigma_{сж} = \frac{P \cdot S}{a \cdot b} \cdot 0,1, \quad (12)$$

где P – показание манометра, кгс/см²;

S – площадь поршня, см²;

$a \times b$ – площадь образца, см².

Определение предела прочности при изгибе

Предел прочности при изгибе – это максимальное изгибающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения.

Изгибающее действие намного сложнее, чем сжимающее или растягивающее, поскольку в пределах сечения образца действуют и растягивающие (в нижних слоях), и сжимающие (в верхних слоях) напряжения. Наибольшее распространение получили испытания образцов прямоугольного сечения при использовании трехточечного и четырехточечного изгибов. Данные, полученные при трехточечном изгибе всегда выше примерно на 25%, чем при четырехточечном изгибе. Это связано с тем, что максимальное усилие при трехточечном изгибе действует на образец в одном сечении, а при четырехточечном изгибе – в двух, поэтому в последнем случае вероятность попадания дефекта в промежутки между сечениями максимальных напряжений намного больше [96].

Перед испытаниями отбирали прямые образцы без видимых дефектов, отношение длины к большему размеру сечения - больше 7.

Нагрузку образцов производят до полного разрушения, фиксируя разрушающее усилие, необходимое для расчета предела прочности при изгибе по формуле (для прямоугольного образца-балочки) [96]. Испытания проводятся согласно [98]:

Для трехточечного изгиба:

$$\sigma_{изг} = \frac{3Pl}{2bh^2} \cdot 0,1, \quad (13)$$

где P – показание манометра, кгс/см²;

S – площадь поршня, см²;

l – расстояние между опорами, см;

h – высота образца, см;

b – ширина прямоугольного образца, см.

Определение прочности каркаса керамики

Для исследования влияния порообразующих и упрочняющих добавок на прочность керамики без учета объема пор была предложена формула расчета прочности каркаса керамики. Для расчета использовались экспериментальные данные прочности при сжатии и относительной плотности пористой керамики. Прочность каркаса рассчитывалась по формуле 14.

$$\sigma_{\text{карк}} = \frac{\sigma_{\text{сж}}}{\rho_{\text{отн}}} \cdot 100\%, \quad (14)$$

где $\sigma_{\text{сж}}$ – предел прочности при сжатии, МПа

$\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность, %

2.3.8 Дифференциально термический анализ

Дифференциально термический анализ проводили для исходных гранул карбамида и полученных в ходе эксперимента игольчатых кристаллов карбамида, а также для натуральных и синтетических волокон для получения данных о температуре и характере выгорания добавок. Эксперимент проводили на термоаналитической системе для проведения синхронных ДСК/ДТА/ТГ STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH.

Синхронный термический анализ позволяет проводить термогравиметрические и калориметрические измерения на одном образце и в одном приборе. Преимущества такого подхода: условия исследования идентичны и для калориметрических, и для термогравиметрических измерений (та же самая скорость нагрева, атмосфера, поток газов, давление пара на образец, тепловой контакт тигля с образцом и сенсором, действие излучения и т.д.).

Технические характеристики прибора:

- Диапазон температур – до 500°C.

- Скорость нагрева 40°C/мин.
- Скорость охлаждения печи 40°C/мин.
- Масса образца –10,5 мг.
- Разрешение прибора по массе во всем диапазоне – 1 мкг.
- Калориметрическая точность/воспроизводимость $\pm 2\%$ (по металлическим стандартам).
- Чувствительность по ДСК сигналу- 1мкВт.
- Используемый газ - гелий.
- Термопары –Pt / Pt-Rh (тип R).
- Тигли: керамические (Al_2O_3): 40 мкл

Таблица 2.6 - Области применения ДСК и ТГ для эксперимента

ДСК позволяет определять и исследовать:	ТГ позволяет определять и исследовать:
<ul style="list-style-type: none"> • Температуры и теплоты плавления и кристаллизации • Фазовые переходы в твердом состоянии 	<ul style="list-style-type: none"> • Изменение массы образца • Температурную стабильность образца • Режимы окисления/восстановления • Разложение образца

2.3.9 Определение удельной поверхности

Удельная поверхность микронных и нанопорошков оксидов алюминия и циркония определялась на анализаторе удельной площади поверхности Quantachrome NOVA 2200-е. Прибор осуществляет быстрый и точный анализ сорбции азота на поверхности твердых тел, полностью автоматизированных анализаторов, для измерения удельной площади поверхности по методам БЭТ.

Теория БЭТ (Брюнауэра – Эммета - Теллера) основана на кинетической модели адсорбционного процесса, выдвинутой Лэнгмюром. В этой модели поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных мест. В состоянии динамического равновесия скорость

конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест [99, 100].

Технические характеристики прибора:

- Диапазон определяемых площадей от 0,01 до свыше 2000 м²
- Адсорбаты N₂
- Подготовка образца вакуумная дегазация
- Диапазон температур: до 350°С
- Воспроизводимость (по полной шкале) 0,02%.

2.3.10 Растровая электронная микроскопия

Наличие, размер и морфология пор, поверхность, наличие примесей в спеченных образцах было изучено при помощи сканирующего (растрового) электронного микроскопа JEOLJSM-600.

Принцип действия растрового электронного микроскопа (РЭМ) основан на том, что на анализируемый образец направляется электронный пучок, при взаимодействии между пучком и образцом генерируются ответные сигналы различной физической природы, которые собираются детектором и используются для синхронного построения изображения на экране [101, 102]. Схема основных узлов РЭМ приведена на рисунке 2.13.

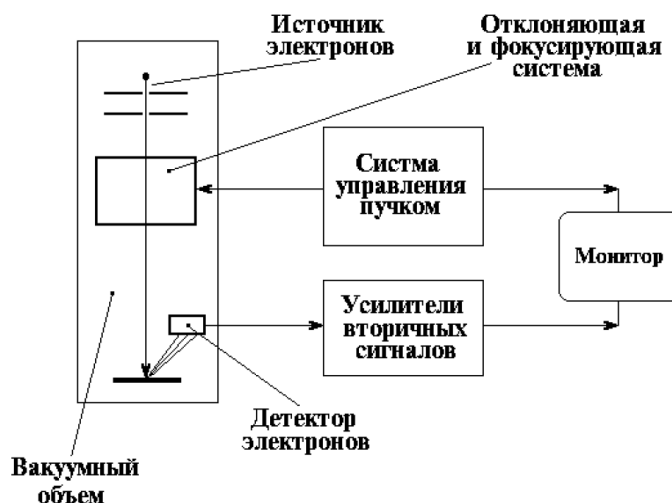


Рисунок 2.13- Схема работы РЭМ

2.3.11 Рентгенофазовый анализ

Структура вещества и фазовый состав исходных порошков и спеченных образцов определялись на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S с вертикальным высокоточным гониометром производства Shimadzu. Использовался материал анода рентгеновской трубки - Cu.

В основе рентгенофазового анализа явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Дифракция – явление сильного рассеяния волн на периодической решетке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. Явление наблюдается при рассеивании рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазовом анализе, в котором в качестве рассеивателя выступает кристаллическая решетка фазы. При этом интенсивные пики рассеивания наблюдаются тогда, когда выполняется условие Вульфа-Брэгга:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (16)$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, Å;

θ – угол, под которым наблюдается дифракция, град.;

n – порядок дифракции;

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, Å.

При взаимодействии материала с рентгеновскими лучами для каждого сорта плоскостей найдется определенное число кристалликов, попавших в отражающее положение. В этом случае под углом θ под наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей, характеризующийся разной интенсивностью. Угловое положение максимума будет определяться значением d [104, 105].

2.4 Методология проведения исследований

Методология работы включала следующие этапы (рисунок 2.14):

- исследование процесса порообразования с применением готовых волокнистых порообразователей;
- изучение возможности и установление оптимальных параметров процесса кристаллизации порообразователя в суспензии оксидов;
- исследование свойств получаемых при термообработке материалов и выбор выгорающей добавки;
- разработка технологической схемы получения пористой проницаемой керамики при кристаллизации карбамида в водной оксидной суспензии и через стадию подготовки безводного оксидно-карбамидного гранулята на временной парафиновой связке.

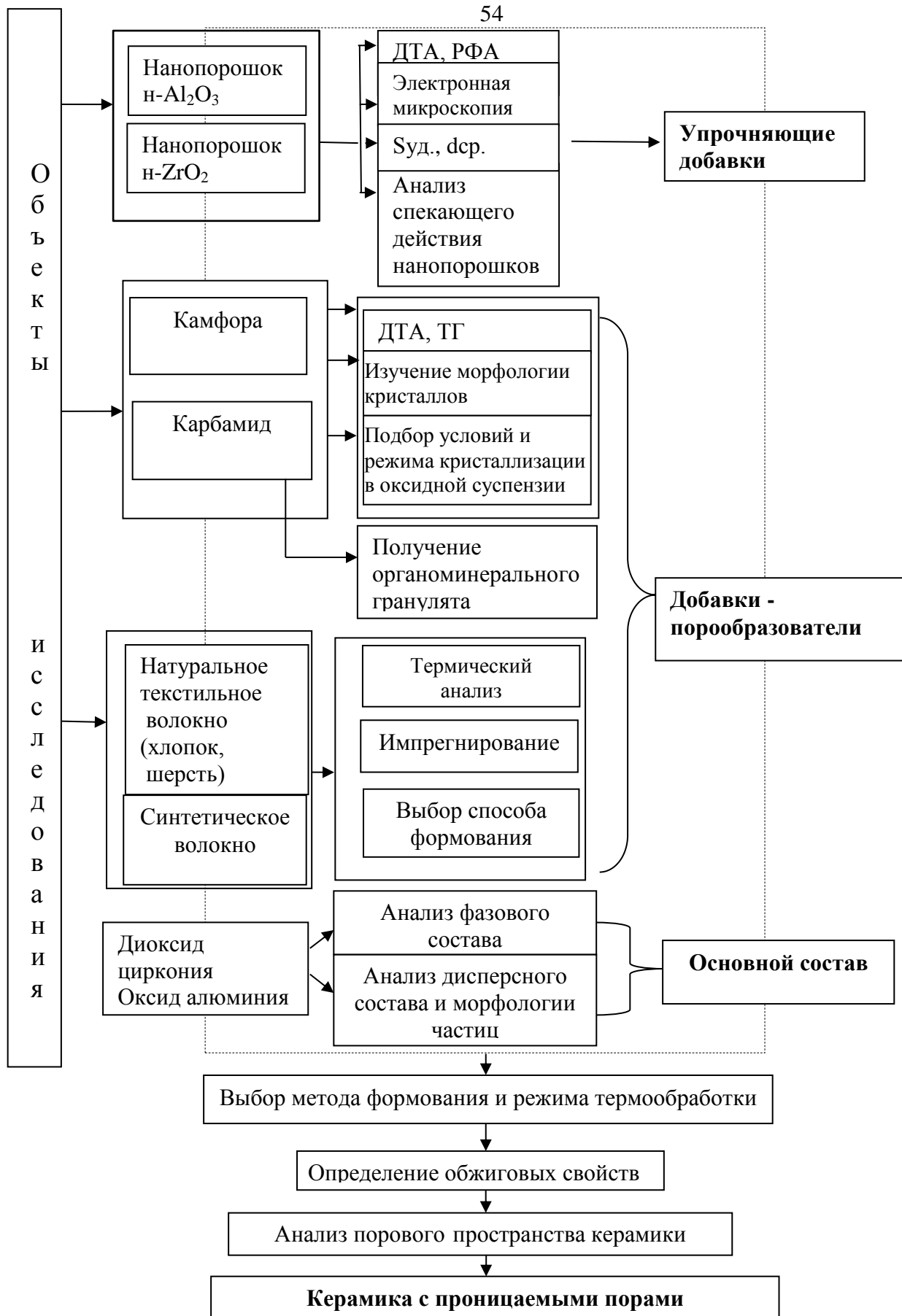


Рисунок 2.14- Методологическая схема работы

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОРООБРАЗОВАНИЯ В КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЛОКНИСТОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ И ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ В ОКСИДНОЙ СУСПЕЗИИ ИЗ РАСТВОРА

3.1. Спекание керамики при формировании заготовок из водных суспензий без добавок порообразователей

Для подбора оптимального соотношения между оксидами алюминия и циркония необходимо найти компромисс между прочностью, пористостью и стоимостью разрабатываемой керамики. Известно [57, 107], что добавление оксида циркония в корундовую керамику положительно сказывается на свойствах прочности и трещиностойкости керамики, замедляется рост зерен алюмооксидной матрицы. На основе литературных данных выявлено, что оптимальное количество диоксида циркония в алюмоциркониевой керамики должно составлять 15-35 мас.% [108]. При этом, свойства керамики от количества оксида циркония изменяются нелинейно. Установлено, что при содержании оксида циркония в количестве 30 мас.% стойкость к коррозионному износу возрастает в 4 раза, керамика имеет меньше микроструктурных дефектов. Таким образом, 70:30 является оптимальным соотношением между оксидом алюминия и оксидом циркония [109].

Керамика на основе оксидных порошков алюминия и циркония может спекаться при различных температурах. Для подбора оптимальной температуры спекания использовалась оксидная смесь на основе 70 мас.% Al_2O_3 -30 мас.% ZrO_2 . Были исследованы температуры спекания от 1550 °С до 1600 °С. Образцы готовились методом прессования (влажность пресс-порошка 6%) при давлении прессования 156 МПа. Для выбора оптимальной температуры полученные образцы обжигались при различных температурах со скоростью нагрева 2°С/мин и выдержкой при конечной температуре 2

часа. В таблице 3.1 представлены усредненные значения характеристики керамики по пяти образцам на каждую температуру спекания.

Таблица 3.1- Характеристика керамики состава 70 мас.% Al_2O_3 – 30 мас.% ZrO_2 при различных температурах обжига

Температура, °С	ΔL , %	По, %	В, %	$\rho_{\text{каж}} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
1550	7,0	15,849	4,452	3,560	81,839
1570	8,0	12,430	3,546	3,651	84,236
1580	9,2	10,52	2,800	3,758	86,407
1590	9,8	8,23	2,360	3,758	90,425
1600	10,4	4,598	1,273	4,199	95,402

Выявлено, что с ростом температуры на 20 °С пористость керамики снижается в среднем на 5% (таблица 3.1), а кажущаяся плотность существенно возрастает (рисунок 3.1), идет процесс уплотнения материала.

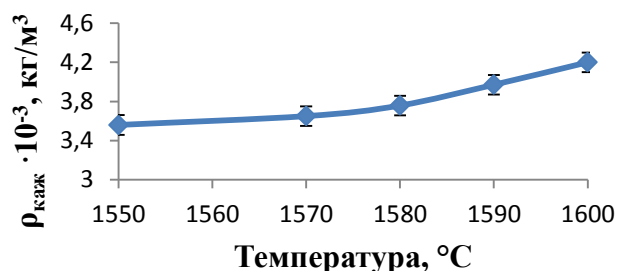


Рисунок 3.1 – Зависимость плотности спеченной керамики от температуры спекания

Таким образом, оптимальными температурами спекания образцов состава 70 мас.% Al_2O_3 -30 мас.% ZrO_2 для получения пористой керамики были выбраны температуры 1550°С и 1580°С.

Для исследования влияния малых добавок нанопорошков Al_2O_3 и ZrO_2 на свойства керамики были использованы порошки, представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Характеристика исходных материалов

Наименование	Производитель	Средний размер частиц, мкм
микронный α - Al_2O_3	Nabalox	1,20
микронный ZrO_2	ЧМЗ	0,82
наноразмерный α - Al_2O_3	Stanford	0,070
наноразмерный ZrO_2	СХК	0,065

Для исследования влияния нанопорошка на свойства керамики, количество вводимой добавки оксида алюминия или оксида циркония изменялось от 0,25% до 1,5% с шагом 0,25%. Образцы готовились методом прессования (влажность пресс-порошка 6%, удельное давление прессования 156 МПа) и спекались при температуре 1550 и 1580°C. Для точности определения свойств керамики было приготовлено по 5 образцов каждого состава. В таблицах 3.3 и 3.4 – представлены усредненные значения по пяти образцам.

Таблица 3.3 – Свойства спеченной керамики с добавкой нанопорошка,
T_{сп}=1550°C

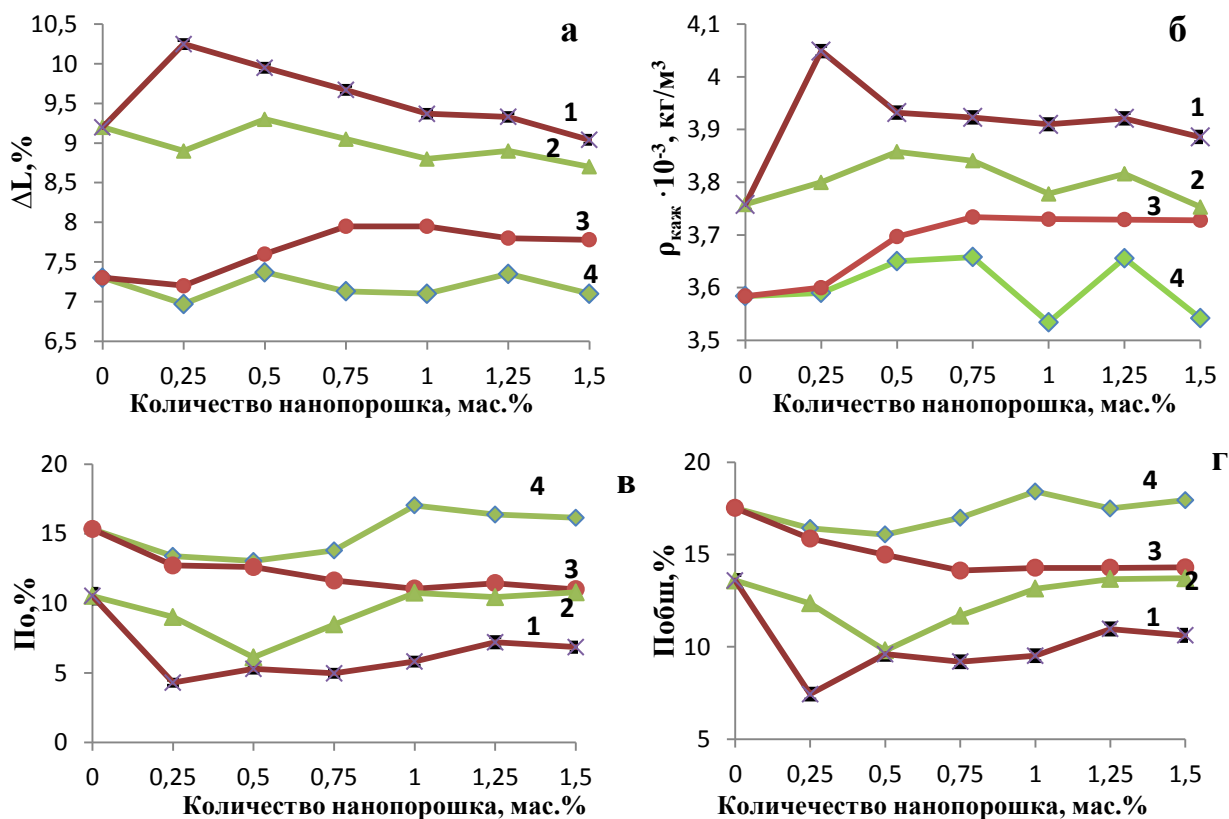
№	Количество добавки, мас. %	ΔL , %	$P_{\text{общ}}$, %	P_o , %	$\rho_{\text{каж}} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
0	0	7,3	17,517	15,329	3,584
н-ZrO ₂					
1	0,25	6,97	16,429	13,395	3,600
2	0,5	7,37	16,084	12,598	3,650
3	0,75	7,13	16,989	13,801	3,658
4	1,0	7,10	18,414	17,036	3,534
5	1,25	7,35	17,494	16,376	3,656
6	1,5	7,10	17,943	16,147	3,542
н-Al ₂ O ₃					
1	0,25	7,20	15,862	12,716	3,600
2	0,5	7,60	14,989	12,598	3,697
3	0,75	7,95	14,127	11,635	3,734
4	1,0	7,95	14,276	10,755	3,730
5	1,25	7,80	14,276	11,440	3,729
6	1,5	7,78	13,717	10,780	3,728

Таблица 3.4 – Свойства спеченной керамики с добавкой нанопорошка,
T_{сп}=1580°C

№	Количество добавки, мас. %	ΔL , %	$P_{\text{общ}}$, %	P_o , %	$\rho_{\text{каж}} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
0	0	9,2	13,593	10,52	3,758
н-ZrO ₂					
1	0,25	8,90	12,351	9,007	3,800
2	0,5	9,30	9,809	6,110	3,858
3	0,75	9,05	11,686	8,468	3,841
4	1,0	8,80	13,151	10,755	3,778
5	1,25	8,90	13,670	10,438	3,816
6	1,5	8,70	3,717	10,780	3,753
н-Al ₂ O ₃					
1	0,25	10,25	7,440	4,289	4,049

Продолжение таблицы 3.4					
№	Количество добавки, мас. %	ΔL , %	$P_{\text{общ}}$, %	$P_{\text{о}}$, %	$\rho_{\text{каж}} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
2	0,5	9,95	9,603	5,280	3,932
3	0,75	9,68	9,195	4,960	3,923
4	1,0	9,37	9,523	5,8110	3,910
5	1,25	9,33	10,966	7,196	3,921
6	1,5	9,04	10,620	6,842	3,886

По полученным данным построены графики (рисунок 3.2 а-г). Для наглядности погрешность измерения показано только для 1 состава.



1 - добавка нанопорошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{сп}}=1580^\circ\text{C}$; 2 - добавка нанопорошка ZrO_2 , $T_{\text{сп}}=1580^\circ\text{C}$; 3 - добавка нанопорошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$; 4 - добавка нанопорошка ZrO_2 , $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$.

Рисунок 3.2 - Зависимость изменения усадки (а), кажущейся плотности (б), открытой (в) и общей пористости (г) образцов керамики от количества нанопорошка при температурах обжига 1550°C и 1580°C .

По полученным данным выявлено, что при температуре обжига 1550°C добавка ZrO_2 практически не влияет на усадку (рисунок 3.3а), при введении до 0,75% несколько снижает открытую и общую пористость (т.е. выступает как спекающая добавка), а при увеличении свыше 1% - открытая и общая

пористость увеличивается (добавка способствует снижению плотности) (рисунок 3.3 в, г).

При температуре спекания 1580 °С проявляется спекающее действие добавки нанопорошка ZrO_2 в малой концентрации (до 0,5%): увеличивается усадка и плотность, и уменьшается пористость. При дальнейшем увеличении количества $n-ZrO_2$ влияние этой добавки изменяется (сказывается пористость частиц диоксида циркония) – плавно нарастает пористость и уменьшается усадка и плотность образцов (рисунок 3.2 а, в, г).

Спекающее действие нанопорошка Al_2O_3 при температуре 1550 °С проявляется при содержании добавки до 1,0 мас.%, что выражается в небольшом увеличении усадки и плотности образцов и снижении их пористости (рисунок 3.2 а, б). При дальнейшем увеличении количества нанопорошка происходит незначительное (менее 0,5%) увеличение пористости и снижение усадки образцов (0,2%) (рисунок 3.2 а, в, г).

При температуре 1580 °С спекающее действие добавки нанопорошка Al_2O_3 проявляется при содержании 0,25 мас.%. Происходит резкое снижение пористости и увеличение усадки и плотности образцов (рисунок 3.2). При дальнейшем увеличении количества нанопорошка пористость постепенно увеличивается, при этом усадка образцов снижается (рисунок 3.2 а, в). При содержании нанопорошка в количестве 1,5 мас.% пористость ниже чем у образцов, не содержащих добавку нанопорошка.

Таким образом, в целом, добавка нанопорошка оксида алюминия выступает как спекающая. На полученные результаты влияет форма частиц исходного нанопорошка (рисунок 3.3, 3.4).

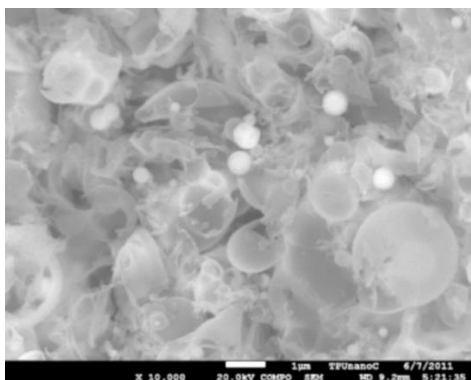


Рисунок 3.3 – Микрофотография наноразмерного порошка ZrO_2

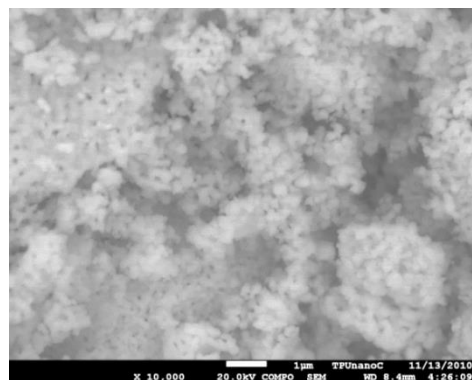


Рисунок 3.4 – Микрофотография наноразмерного порошка Al_2O_3

Порошок оксида циркония содержит сферические полые частицы (65 нм), что сказывается на пористости образцов. Форма частиц порошка разная, что также сказывается на спекании образцов. Порошок оксида алюминия представляет собой сферические частицы (70 нм) и имеет «рыхлую» структуру, что с одной стороны усложняет прессование, а с другой - обеспечивает более плотную упаковку частиц в сырце (плотность прессовки увеличивается на 10%). За счет того, что размеры частиц порошка близки, образцы с данной добавкой спекаются лучше, о чем свидетельствуют графики на рисунке 3.2.

Поверхность излома образцов была исследована с помощью сканирующего микроскопа «JEOLJSM-7500FA». Полученный снимок образца без добавок нанопорошка (рисунок 3.5) демонстрирует содержание небольшого количества пор неправильной формы, в основном в форме эллипса длиной до 3 мкм.

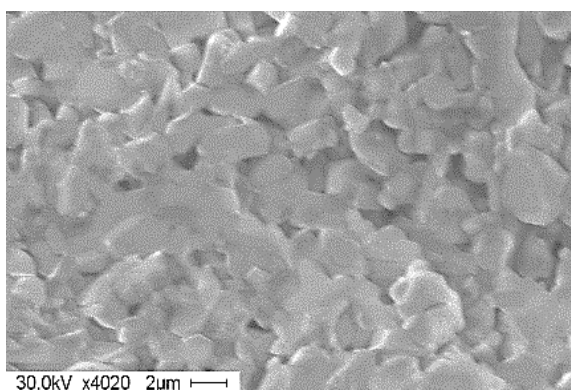


Рисунок 3.5-Микрофотография внутренней структуры образца состава 70 мас. Al_2O_3 -30 мас.% ZrO_2 , температура спекания 1580 °С

Открытая пористость образца без добавок составляет 10,52%, кажущаяся плотность $3,758 \text{ кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$ (таблица 3.5).

Таблица 3.5 - Свойства спеченного образца состава 70 мас. Al_2O_3 -30 мас.% ZrO_2 , $T_{\text{сп}}=1580 \text{ }^\circ\text{C}$

Состав, %	$\Delta L, \%$	По, %	В, %	$\rho_{\text{каж}} \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
70/30	9,2	10,52	2,800	3,758	86

Исследование влияния нанопорошков в узком диапазоне малых количеств показало, что изменение характеристик образцов после спекания меняется незначительно: усадка изменяется на 2%, общая пористость – на 6%, плотность – на $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, малое количество добавки нанопорошка не влияет на количество пор, размером более 1 мкм.

При одинаковом содержании нанопорошков открытая и общая пористость образцов после спекания всегда остается выше при введении нанопорошка циркония по сравнению с образцами, допированными нанопорошком оксида алюминия. Особенно это заметно при содержании нанопорошков 1 мас.% и выше. Из этого следует, что использование добавки нанопорошка оксида циркония более перспективно для получения пористой керамики, поэтому в дальнейшем эксперименте содержание нанопорошка циркония для получения пористой керамики было увеличено.

3.2 Исследование порообразования при формировании заготовок керамики из водных суспензий с увеличенным количеством нанопорошка и без добавок порообразователей

Для исследования свойств и морфологии порового пространства керамического материала без использования добавок были исследованы 4 состава шихты на основе оксидных порошков, формованные методом шликерного литья. Характеристика используемых оксидных порошков представлена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Характеристики исходных компонентов

Наименование	Производитель	Средний размер частиц, мкм
микро- α - Al_2O_3	Nabalox	1,20
микро- ZrO_2	ЧМЗ	0,82
n- ZrO_2	СХК	0,065

Составы смесей, содержащие микронные порошки оксида циркония и нанопорошок оксида циркония, представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Состав образцов керамики с добавкой нанопорошка оксида циркония

Шифр образца	Состав шихты, %		
	микро- α - Al_2O_3	микро- ZrO_2	n- ZrO_2
1	70	30	0
2	70	21	9
3	70	15	15
4	70	0	30

Взвешивание проводилось на аналитических весах, с точностью до четвертого знака после запятой. Смешивание порошков производилось в мини-мельнице Pulverisette-23 в течение трех минут.

Для приготовления шликера исходная смесь смешивалась с дистиллированной водой в течение трех минут до получения однородной текучей суспензии. Формование образцов проводилось путем литья шликера в стальную оснастку, расположенную на гипсовой пластине. Минимальное время сушки образцов после литья составляло одни сутки на воздухе. Обжиг образцов производился при температуре 1580 °С со скоростью нагрева два градуса в минуту и выдержкой при конечной температуре в течение двух часов. После обжига были определены свойства керамики (открытая пористость, водопоглощение, кажущаяся плотность) методом гидростатического взвешивания с вакуумированием, а также определена прочность при сжатии, прочность каркаса и проницаемая пористость. Усредненные значения по трем образцам каждого состава представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Свойства спеченной керамики с добавкой нанопорошка без использования порообразователя, $T_{сп} = 1580^{\circ}C$

Шифр	Содержание тв.ф. в сусп. мас.,%	$\Delta L, \%$	$P_{общ}, \%$	$P_o, \%$	$P_{пр}, \%$	$V, \%$	$\rho_{каж} 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$\sigma_{сж}, \text{МПа}$	$\sigma_{сж.карк}, \text{МПа}$
1	73,0	31,26	38,442	32,882	10,74	12,004	2,751	63,79	103,6
2	60,4	29,16	51,443	45,783	9,13	21,002	2,180	58,42	119,7
3	55,6	28,18	54,553	48,428	17,61	23,839	2,031	21,75	47,9
4	53,0	24,52	60,371	54,871	10,61	30,987	1,771	21,60	54,5

Открытая пористость полученных образцов составляет 85-90% от общей пористости образцов (таблица 3.8). Выявлено, что использование только микронного порошка оксида циркония (образцы состава №1) позволяет получать образцы с невысокой общей пористостью на уровне 38% (таблица 3.8).

Увеличение количества нанопорошка в смеси увеличивает открытую пористость образцов и соответственно снижает прочность образцов, за счет уменьшения содержания твердой фазы в суспензии, и, как следствие, увеличения жидкой фазы (рисунок 3.6 а, д). При этом изменяется водопоглощение (увеличивается) и плотность (уменьшается) образцов (рисунок 3.6 в, г). Зависимости в проницаемой пористости образцов не было выявлено (рисунок 3.6 б).

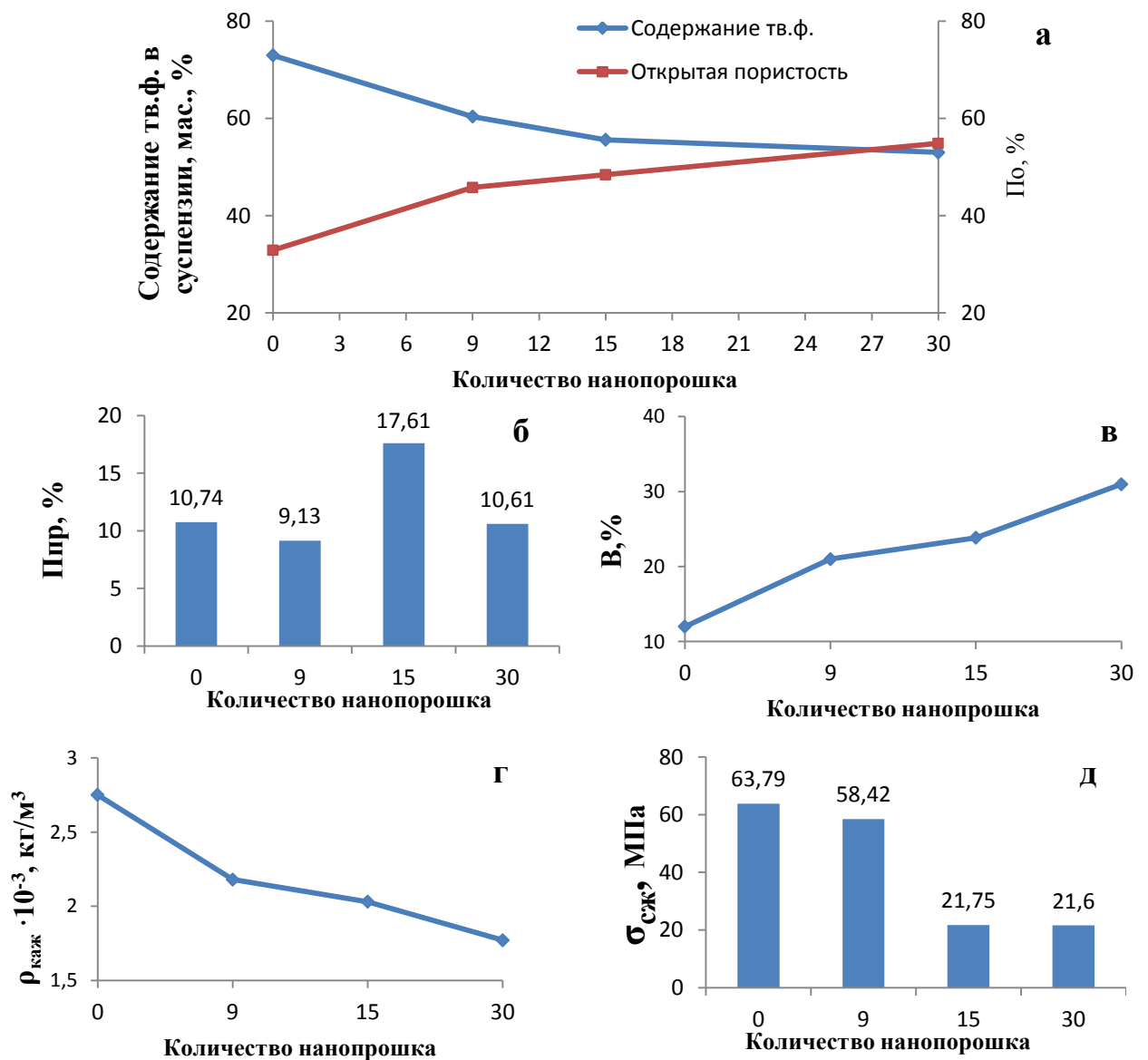


Рисунок 3.6 - Зависимость содержания твердой фазы (а), открытой (а) и пористой (б) пористости, водопоглощения (в), кажущейся плотности (г) предела прочности при сжатии спеченных образцов керамики от количества нанопорошка в смеси при формировании заготовок из водной суспензии, $T_{\text{сп}}=1580^{\circ}\text{C}$

Совместное использование порошков различной дисперсности, позволяет получать образцы с пористостью на уровне 33-60%, при этом прочность образцов изменяется от 64 до 22 МПа (рисунок 3.6 д). Проницаемая пористость изменяется от 9 до 17% (рисунок 3.6 г). Изменение пористой пористости – хаотично, т.к. при применяемом методе формирования канальная пористость не образуется (или почти не образуется).

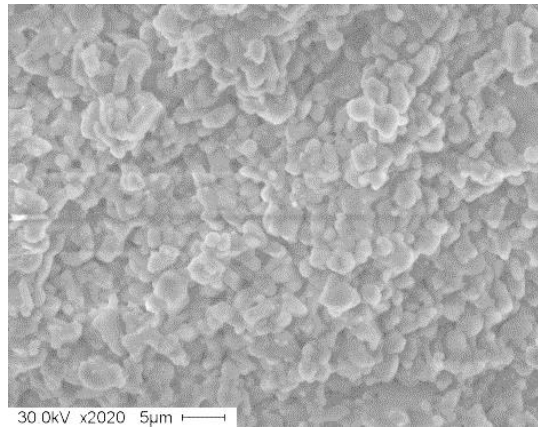


Рисунок 3.7 – Электронномикроскопический снимок структуры полученной керамики состава 70% мас. % Al_2O_3 - 21 мас.% микро- ZrO_2 – 9 мас.% нано- ZrO_2

Микроструктура образца сочетающего свойства высокой пористости и прочности состава: 70% мас.% Al_2O_3 - 21 мас.% микро- ZrO_2 – 9 мас.% нано- ZrO_2 представлена на рисунке 3.7. Образец имеет открытую пористость 47,78%, прочность при сжатии 58,42 МПа.

3.3 Исследование порообразования в керамике при применении текстильных волокон

При выборе оптимальной добавки для получения керамики с проницаемыми и лабиринтами порами были оценены следующие параметры:

1. Способность добавки сгорать без остатка при обжиге керамики (отсутствие примесей);
2. Доступность и безопасность компонента;
3. Возможность получения пористой и прочной керамики;
4. Наличие проницаемых пор.

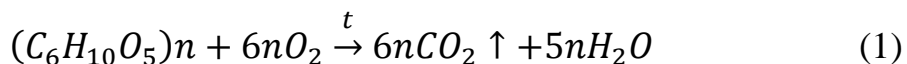
Для получения в объеме керамики протяженных канальных пор использовались два типа натуральных нитей: шерстяная и хлопковая, а также синтетическое волокно.

3.3.1 Порообразование при применении натуральных волокон

Хлопковая нить относится к целлюлозным волокнам, в основе которых лежит природный полимер – целлюлоза. Волокно хлопка содержит более 95% целлюлозы, остальное представляет собой сопутствующие вещества [93]. Шерстяное волокно относится к натуральным волокнам животного происхождения. Основным составляющим его веществом является животный белок – кератин. По гигроскопичности шерсть превосходит все волокна. Синтетическое волокно вырабатывается из природных мономеров, которые путем химического синтеза превращаются в полимеры. Данные волокна обладают растяжимостью, низкой гигроскопичностью [93].

Для исследования поведения волокон под действием температуры был проведен дифференциально-термический анализ.

Известно, что при температуре более 250 °С хлопковые волокна обугливаются и горят желтым пламенем с образованием пепла [93]. На термограмме используемых в работе хлопковых нитей наблюдается небольшой эндоэффект при температуре 34-113 °С, связанный с испарением влаги из нити, при этом происходит незначительное изменение массы нити, регистрируемое на кривой ТГ (рисунок 3.8). Данная нить начинает гореть при температуре 313,6 °С и при 501,7 °С сгорает на 100%. Образование двух пиков (с максимальными температурами 352 и 482 °С) связано с протеканием реакции окисления органических веществ, в данном случае окисляется природный полимер – целлюлоза (уравнение 1), а также различные сопутствующие вещества (краситель).



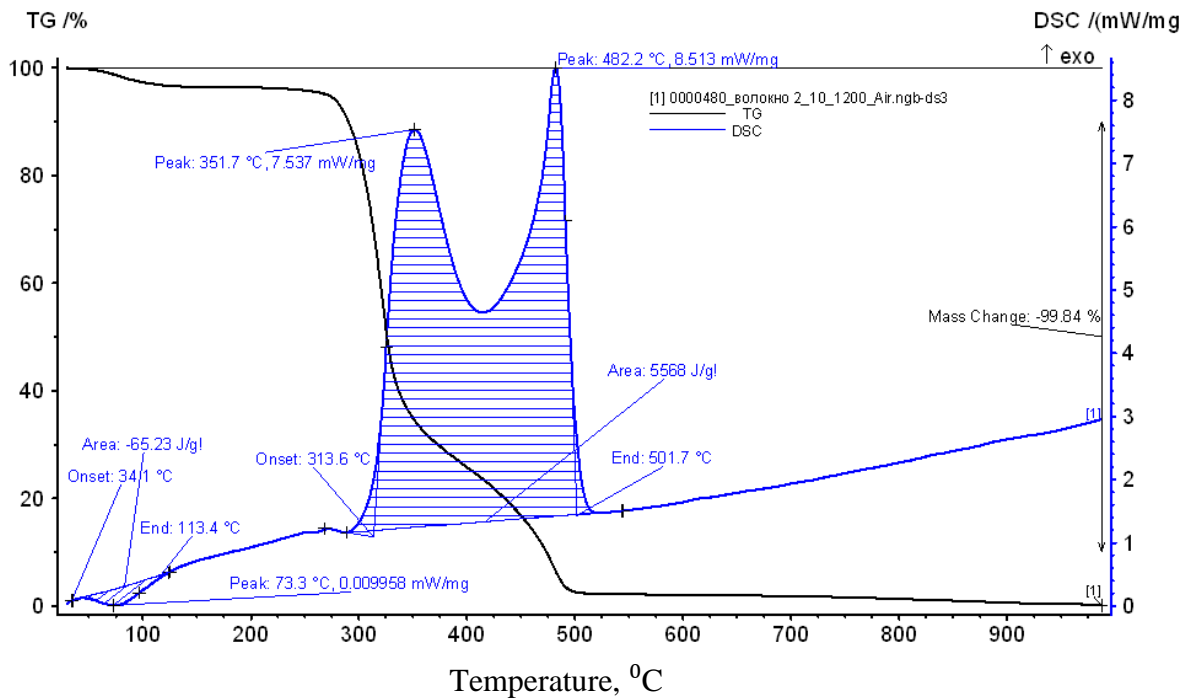


Рисунок 3.8 - Кривые ДСК и ТГ хлопковых нитей

При температурном воздействии на термограмме шерстяной нити (рисунок 3.9) наблюдается три небольших эндозффекта при температуре 80,1 °С, 235 °С и 350 °С с небольшим изменением массы связанные с удалением влаги и термической деструкцией. Горение сопровождается появлением на термограмме пиков при 535,7 и 613,1 °С, при этом второй пик не так явно выражен, как при горении хлопкового волокна (рисунок 3.9). Полностью процесс разложения и окисления завершается при температуре 642,6 °С. Последний процесс является экзотермическим и основан на окислении основного составляющего вещества данного волокна – кератина. Кератин - белковая молекула вследствие чего появление второго экзотермического пика также связано со сложным и ступенчатым окислением органического вещества.

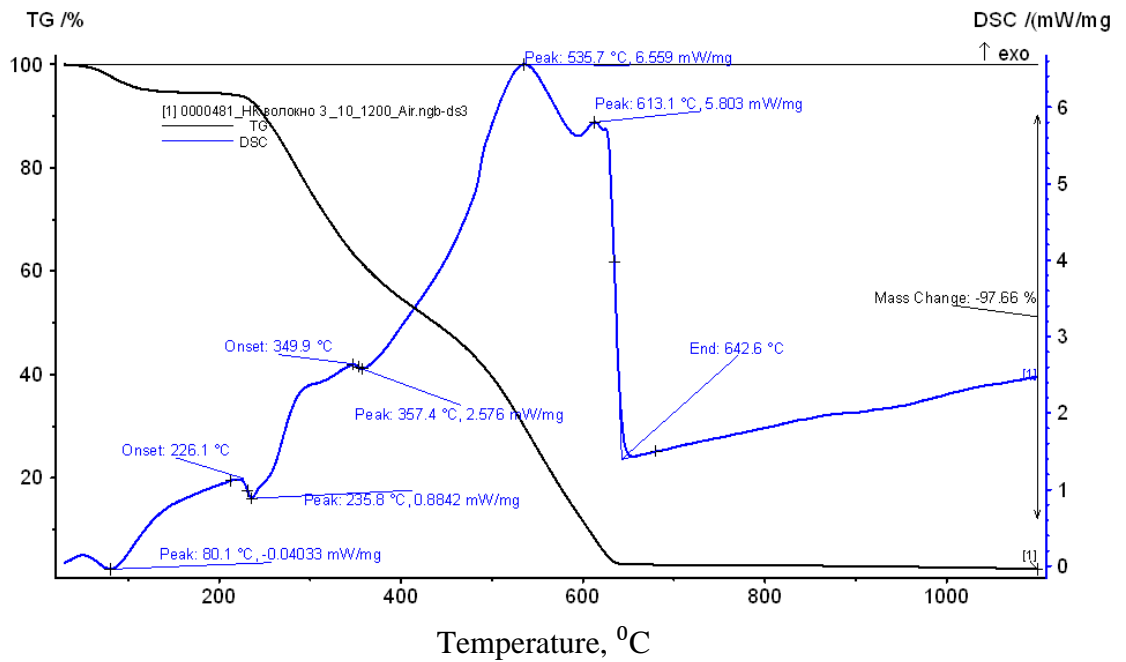


Рисунок 3.9 - Кривые ДСК и ТГ шерстяных нитей

Эти исследования показывают, что к температуре 642,6 °С деструкция и окисление волокон заканчивается, и в порах-каналах по форме нити должен формироваться спёк адсорбированного ею нанопорошка.

Получение образцов керамики с использованием натуральных волокон

При работе с волокнами (шерстяная и хлопковая нить) использовался метод импрегнирования нити нанопорошком. Эта обработка проводилась с целью упрочнения стенок и сохранения формы будущей канальной поры во время формования и обжига керамики. Для этого нанопорошок смешивался с водой в соотношении 1:2 для получения суспензии. В полученную суспензию помещалась нить заданной длины - 20 мм (длина нити соответствовала длине штока для прессования), толщина шерстяной нити 1,8 мм, хлопковой-0,8 мм. Сосуд с полученной суспензией вакуумировался в течение одной минуты для распределения нанопорошка в объеме нити. Впитывающая способность хлопковой нити на 22% меньше, чем шерстяной, таким образом, количество нанопорошка в хлопковой нити составляло 0,03 г, масса нанопорошка в шерстяной нити - 0,15 г. Применение окрашенной нити позволило определить равномерность распределения нанопорошка на поверхности и в

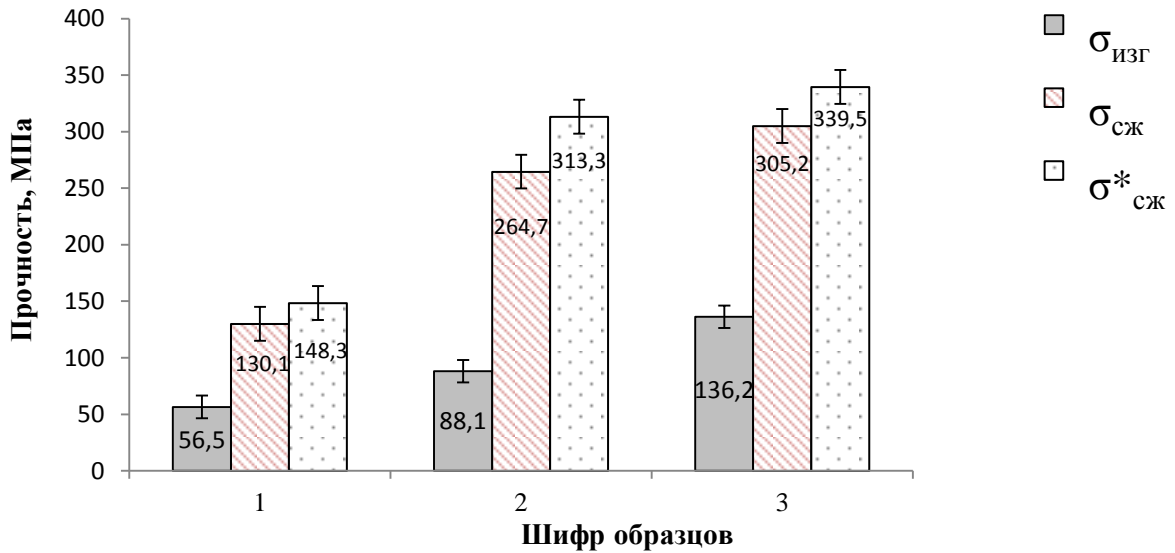
объеме нити. Образцы готовились методом прессования: в оснастку для прессования помещался микронный порошок, затем - импрегнированная нанопорошком нить, снова микронный порошок, после чего образец прессовался (удельное давление прессования– 156 МПа). В таблице 3.9 представлены свойства полученных образцов с использованием шерстяной и хлопковой нитей (усредненные данные по трем образцам каждого состава). В первой колонке: 1 – образцы без порообразователя, 2 – образцы с хлопковой нитью, 3 – образцы с шерстяной нитью.

Таблица 3.9 - Физические свойства спеченных образцов с порообразователями в виде шерстяной и хлопковой нитей, $T_{сп}=1580\text{ }^{\circ}\text{C}$

№	Компонентный состав шихты,%				$\Delta L, \%$	$P_o, \%$	$V, \%$	$\rho_{каж} 10^{-3},$ кг/м ³	$\rho_{отн}, \%$
	100%		сверх 100%						
	микро $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	микро-ZrO ₂	н-ZrO ₂	нить					
1	70	30	0	0	9,58	10,348	2,712	3,816	87,724
2	70	30	0,6	0,9	8,74	13,880	3,777	3,674	84,460
3	70	30	2,9	2,8	9,44	11,501	2,065	3,780	86,885

Наибольшей пористостью и наименьшей усадкой обладают образцы, полученные формованием с использованием хлопковой нити. Образцы, с использованием шерстяной нити, наоборот обладают наименьшей пористостью (таблица 3.9).

Также были определены прочностные свойства образцов (прочность при сжатии и изгибе, прочность каркаса), как с выгорающей добавкой, так и без добавок (рисунок 3.10).



$\sigma^*_{сж}$ - предел прочности при сжатии каркаса керамического образца

Рисунок 3.10 – Зависимость изменения прочности керамики от вида импрегнированного порообразователя: 1 – без порообразователя (По – 10,35%), 2 – с хлопковой нитью (По – 13,88%), 3 – с шерстяной нитью (По – 11,50%).

Как видно, образцы, содержащие шерстяную нить, более прочные, чем образцы, содержащие хлопковую нить, 305 и 265 МПа (рисунок 3.10). Прочность каркаса керамики для образца, не содержащего выгорающую добавку, на 12% выше прочности пористого образца. Для образца с добавкой хлопковой нити в качестве порообразователя прочность каркаса выше на 15%, а для образца с шерстяной нитью – на 10%. Таким образом, не смотря на введение порообразователя в керамическую шихту, каркас образца достаточно прочный.

При сравнении пористости образцов, установлено, что образец, содержащий хлопковую нить на 3% более пористый, чем образец, полученный с использованием шерстяной нити (рисунок 3.10). Полученный результат объясняется тем, что впитывающая способность хлопковой нити меньше, чем шерстяной на 22%. Таким образом, вместе с шерстяными нитями введено больше нанопорошка, соответственно, повысилась прочность керамики и понизилась её пористость. Прочность образцов с

нитьями выше, чем без порообразователя за счет введения нанопорошка, способствующего спеканию каркаса.

Полученная микрофотография (рисунок 3.11) показывает, что нанопорошок, пропитавший собой нить после обжига представляет собой ячеистую структуру, состоящую из открытых пор размером от 1 до 10 мкм. Основной состав (вокруг пропитанной нити) имеет изолированные поры размером не более 3 мкм и представляет собой плотно спеченный каркас.

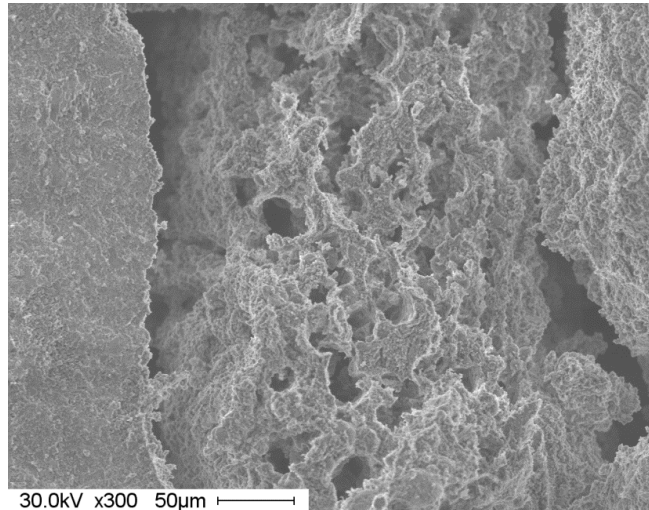


Рисунок 3.11-Микрофотография образца в разрезе вдоль расположения импрегнированной шерстяной нити

Микрофотография (рисунок 3.12) показывает, что порошок, пропитывая нить, образует каркас строго по ее плетению. При этом пористость и ячеистая структура создаются за счет оседания нанопорошка на тонких нитях, (составляющих пучок) и их переплетениях внутри пучка. Каркас выгоревшей нити (стенки поры) представляет собой плотно спеченный практически без пор нанопорошок.

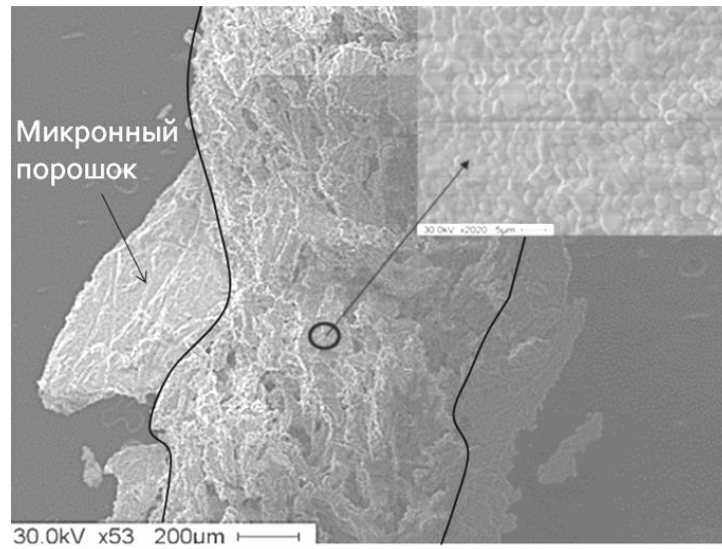


Рисунок 3.12- Микрофотография канала, образованного импрегнированной нанопорошком шерстяной нити после обжига при 1580 °С

На разрезе образца вдоль расположения нити фиксируется длинный полый канал, полученный после выгорания пучка нитей. По длине канала имеются небольшие перемычки из порошка (предположительно нанопорошка), по периферии канала порошок более рыхлый, имеются разветвления в виде тонких «нитей» (предположительно расположение нанопорошка вдоль отдельных тонких текстильных волокон). При распиливании образца установлено, что внутренняя структура объекта более рыхлая, пористая и менее прочная, чем оболочка (рисунок 3.13). Диаметр канала составляет около 15 мм, что соответствует сечению пучка волокон.



Рисунок 3.13 -Микрофотография разреза (вдоль расположения нити) образца, полученного с использованием импрегнированной хлопковой нити

Микрофотография внутренней структуры образца показывает, что спеченный нанопорошок, оставшийся после выгорания нити, имеет пористую ячеистую структуру с размерами пор от 30 до 100 мкм (рисунок 3.14). Структура спеченного микронного порошка, окружавшего нить, плотная, с малым количеством пор до 10 мкм [106].

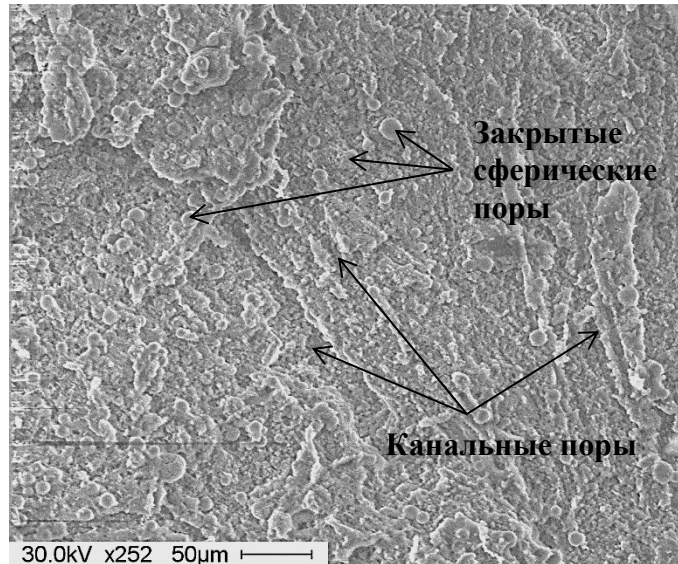


Рисунок 3.14 - Микрофотография спеченного нанопорошка

При рассмотрении сколов образцов с шерстяной нитью в шихте было обнаружено, что в центре образца (вдоль расположения импрегнированной нити) располагается спеченный нанопорошок, представляющий собой более пористую структуру, чем основной состав, данный факт объясняется и сложностью спекания нанопорошка и его расположением в образце. При этом образцы имеют высокую прочность, но при используемом в работе методе формования в образцах получено небольшое количество открытых пор (от 11,5 до 13,9%). Пористость в образцах представлена преимущественно одним каналом, образованным нанопорошком, оставшимся после выгорания нити. Проницаемая пористость плотно спеченного каркаса варьируется от 6,9 до 8%, а проницаемая пористость канала, образованного нанопорошком изменяется от 20 до – 32 % для образцов, полученных импрегнированием шерстяными и хлопковыми нитями соответственно.

Таким образом, использование длинных натуральных волокон и метода импрегнирования приводит к получению керамики с проницаемыми длинными каналами по центру и практически отсутствием пористости по периферии образца. Данный метод и добавка предпочтительны для получения керамики с градиентной структурой и различной пористостью в объеме и поверхности образца. При этом необходимо учитывать сложность данной технологии получения керамики по сравнению с другими предложенными методами.

3.3.2 Спекание керамики при введении в шихту синтетических волокон

В качестве синтетического волокна использовалось полиамидное волокно. На термограмме (рисунок 3.15) видно, что синтетическое волокно начинает плавиться при низкой температуре, чему соответствует два небольших эндотермических эффекта при 219,4 и 306,4 °С, при этом происходит незначительное изменение массы волокна, регистрируемое на кривой ТГ.

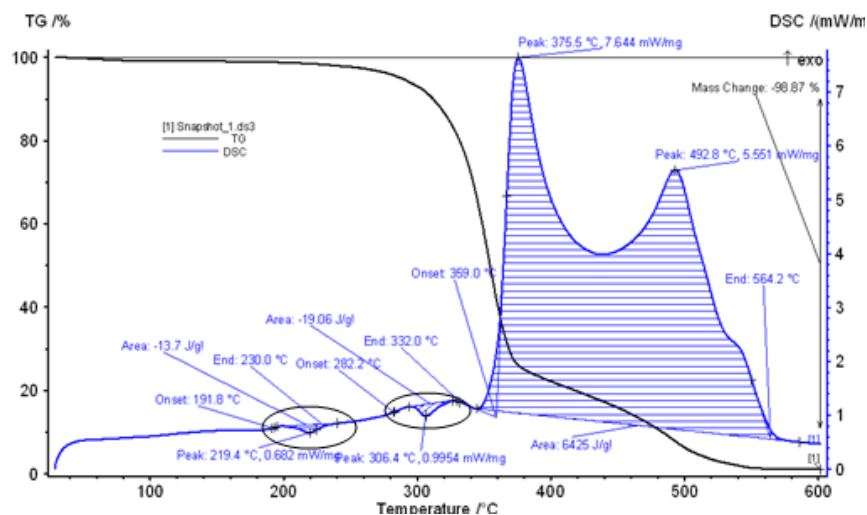


Рисунок 3.15-Кривые ДСК и ТГ искусственного волокна

При температуре 359 °С начинается окисление и при 564,2 °С потеря массы составляет 99%. Протекающая реакция является экзотермической и

сопровождается двумя эффектами при температуре 375,5°C и 492,8°C за счет первичного окисления, образования оплавленных капсул и их доокисления.

Получение образцов керамики с использованием синтетического волокна

В качестве оксидной составляющей использовали смесь 70 мас.% Al_2O_3 - 30мас.% ZrO_2 , характеристики порошков представлены в таблице 3.6. Образцы с порообразователем в виде синтетического волокна получали методом одноосного прессования ($P_{уд}=156$ МПа). Для прессования порошки оксидов и добавка волокна перемешивались до получения однородной массы. Образцы обжигались при температуре 1580°C. Свойства образцов представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 - Свойства спеченных образцов состава 70% Al_2O_3 +30% ZrO_2 с добавкой синтетического волокна, $T_{сп}=1580$ °C

Компонентный состав шихты, %		ΔL , %	По, %	В, %	$\rho_{каж} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$\rho_{отн}$, %	Прочность, МПа		
оксидная смесь	волокно						Пористый образец		Каркас
							$\sigma_{изг}$	$\sigma_{сж}$	$\sigma_{сж}$
100,0	0	5,80	10,26	2,581	3,834	87,108	56,6	130,1	149,4
99,9	0,1%	10,1	4,399	1,114	3,983	91,563	117,0	224,6	244,9
99,5	0,5%	10,0	4,037	1,021	3,974	91,356	118,2	232,8	254,8
99,0	1%	10,2	6,707	1,731	3,880	89,195	111,6	224,1	251,3

По полученным данным выявлено, что полимерное волокно при введении в малых количествах (до 0,1 мас.%) в смеси оказывает спекающее действие за счет плавления: способствует уплотнению спекаемого материала, увеличению усадки и снижению пористости (таблица 3.10, рисунок 3.16а). При этом меняется и прочность керамики: при введении добавки в количестве 0,1 мас.% прочность при сжатии пористого образца возрастает в 1,7 раза (224,6 МПа), прочность при изгибе - в 1,9 раза (117,0 МПа), а прочность при сжатии керамического каркаса возрастает в 1,6 раза (244,9 МПа), (таблица 3.10, рисунок 3,16 б). С увеличением содержания волокна в

спекаемой смеси роль добавки постепенно меняется, и в диапазоне содержаний 0,5 – 1,0% она способствует увеличению пористости и образованию тонкопористой структуры (рисунок 3.14а). Несмотря на это, прочность каркаса превышает прочность пористого образца во всем диапазоне содержаний синтетического волокна в шихте, и при содержании добавки от 0,5 до 1,0 мас.% данная разница существенно увеличивается (рисунок 3.16 в).

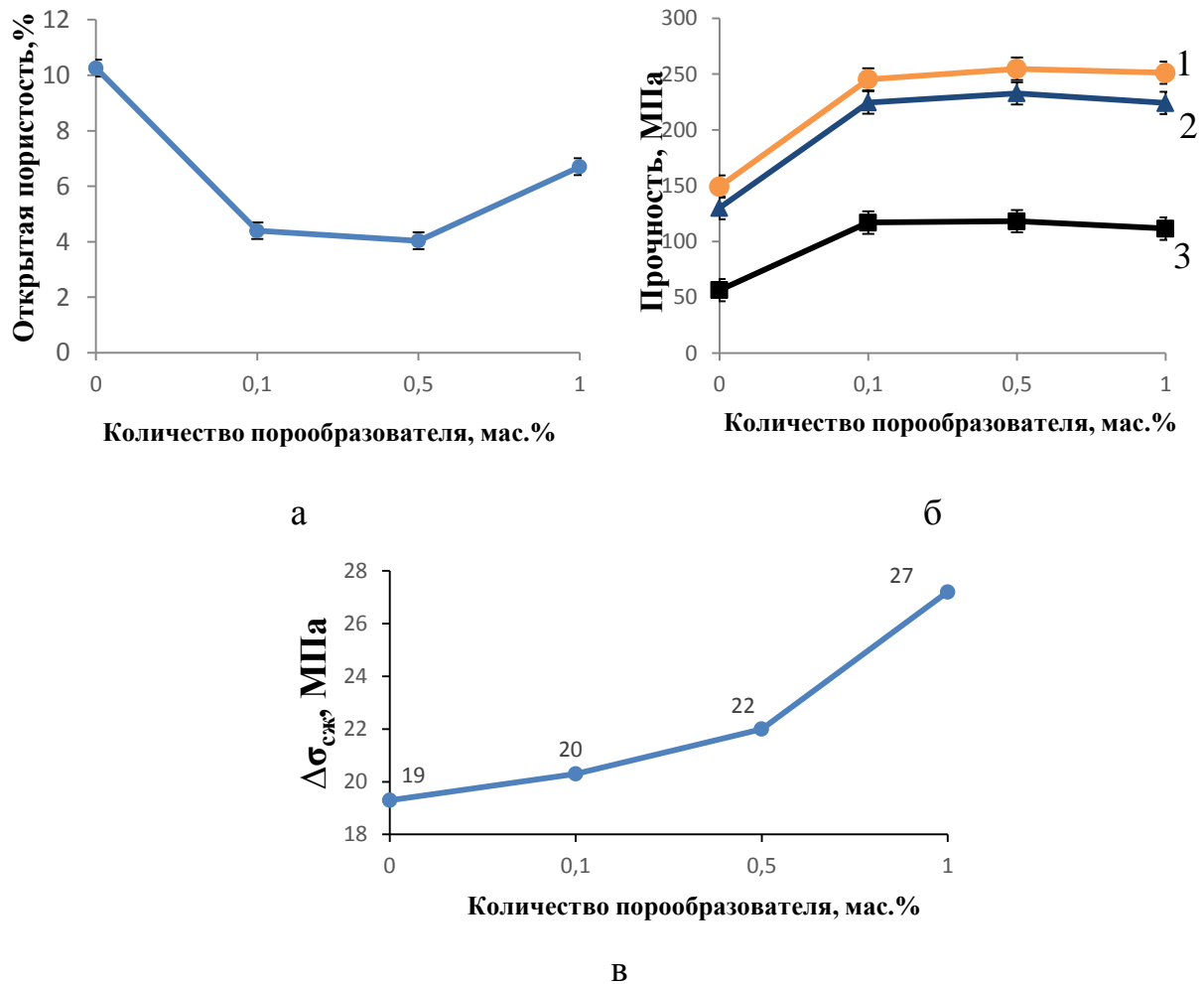


Рисунок 3.16- Характеристики спеченных образцов с добавкой синтетического волокна а) открытая пористость, б) предел прочности: 1- предел прочности при сжатии ($\sigma_{сжж}$) керамического каркаса пористого образца, 2 - $\sigma_{сжж}$ пористого образца керамики, 3 - $\sigma_{изг}$ пористого образца керамики в) разница прочности при сжатии керамического каркаса и пористого образца

Зависимость прочности от пористости для образцов с порообразующей добавкой в виде синтетического волокна имеет аномальный вид (рисунок 3.17 а, б). Замер по пяти параллельным образцам показал наличие максимума на кривой прочность-пористость при содержании добавки около 1 мас.% и пористости 6,7%, что объясняется уплотнением каркаса образца за счет плавления добавки в объеме смеси на начальной стадии спекания. Это приводит к стягиванию оксидных частиц, затем при повышении температуры волокно выгорает, оставляя вместо себя пору, за счет чего наблюдается увеличения прочности наряду с увеличением пористости образцов. Характер изменения предела прочности при изгибе (рисунок 3.17 а) и сжатии (рисунок 3.17 б) этих образцов имеют аналогичный вид.

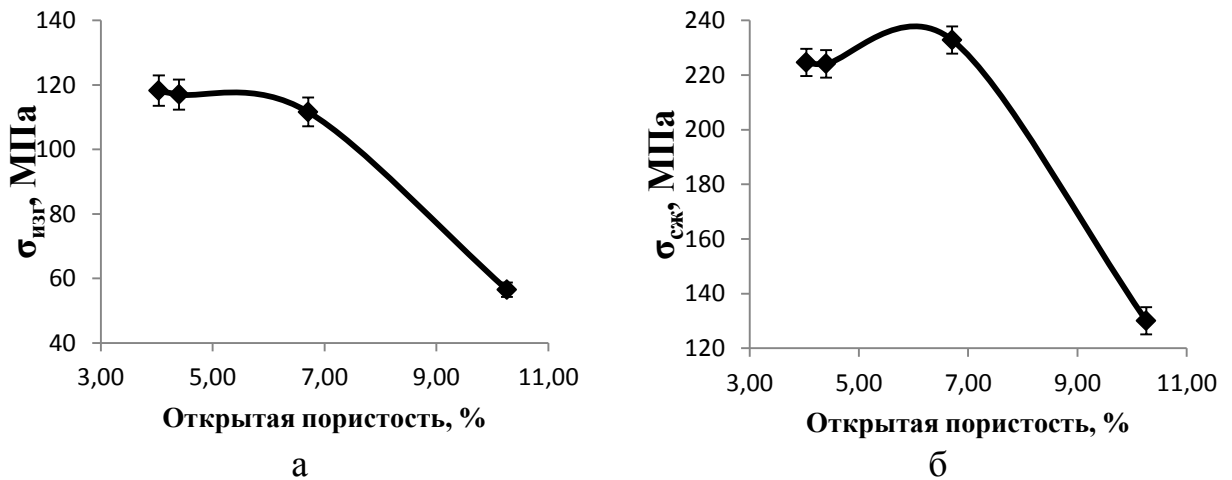


Рисунок 3.17 - Зависимость предела прочности а) при изгибе и б) при сжатии от открытой пористости

Внутренняя структура спеченных образцов с различным содержанием порообразующей добавки показана на микрофотографиях (рисунок 3.18, 3.19).

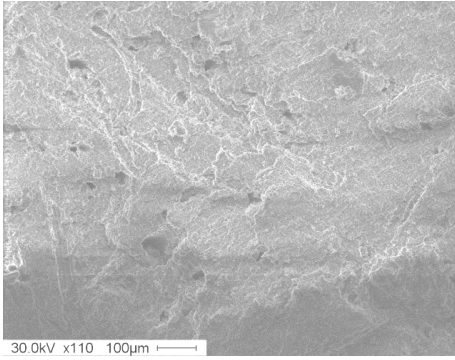


Рисунок 3.18 - Микрофотография образца с содержанием 1мас.% волокна ($T_{сн}=1580$ °С)

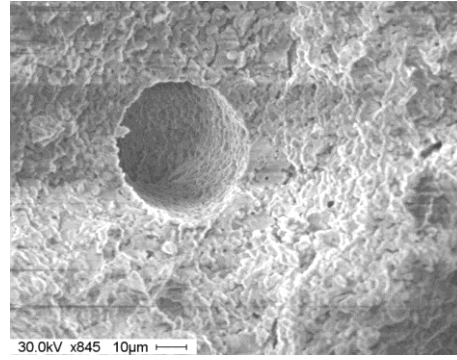


Рисунок 3.19 - Микрофотография поры, полученной после выгорания волокна

Отмечено, что поры, созданные волокном, имеют форму цилиндра и диаметр около 30 мкм (рисунок 3.19).

3.4 Получение пористой керамики с применением добавок, кристаллизующихся в суспензии

В качестве добавок, кристаллизующихся в суспензии, использовались растворы камфоры и карбамида.

3.4.1 Исследование порообразования в образцах с введением камфоры

Использование в качестве порообразователя камфоры, обусловлено ее способностью кристаллизоваться при понижении температуры от 22 °С (рисунок 3.20).

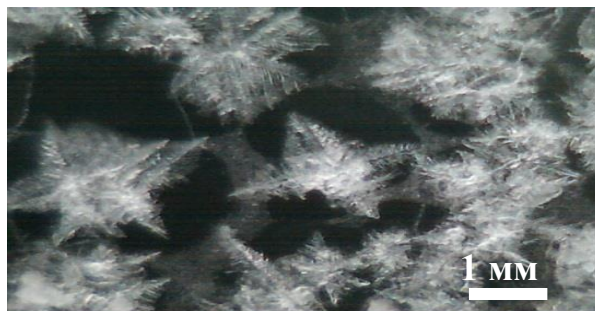


Рисунок 3.20 – Фотография кристаллов камфоры, образующихся при понижении температуры раствора от 22 °С до 5 °С

При охлаждении ниже 22°C из раствора во всем объеме начинают выпадать одиночные кристаллы. По мере увеличения времени грани образовавшихся кристаллов и ответвления от них начинают расти с одновременным появлением новых кристаллов. Кристаллы камфоры имеют сложную форму радиально-лучистого строения. При дальнейшем продолжении процесса кристаллы соединяются между собой, и образуется равномерный пористый слой, имеющий рыхлую структуру (рисунок 3.21).

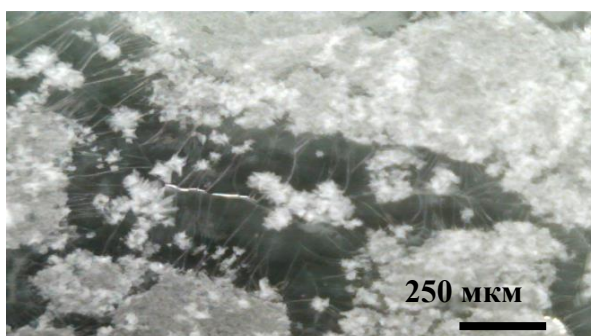


Рисунок 3.21 Фотография слоя сросшихся кристаллов камфоры на поверхности стекла

В керамических образцах и при последующем обжиге на месте данных кристаллов будут образовываться поры сложной конфигурации. При этом, получаемые поры предположительно будут как открытые, так и замкнутые.

Получение керамики с использованием раствора камфоры

Для исследования влияния камфоры на пористость керамики использовали порошки, описанные в таблице 3.6 (см. п.3.2). Компонентный состав образцов представлен в таблице 3.11.

Таблица 3.11 - Компонентный состав алюмооксидной керамики с порообразующей добавкой (камфора)

Шифр образца	Состав шихты, мас.%			
	100%			Сверх 100%
	микро- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	микро- ZrO_2	n- ZrO_2	Камфора
1	70	30	0	3
2	70	21	9	3,4
3	70	15	15	4,4
4	70	0	30	4,5

Для приготовления шликера исходная смесь смешивалась с камфорным спиртом в стеклянной колбе в течение 3 минут до получения однородной текучей суспензии вязкостью $8,7 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Формование образцов проводилось путем литья шликера в форму, состоящую из теплопроводящего дна и непроводящих тепло стенок. После тщательного перемешивания верхняя часть формы и стенки формы изолировались тонкой алюминиевой фольгой, а дно формы помещалось в емкость со льдом для охлаждения шликера. Через 30 минут (после завершения процесса кристаллизации камфоры) форма перемещалась на решетку эксикатора над гранулами хлористого кальция для удаления избытка влаги. Хлористый кальций обладает высокими водопоглощающими свойствами при температуре 25°C, безопасностью использования и низкой стоимостью. После 24 часов образец вынимался из формы. Спекание образцов проводилось при 1580 °С со скоростью подъема температуры ~2°C/мин и выдержкой при конечной температуре 2 часа. После обжига были определены свойства керамики (открытая пористость, водопоглощение, кажущаяся плотность) методом гидростатического взвешивания с вакуумированием, а также определен предел прочности при сжатии. Проницаемая пористость определялась согласно разработанной методике (см.ГЛ.2 п.2.3.5). Результаты исследования представлены в таблице 3.12 (средние значения по трем образцам каждого состава).

Таблица 3.12 - Свойства спеченной керамики с использованием в качестве порообразователя камфоры, T_{сп}=1580 °С

Шифр	Содержание тв.ф. в сус., мас. %	ΔL, %	П общ, %	П _о , %	П _{пр} , %	В, %	ρ _{каж} · 10 ⁻³ кг/м ³	σ _{сж} , МПа	σ _{карк} , МПа
1	70,0	30,2	37,480	32,273	7,40	11,550	2,794	207,27	331,2
2	66,0	32,8	50,078	44,639	8,9	20,013	2,231	77,50	155,3
3	56,2	33,1	51,399	46,960	7,38	21,621	2,172	72,06	148,3
4	54,6	34,3	57,843	53,686	7,35	28,493	1,884	31,36	74,3

Отмечено, что при уменьшении содержания твердой фазы в суспензии пористость спеченной керамики соответственно увеличивается (таблица 3.12). Открытая пористость в образцах варьируется от 86 до 93% от общей пористости.

На рисунке 3.22а представлена фотография полученного образца. Образец имеет открытые поры на поверхности образца, при этом отчетливо заметен рисунок пор (рисунок 3.22 б). Таким образом, можно предположить, что поры в образце расположены в различном направлении, присутствуют как открытые, так и небольшое количество закрытых пор.

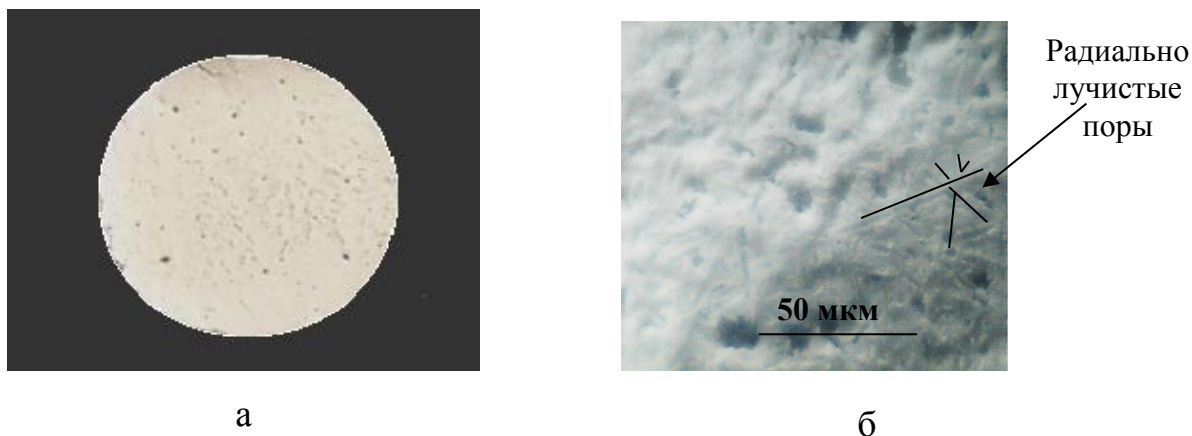
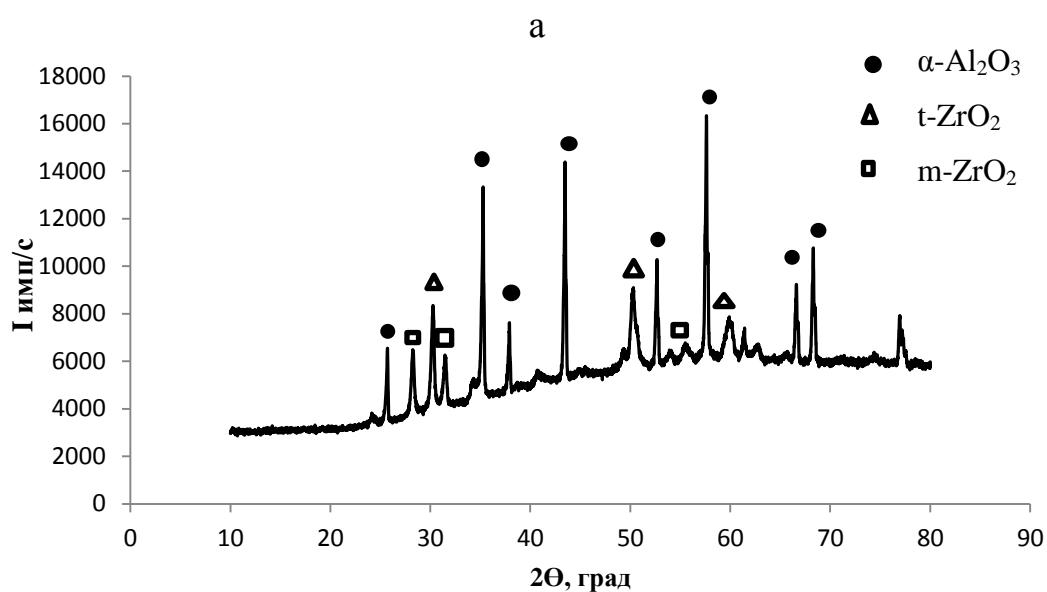
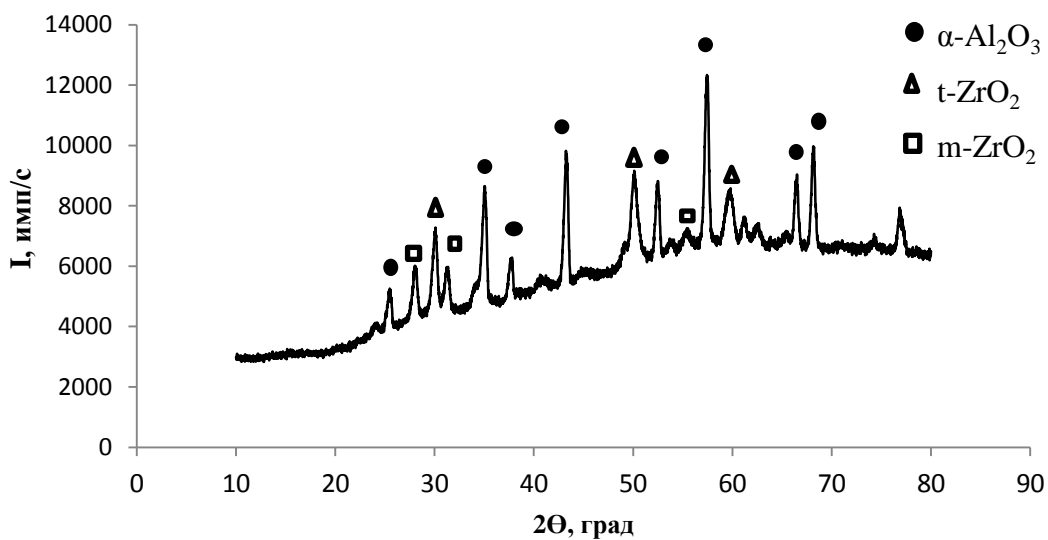


Рисунок 3.22 - Фотография спеченного образца, состава 70 мас.% Al_2O_3 - 30 мас.% n- ZrO_2 с использованием в качестве порообразователя камфоры: а-поверхность образца, б – увеличенная фотография радиально-лучистых пор на поверхности образца

При проведении рентгенофазового анализа определено, что порообразующая добавка камфоры не влияет на образование новых фаз в керамике (рисунок 3.23 а, б). Установлено, что оксид циркония представляет собой смесь тетрагональной и моноклинной фаз с преобладанием моноклинной фазы (6,7 об.% t- ZrO_2 , 9,3 об.% m- ZrO_2).



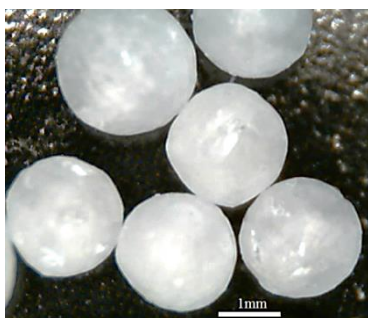
б

Рисунок 3.23 – Рентгенограмма спеченного образца состава 70 мас.% Al_2O_3 – 15 мас. % m - ZrO_2 – 15 мас.% n - ZrO_2 а) с порообразователем в виде камфоры; б) без порообразователя

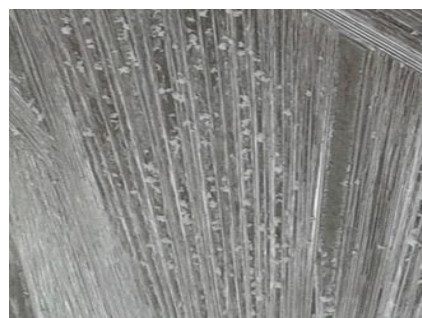
Образцы, сочетающие свойства высокой пористости и прочности имеют состав: 70 мас.% Al_2O_3 -15мас.% m - ZrO_2 -15 мас.% n - ZrO_2 , открытую пористость 47% и прочность при сжатии 78 МПа; 70 мас.% Al_2O_3 -21 мас.% m - ZrO_2 -9 мас.% n - ZrO_2 с открытую пористость 45% и прочность 78 МПа.

3.4.2 Исследование порообразования в образцах с введением карбамида

Исходное состояние карбамида – белые сферические гранулы (рисунок 3.24 а). При растворении карбамида в воде и последующей кристаллизации раствора карбамид образует вытянутые кристаллы (рисунок 3.24 б). Наиболее простым способом получения кристаллов карбамида является растворение гранул в горячей воде и последующее охлаждение полученного раствора. В процессе охлаждения раствора растворимость карбамида уменьшается, и из раствора выпадают кристаллы (таблица 2.5 ГЛ.2).



а



б

Рисунок 3.24 – Фотография морфологии исходных гранул (а) и полученных кристаллов (б) карбамида

В ходе эксперимента карбамид растворялся в горячей воде при температуре 90-100°C в стеклянном стакане. Для поддержания постоянной температуры емкость помещалась на водяную баню. Для исследования морфологии полученных кристаллов небольшая капля полученного раствора с помощью пипетки помещалась на предметное стекло и растиралась по поверхности другим предметным стеклом. Стекла предварительно были обезжирены при помощи спирта.

При проведении эксперимента выявлено, что при изменении температуры (понижение на 10°C) кристаллы карбамида мгновенно начинают расти в виде игл (рисунок 3.25).

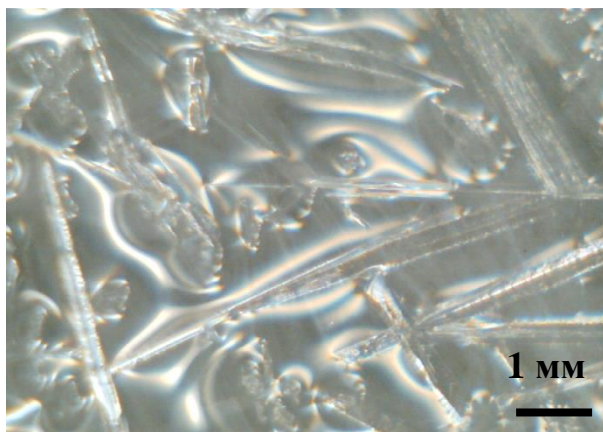


Рисунок 3.25 – Фотография кристаллов карбамида, образовавшихся в растворе после 3 секунд охлаждения (фотография кристаллов в жидкости)

Кроме того, было замечено, что направленное охлаждение раствора, также, как и скорость охлаждения раствора, влияют на конфигурацию и размер кристаллов. При медленном охлаждении раствора ($0,1^{\circ}\text{C}/\text{с}$) образуются длинные игольчатые кристаллы. При быстром охлаждении раствора ($0,76^{\circ}\text{C}/\text{с}$) кристаллы имеют меньшую длину.

Сравнительные исследования термического поведения исходных гранул карбамида и образующихся в результате эксперимента кристаллов были проведены на термоаналитической системе для проведения синхронных ДСК/ДТА/ТГ исследований STA 449 F3 “Jupiter” (рисунок 3.26).

Из приведенных термограмм следует, что поведение карбамида в виде исходных гранул и в виде кристаллов, формирующихся в объеме оксидной суспензии, практически одинаково. В диапазоне температур от 130°C до 150°C происходит плавление карбамида.

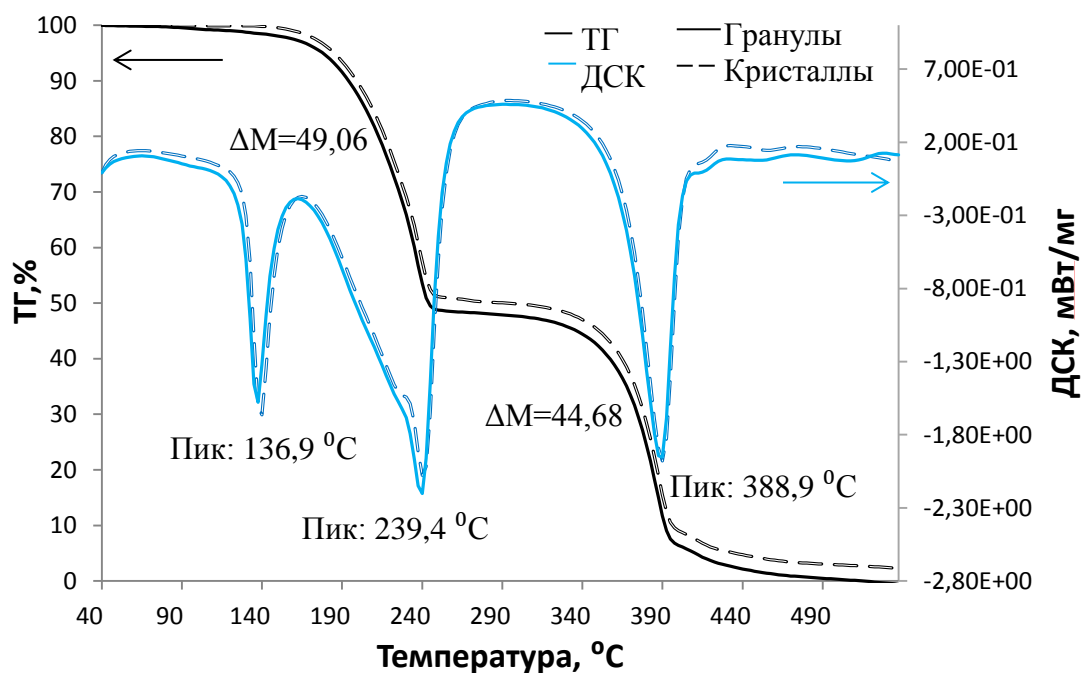
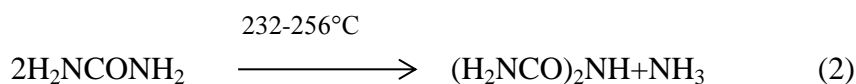


Рисунок 3.26 Кривые ДСК и ТГ карбамида

Первая ступень характеризуется большей потерей массы (49%), чем вторая. Первая потеря массы протекает в диапазоне температур 175 - 230 °С, и в диапазоне от 232°С до 256°С образуется биурет ($C_2H_5N_3O_2$ или $(H_2NCO)_2NH$) с одновременным выделением аммиака (уравнение 2).



Вторая потеря массы при полном разложении карбамида, связана с выделением изоциановой кислоты ($HNCO$) в интервале температур от 365 до 405°С [110]. Таким образом, к температуре 400 – 450 °С заканчивается процесс разложения карбамида и формируется пористая структура керамики [111].

Получение образцов с добавкой карбамида

Для исследования влияния карбамида на пористость керамики использовали порошки, описанные в таблице 3.6 (п.3.2). Компонентный состав шихт представлен в таблице 3.13.

Таблица 3.13 - Компонентный состав алюмооксидной керамики с использованием карбамида в качестве порообразователя

Шифр образца	Состав шихты, мас. %			
	100%			Сверх 100%
	микро- α - Al_2O_3	микро- ZrO_2	n- ZrO_2	карбамид
1	70	30	0	27,6
2	70	21	9	34,7
3	70	15	15	42,0
4	70	0	30	52,0

Для приготовления шликера исходная смесь смешивалась с раствором карбамида в сложной форме (состоящей из теплопроводящего дна и непроводящих тепло стенок) в течение трех минут до получения однородной текучей суспензии. Для приготовления раствора карбамида гранулы растворялись в горячей воде ($T=90^\circ\text{C}$) в стеклянном стакане. Для поддержания постоянной температуры раствора емкость помещалась в сосуд с горячей водой. Таким образом, температура раствора поддерживалась на уровне 65°C . Содержания карбамида в растворе составляло 67 мас. %. Для формования образцов в этом случае применялась сложная форма (см.гл.4, раздел 4.1.2). Алюмоциркониевый оксидный порошок вводился в раствор карбамида порционно с перемешиванием для предотвращения образования комков. Для лучшего разжижения шликера и удаления пузырей, форма с шликером подвергалась небольшой вибрации. Для поддержания температуры дно формы помещалось в сосуд с горячей водой ($T=90^\circ\text{C}$). Таким образом, температура полученной суспензии (шликера), поддерживалась на уровне $40\sim 50^\circ\text{C}$. После чего для поддержания температуры и создания направленного роста кристаллов верх формы изолировался от внешней среды при помощи тонкой алюминиевой фольги, форма помещалась в емкость с охлаждающим агентом (лед, $T = -1^\circ\text{C}$) и выдерживалась при этих условиях в течение 10 минут для кристаллизации карбамида в суспензии. После завершения процесса кристаллизации карбамида, образец вынимался из формы и досушивался. Спекание образцов протекало при температуре 1580°C со скоростью нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты исследования свойств образцов после спекания представлены в таблице 3.14. В таблице показаны средние значения по трем образца каждого состава.

Таблица 3.14 - Свойства спеченной керамики с использованием в качестве порообразователя карбамида, $T_{сп} = 1580\text{ }^{\circ}\text{C}$

Шифр	Сод. Тв.ф. %	L, %	П _о , %	П _{общ} , %	П _{пр} , %	$\rho_{каж} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	ρ отн, %	Прочность, МПа		
								$\sigma_{сж}$, (А-А)	$\sigma_{сж}$, (В-В)	$\sigma_{сж}$ каркас
1	72,4	34,26	36,176	42,263	31,08	2,580	57,737	137,93	52,06	239
2	65,3	21,38	46,917	49,378	38,30	2,215	50,622	132,34	42,60	261
3	58,01	21,12	50,727	55,435	45,90	2,575	49,565	104,13	38,2	210
4	48,0	20,09	56,516	59,622	51,03	1,804	40,378	92,3	17,3	229

Наибольшей пористостью обладает образец, сформованный с использованием 30 мас.% нанопорошка ZrO_2 (№4). При измерении прочности пористых образцов установлено, что наибольшей прочностью обладает образец с использованием только микронного порошка ZrO_2 (№1, таблица 3.14) т.к. добавление наноконпонента увеличивает пористость керамики за счет увеличения жидкой фазы в суспензии. Однако, расчет прочности керамического каркаса показал, что введение нанопорошка в небольшом количестве положительно сказывается на его прочности (образец №2, табл.3.14). На рисунке 3.27 представлена фотография спеченного образца.

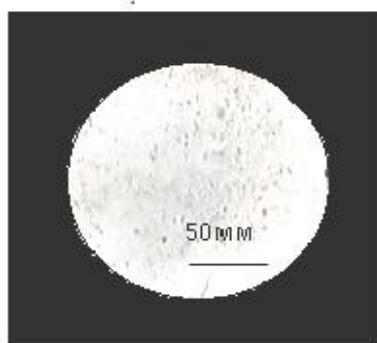


Рисунок 3.27 - Фотография спеченного образца состава 70мас. % Al_2O_3 – 30мас. % микро- ZrO_2

При измерении прочности при сжатии, была выявлена зависимость между прочностью и направлением пор. Прочность образцов при сжатии при приложении нагрузки в продольном направлении (по ориентации пор) больше прочности при сжатии в поперечном направлении (перпендикулярно направлению пор) (рисунок 3.28, таблица 3.14). Данная зависимость выявлена для каждого состава образцов. Полученные данные объясняются морфологией пор, полученных в образцах, в виде длинных тонких каналов (стержней), расположенных в одном направлении.

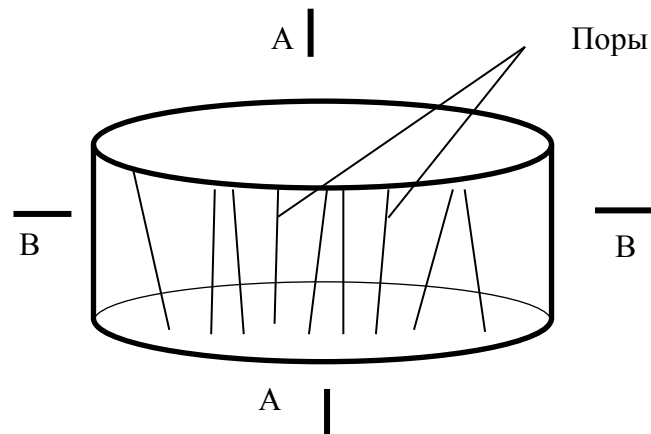


Рисунок 3.28 - Схема приложений нагрузки. А-А: в продольном направлении, В-В: в поперечном направлении

При определении проницаемой пористости образцов было выявлено, что от 55 до 82% пор в образцах - проницаемы. Таким образом, образцы содержат в основном открытые проницаемые поры, закрытых непроницаемых пор менее 10%.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что порообразующая добавка карбамида не влияет на распределение фаз в спеченном образце (рисунок 3.29 а,б). В спеченной керамике диоксид циркония представлен в виде тетрагональной и моноклинной фаз, с преобладанием моноклинной фазы (9,6 об.% t-ZrO₂, 15,2 об. % m-ZrO₂).

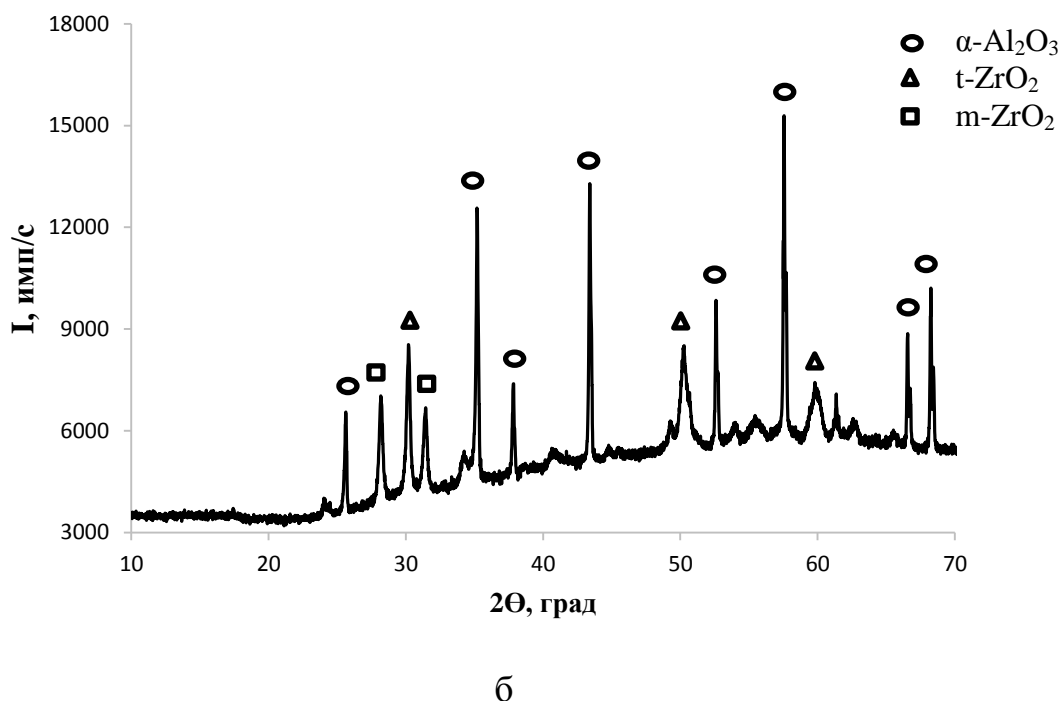
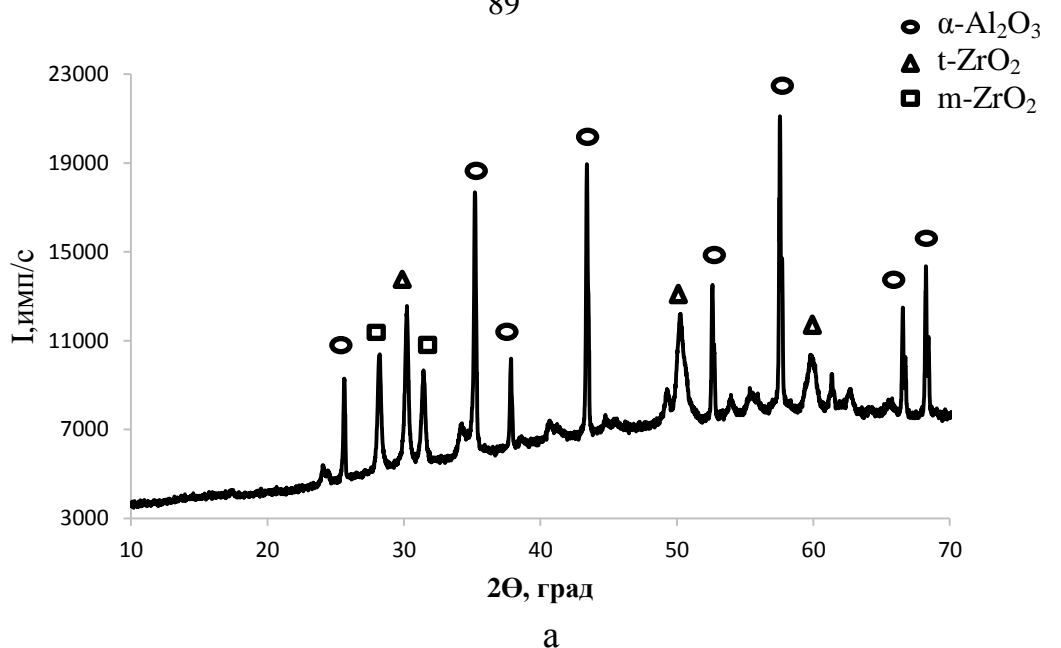


Рисунок 3.29 – Рентгенограмма спеченного образца состава 70 мас.% Al_2O_3 – 30 мас. % $n-ZrO_2$ а) с порообразователем в виде карбамида; б) без порообразователя.

Сравнение образцов керамики полученных без порообразующей добавки, с добавкой камфоры и карбамида

Установлено, что вид порообразователя не значительно влияет на общую пористость образцов, но влияет на наличие проницаемых пор в образце (рисунок 3.30 а, б). Наибольшую проницаемую пористость имеют образцы, сформованные с использованием карбамида. Полученные данные согласуются с гипотезой о формировании и росте игольчатых кристаллов при

охлаждении суспензии в соответствии с заданным направлением изменения температуры. При этом проницаемая пористость зависит от направления пор: вдоль параллельно расположенных пор пористость на 40% выше, чем замеренная в перпендикулярном направлении. Наименьшую проницаемую пористость имеют образцы, полученные формованием с использованием камфоры (рисунок 3.30 б). Низкая проницаемая пористость на уровне 7-9% является результатом кристаллизации радиально-лучистых кристаллов камфоры. При относительно высокой пористости данных образцов (от 32 до 53%) большее количество пор в образцах имеют сложную конфигурацию и не проницаемы даже при создании направленного градиента при охлаждении суспензии.

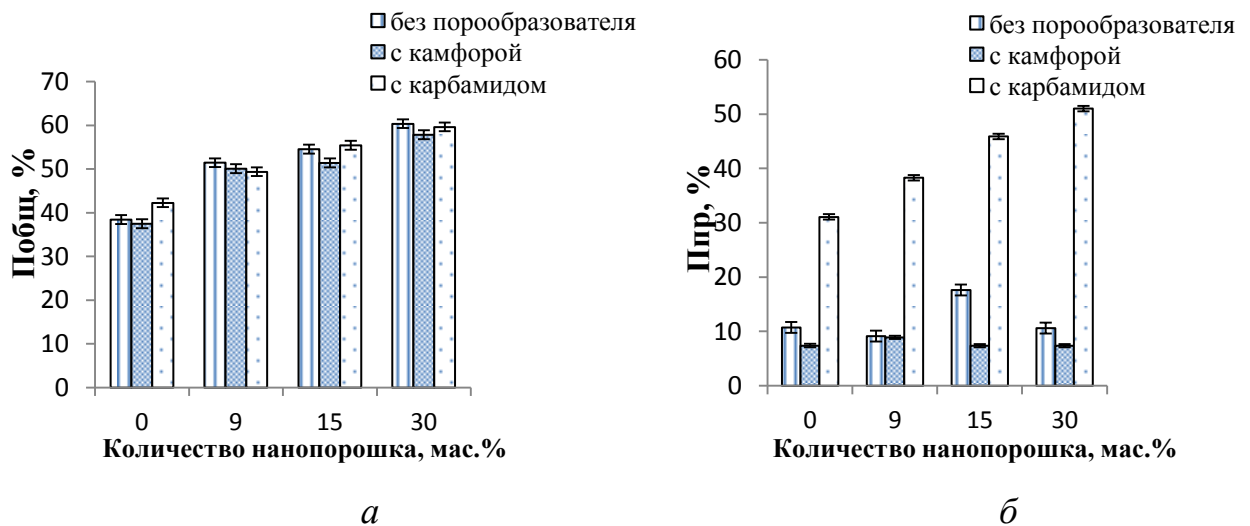


Рисунок 3.30 - Зависимость общей (а) и проницаемой (б) пористости от количества нанопорошка и вида порообразователя

Увеличение пористости и снижение прочности пористых керамических образцов объясняется особенностями нанопорошка: размером его частиц, формуемостью и степенью спекаемости. Наноразмерный порошок плохо формуется, при формовании захватывает воздух, что приводит к образованию пор. Небольшие частицы образуют крупные агломераты неправильной формы, спекаются такие частицы хуже, все это приводит к повышению пористости образцов. Кроме того, увеличения количества нанопорошка в шихте снижает количество твердой фазы в шликере, что

приводит к увеличению количества жидкой фазы для получения текучего шликера (текучесть шликера для всех образцов одинаковая) и как следствие к повышению пористости спеченных образцов (рисунок 3.30 а, 3.31).

Для всех образцов с добавкой камфоры, прочность выше, чем для образцов без добавки (рисунок 3.31 а, б). Полученные данные объясняются особенностью кристаллизации камфоры (рисунок 3.20). После спекания, на месте образовавшихся кристаллов, остаются поры сложной конфигурации. Что с одной стороны влияет на проницаемую пористость образцов, понижая ее за счет наличия закрытых пор, с другой стороны влияет на прочность образцов – повышая ее.

Наибольшую прочность имеют образцы с добавкой карбамида (рисунок 3.31 в). При этом данные образцы имеют запас прочности еще до спекания, за счет того, что кристаллы карбамида образуют каркас, который армирует образец, придавая ему прочность. За счет направленной кристаллизации, игольчатые кристаллы карбамида растут преимущественно в одном направлении, поэтому после спекания образцы имеют в основном открытую проницаемую пористость. Благодаря такой морфологии порового пространства в образцах наблюдается анизотропия свойств (в зависимости от направления пор) и при сжатии сопротивление материала зависит от направления пор. Прочность образцов при сжатии при приложении нагрузки в продольном направлении (по ориентации пор) в 2-3 раза больше прочности при сжатии в поперечном направлении (3.31 б). При этом при проведении эксперимента было отмечено и различие в характере разрушения материала. При приложении нагрузки по ориентации пор, образец при разрушении расслаивался на несколько частей. При приложении нагрузки в поперечном направлении, образец при разрушении раздавливался до порошкообразного состояния или имел отчетливо заметную линию разлома.

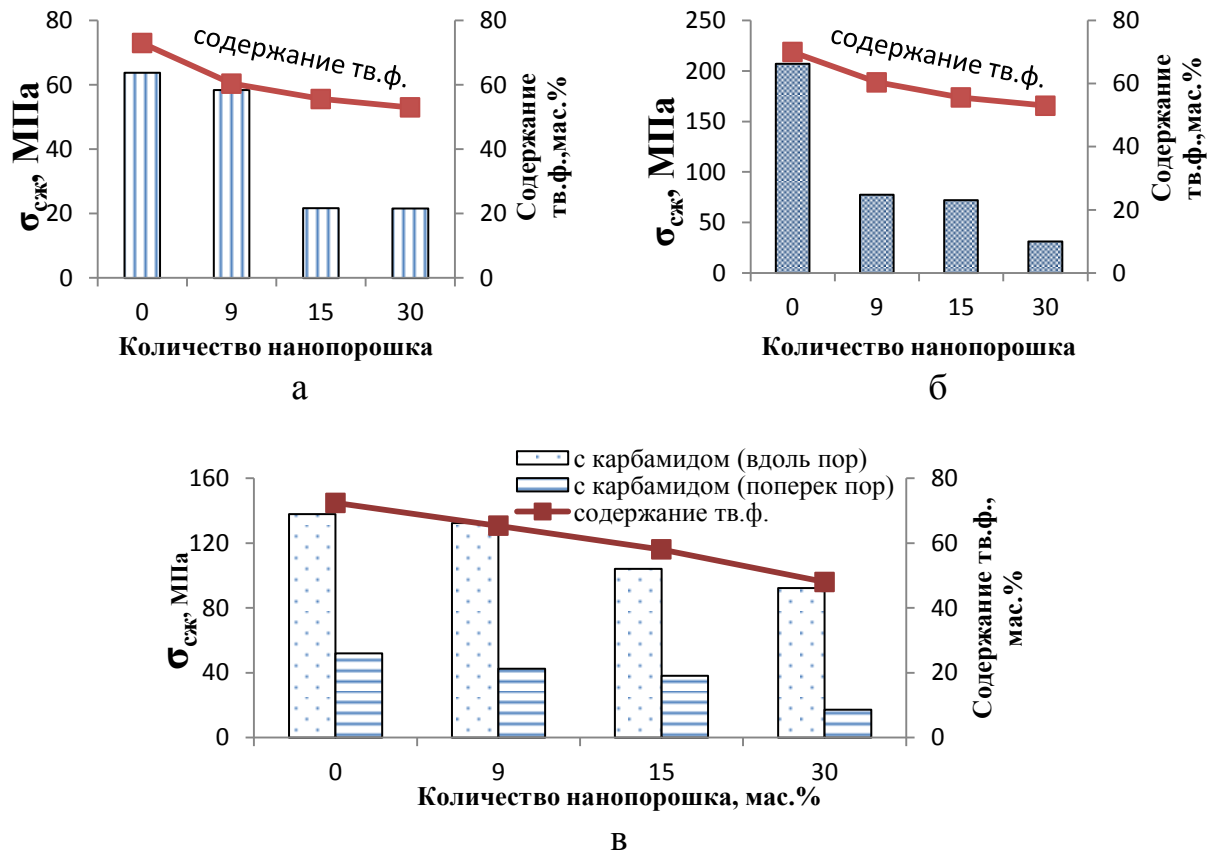


Рисунок 3.31- Зависимость предела прочности при сжатии спеченных образцов от содержания наноконпонента в оксидной части шихты и вида порообразователя: а – без порообразователя, б – камфора, в – карбамид

Также было установлено (рисунок 3.32), что при введении nanopowder ZrO_2 , за счет его спекающего действия, прочность керамики в среднем на 18% выше, чем при соответствующем содержании твердой фазы, состоящей только из микронного порошка.

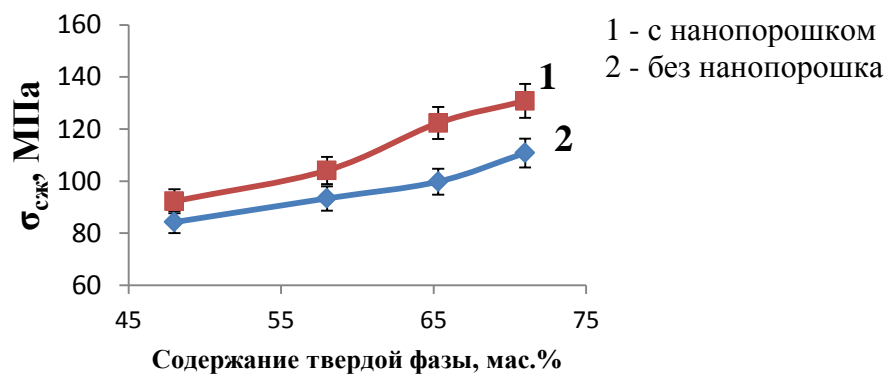


Рисунок 3.32 – Зависимость предела прочности при сжатии от содержания твердой фазы в суспензии образцов с nanopowder и без nanopowder в составе суспензии

Нанопорошок при кристаллизации карбамида из суспензии, оседая на поверхности новой фазы (кристаллах карбамида), образует на стенках пор в процессе спекания твердый каркас, упрочняя керамику. Поэтому показатели прочности, замеренные вдоль параллельно расположенных пор, превышают показатели, замеренные в перпендикулярном направлении, в среднем на 36%.

При анализе зависимости прочности от пористости, установлено, что для всех образцов соблюдаются закономерность снижения прочности при увеличении пористости (рисунок 3.33 а - с). Установлено, что тип добавки влияет на характер кривой. Для образцов, не содержащих порообразователь, прочность резко снижается при увеличении пористости выше 50% (рисунок 3.33 а). Для образцов с добавкой камфоры, прочность резко уменьшается при увеличении пористости выше 35% (рисунок 3.33 б). Для образцов с добавкой карбамида характер изменения прочности от пористости зависит от направления пор (рисунок 3.33 в, с).

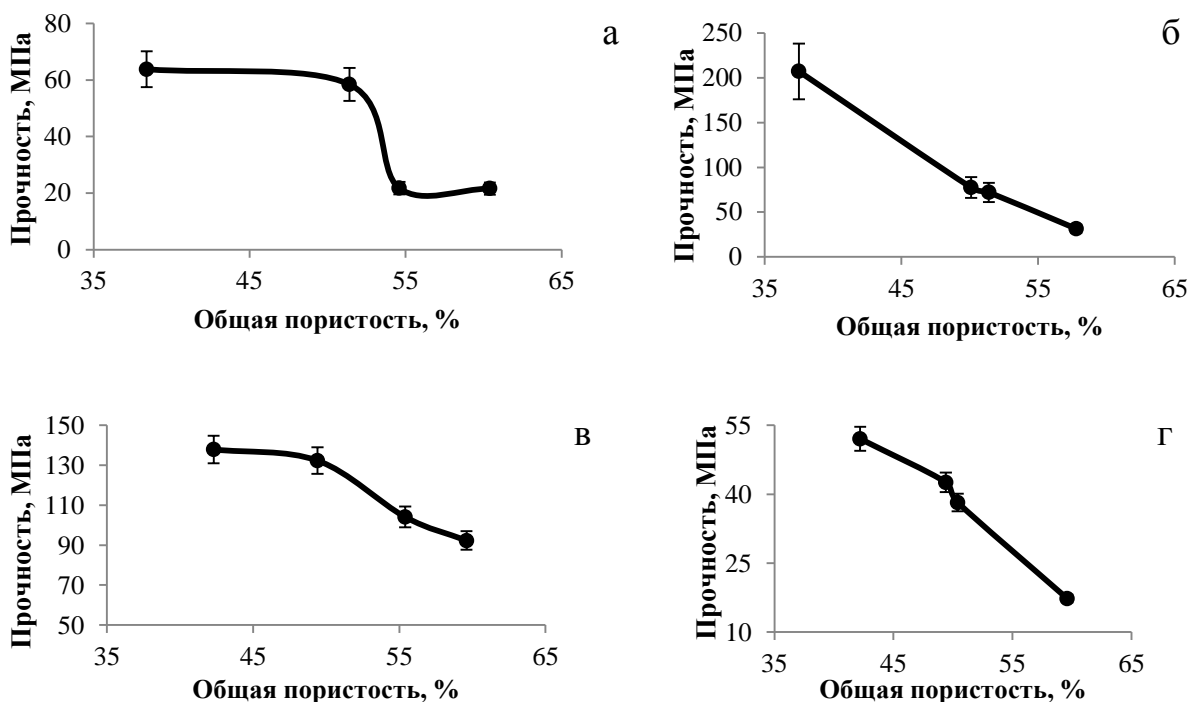


Рисунок 3.33- Зависимость предела прочности при сжатии от общей пористости образцов керамики состава 70мас.% Al_2O_3 -30мас%. ZrO_2 с содержанием нанопорошка от 0 до 30%. а – без порообразователя, б – с добавкой камфоры, в – с добавкой карбамида (вдоль пор), г – с добавкой карбамида (поперек пор)

В то время как прочность пористой керамики зависит в целом от пористости, прочность её каркаса зависит от вида порообразователя и количества нанопорошка, введенного в шихту (рисунок 3.34). При содержании нанопорошка в шихте до 9 мас.% он оказывает спекающее действие, поэтому прочность каркаса увеличивается. Аналогично прочность каркаса с добавлением порообразователя карбамида так же выше при этом содержании нанопорошка. Введение большего количества нанопорошка ZrO_2 затрудняет спекание керамики, т.к. при локальном спекании нанопорошка образуется много пор за счет уменьшения объема отдельных областей, насыщенных наночастицами, и их отслоения от областей с преимущественно микронными частицами. Прочность керамического каркаса в образцах с добавкой камфоры (рисунок 3.34) равномерно уменьшается при увеличении количества нанопорошка, так как степень уплотнения, которая получается в заготовке только с камфорой выше, чем в других образцах, а затем при добавлении нанопорошка равномерно снижается.

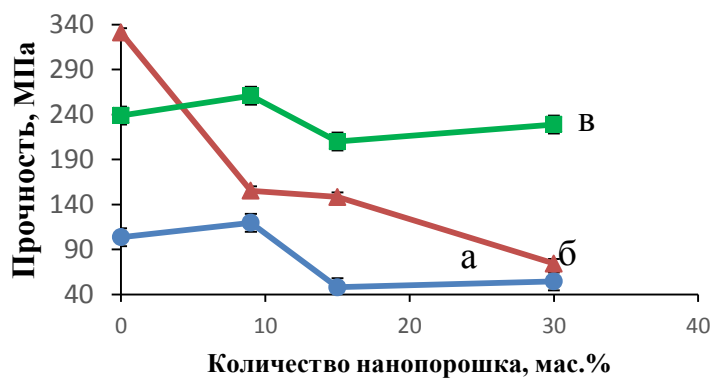


Рисунок 3.34 – Зависимость предела прочности при сжатии каркаса пористой керамики а) без порообразователя, б) с камфорой, в) с карбамидом от количества введенного в шихту нанопорошка ZrO_2

3.5 Выводы по 3 главе

1. Исследованные добавки-порообразователи (синтетические и натуральные нити, кристаллы камфоры и карбамида) сгорают без остатка при нагревании до $643\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. до спекания керамики.

2. Введение в дисперсную фазу суспензии нанопорошка оксида циркония (до 30 мас. %) вместо микронного при формировании пористой структуры керамики методом направленной кристаллизации увеличивает механическую прочность образцов на 8 - 22 МПа.

3. Прочность каркаса пористой керамики зависит от вида порообразователя и количества нанопорошка в смеси. При использовании синтетических волокон прочность каркаса увеличивается (от 149 до 251 МПа) с увеличением содержания добавки-порообразователя в шихте до 1 мас.%. В случае использования камфоры, прочность каркаса снижается (от 331 до 74 МПа) с увеличением содержания нанопорошка до 30 мас.%. При использовании карбамида в качестве порообразователя прочность каркаса увеличивается до 261 МПа при введении нанопорошка в количестве 9 мас.%, а затем снижается до 210 МПа при увеличении количества нанопорошка в шихте до 15 мас.%

4. Керамика, полученная при введении в шихту в качестве выгорающей добавки натуральные (шерсть, хлопок) импрегнированные нанопорошком нити, имеет прочность 264,7 – 305,0 МПа и небольшую проницаемую пористость каркаса на уровне 6,9 – 8,0 %. Стенки канальных пор в этом случае сформированы наноразмерными частицами оксида, оставшимися после выгорания импрегнированной нити и имеют проницаемую пористость от 20 до 32%.

5. Образцы, содержащие в качестве выгорающей добавки синтетическое волокно, имеют высокую прочность (224-233МПа), но при этом небольшую открытую пористость (от 4 до 7%). Выявлено, что малое количество добавки такого волокна (до 0,1 мас.%) может выступать не как порообразователь, а как временная спекающая добавка. Проницаемая пористость данных образцов составляет 2-3,5%.

6. Раствор камфоры кристаллизуется в суспензии в виде довольно компактных радиально лучистых кристаллов. Образцы керамики, содержащие в качестве выгорающей добавки камфору, имеют открытую

пористость на уровне 32-53%, высокую прочность от 32 до 207 МПа, но при этом низкую проницаемую пористость – до 9 %. Таким образом, использование данной добавки нецелесообразно для получения керамики с проницаемыми порами.

7. Для получения фильтрационной керамики предпочтительна добавка карбамида, кристаллизующаяся в суспензии в виде вытянутых игл. Образцы, содержащие в качестве выгорающей добавки карбамид, имеют открытую пористость на уровне 36-57%, прочность 92-138 МПа и проницаемую пористость от 31 до 51%. Таким образом, большая часть открытых пор в образцах является проницаемыми. Использование метода кристаллизации карбамида в суспензии является перспективным для получения упрочненной керамики с проницаемыми порами.

8. Использование карбамида в качестве выгорающей добавки при направленной кристаллизации его в оксидной суспензии приводит к получению образцов с анизотропией прочности.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ ПРОНИЦАМОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ КАРБАМИДА

Для получения пористой керамики с пористыми порами с использованием в качестве выгорающей добавки кристаллы карбамида были исследованы различные формы, температурные и временные режимы охлаждения, а также методы получения образцов.

4.1 Разработка технологии получения пористой пористой керамики методом кристаллизации карбамида в суспензии

4.1.1 Исследование влияния размера частиц порошка диоксида циркония на свойства керамики

Пористая керамика имеет тонкие стенки-перегородки, требующие максимально возможного упрочнения. При получении оксидной керамики без добавок улучшить прочностные характеристики возможно введением наноразмерного порошка. Использование в качестве добавок оксидов такого же состава, как и основная смесь, позволяет предотвратить нежелательные реакции и образование дополнительных соединений [112, 113].

Для подбора оптимального соотношения между порошками микронного и наноразмерного диоксида циркония и исследования свойств, получаемых образцов керамики были использованы порошки различной дисперсности (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Применяемые в исследовании порошки диоксида циркония

Наименование	Производитель	Средний размер частиц
микро-ZrO ₂	Чепецкий механический завод (ЧМЗ), Россия	0,82 мкм
нано-ZrO ₂	Северский химический комбинат (СХК), Россия	60 нм

При составлении смесей были применены следующие соотношения микронный порошок/нанопорошок: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50. Введение нанопорошка в смесь более 50 мас.% усложняло процесс формования и спекания образцов и являлось технологически непригодным. Также для сравнения свойств и оценки оптимального соотношения готовились образцы на основе смесей, содержащие 100% нанопорошок, а также 100% микронный порошок диоксида циркония.

Для улучшения формуемости нано- и микронный порошки предварительно обрабатывались при температуре 400⁰С с выдержкой при конечной температуре 30 минут, для удаления органических примесей и, соответственно, повышение гидрофильности порошка. Насыпная плотность нанопорошка до температурной обработки – 184 кг/м³, после обработки - 248 кг/м³. Насыпная плотность микронного порошка до температурной обработки - 235 кг/м³, после обработки – 312 кг/м³.

При формовании заготовок использовалась разработанная комбинированная форма с металлическим дном и полиуретановыми стенками. Для получения пористых керамических образцов гранулы карбамида растворялись в горячей воде ($T_{\text{воды}}=90^{\circ}\text{C}$) в соотношении карбамид: вода - 1:1. Смесь микронного и нанопорошка ZrO_2 обрабатывалась в планетарной мельнице в течение 30 с. К полученной смеси порошка добавлялся раствор карбамида, и все тщательно перемешивалось. При этом для поддержания постоянной текучести шликера на уровне 10 с для 100 мл (вязкость шликера $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) количество твердой фазы (порошка оксида) в суспензии изменялось от 28,5 до 74,5 мас. % в зависимости от количества нанопорошка в смеси (рисунок 4.1). Полученная суспензия помещалась в форму. Форма опускалась на лед и выдерживалась в течение 10 минут. Верхняя поверхность формы и стенки накрывались изолирующей фольгой с небольшими отверстиями диаметром 2-3 мм для обеспечения вертикального градиента температуры (при отсутствии изолирующей фольги кристаллы карбамида не имели направленного роста, и образец имел слоистую

структуру). Затем форма помещалась на решетку эксикатора над хлористым кальцием. После выдержки в течение суток с формы снималась фольга, и образец вынимался из формы и оставлялся в эксикаторе до окончательной сушки (24 часа). Заготовки обжигались при температуре 1580 °С со скоростью нагрева 2 °С в минуту и выдержкой при конечной температуре 2 часа. После обжига плотность, пористость и водопоглощение определялись методом гидростатического взвешивания с вакуумированием (Таблица 4.2). Для каждого состава было приготовлено по три образца. В таблице представлены средние значения.

Таблица 4.2 – Свойства спеченной керамики на основе ZrO_2 с различным содержанием нанопорошка ZrO_2 , $T_{сп}=1580^{\circ}C$

Состав микро/нано	Содержание тв.ф. в суспензии, %	$\Delta L, \%$	$P_{общ}, \%$	$P_o, \%$	$B, \%$	$\rho_{каж} \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$
100 /0	74,5	22,15	16,67	11,503	1,834	5,00
90/10	68,7	22,83	27,45	19,210	4,172	4,324
80/20	59,3	23,42	35,60	22,504	5,205	3,838
70/30	52,3	33,77	35,82	29,606	7,064	3,825
60/40	46,7	38,7	37,35	30,146	7,881	3,734
50/50	42,3	39,10	37,65	31,250	7,928	3,716
0/100	28,5	42,2	50,37	32,003	8,338	2,958

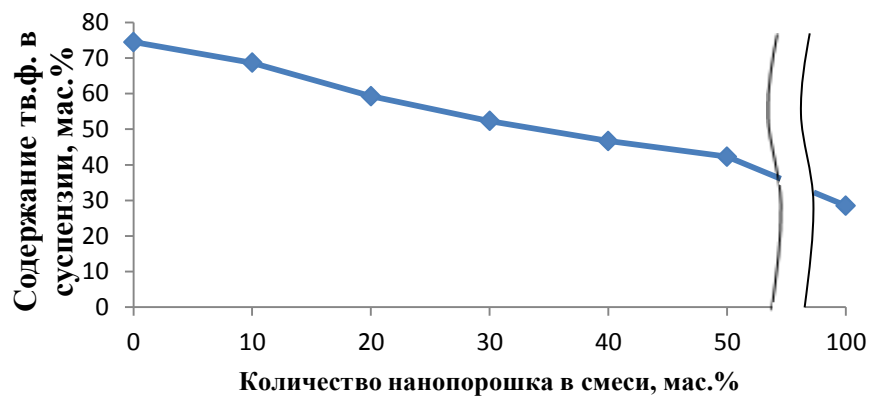


Рисунок 4.1 - Содержание твердой фазы в суспензии в зависимости от количества нанопорошка в смеси

Видно, что увеличение количества нанопорошка отражается на соотношении между твердой и жидкой фазами суспензии (количество твердой фазы уменьшается, а количество жидкой - увеличивается) (таблица 4.2, рисунок 4.1). Это обусловлено тем, что мелкие частицы нанопорошка

занимают больший объем, чем частицы микронного порошка при одинаковой массе. В связи с чем, для получения литейного шликера необходимо большее количество жидкости.

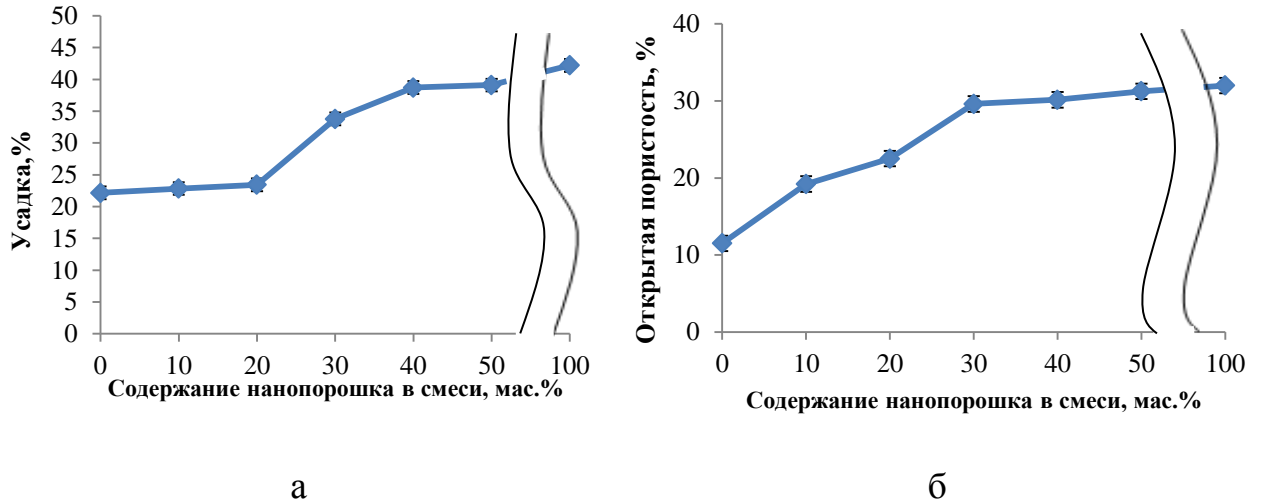


Рисунок 4.2 - Зависимость усадки (а) и открытой пористости (б) образцов от количества нанопорошка в смеси

На рисунке 4.2 видно, что при содержании нанопорошка до 20 мас.% усадка образцов снижается незначительно, при этом пористость образцов повышается на 10% (рисунок 4.2). При увеличении количества нанопорошка от 20 до 30 мас.% усадка образцов увеличивается на 10% (рисунок 4.2 а), при этом пористость образцов при данном содержании нанопорошка увеличивается на 7% (рисунок 4.2. б).

4.1.2 Исследование влияния скорости охлаждения суспензии на получение пористой керамики

Идея получения однонаправленных пор в теле керамики, основана на предположении, что в объеме суспензии рост кристаллов карбамида будет происходить в соответствии с градиентом температуры с началом в самой холодной точке. В эксперименте однонаправленность пор достигается контролируемым градиентом температуры за счет разности температуры суспензии и охлаждающего агента.

Для создания условий охлаждения суспензии были выбраны 3 формы, имеющие различную теплопроводность.

1. Пластиковая форма

Пластиковая форма была изготовлена в виде прозрачного цилиндра из полипропилена и имела одинаковую теплопроводность дна и стенок $0,16 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. На основании коэффициента теплопроводности можно сделать вывод, что данная форма медленно проводит тепло. Суспензия охлаждается в основном за счет движения воздуха над открытой поверхностью формы. Таким образом, рост кристаллов карбамида происходит от открытой поверхности формы вовнутрь суспензии.

2. Металлическая форма

Использовалась металлическая емкость с соотношением диаметра и высоты $1,3:1$ (рисунок 4.3). Теплопроводность материала формы (алюминий) $197 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. При использовании данной конструкции изменение температуры шликера происходило практически равномерно от периферии формы к центру.



Рисунок 4.3 - Фотография металлической формы

3. Форма, состоящая из полиуретановых стенок и металлического дна (комбинированная)

Форма состоит из 4 основных частей: 2 полиуретановые стенки со встроенными шпильками в основании; металлическое алюминиевое дно с двумя сквозными отверстиями в основании; 2 удлиненные шестигранные гайки для крепления стенок ко дну формы, тонкая алюминиевая фольга (рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 - Фотография комбинированной формы с металлическим дном и полиуретановыми стенками

Изолирующая фольга использовалась для создания градиента температуры, за счет разницы теплопроводности стенок ($0,16 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) и дна формы ($197 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$). При понижении внешней температуры суспензия начинает охлаждаться от дна формы. При отсутствии алюминиевой фольги охлаждение суспензии начинается как у дна формы, так и у открытой поверхности формы, что нарушает однонаправленное расположение пор (данные эксперимента показаны далее).

Для изучения влияния материала формы на рост кристаллов, а также влияния градиента температуры на образование кристаллов, были проведены эксперименты с использованием 3 форм (при использовании комбинированной формы в данном эксперименте изолирующая фольга не применялась).

Для получения образцов керамики, первоначально готовился раствор карбамида. Для этого гранулы карбамида растворялись в горячей воде ($T=90^\circ\text{C}$) до получения насыщенного раствора (соотношения карбамид: вода 2:1). Форма устанавливалась на водяную баню для поддержания температуры раствора на уровне 80°C . В полученный раствор вносился порошок оксида циркония (производства СХК, Россия) до получения однородного шликера.

Порошок предварительно нагревался до температуры 400 °С для улучшения формуемости. Содержание твердой фазы в суспензии составляло – 48 мас.%. Для кристаллизации карбамида в суспензии использовалось 2 режима охлаждения: 1) постепенное охлаждение в условиях окружающей среды ($T_{\text{среды}}=23$ °С, скорость охлаждения составляла 0,10°С/с, изменение температуры шликера $\Delta T=42$ °С) и 2) резкое охлаждение суспензии за счет погружения дна формы со шликером в емкость со льдом ($T_{\text{среды}} = -1$ °С, скорость охлаждения составляла 0,76 °С/с, изменение температуры шликера $\Delta T = 56$ °С). В таблице 4.3 представлен шифр образцов, материал формы и режим охлаждения суспензии.

Таблица 4.3 - Условия проведения эксперимента по влиянию скорости охлаждения суспензии и материала формы на пористость керамики

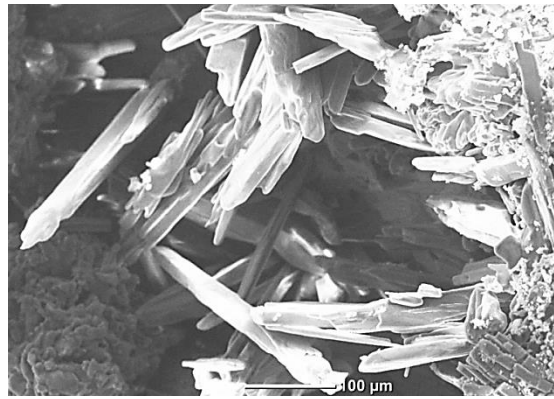
Шифр образцов	Материал формы и режим охлаждения
М1	Металлическая форма, резкое охлаждение (скорость охлаждения 0,76 °С/с)
М2	Металлическая форма, постепенное охлаждение (скорость охлаждения 0,10 °С/с)
П1	Пластиковая форма, резкое охлаждение (скорость охлаждения 0,76 °С/с)
П2	Пластиковая форма, постепенное охлаждение (скорость охлаждения 0,10 °С/с)
5	Комбинированная форма из полиуретановых стенок и металлического дна, постепенное охлаждение (скорость охлаждения 0,10 °С/с)
6	Комбинированная форма из полиуретановых стенок и металлического дна, резкое охлаждение (скорость охлаждения 0,76 °С/с)

После образования кристаллов карбамида в объеме суспензии, образцы вынимались из форм и досушивались в течение суток для удаления остатков воды.

При рассмотрении необожженных образцов под микроскопом, замечено, что при постепенном охлаждении шликера (при температуре окружающей среды), кристаллизация карбамида беспорядочна: кристаллы карбамида растут в различные стороны и имеют разные размеры (рисунок 4.5 а, б).



а



б

Рисунок 4.5 - Фотография необожженного образца, полученного формованием в пластиковой форме с постепенным охлаждением: а – общий вид образца сверху, х 1,8; б – электронномикроскопический снимок разреза образца

При резком изменении температуры (за счет погружения дна формы в лед), кристаллы карбамида упорядоченно располагаются параллельно друг другу. Кроме того, отдельные кристаллы имеют конфигурацию иглы (рисунок 4.6) и на кристаллы карбамида оседает порошок оксида циркония (рисунок 4.7.).

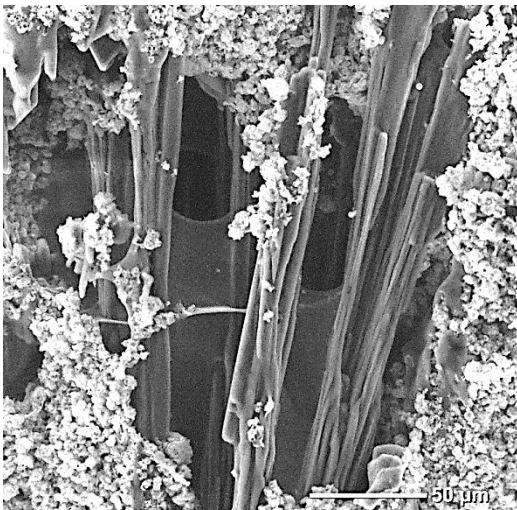


Рисунок 4.6 - Микрофотография скола необожженного образца, полученного формованием в металлической форме при резком охлаждении

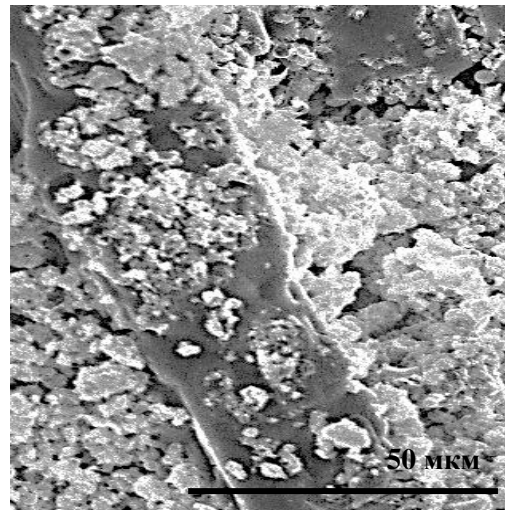


Рисунок 4.7 - Микрофотография образованного кристалла карбамида с адсорбированными частицами порошка необожженного образца, полученного формованием в пластиковой форме, при резком охлаждении суспензии

При изменении температуры, растущие кристаллы карбамида пронизывают слой шликера и таким образом создают пористую структуру в образцах после обжига за счет своего выгорания (рисунок 4.8).

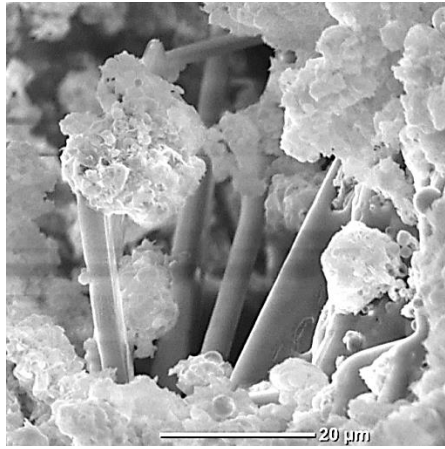


Рисунок 4.8 - Микрофотография необожженного образца, полученного формованием в комбинированной форме при постепенном охлаждении суспензии

Образцы обжигались при температуре 1580 °С со скоростью нагрева 2°С в минуту и выдержке при конечной температуре 2 часа. После обжига определялись пористость, плотность и водопоглощение образцов методом гидростатического взвешивания с вакуумированием. В таблице 4.4. представлены свойства спеченных образцов керамики в зависимости от формы, использованной для формования и скорости охлаждения.

Таблица 4.4 - Свойства спеченной керамики, полученной формованием в различных формах при резком и постепенном охлаждении суспензии, $T_{сп}=1580^{\circ}C$

Форма и режим свойства	Металлическая		Пластиковая		Комбинированная	
	Скорость охлаждения, °С/с					
	0,76	0,10	0,76	0,10	0,76	0,10
В, %	27,872	29,121	28,940	35,462	17,806	31,263
П _о , %	58,053	62,318	62,281	67,072	50,139	63,770
$\rho_{каж} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	2,334	2,140	2,152	1,891	2,816	2,040

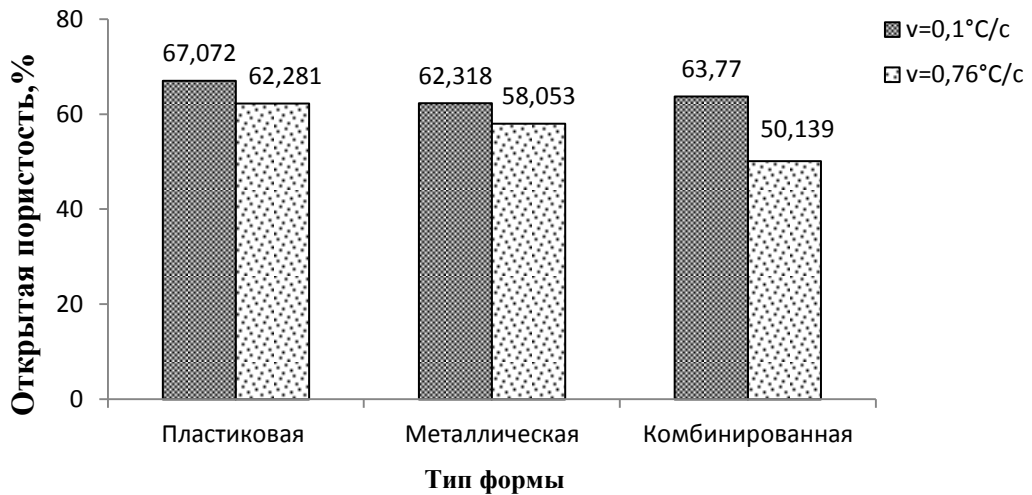


Рисунок 4.9 - Зависимость открытой пористости от типа формы и скорости охлаждения суспензии

При скорости охлаждения суспензии $0,1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ открытая пористость и водопоглощение образцов выше, чем при охлаждении суспензии со скоростью $0,76^{\circ}\text{C}/\text{с}$, в то время как кажущаяся плотность соответственно ниже (таблица 4.4). Наименьшей открытой пористостью имеет образец, полученный формованием в комбинированной форме при скорости охлаждения $0,76^{\circ}\text{C}/\text{с}$, а наибольшей – образец, полученный формованием в пластиковой форме при скорости охлаждения $0,1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ (рисунок 4.9).

При постепенном охлаждении (со скоростью $0,1^{\circ}\text{C}/\text{с}$) суспензии в образцах наблюдается хаотичное расположение кристаллов карбамида в суспензии, за счет охлаждения всего объема формы (рисунок 4.10 (1- а, б, в)). Образованные кристаллы карбамида по данному типу охлаждения имеют больший размер, по сравнению с вариантом резкого охлаждения. Таким образом, кристаллы карбамида хаотично пронизывают образец, повышая тем самым открытую пористость. При резком охлаждении суспензии (рисунок 4.10 (2-а, б, в)), за счет погружения дна формы в лед, упорядоченное расположение кристаллов карбамида наблюдается при применении всех типов форм, но более оформленные и упорядоченно расположенные кристаллы наблюдаются при применении комбинированной формы, за счет различной теплопроводности дна и стенок (рисунок 4.10 (2-в)).

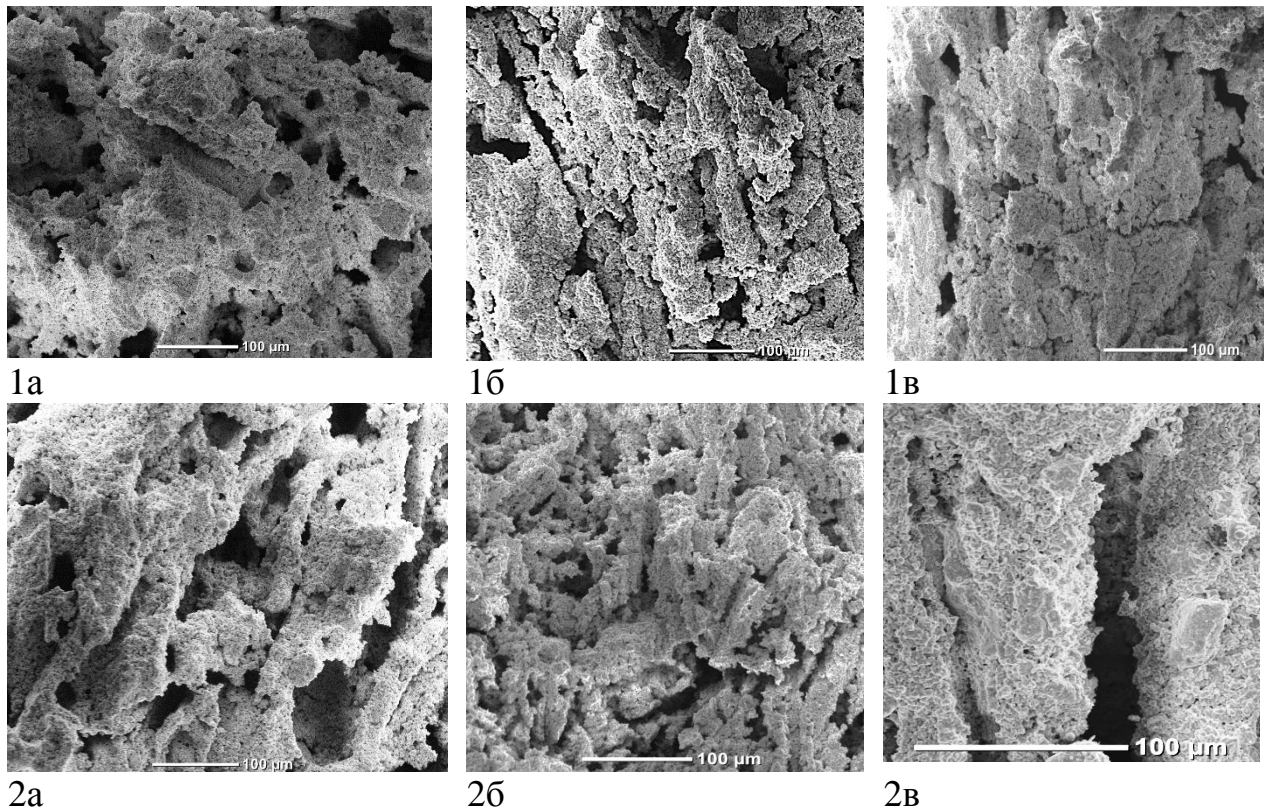


Рисунок 4.10 - Микрофотографии спеченных образцов: 1-полученных при охлаждении суспензии со скоростью $0,1^{\circ}\text{C}/\text{с}$; 2-со скоростью $0,76^{\circ}\text{C}/\text{с}$; в пластиковой (а), металлической (б) и комбинированной (в) формах

В ходе эксперимента выявлено, что для получения упорядочено растущих однонаправленных кристаллов карбамида необходимо использование форм, которые хорошо отводят тепло, а также создание резкого, направленного перепада температуры. За счет созданных условий кристаллы карбамида будут расти от стартового места охлаждения формы и пронизывать массу шликера. В результате, изменением условий охлаждения и материала формы можно варьировать конфигурацию порового пространства и изменять пористость образцов (за счет выращивания более крупных и более мелких кристаллов).

После обжига образцов на снимках видно, что дополнительная пористость в образцах создается и за счет самих частиц циркония, частицы припекаются друг к другу, создавая форму полого шара с отверстием. Таким образом, создается дополнительная нерегулируемая пористость в образце (рисунок 4.11).

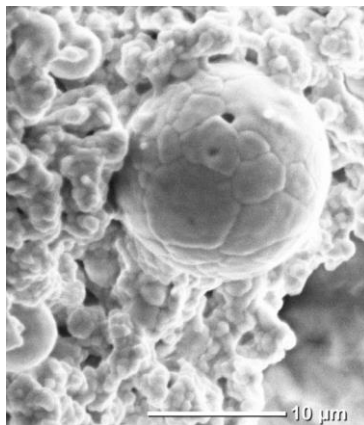


Рисунок 4. 11 - Микрофотография слипшихся частиц нанопорошка оксида циркония с образованием нерегулируемой пористости

При проведении эксперимента (см. п. 4.3) был приготовлен раствор карбамида без порошка оксида циркония с последующим резким охлаждением дна формы. В результате эксперимента было выявлено, что кристаллы карбамида действительно начинают свой рост на дне формы в точке максимального охлаждения суспензии. Первые кристаллы карбамида при резком охлаждении появляются в течение первых 10 секунд.

Также были определены минимальное и максимальное содержание твердой фазы в суспензии, которая может быть использована в данном эксперименте. Минимальное содержание твердой фазы составляет 38%, при меньшем количестве шликера не имеет вязкости. Максимальное содержание твердой фазы в шликере составляет 78%, при большем количестве твердой фазы шликер не имеет текучести.

4.1.3 Влияние условий охлаждения на формирование кристаллов карбамида в шликере

Влияние условий охлаждения на получение пористых образцов керамики исследовалось с использованием двух видов порошка ZrO_2 : нанопорошок (производство Северского химического комбината, Россия, средний размер частиц 30 нм), микронный порошок (производство Чепецкого механического завода, Россия, средний размер частиц 0,82 мкм).

Первые опыты проводились с использованием только нанопорошка оксида циркония или микронного порошка. Из трех испытанных форм (п.4.2.) была выбрана металлическая форма, за счет простоты исполнения и возможности получения кристаллов карбамида вытянутой формы. Эксперимент проводился по схеме: растворение гранул карбамида в горячей воде до получения насыщенного раствора карбамида → смешивание раствора карбамида с порошком оксида циркония при поддержании постоянной температуры, получение шликера для литья → охлаждение формы с шликером до образования зародышей кристаллов карбамида → этап окончательного формирования кристаллов карбамида → извлечение образца из формы → сушка и высокотемпературная обработка с получением пористой керамики [111].

Сначала гранулы карбамида растворялись в горячей воде (температура воды 80-90 °С, температура раствора после растворения гранул карбамида 65 °С). Для поддержания температуры раствора форма погружалась в термостат. В насыщенный раствор добавлялся порошок оксида циркония, и суспензия тщательно перемешивалась в течение 1 минуты (температура шликера поддерживалась на уровне 48-65 °С). Поведение каждого порошка исследовалось как по отдельности, так и в сочетании друг с другом (было выбрано соотношение 50:50 как максимально возможное содержание нанопорошка в системе). Для части образцов форма со шликером помещалась в лед для образования кристаллов карбамида ($\tau=3$ мин). После этого рост кристаллов продолжался в условиях окружающей среды ($T=23^{\circ}\text{C}$). Для других образцов рост кристаллов обеспечивался в морозильной камере ($T=-15^{\circ}\text{C}$). Предполагалось, что первоначальное изменение температуры дна формы (а, следовательно, и образца) от горячей на холодную активизирует процесс зарождения кристаллов карбамида. Последующее охлаждение формы в холодильной камере будет способствовать росту кристаллов карбамида от дна формы к поверхности, пронизывая образец в одном направлении.

Для удаления воздуха, адсорбированного на поверхности порошка, проводились отдельные эксперименты с вакуумированием суспензии в горячем или холодном виде. Горячей шликер, помещали в вакуум-пост для откачивания лишнего воздуха (при обеспечении нагрева шликера). После 3 секунд, форму доставали из установки и помещали в сосуд со льдом и затем в морозильную камеру. Для вакуумирования суспензии в холодном виде, охлаждаемую суспензию помещали в вакуум-камеру, а затем полученный образец помещали в морозильную камеру.

Сушка образцов проводилась в эксикаторе над гранулами хлористого кальция для удаления избытка влаги. Образцы спекались при температуре 1580 °С в среде воздуха со скоростью подъема температуры ~2 °С в минуту и выдержкой при конечной температуре 2 часа. В таблице 4.5 представлены шифры образцов с описанием составов и режимов охлаждения.

Таблица 4.5 - Состав и условия охлаждения суспензий на основе микронного и нанопорошка ZrO_2 и карбамида

Шифр	Состав шихты, %			Режим охлаждения
	микро- ZrO_2	н- ZrO_2	карбамид	
1	0	100	49,5	во льду
2	0	100	49,5	в морозильной камере
3	100	0	27,2	во льду
4	100	0	27,2	в морозильной камере
5	50	50	46,7	вакуумирование охлаждающегося шликера и охлаждение в морозильной камере
6	50	50	46,7	вакуумирование горячего шликера и охлаждение в морозильной камере

При проведении эксперимента было выявлено, что сушка образцов может быть осуществлена только над гранулами вещества, способного впитывать избыток влаги. В случае отсутствия впитывающего агента, полученные в процессе охлаждения кристаллы карбамида переходят в раствор, и образец переходит из твердого состояния в желеобразное, а затем растекается.

Из рисунка 4.12 видно, что керамический порошок плотно окружает образованные в суспензии кристаллы карбамида. На разрезе образца можно заметить крупинки порошка на кристаллах.

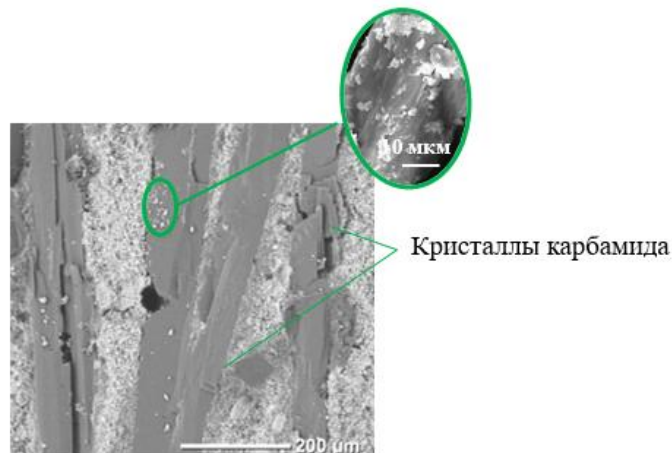


Рисунок 4.12 - Микрофотография внутренней структуры высушенного образца керамики состава 100 мас.% микро ZrO_2 , полученного охлаждением во льду

При проведении эксперимента с вакуумированием суспензии было отмечено, что одновременное охлаждение и вакуумирование суспензии - сложный процесс, в результате которого рост кристаллов карбамида и выход воздуха идут одновременно. В результате еще до спекания данный образец имел сложную структуру и большое количество закрытых пор на поверхности. При выходе воздуха, появляющаяся пустота сразу покрывается кристаллами карбамида, которые ее укрепляют (рисунок 4.13). В результате данный образец еще до спекания был прочнее других образцов.

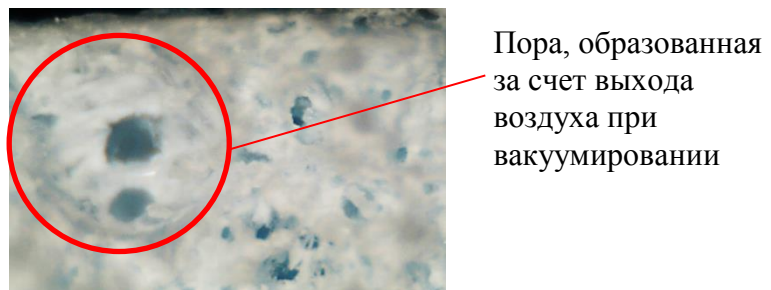


Рисунок 4.13 Микрофотография поверхности образца состава 50 мас.% микр- ZrO_2 – 50 мас.% н- ZrO_2 после вакуумирования и одновременного охлаждения суспензии

При проверке условий охлаждения суспензии, было выявлено, что охлаждение в морозильной камере – процесс трудоемкий, требующий дополнительных операций в процессе сушки. При охлаждении в морозильной камере, избыточная вода не испаряется, а кристаллизуется. В результате, при извлечении образцов из камеры, вода оттаивает, и образец переходит из твердого состояния в желеобразное. В таблице 4.6. представлены свойства спеченных образцов керамики.

Таблица 4.6 - Характеристики спеченной керамики на основе ZrO_2 , полученной формованием в металлической и комбинированной формах при различных режимах охлаждения, $T_{сп}=1580^{\circ}C$

Шифр образцов	$\Delta L, \%$	$\Pi_{общ}, \%$	$\Pi_o, \%$	$\rho_{каж} \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$
1	32,45	61,10	58,05	3,117
2	42,20	48,05	44,97	3,117
3	17,20	27,90	25,67	4,326
4	16,58	30,50	28,96	4,170
5	33,88	57,28	49,55	2,969
6	33,49	60,42	56,019	2,559

На рисунке 4.14 представлена фотография поверхности полученного образца состава 5. Образец имеет ровные края и форму тонкого диска.

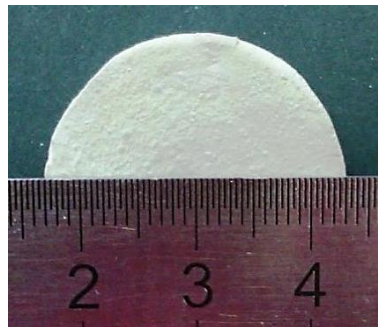
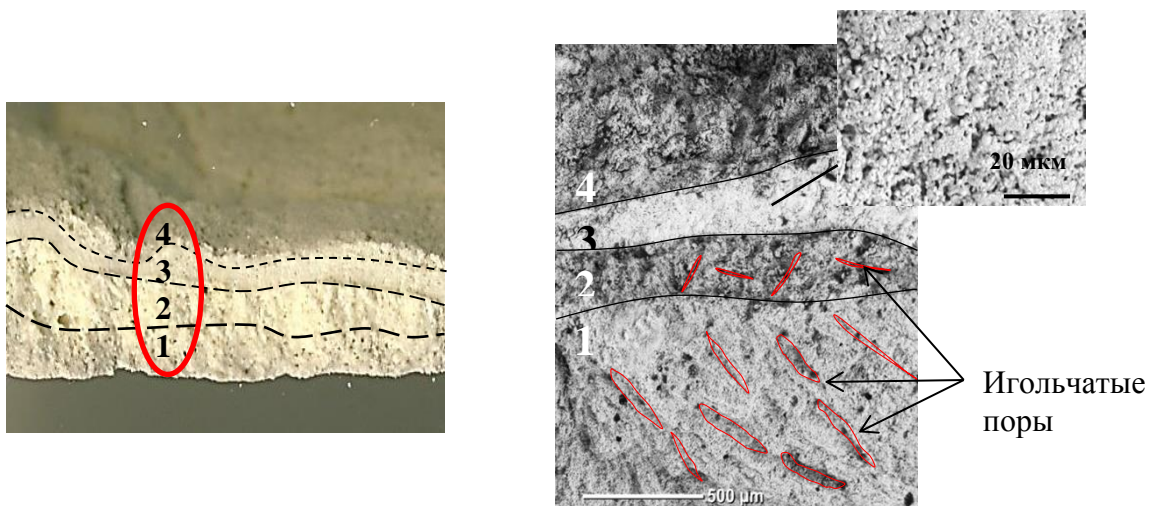


Рисунок 4.14 - Фотография спеченного образца состава 50 мас.% микронного порошка – 50 мас.% нанопорошок ZrO_2 , полученного вакуумированием холодного шликера и охлаждением в морозильной камере

После спекания в разрезах всех образцов наблюдалось 4 различных слоя (рисунок 4.15 а, б). Первый слой – однонаправленные тонкие поры, второй и четвертый слои – разнонаправленные поры различной морфологии, третий слой – тонкопористый, плотно спеченный. Толщина образованных слоев отличалась в зависимости от способа получения образцов. Таким

образом, образцы имели градиентную структуру. Такое строение образцов объясняется тем, что при направленном охлаждении суспензии кристаллы карбамида образуются у основания формы (точки охлаждения). При этом образуются однонаправленные кристаллы карбамида (первый слой). При увеличении расстояния от охлаждаемой поверхности к основному объему шликера температурный градиент уменьшается (нет направленного воздействия), и образуются разнонаправленные кристаллы карбамида (второй слой). Так как верхняя часть формы открыта, то температура верхней поверхности шликера также меняется, но с меньшей скоростью (по сравнению с нижним слоем шликера). Скорость изменения температуры в нижних слоях шликера (до 1/2 высоты формы) составляет $0,76\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, в верхних слоях $1-1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Такая разница в скоростях приводит к образованию четвертого слоя с разнонаправленными кристаллами карбамида. За счет разностей скоростей и разного направления роста кристаллов образуется промежуточный тонкопористый (третий слой). Толщина этого слоя варьируется от 135 до 350 мкм (от 3-10% от всей толщины образца) [105].



а – Фотография разреза образца, х5

б – Микрофотография образца

Рисунок 4.15 – Фотография (а) и электронномикроскопический снимок (б) спеченного образца, полученного вакуумированием холодной суспензии состава 50 мас.% микронного и 50 мас.% нанопорошка 5. 1- слой с однонаправленными порами, 2,4- слои с разнонаправленными порами, 3- однородный тонкопористый слой

Общая пористость образцов варьируется от 27,90 до 57,35 % и складывается из пор, образованных после выгорания игольчатых кристаллов карбамида (рисунок 4.12) и пор сферической формы, образованных за счет спекания частиц оксида, расположенных на поверхности пузырьков адсорбированного воздуха. Но при вакуумировании суспензии, в разной степени нагретой, эффект от операции вакуумирования может быть различным. Удаление пузырьков, захваченных порошком, способствует прилипанию оксидных частиц к кристаллам карбамида. Это формирует канальную структуру будущих пор. В то же время при повышении температуры жидкости газовыделение усиливается, следствием этого является уменьшение общей пористости керамического материала. Использование процесса вакуумирования может и увеличить пористость образцов (образцы №5 и 6). Данный факт объясняется тем, что при вакуумировании происходят одновременные процессы удаления воздуха, быстрого охлаждения суспензии и, соответственно, образования новых кристаллов карбамида [107]. Вакуумирование суспензии влияет на общую пористость, характер распределения пор по размерам и прочность образцов. На рисунке 4.16 представлен график распределения пор по размерам в спеченной керамике для образцов, полученных вакуумированием горячей (рисунок 4.16 а) и холодной (рисунок 4.16 б) суспензий.

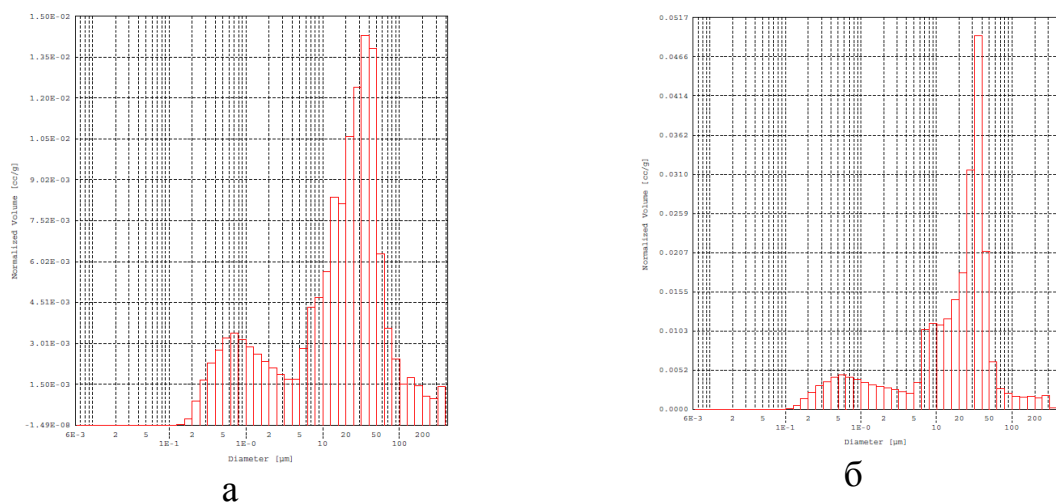


Рисунок 4.16 – Данные порозиметра по распределению пор по размеру для образцов полученных вакуумированием горячей (а) и холодной (б) суспензий

На рисунке 4.17а представлены графики распределения пор по размерам (показана общая пористость образцов, деление столбцов диаграммы соответствует количеству пор определенного размера, которые образуют пористость образца) и предела прочности при сжатии образцов (рисунок 4.17б), полученных вакуумированием холодной и горячей суспензии.

Образец, полученный вакуумированием горячей суспензии, имеет общую пористость 60,42% (рисунок 4.17 а). При этом 40,42% от общей пористости складывается из пор размером от 5,0 до 200,0 мкм, 20% от общей пористости составляют поры размером от 1,0 до 5,0 мкм и от 0,2 до 1,0 мкм. Пор размером менее 0,2 мкм в образце не зафиксировано. Прочность при сжатии данного образца составляет 39,45 МПа. При относительной небольшой разнице в общей пористости образцов при вакуумировании горячей и холодной суспензии (60,42% и 57,28% соответственно) прочность при сжатии образцов отличается почти в 2 раза (рисунок 4.17 б). Образцы, полученные в процессе одновременного вакуумирования и охлаждения суспензии, более прочные (82,03 МПа), чем образцы, полученные вакуумированием горячей суспензии (39,45 МПа). Полученные данные объясняются размером пор, которые образуют пористость образцов и толщиной слоев.

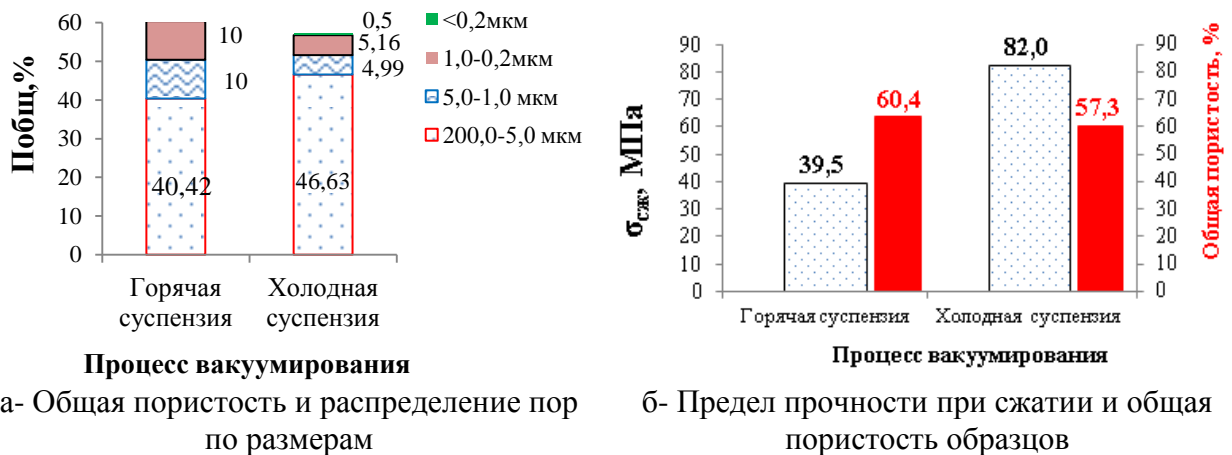


Рисунок 4.17 - Зависимость общей пористости, распределения пор по размерам (а) и прочности (б) керамических образцов от условий вакуумирования шликера (горячая и холодная суспензии)

Открытая пористость образца, полученного вакуумированием холодной суспензии, меньше, чем у образца, полученного вакуумированием горячей суспензии на 7%. При этом большая часть открытых пор является проницаемыми. Образец, полученный вакуумированием горячей суспензии, напротив содержит большее количество небольших по размеру непроницаемых пор (рисунок 4.18). Полученные данные также согласуются с ранее полученными зависимостями прочности образцов от направления расположения пор (см. п.3.6.3). Образец, полученный вакуумированием холодной суспензии, содержит 31,5% проницаемых однонаправленных пор.

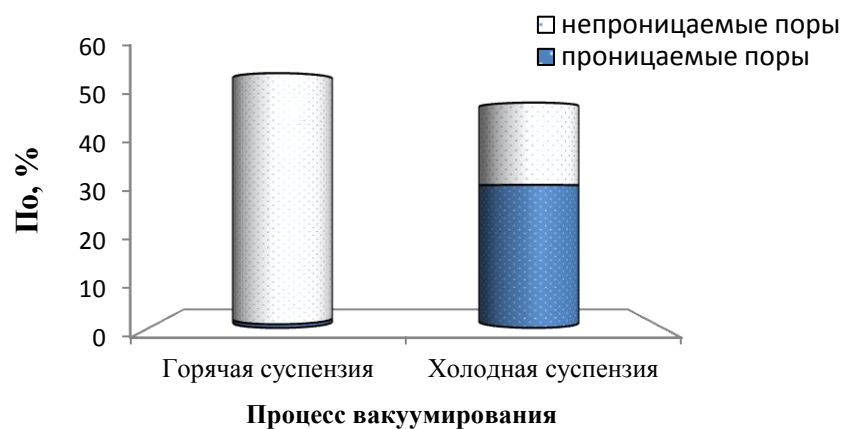
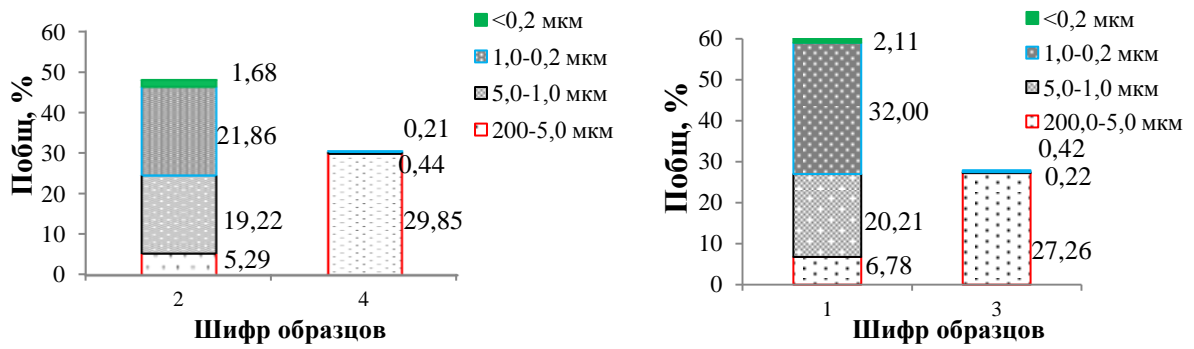


Рисунок 4.18 - Зависимость соотношения замкнутой (поверхностные – не сквозные поры) и проницаемой (сквозной) пористости спеченных образцов от условий вакуумирования

Размер частиц порошка также оказывает существенное влияние на размер пор в спеченных образцах (рисунок 4.19 а, б). Как видно из графиков в спеченных образцах, состоящих только из микронного порошка оксида циркония, нет пор, размером меньше 0,2 мкм, пористость составляют в основном поры размером от 5 до 200 мкм. В тоже время, в образцах на основе только нанопорошка размер пор варьируется от 0,2 до 200 мкм, с преобладанием пор размером от 0,2 до 1,0 мкм.



а – Образцы, полученные охлаждением в морозильной камере

б – Образцы, полученные охлаждением во льду

Рисунок 4.19 – Зависимость общей пористости и распределения пор по размерам образцов от состава и условий охлаждения шликера. Состав твердой части шликера: 2, 1 -100% нанопорошок; 4, 3 – 100% микронный порошок

Полученный размер пор складывается из образующихся кристаллов карбамида (диаметр кристаллов от 50 до 100 мкм), пространством между частицами порошка, а также в случае введения нанопорошка оксида циркония, пространством между слипшимися частицами порошка. Для образцов на основе нанопорошка оксида циркония, полученных охлаждением в морозильной камере и во льду, была определена прочность при сжатии (рисунок 4.20).

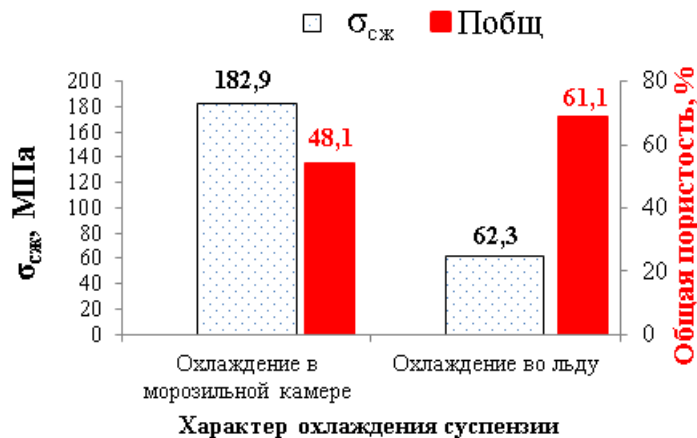


Рисунок 4.20 – Зависимость предела прочности при сжатии и общей пористости спеченных образцов на основе нанопорошка оксида циркония от характера охлаждения суспензии

Пористость образцов, полученных охлаждением во льду на 13% выше, чем пористость образцов, полученных охлаждением в морозильной камере. При этом прочность полученных образцов отличается в 3 раза.

Расчет прочности при сжатии каркаса пористой керамики показал, что наибольшей прочностью каркаса (350,9 МПа) обладают образцы, полученные при охлаждении в морозильной камере. При этом пористость данных образцов составляет только 48%. Образцы с наибольшей пористостью (61%) имеют прочность 119 МПа и получены охлаждением суспензии во льду. Таким образом, данный метод охлаждения суспензии наиболее пригоден для получения пористой и прочной керамики (рисунок 4.21)

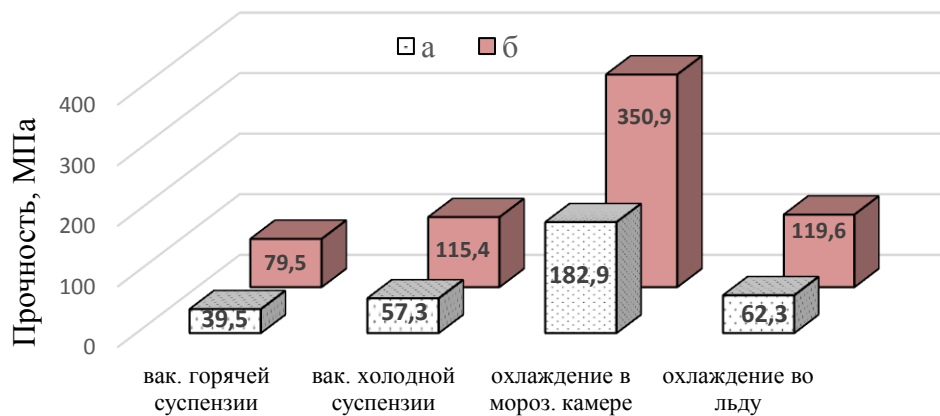


Рисунок 4.21 – Зависимость прочности при сжатии и прочности каркаса спеченной керамики от режима охлаждения суспензии а - предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) пористого образца керамики, б- $\sigma_{сж}$ керамического каркаса пористого образца

При проведении эксперимента было установлено, что на общую пористость, распределение пор по размерам, прочность и наличие градиентной структуры влияет ряд факторов: размер частиц исходного порошка; метод охлаждения суспензии; метод вакуумирования суспензии для удаления адсорбированного порошком воздуха; температурный градиент в объеме суспензии.

Отмечено, что на толщину слоев, также можно воздействовать условием вакуумирования суспензии.

Для получения керамики с проницаемой пористостью необходимо сохранить постоянной температуру шликера в объеме для направленной кристаллизации карбамида. Для формования использовались полностью металлическая форма и комбинированная формы. Для сохранения

температуры в объеме шликера, предотвращения охлаждения открытой части формы, использовалась изоляция формы тонкой алюминиевой фольгой (рисунок 4.4). При использовании металлической формы, тонкой фольгой изолировалась не только открытая часть формы, но и стенки формы. Таким образом, чтобы охлаждения формы начиналось только у дна. В качестве оксидной составляющей использовалась смесь нанопорошка и микронного порошка оксида циркония в соотношении 50/50 мас.%. Для получения насыщенного раствора, гранулы карбамида растворялись в горячей воде ($T=90-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) в соотношении 2:1 (карбамид : вода). В полученный раствор добавлялась оксидная смесь. Температура суспензии поддерживалась на уровне $65-48^{\circ}\text{C}$, за счет погружения формы в термостат.

Форма со шликером плотно накрывалась алюминиевой фольгой и помещалась в лед для образования зародышей кристаллов карбамида. Данный способ охлаждения был выбран для роста кристаллов карбамида в одном направлении. После образования кристаллов карбамида и приобретения минимальной прочности отливки, форма отправлялась на сушку. Сушка образцов проводилась в эксикаторе над гранулами хлорида кальция. Для удаления избытка влаги из формы, в фольге, у стенок формы, прорезались 3 технологических отверстия диаметром 2 мм. После 24 часов образец приобретал прочность необходимую для извлечения из формы. Образцы обжигались при температуре $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде воздуха со скоростью нагрева $\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. После обжига была определена пористость образцов методом гидростатического взвешивания с вакуумированием. В таблице 4.7 представлено описание образцов. В таблице 4.8 представлены свойства спеченной керамики.

Таблица 4.7 – Компонентный состав образцов на основе микронного и нанопорошка ZrO_2 с добавкой карбамида и тип применяемой формы

Шифр	Состав шихты, %			Форма
	микро- ZrO_2	н- ZrO_2	карбамид	
6	50	50	27,2	Металлическая
7	50	50	27,2	Комбинированная

Таблица 4.8 – Свойства спеченной керамики с добавкой карбамида, полученной в комбинированной и металлической формах, $T_{сп}=1580^{\circ}\text{C}$

Шифр	$\Delta L, \%$	$P_{общ}, \%$	$P_o, \%$	$\rho_{каж} \cdot 10^{-3},$ кг/м^3	$\sigma_{сж}, \text{МПа}$	$\sigma_{карк}, \text{МПа}$
6	34,90	50,28	48,73	2,983	41,39	82,98
7	33,16	50,70	49,07	2,958	44,48	88,96

По полученным данным выявлено, что тип формы незначительно влияет на общую и пористую пористость. При этом прочность образцов отличается в 2 раза.

На рисунке 4.22 представлена фотография спеченного образца керамики. Образец имеет форму тонкого диска, на поверхности видны поры.

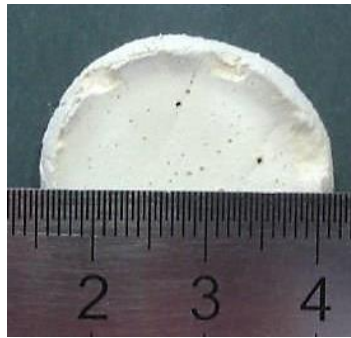


Рисунок 4.22 - Фотография спеченного образца, состава 50 мас.% микронного и 50 мас.% нанопорошка ZrO_2 , полученного при формовании в металлической форме

При проведении эксперимента было установлено, что создание однонаправленного градиента температуры приводит к росту вытянутых кристаллов карбамида. Кроме того, при соблюдении однонаправленного градиента в полученных образцах отсутствует слоистая структура. После сушки, в образцах наблюдаются тонкие кристаллы, расположенные в одном направлении, при чем, при механическом воздействии разлом образцов идет по образовавшимся порам (получившимся после выгорания кристаллов карбамида).

При формировании такой структуры полученные образцы должны были обладать высокой пропускной способностью. Для исследования возможности пропускания жидкости полученными образцами, поверхность

каждого образца предварительно обрабатывалась. Снимался верхний (непористый) слой с каждой стороны образца, поверхности обезжиривались при помощи спирта и подсушивались на воздухе (рисунок 4.23 а). После этого, образцы помещались на стеклянную поверхность. В качестве жидкости использовалась подкрашенная дистиллированная вода. Вода подкрашивалась с помощью раствора красителя фукорцина. Подкрашенный раствор с помощью шприца наносился под образец. После того, как окрашенная жидкость появлялась на верхней (первоначально сухой) поверхности образца, эксперимент прекращали и образец взвешивали (рисунок 4.23 б).

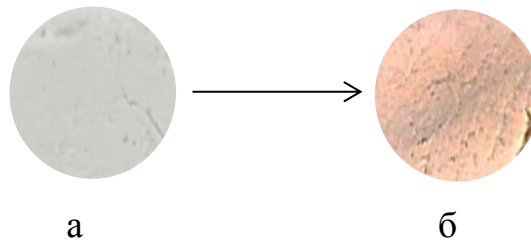


Рисунок 4.23 – Фотография образца при проверке пропускной способности:

а – поверхность спеченной керамики; б-поверхность керамики после впитывания окрашенного раствора

Эксперимент показал, что окрашенная жидкость легко проходит через спеченный образец, окрашивая при этом поверхность образца (рисунок 4.23 б).

Для образца, полученного формованием в комбинированной форме, вода моментально проходит через поры, не задерживаясь у поверхности. Для образца, полученного в металлической форме вода также проходит через поры, но окраска верхней поверхности происходит через 15-20 секунд (низкая скорость течения жидкости). Полученные данные объясняются наличием в образце пор различного направления, что является дополнительным сопротивлением при проходе жидкости через тонкие каналы. Также наличием пор малого размера, через которые проход жидкости затруднен или которые закрывает капля жидкости (рисунок 4.24-4.27).

Из рисунка 4.24 видно, что при практически одинаковой общей пористости образцов (50,28% и 50,70%) прочность и размер пор отличаются в зависимости от материала формы. Образец, полученный формованием в полностью металлической форме, содержит 0,66% пор размером менее 0,2 мкм. При этом прочность образцов отличается почти в 2 раза (41,39 МПа и 24,48 МПа). Прочность каркаса образцов составляет 83 и 50 МПа соответственно.

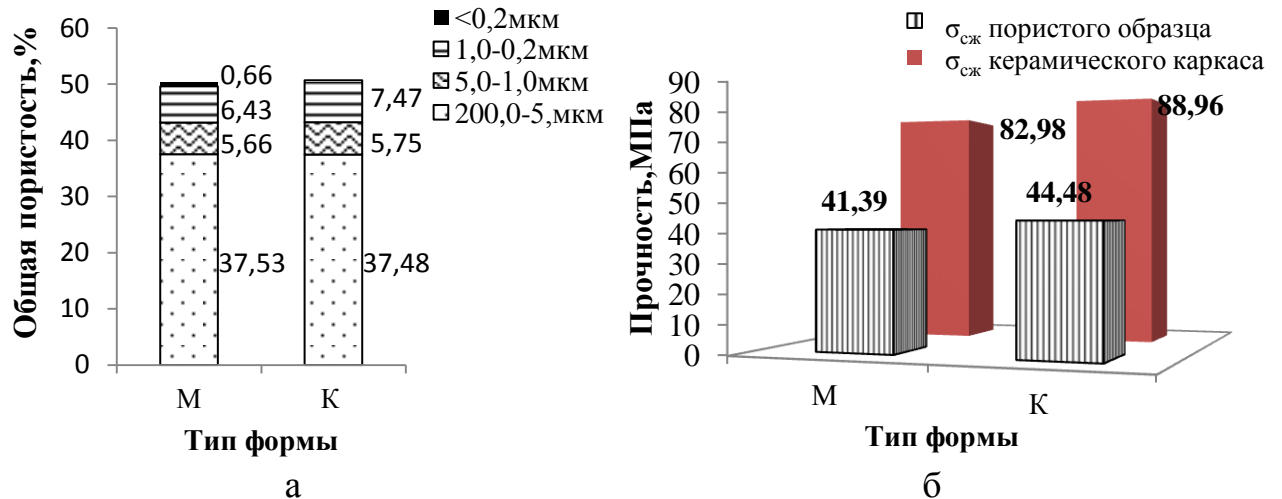


Рисунок 4.24 - Зависимость пористости, размера пор (а) и прочности (б) от типа формы: М – металлическая форма, К – комбинированная форма.
Направленное охлаждение суспензии во льду

При анализе открытой пористости образцов, выявлено, что количество проникаемых пор в образце, полученным формованием в комбинированной форме составляет 35%, количество проникаемых пор в образце, сформованном в металлической форме составляет 29% (рисунок 4.25).

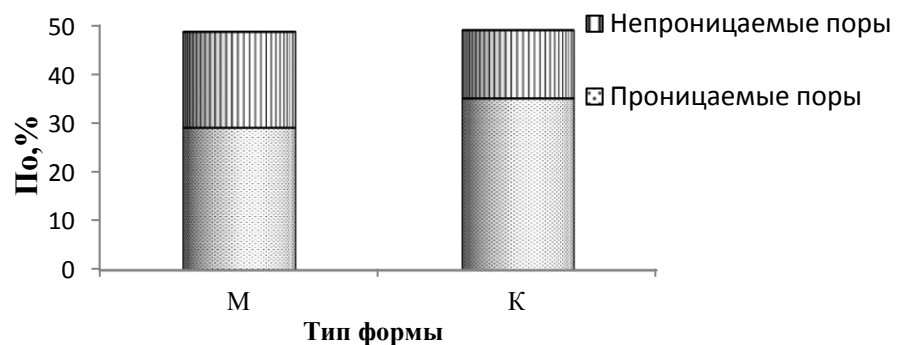


Рисунок 4.25 - Количество проникаемых и непроницаемых пор в спеченных образцах

Полученные данные позволяют сделать вывод, что при использовании полностью металлической формы кристаллы карбамида растут в различных направлениях, в результате в спеченном образце поры располагаются хаотично, что отражается на прочности образцов. Так как металл хорошо проводит тепло, то при охлаждении дна формы, стенки также начинают охлаждаться через 15-30 с. Таким образом, в охлаждающейся суспензии образуется небольшое количество кристаллов карбамида около стенок формы. В связи с чем, образец имеет преимущественно разнонаправленные поры (рисунок 4.26).

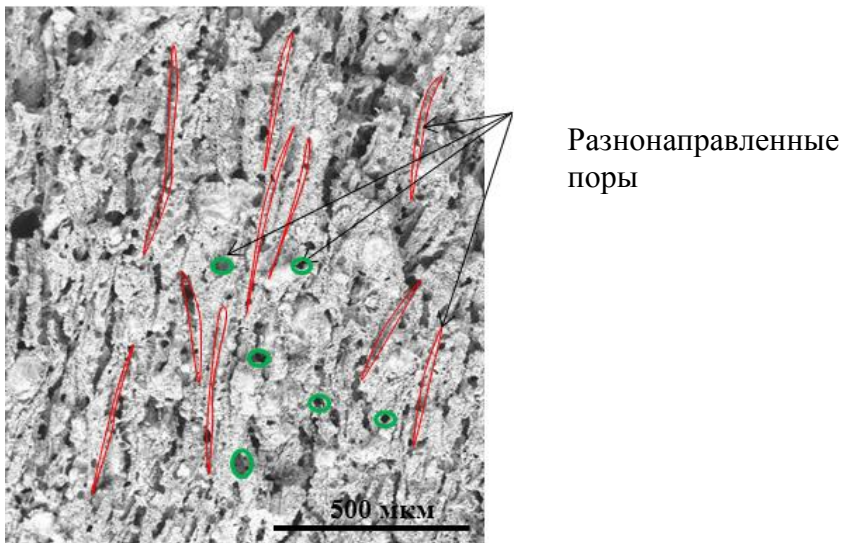


Рисунок 4.26 - Микрофотография разреза спеченного образца, полученного при формовании в металлической форме и охлажденного во льду

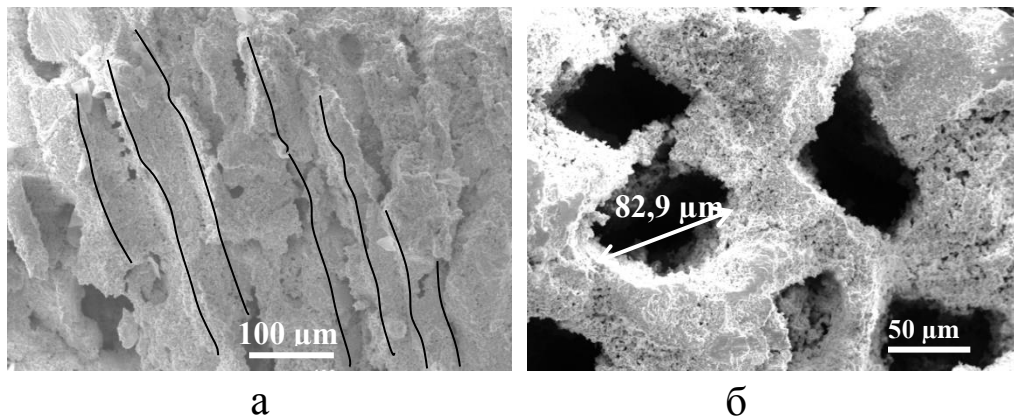


Рисунок 4.27 – Микрофотография разреза спеченного образца, полученного при формовании в комбинированной форме (а-вдоль пор, б – поперек пор) и охлажденного во льду

Образец, полученный формованием в комбинированной форме, состоит преимущественно из однонаправленных пор, полученные поры в сечении имеют форму неправильного ромба (рисунок 4.27 а, б) [114, 115]. Поры представляет собой объемную реплику кристалла выгорающей добавки (рисунок 4. 27 а).

4.1.4 Применение вакуумирования для формирования пор в образцах на основе смеси оксидов Al_2O_3 - ZrO_2

Для исследования влияния вакуумирования горячей суспензии на формирование вытянутых кристаллов карбамида в образцах на основе смеси оксидов Al_2O_3 - ZrO_2 исследовалось 4 состава смесей (таблица 4.9).

Таблица 4.9 - Состав суспензий для формования пористой керамики с применением вакуумирования

Шифр образца	Состав шихты, мас. %			
	100%			Сверх 100%
	микро- αAl_2O_3	микро- ZrO_2	n- ZrO_2	Карбамид
1	70	30	0	27,6
2	70	21	9	34,7
3	70	15	15	42,0
4	70	0	30	52,0

На основе ранее полученных данных в эксперименте использовалась комбинированная форма, состоящая из металлического дна и полиуретановых стенок.

Приготовление насыщенного раствора карбамида и суспензии производилось аналогично образцам в разделе 3.5. Полученная суспензия в форме помещалась в горячую емкость, вместе с которой вакуумировалась в течение нескольких секунд. Время вакуумирования суспензии составляло 3 секунды. При более длительном вакуумировании суспензии наблюдалось ее «бурление» и образование пузырей. После вакуумирования открытая часть формы изолировалась тонкой фольгой и помещалась в сосуд со льдом ($T = -1^\circ C$). После 10 мин., в фольге были сделаны небольшие отверстия (длинной 1

см и шириной 1 мм) для удаления избытка воды, и форма помещалась на решетку эксикатора (под решеткой располагались гранулы хлорида кальция). Полученные образцы спекались при температуре 1580 °С со скоростью нагрева $\sim 2^\circ\text{C}/\text{мин}$. После обжига определялись характеристики образцов методом гидростатического взвешивания с вакуумированием (таблица 4.10).

Таблица 4.10 - Свойства спеченных образцов керамики, полученных с использованием карбамида при применении процесса вакуумирования, $T_{\text{сп}}=1580^\circ\text{C}$

Шифр образца	L, %	По, %	По _{общ} , %	$\rho_{\text{каж}} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
1	40,18	50,579	50,769	2,200	49,231
2	33,00	55,018	57,434	1,902	42,566
3	32,30	56,968	59,543	1,808	40,457
4	34,68	57,911	58,785	1,842	41,215

Из полученных данных видно, что увеличения количества нанопорошка и в случае предварительного вакуумирования, суспензии увеличивает пористость образцов. При сравнении образцов, полученных предварительным вакуумированием (таблица 4.10) и без вакуумирования (таблица 3.13), выявлено, что процесс вакуумирования суспензии приводит к увеличению пористости образцов на 10-14% (рисунок 4.28) [116]. При использовании процесса вакуумирования в образцах образуются как поры, за счет роста кристаллов карбамида, так и открытые поры, полученные в результате «бурления» суспензии.

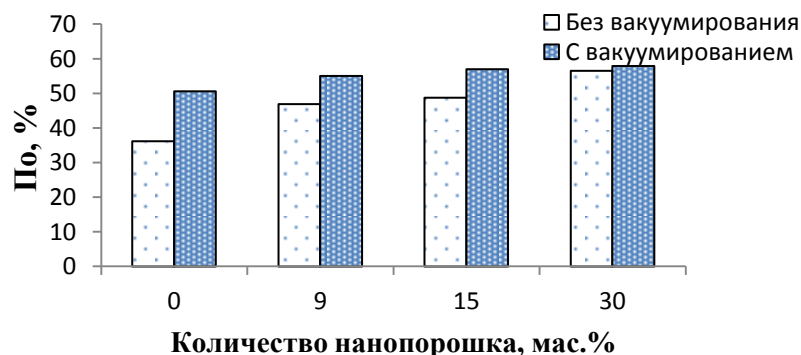


Рисунок 4.28 - Влияние процесса предварительного вакуумирования суспензии и количества нанопорошка на величину открытой пористости образцов

На рисунке 4.29, видно, что образец содержит большое количество пор на поверхности. В отличие от ранее полученных образцов (п.4.1.3) данные образцы не имеют послойной структуры.

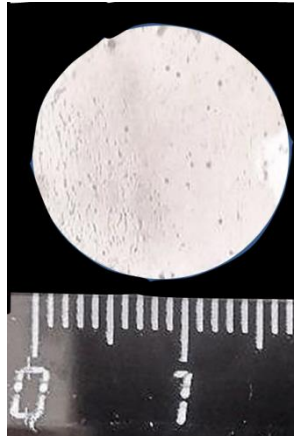


Рисунок 4. 29 - Фотография образца состава 70 мас.% Al_2O_3 -30мас.% микро- ZrO_2 , полученного вакуумированием горячей суспензии

Таким образом, обеспечение направленной кристаллизации порообразователя путем применения комбинированной формы (форма с металлическим дном и полиуретановыми стенками) и предварительного процесса вакуумирования горячей суспензии позволяет получить прочные, пористые образцы с однонаправленными порами.

4.1.5 Определение проницаемой пористости полученной керамики

Для сравнения образцов с вакуумированием и без вакуумирования по свойству проницаемости, была измерена проницаемая пористость полученной керамики. Методика эксперимента описана в ГЛ.2. В качестве подкрашенной жидкости использовался синтетический анилиновый краситель - бриллиантовый зеленый, растворенный в небольшом количестве дистиллированной воды для сохранения яркого цвета раствора. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.11 и на рисунке 4.30.

Таблица 4.11 - Общая, открытая и проницаемая пористость спеченной керамики с различным содержанием нанопорошка и карбамида, полученной с использованием и без режима вакуумирования, $T_{сп}=1580^{\circ}C$

Состав шихты, %				П _{общ} , %	П _о , %	П _{пр} , %
100%			Сверх 100%			
микро- α -Al ₂ O ₃	микро-ZrO ₂	n-ZrO ₂	Карбамид			
70	30	0	27,6	42,263	36,176	31,08
70	21	9	34,7	49,378	46,917	38,30
70	15	15	42,0	50,435	48,727	45,90
70	0	30	52,0	59,622	56,516	51,03
Образцы, полученные предварительным вакуумированием суспензии						
70	30	0	27,6	50,769	50,579	31,59
70	21	9	34,7	57,434	55,018	32,88
70	15	15	42,0	59,543	56,968	35,90
70	0	30	52,0	58,785	57,910	36,50

При сравнении общей пористости образцов, полученных предварительным вакуумированием суспензии и без, выявлено, что образцы, полученные предварительным вакуумированием более пористые, при этом проницаемая пористость данных образцов ниже. Следовательно, процесс вакуумирования влияет на открытую пористость, увеличивая ее, но при этом отрицательно влияет на проницаемую пористость (рисунок 4.30 а).

При сравнении проницаемой пористости образцов разного состава выявлено, что наибольшей проницаемостью обладают образцы, содержащие в составе 30 мас.% нанопорошка. Данный процент проницаемой пористости обусловлен большим содержанием в данных образцах количества карбамида, а, следовательно, и большим количеством проницаемых пор (рисунок 4.30 б).

При сравнении соотношений между общей и проницаемой пористостью, установлено, что от 55,1 до 81,92% пор в образцах являются проницаемыми, т.е. через них проходит жидкость (рисунок 4.30 а, б).

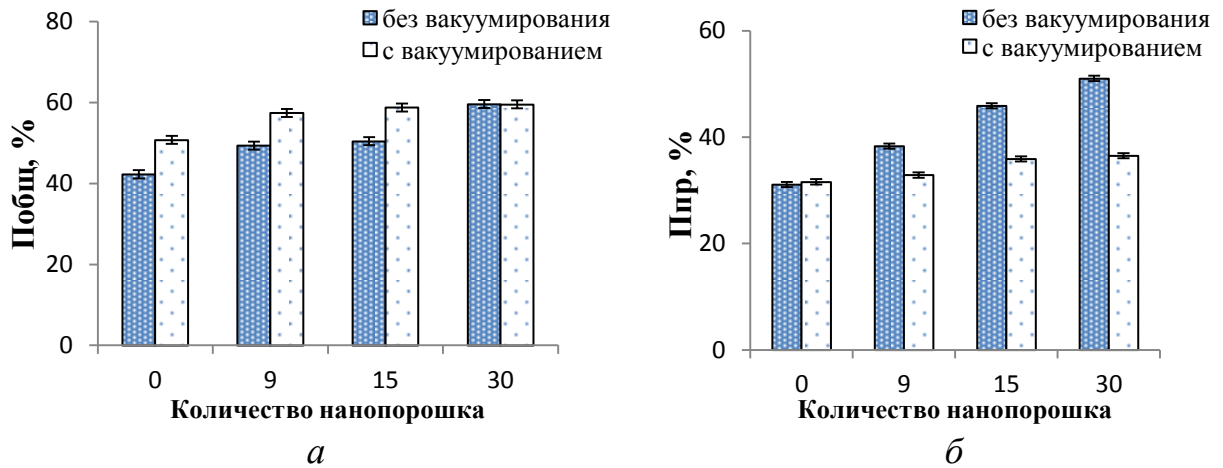


Рисунок 4.30 - Зависимость общей (а) и проницаемой (б) пористости в керамике от процесса предварительного вакуумирования суспензии

Для оценки и выявления лучшего состава и метода формования керамических образцов учитывались данные по прочности при сжатии и проницаемой пористости.

Наилучший образец, состоящий из 70 мас. % Al_2O_3 – 30мас.% н- ZrO_2 , предел прочности при сжатии данного образца 92 МПа, общая пористость 60 %, проницаемая пористость 51 %, приготовлен в комбинированной форме, состоящей из металлического дна и полиуретановых стенок с использованием изолирующей фольги и направленного резкого охлаждения суспензии.

4.2 Разработка технологии получения проницаемой пористой керамики с хаотичным расположением пор

В качестве альтернативного метода получения проницаемой пористой керамики был разработан метод прессования образцов из оксидных шихт с кристаллами карбамида. Карбамид предварительно подвергали перекристаллизации горячего насыщенного раствора с получением иглообразных кристаллов (рисунок 4.31) на охлажденной поверхности. Перед введением в шихту порообразователь просеивали и использовали фракцию 1,25 – 0,63 мм.

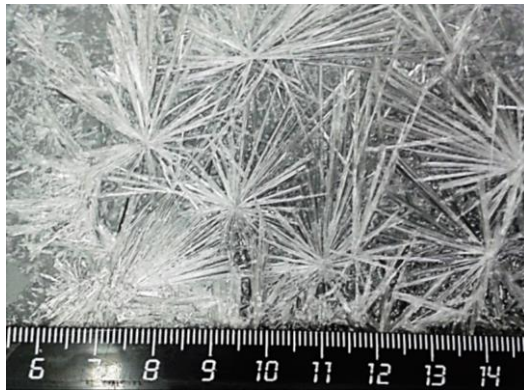


Рисунок 4.31 – Фотография кристаллов карбамида, полученных в результате перекристаллизации

Применение органического выгорающего порообразователя требует особой технологии введения. Так как карбамид легко растворяется в воде, что приводит к потере игольчатой формы, то применение связки на водной основе невозможно, поэтому при приготовлении гранулята для прессования необходимо использование только неполярной среды. В данном исследовании применялся расплав парафина, в котором распределялась заранее приготовленная смесь оксидного порошка и порообразователя. Оптимальная масса парафина подобрана в количестве 12,5 % сверх 100 % основной смеси. Фактически такая смесь в горячем виде представляет собой термопластичный шликер, но в данном исследовании предпочтительно было приготовить порошок (гранулят) для прессования, аналогично [117]. Гранулы для прессования формовались протираанием охлажденной смеси через сито 0,5 – 1,0 мм.

4.2.1 Влияние компонентного состава и условий получения на свойства керамики

В качестве компонентов оксидной смеси использовались: микронный порошок оксида циркония ($d_{cp}=0,82$ мкм) и нанопорошки оксида алюминия ($d_{cp}=70$ нм) и оксида циркония ($d_{cp}=65$ нм). Количество добавки нанопорошков было выбрано исходя из предварительно проведенных экспериментов (в работе не приводятся) для получения наиболее пористой и

прочной керамики. Предварительно подготовленный кристаллический карбамид вводился в качестве порообразователя. В таблице 4.12 представлен компонентный состав образцов.

Таблица 4.12 – Компонентный состав шихт с различным содержанием добавки нанопорошка и карбамида

Шифр образца	микро-ZrO ₂ , мас. %	н-ZrO ₂ , мас.%	н-Al ₂ O ₃ , мас.%	Карбамид, мас.%
1	80	-	-	20
2	70	-	-	30
3	60	-	-	40
4	50	-	-	50
5	79,5	-	0,5	20
6	69,5	-	0,5	30
7	59,5	-	0,5	40
8	49,5	-	0,5	50
9	78,5	1,5	-	20
10	68,5	1,5	-	30
11	58,5	1,5	-	40
12	48,5	1,5	-	50

Образцы из органоинерального гранулята формовались методом одноосного прессования в форме таблеток ($d = 20,7$ мм; $h = 4-5$ мм, удельное давление прессования 150 МПа). Обжиг образцов проводился в 2 этапа: утельный при температуре 1000 °С с выдержкой 7 часов и окончательный до температуры 1540 и 1580 °С с выдержкой при конечной температуре 2 часа (рисунок 4.32).

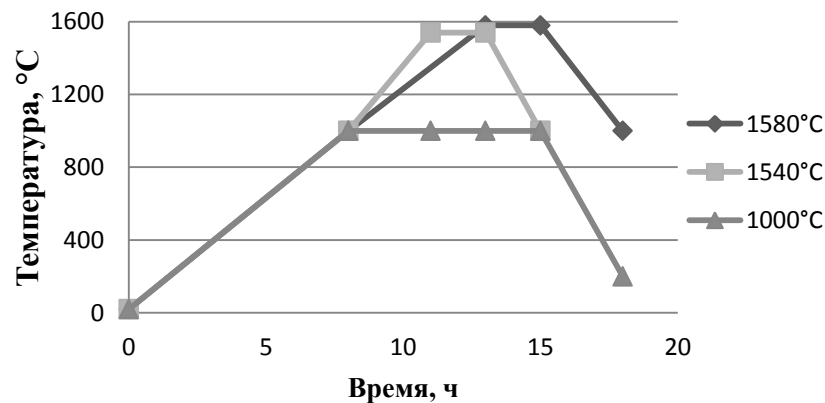


Рисунок 4.32– Температурный режим утельного (до 1000 °С) и окончательного (до 1540 и 1580 °С) обжига образцов

После обжига определялись усадка, плотность, водопоглощение, открытая и проникаемая пористость образцов (таблицы 4.13, 4.14), а также прочность при сжатии.

Таблица 4.13 – Характеристики свойств проникаемой пористой керамики с хаотичным расположением пор ($T_{обж}=1540\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Шифр образца	$P_{пр}, \%$	$V, \%$	$P_o, \%$	$\Delta L, \%$	$\rho_{каж}, 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$\sigma_{сж}, \text{МПа}$
ZrO ₂ -карбамид						
1	22,87	6,76	23,09	28,94	3,415	130
2	32,39	11,16	28,18	28,61	2,927	42
3	32,41	16,14	36,83	30,25	2,540	19
4	42,52	18,24	43,32	34,25	2,375	19
ZrO ₂ – nAl ₂ O ₃ – карбамид						
5	21,00	5,65	20,71	29,09	3,665	140
6	34,00	11,20	33,36	29,91	2,978	32
7	42,52	18,75	44,73	29,43	2,321	16
8	47,00	20,86	45,12	31,93	2,163	13
ZrO ₂ – nZrO ₂ – карбамид						
9	21,67	5,88	21,60	28,85	3,677	142
10	34,27	12,18	35,16	29,38	2,887	38
11	46,20	20,08	47,23	30,00	2,352	22
12	49,38	26,01	50,90	29,28	1,956	13

Таблица 4.14 - Характеристики проникаемой пористой керамики с хаотичным расположением пор ($T_{обж}=1580\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Шифр образца	$P_{пр}, \%$	$V, \%$	$P_o, \%$	$\Delta L, \%$	$\rho_{каж}, 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$\sigma_{сж}, \text{МПа}$	$\sigma_{карк}, \text{МПа}$	$\Delta\sigma, \text{МПа}$
ZrO ₂ -карбамид								
1	22,73	5,86	21,17	30,05	3,615	140	231,79	91,79
2	29,35	11,16	28,18	29,23	3,299	45	81,57	36,57
3	31,12	16,14	32,06	30,54	2,740	23	50,20	27,2
4	40,55	17,60	42,76	35,94	2,429	19	46,77	27,77
ZrO ₂ – nAl ₂ O ₃ – карбамид								
5	20,00	5,64	21,03	29,33	3,731	145	231,63	86,63
6	33,00	11,00	33,36	29,91	3,060	74	144,14	70,14
7	41,00	18,48	41,23	29,52	2,421	26	63,89	37,89
8	42,50	20,86	43,51	32,80	2,308	17	43,82	26,82
ZrO ₂ – nZrO ₂ – карбамид								
9	19,16	5,07	19,36	28,75	3,819	153	239,59	86,59
10	31,22	10,67	31,81	29,52	2,982	78	156,40	78,4
11	43,50	18,70	45,52	30,68	2,433	27	66,37	39,37
12	45,47	23,04	48,74	31,60	2,116	17	48,03	31,03

Зависимость измеренных характеристик от содержания нанопорошка оксида, температуры обжига и количества порообразователя показана на графиках (рисунок 4.33). Увеличение количества карбамида в качестве порообразователя от 20 до 50 мас. % приводит к увеличению пористости спеченных образцов (рисунок 4.33). Максимально достигаемая пористость в образцах с добавкой нанопорошка диоксида циркония на 7,58% больше, чем в образцах без добавок и на 5,78% больше, чем в образцах с добавкой нанопорошка оксида алюминия. Полученные данные объясняются различным строением и морфологией нанопорошков (см. Гл. 2).

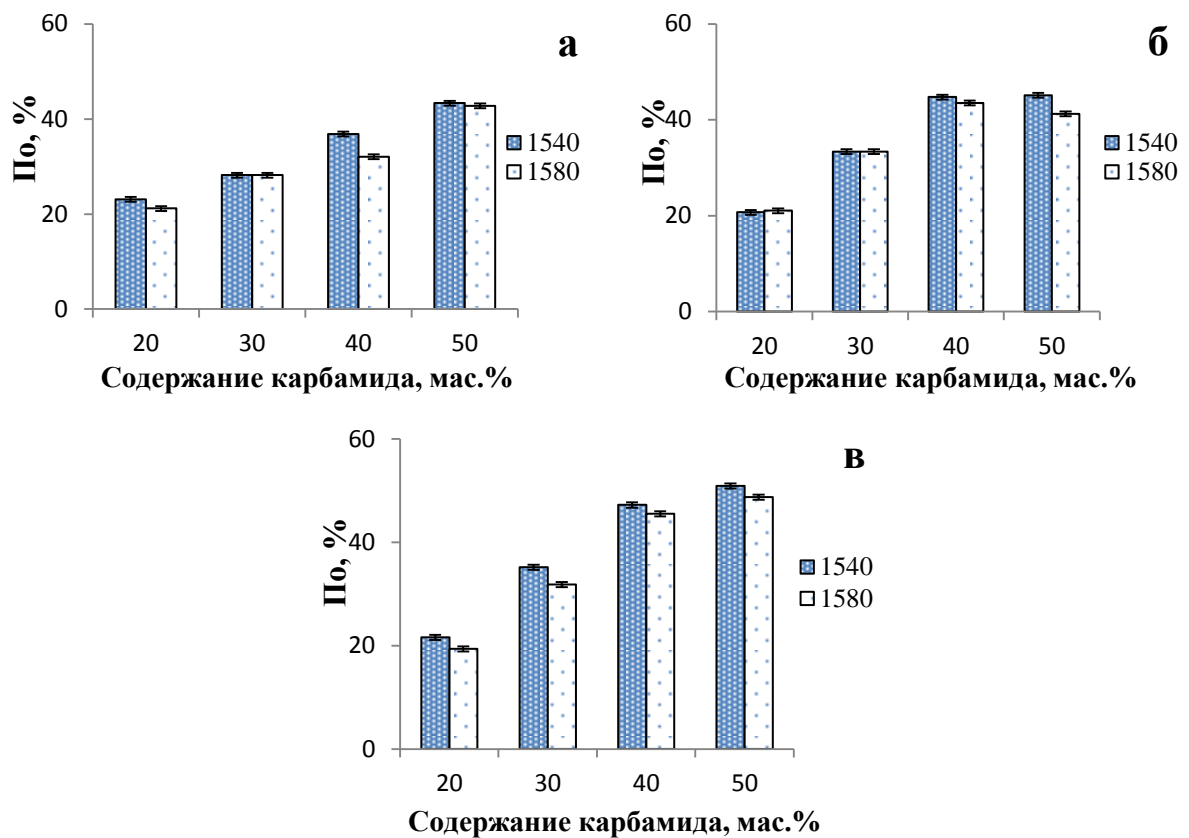


Рисунок 4.33 - Зависимость открытой пористости керамики от содержания карбамида и нанопорошка оксида в шихтах: а) ZrO₂-карбамид; б) ZrO₂ - n-Al₂O₃ – карбамид; в) ZrO₂ – n-ZrO₂ – карбамид

Зависимость проницаемой пористости (рисунок 4.34) аналогично открытой пористости (максимальная проницаемая пористость в шихтах а, б и в: 42,52; 47,0 и 49,38% соответственно). При этом проницаемая пористость составляет 96% от открытой пористости.

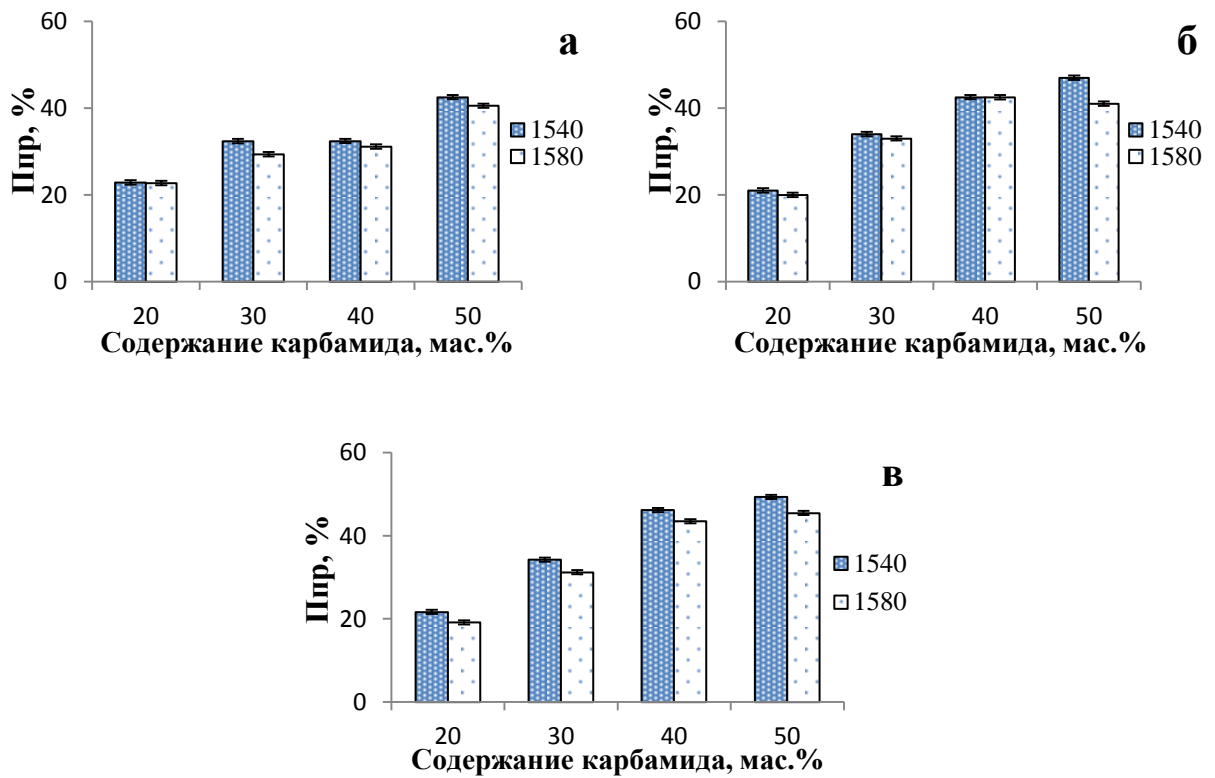
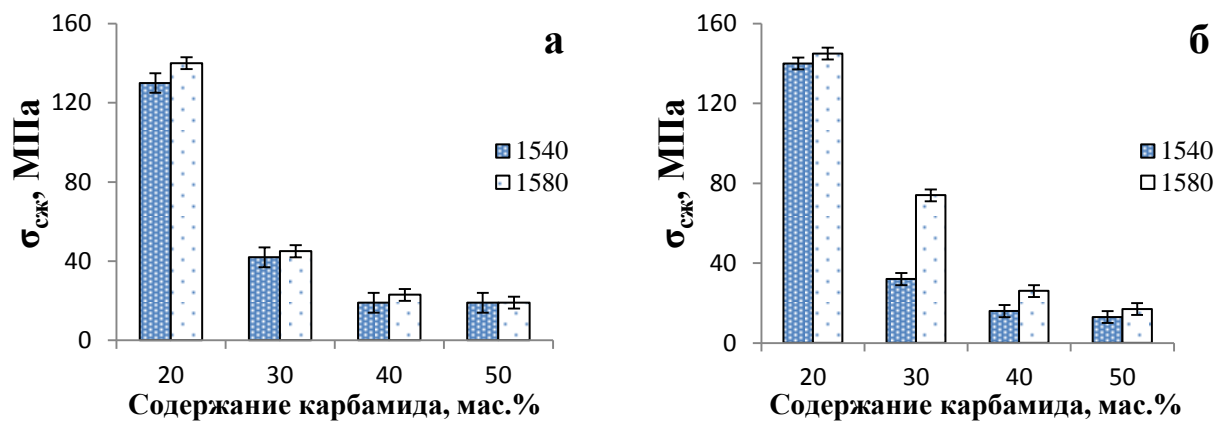


Рисунок 4.34 - Зависимость пористой пористости керамики от содержания карбамида и нанопорошка оксида в шихтах: а) ZrO_2 -карбамид; б) ZrO_2 -n- Al_2O_3 – карбамид; в) ZrO_2 -n- ZrO_2 – карбамид

Исследование прочности керамики при сжатии (рисунок 4.35) показали, что введение порообразователя больше 20% существенно уменьшает прочность образцов (за счет увеличения пористости). Добавка нанопорошка при этом увеличивает прочность по сравнению с образцами без добавки.



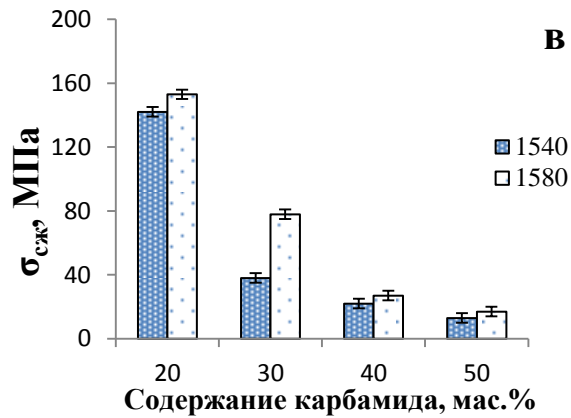


Рисунок 4.35 - Зависимость предела прочности керамики при сжатии от содержания карбамида и нанопорошка оксида в шихтах а) ZrO_2 -карбамид; б) ZrO_2 - $n-Al_2O_3$ – карбамид; в) ZrO_2 – $n-ZrO_2$ – карбамид

Для образцов, полученных при температуре спекания $1580^\circ C$ была определена прочность при сжатии каркаса керамического материала (рисунок 4.36). Анализируя характеристики прочности каркаса, можно сделать вывод, что существенное различие в прочности каркаса с добавками нанопорошков и без них наблюдается при введении в шихту 30 мас.% карбамида (рисунок 4.36). Обращает на себя внимание тот факт, что при этом содержании порообразователя меньшему значению общей и пористой пористости образцов без добавления нанопорошков оксидов в шихту соответствует и меньшая их прочность. Поэтому очевидно, что введение нанопорошков в композицию с микронным компонентом немного увеличивает пористость, и способствует лучшему спеканию каркаса керамики.

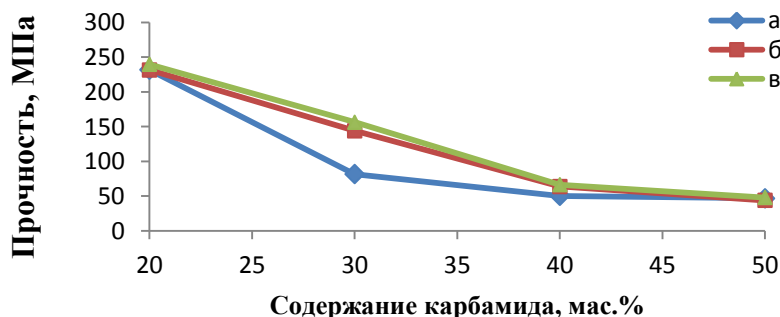


Рисунок 4.36 - Зависимость предела прочности при сжатии каркаса керамических образцов от содержания карбамида и нанопорошка оксида в шихтах а) ZrO_2 -карбамид; б) ZrO_2 - $n-Al_2O_3$ – карбамид; в) ZrO_2 – $n-ZrO_2$ – карбамид

Исследованы зависимости предела прочности керамики от открытой (рисунок 4.37) и пористой пористости (рисунок 4.38).

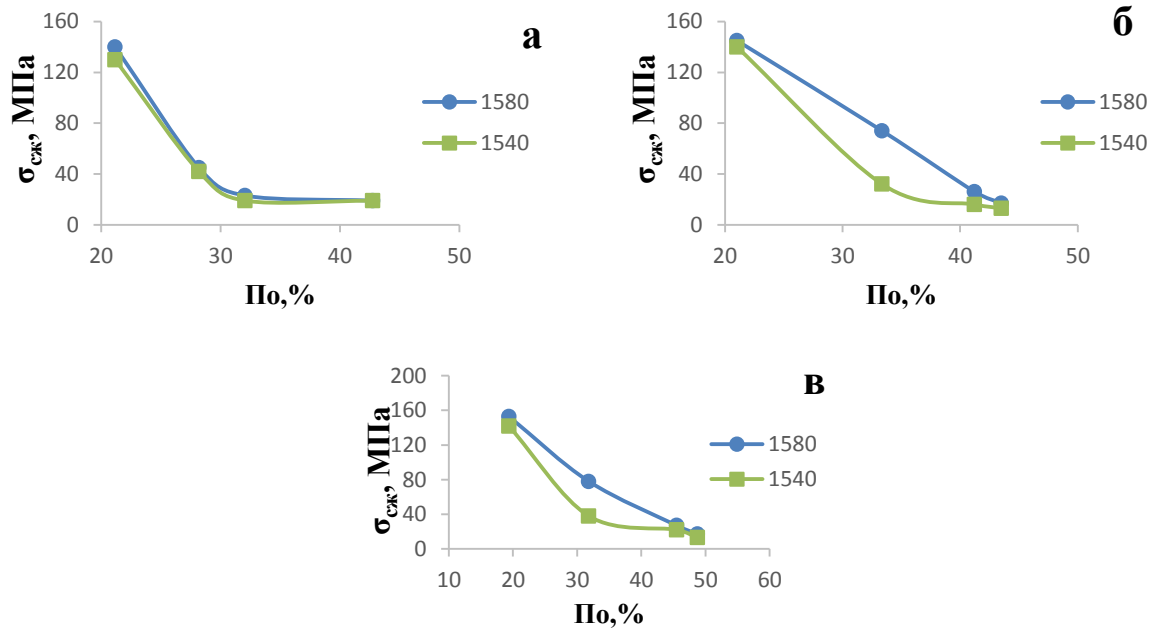


Рисунок 4.37 - Зависимость предела прочности керамики при сжатии от открытой пористости для образцов состава: а) ZrO_2 -карбамид; б) ZrO_2 - $n-Al_2O_3$ – карбамид; в) ZrO_2 – $n-ZrO_2$ – карбамид

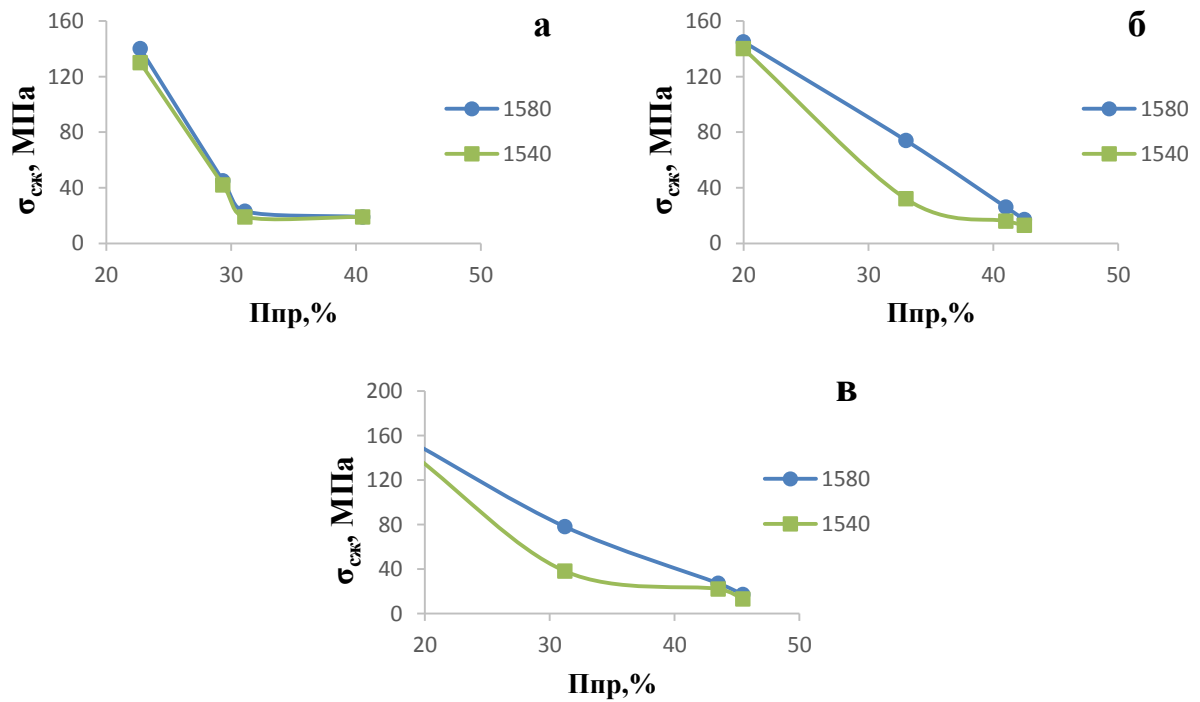


Рисунок 4.38 - Зависимость предела прочности керамики при сжатии от пористой пористости для образцов состава: а) ZrO_2 -карбамид; б) ZrO_2 - $n-Al_2O_3$ – карбамид; в) ZrO_2 – $n-ZrO_2$ – карбамид

При увеличении открытой и проницаемой пористости образцов их прочность соответственно уменьшается (рисунок 4.37, 4.38). Повышение прочности в образцах с добавками нанопорошков оксидов обусловлено лучшим спеканием шихты и упрочнением стенок пор, благодаря спекающему действию нанопорошка.

4.2.2. Разработка метода получения фильтрующей керамики с хаотичным расположением пор

Наиболее высокую прочность показали образцы составов № 5, 6, 9, 10. Данные составы были выбраны для получения образцов более крупных размеров и другой конфигурации (для исключения погрешности измерений из-за малого размера образцов), а также для установления зависимости влияния давления прессования на свойства керамики (таблица 4.15). Так как наибольшая прочность образцов была достигнута при температуре 1580 °С, то дальнейшие исследования проводились при данной температуре обжига.

Таблица 4.15 – Компонентный состав шихт пористых образцов с наибольшей прочностью

Шифр образца	микро-ZrO ₂ , мас. %	н-ZrO ₂ , мас. %	н-Al ₂ O ₃ , мас. %	Карбамид, мас. %
5	79,5	-	0,5	20
6	69,5	-	0,5	30
9	78,5	1,5	-	20
10	68,5	1,5	-	30

Для выявления оптимального удельного давления прессования построены графики зависимости проницаемой и открытой пористости образцов от удельного давления (рисунки 4.39, 4.40). Полученные зависимости показали, что значение как открытой, так и проницаемой пористости мало изменяется при увеличении удельного давления от 60 до 150 МПа, и резко падает при дальнейшем увеличении удельного давления до 200 МПа (рисунки 4.39, 4.40).

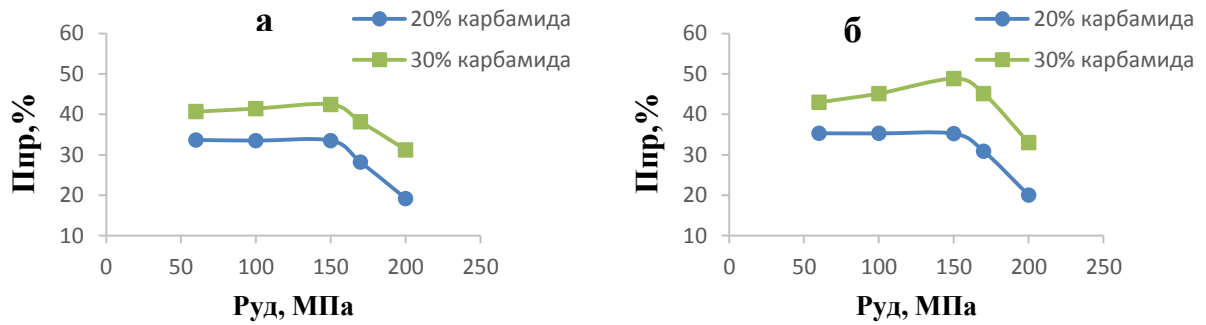


Рисунок 4.39- Зависимость проницаемой пористости от удельного давления прессования для составов: а) ZrO_2 – n - Al_2O_3 - карбамид (шихта 5,6); б) ZrO_2 – n - ZrO_2 - карбамид (шихта 9,10) для образцов цилиндрической формы

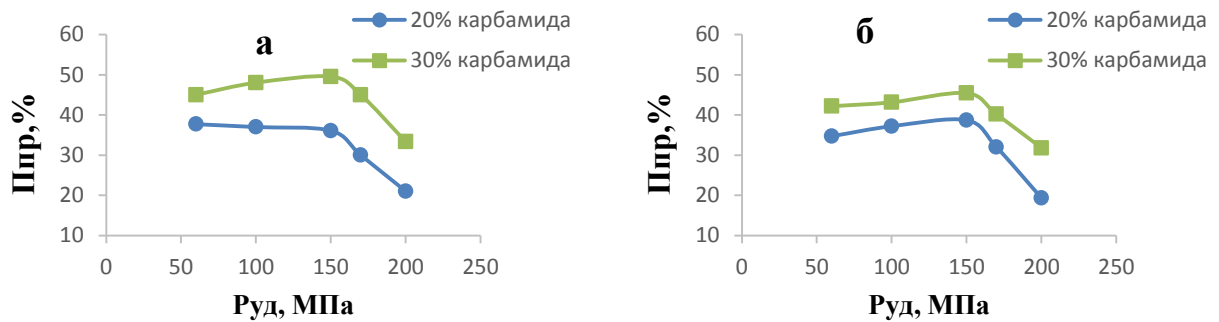


Рисунок 4.40 - Зависимость проницаемой пористости от удельного давления прессования для составов: а) ZrO_2 – n - Al_2O_3 - карбамид (шихта 5,6); б) ZrO_2 – n - ZrO_2 - карбамид (шихта 9,10) для образцов в форме дисков

Формование и последующий обжиг образцов проводились способом, описанным в п. 4.2.1. Были сформированы образцы цилиндрической формы ($d = 20,73$, $h = 8-10$ мм, $P_{уд} = 150$ МПа) и в форме дисков ($d = 36$ мм; $h = 4-6$ мм, $P_{уд} = 60$ МПа). На рисунке 4.41 представлено фото образцов после утильного обжига.



Рисунок 4.41 – Фотография образцов в форме дисков и цилиндров после утильного обжига

Свойства керамики после окончательного обжига представлены в таблицах 4.16 и 4.17.

Свойства образцов цилиндрической формы

Таблица 4.16 – Характеристики спеченных образцов цилиндрической формы с различным содержанием нанопорошка и карбамида, $T_{сп}=1580^{\circ}C$

Шифр	$P_{пр}, \%$	$V, \%$	$P_o, \%$	$\Delta L, \%$	$\rho_{каж} \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$\sigma_{сж}, \text{МПа}$	$\sigma_{карк}, \text{МПа}$	$\Delta\sigma, \text{МПа}$
5	32,66	4,06	33,03	30,58	4,637	94	120,82	26,82
6	45,46	7,87	45,58	27,25	3,352	68	121,00	53
9	30,89	3,89	31,30	31,15	4,738	144	181,13	37,13
10	40,30	5,61	42,07	28,89	3,720	87	139,40	52,4

На рисунке 4.42 представлена фотография образцов после эксперимента по определению проницаемой пористости. Видно, что образцы равномерно окрашены по всему объему.



Рисунок 4.42 – Фотография окрашенных образцов после эксперимента на проницаемую пористость

Из диаграммы (рисунок 4.43 а) видно, что наибольшей усадкой обладает образец состава 5 (с добавкой н- Al_2O_3 в количестве 0,5 мас% и 20% карбамида). Наибольшим водопоглощением, открытой и проницаемой пористостью обладает состав 6 (с добавкой н- Al_2O_3 в количестве 0,5 мас% и 30% карбамида) (рисунок 4.43 б, в, г). Наибольшими значениями прочности обладает состав 9 с добавкой 1,5 мас.% н- ZrO_2 и 20 мас.% карбамида (рисунок 4.43 д).

Таким образом, образец с добавкой н- Al_2O_3 в количестве 0,5 мас% и 20% карбамида обладает свойствами высокой проницаемой и открытой пористости, а также прочности. Открытая пористость состоит преимущественно из проницаемых пор (рисунок 4.43 в, г).

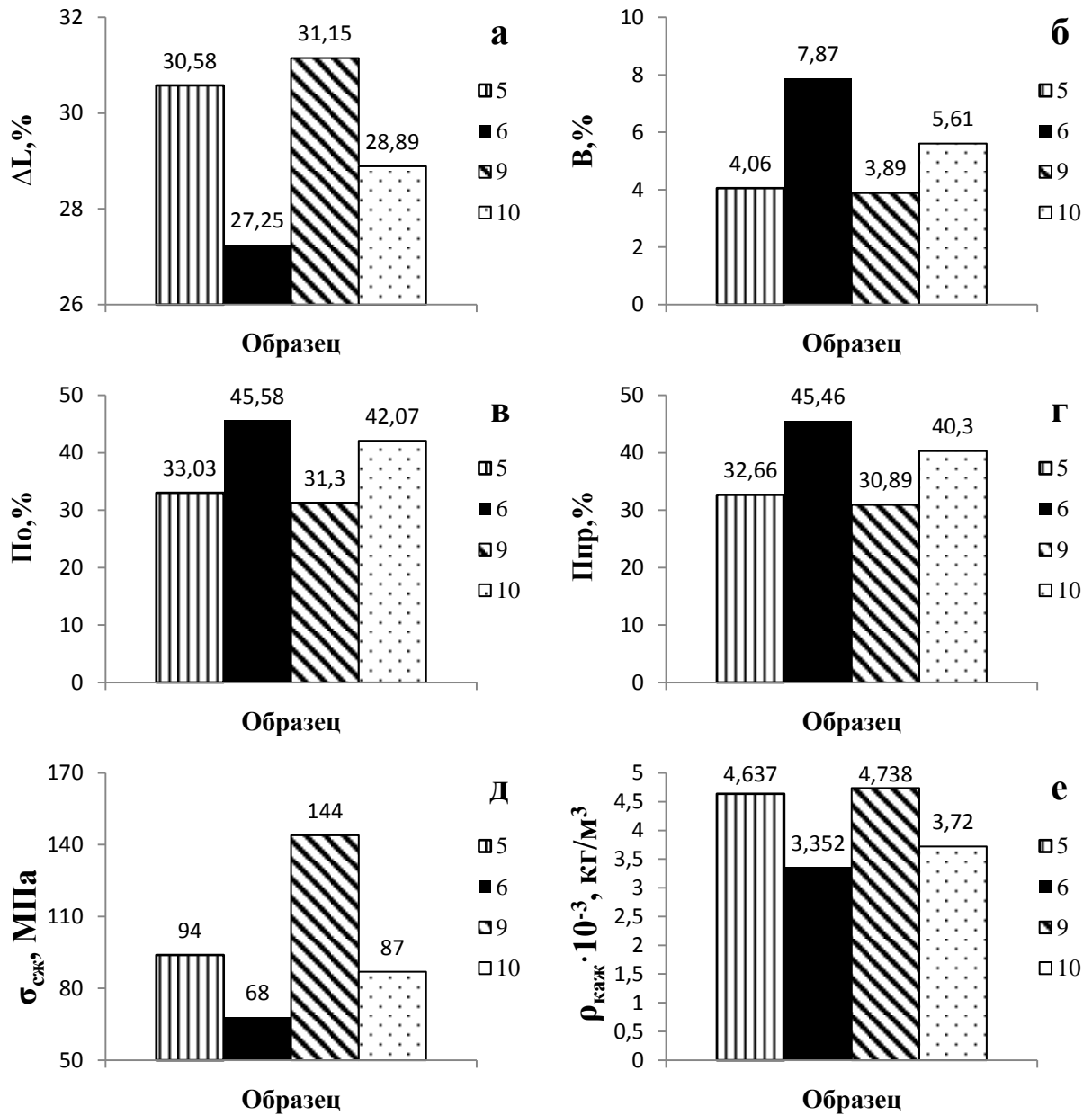


Рисунок 4.43 – Зависимость усадки (а), водопоглощения (б), открытой (в) и проникаемой (г) пористости, предела прочности при сжатии (д) и кажущейся плотности (е) керамики от состава шихты:

5) $ZrO_2 - n-Al_2O_3 - 20\%$ карбамид, б) $ZrO_2 - n-Al_2O_3 - 30\%$ карбамид;
 9) $ZrO_2 - n-ZrO_2 - 20\%$ карбамид, 10) $ZrO_2 - n-ZrO_2 - 30\%$ карбамид

При исследовании зависимости прочности при сжатии керамики и прочности при сжатии каркаса керамического образца от типа добавки нанопорошка и количества карбамида выявлено, что образцы, полученные с использованием добавки $n-ZrO_2$ более прочные, чем образцы с добавкой $n-Al_2O_3$ (рисунок 4.44 а, б). При использовании добавки $n-Al_2O_3$ в количестве 0,5 мас.% прочность каркаса не зависит от количества карбамида в шихте и

остаётся постоянной (121 МПа) при использовании 20 и 30 мас.% добавки карбамида. Для образцов с добавкой нанопорошка оксида циркония характерно снижение прочности каркаса на 42 МПа при увеличении количества карбамида в шихте.

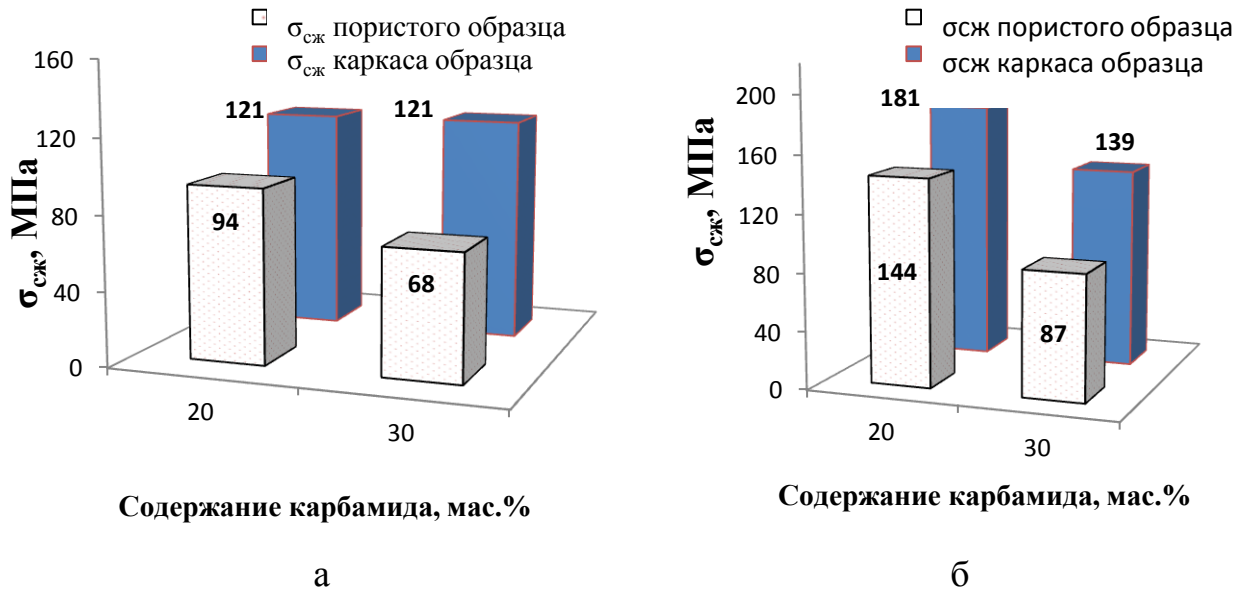


Рисунок 4.44 – Зависимость прочности при сжатии пористой керамики и прочности при сжатии каркаса керамического образца от вида добавки нанопорошка и количества карбамида, а – 0,5 мас.% нанопорошка Al₂O₃, б – 1,5 мас.% нанопорошка ZrO₂

Свойства образцов в форме дисков

Таблица 4.17– Характеристика спеченных образцов в форме дисков с добавкой нанопорошка и карбамида, T_{сп}=1580°C

Шифр	$\Delta L, \%$	Ппр, %	По, %	В, %	$\rho_{каж} \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$
5	16,51	34,80	37,69	5,32	3,651
6	19,11	42,97	45,88	8,63	3,076
9	17,31	33,18	34,45	4,98	3,717
10	19,64	41,68	41,97	7,53	3,112

На рисунке 4.45 представлено фото полученных образцов.

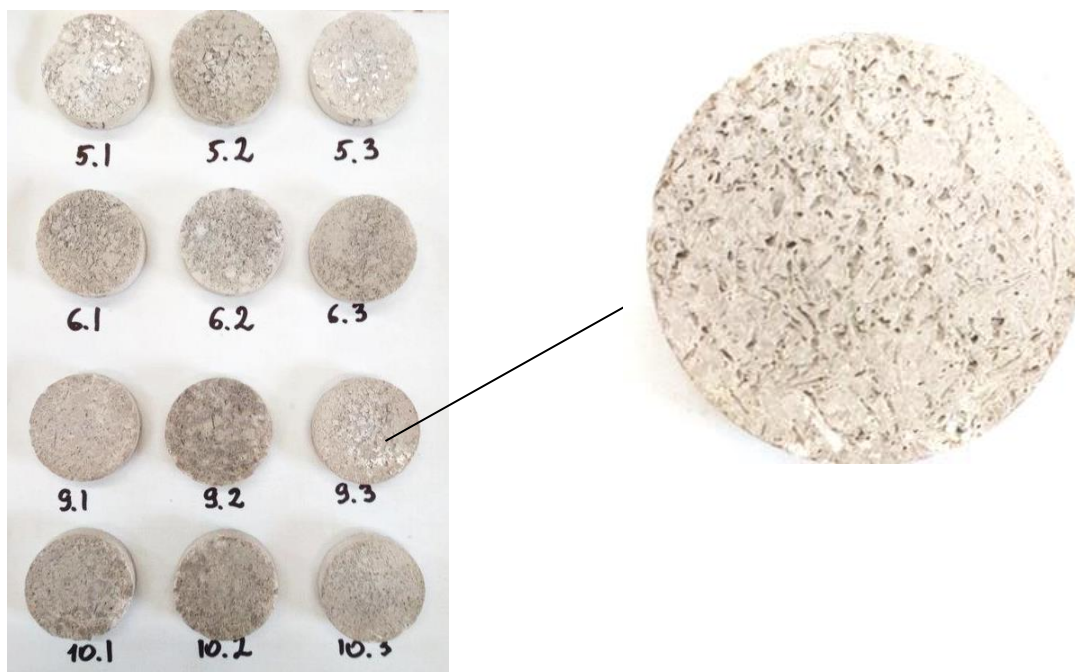


Рисунок 4.45 – Фотография образцов в форме дисков после окончательного обжига

На основе полученных данных построены зависимости открытой и порицаемой пористости, усадки и плотности от состава используемой шихты (рисунок 4.46).

Образцы (№ 6 и №10) с более высоким содержанием порообразующей добавки (30мас.%) в обжиге проявляют относительно большую усадку (рис.4.46 а) и образуют менее плотные (рис. 4.46 б) и более пористые порицаемые керамические тела (рисунок 4.46 в, г). Как и для образцов в форме цилиндров, наибольшей открытой и порицаемой пористостью обладает состав №6 с добавкой 0,5 мас.% н- Al_2O_3 и 30 мас.% карбамида (рисунок 4.46 в, г).

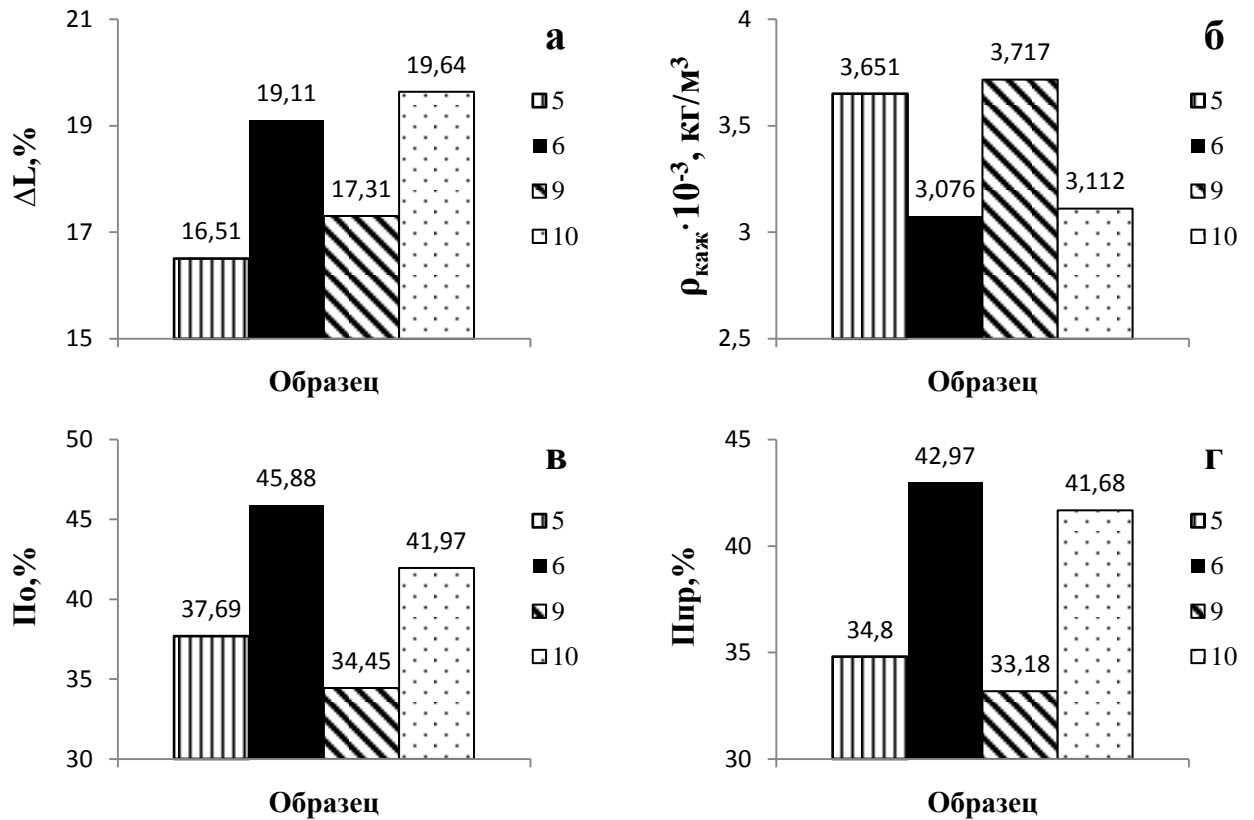


Рисунок 4.46 - Зависимость усадки (а), кажущейся плотности (б), открытой (в) и проницаемой (г) пористости керамики от состава: 5) $ZrO_2 - n-Al_2O_3 - 20\%$ карбамид, 6) $ZrO_2 - n-Al_2O_3 - 30\%$ карбамид; 9) $ZrO_2 - n-ZrO_2 - 20\%$ карбамид, 10) $ZrO_2 - n-ZrO_2 - 30\%$ карбамид

Проверка фильтрующей способности керамики с системой хаотично расположенных сообщающихся пор показала, что фильтры задерживают частицы широкого размерного диапазона, включая нанопорошки с d_{cp} около 50 - 60 нм. В эксперименте была создана суспензия, содержащая 1000 мг нанопорошка алюминия в 1л дистиллированной воды. Такой состав суспензии был выбран для облегчения визуального контроля чистоты фильтрата. Скорость протекания такой суспензии через фильтр диаметром 20 мм около 5мл/мин. В фильтрате частиц металла не обнаружено (рисунок 4.47).



Рисунок 4.47 – Фотография очистки водной суспензии наноразмерного порошка алюминия пропусканием через керамический фильтр (ZrO_2) с хаотичной пористостью

Таким образом, получение достаточно прочного и пористого материала с хаотичной пористостью возможно при введении в шихту добавок наноразмерного порошка диоксида циркония (1,5мас.%) и 30мас.% выгорающего кристаллического порообразователя (карбамида), а также добавок наноразмерного порошка оксида алюминия (0,5мас.%) и 30мас.% порообразователя (карбамид) при удельном давлении прессования до 150 МПа.

4.3 Выводы по 4 главе

По разделу 4.1

1. При увеличении количества нанопорошка в суспензии для сохранения заданного уровня вязкости в процессе литья необходимо увеличивать количество жидкой фазы. При этом соответственно, уменьшается количество твердой фазы. Минимальное содержание твердой фазы в суспензии – 38 мас.%, максимально возможное – 78 мас.%.

2. Охлаждение суспензии без создания определенного градиента температуры в форме приводит к разнонаправленному росту кристаллов карбамида, поэтому при сушке и спекании таких образцов в керамике не формируются поры одного направления.

3. Сушка образцов, полученных охлаждением суспензии на основе оксидного порошка и раствора карбамида более эффективна над веществом, способным впитывать избыток влаги. Сушка в свободном состоянии на открытом воздухе приводит к потере формы образца.

4. Вне зависимости от формы, без организации градиента температуры образцы имеют четырехслойную структуру, состоящую из слоя с однонаправленными тонкими порами, двух слоев с разнонаправленными порами и тонкопористого плотно спеченного слоя.

5. Процесс вакуумирования суспензии влияет на толщину слоев и, как следствие, на свойства спеченных образцов. При вакуумировании горячей суспензии получены образцы с открытой пористостью – 60,42% (проницаемых пор – 5%) - и прочностью 39,45 МПа. При вакуумировании холодной суспензии получены образцы с открытой пористостью 57,3% (проницаемых пор 31,5%) и прочностью 82,03 МПа.

6. При использовании формы на основе высокотеплопроводного дна и непроводящих тепло стенок, а также изолирующей фольги для поддержания направленного градиента температуры получена керамика с однонаправленными порами. Наибольшая проницаемость получена для состава керамики, состоящей из 70 мас. % Al_2O_3 – 30 мас.% нанопорошка ZrO_2 . Предел прочности при сжатии данного образца 92 МПа, общая пористость 60%, проницаемая пористость 51%.

По разделу 4.2

7. Оптимальное удельное давление прессования образцов при формовании керамики из органоминерального гранулята с добавкой перекристаллизованного карбамида составляет 150 МПа.

8. При приготовлении гранулята увеличение количества карбамида, вводимого в виде игольчатых кристаллов, от 20 до 50 мас.% повышает открытую и проницаемую пористость образцов в 2 раза (проницаемая пористость составляет 96% от открытой), но снижает прочность образцов в 9

раз (50% карбамида). Оптимальное содержание карбамида в шихте лежит в пределах 20-30 мас. %.

9. Наибольшими значениями прочности (144 МПа) обладает состав 78,5 мас. % ZrO_2 с добавкой 1,5 мас. % н- ZrO_2 и 20 мас. % карбамида. Наибольшей открытой (45,88%) и проницаемой (42,97%) пористостью обладает состав 69,5 мас. % ZrO_2 с добавкой 0,5 мас. % н- Al_2O_3 и 30 мас. % карбамида.

10. Прочность при сжатии каркаса керамического образца с добавкой 0,5 мас. % н- Al_2O_3 не зависит от количества карбамида и остается на уровне 121 МПа для образцов с содержанием 20 и 30 мас. % добавки. В то время как прочности при сжатии пористого образца при увеличении карбамида снижается на 26 МПа.

11. Разработанная фильтрующая керамика способна задерживать частицы суспензий начиная с 50 нм при удовлетворительной скорости фильтрации.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

В качестве одного из возможных способов получения пористой керамики предложен метод импрегнирования волокон с различной впитывающей способностью (рисунок 5.1). При использовании данного метода возможно получить керамику с градиентной пористостью (с наибольшей пористостью по центру образца). При этом проницаемая пористость каркаса данной керамики не превышает 8%, а пористого канала – 32%. Данный метод и добавка предпочтительны для получения керамики с градиентной структурой и различной пористостью в центре и на поверхности образца.

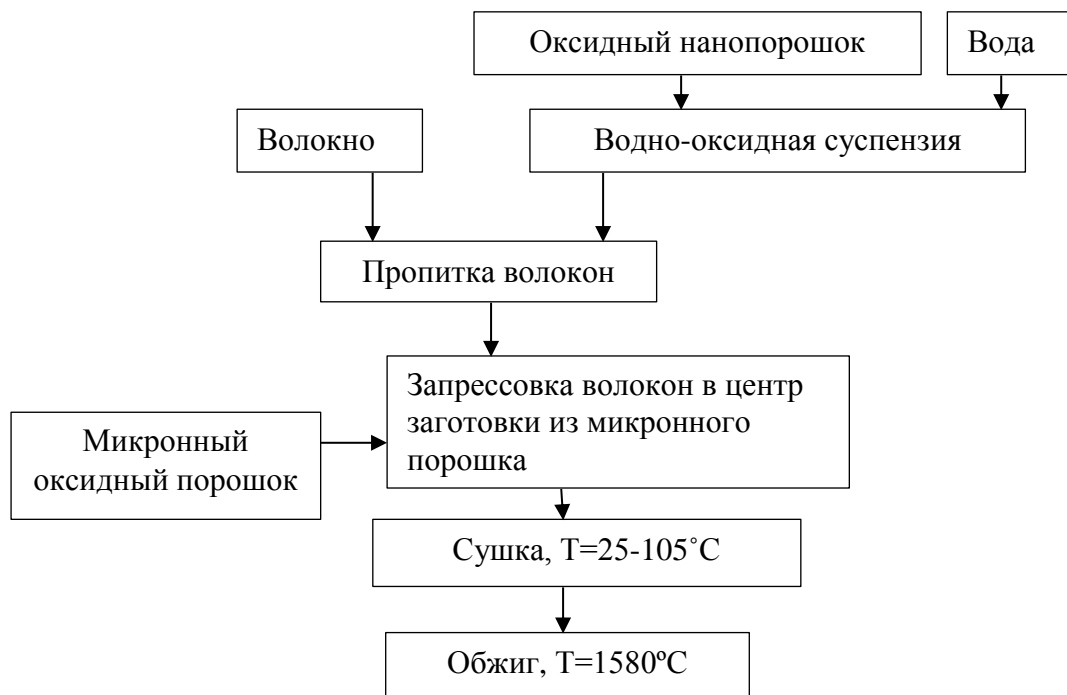


Рисунок 5.1 - Технологическая схема получения пористой керамики методом импрегнирования волокон

Для получения керамики с однонаправленными проницаемыми порами предложен метод кристаллизации карбамида в объеме суспензии. Разработанный метод получения пористой керамики из водной суспензии

путем кристаллизации добавки в объеме основан на методе шликерного литья. Однако, физические процессы, которые происходят в момент формования образца, отличаются от классического метода литья из водных суспензий. Формование и приобретение прочности образцом происходит не за счет капиллярных сил всасывания жидкости стенками пористой формы, как при шликерном литье, а за счет процесса кристаллизации органической добавки в смеси. Сама жидкость при этом не поглощается стенками формы (рисунок 5.2).

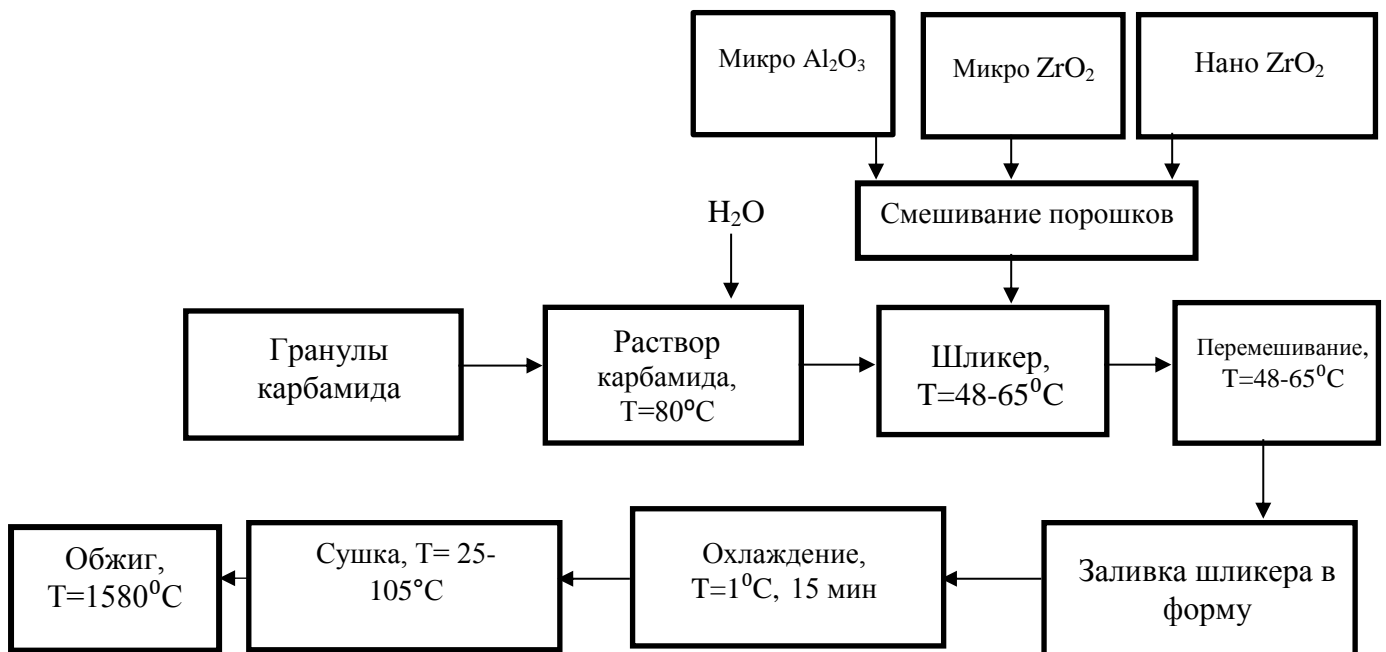


Рисунок 5.2 - Технологическая схема процесса получения пористой керамики методом кристаллизации добавки в объеме суспензии

Формообразование образца в данной технологической схеме обусловлено переходом жидкой фазы в твердое состояние. Излишек жидкости удаляется при сушке образца. При этом в отличие от классического метода при сушке не происходит значительной усадки образца.

Для получения керамики с хаотичной пористостью предложен метод прессования образцов из гранулята, представляющего собой смесь парафина, порошков оксидов и порообразующей добавки в виде предварительно подготовленных кристаллов карбамида (рисунок 5.3).

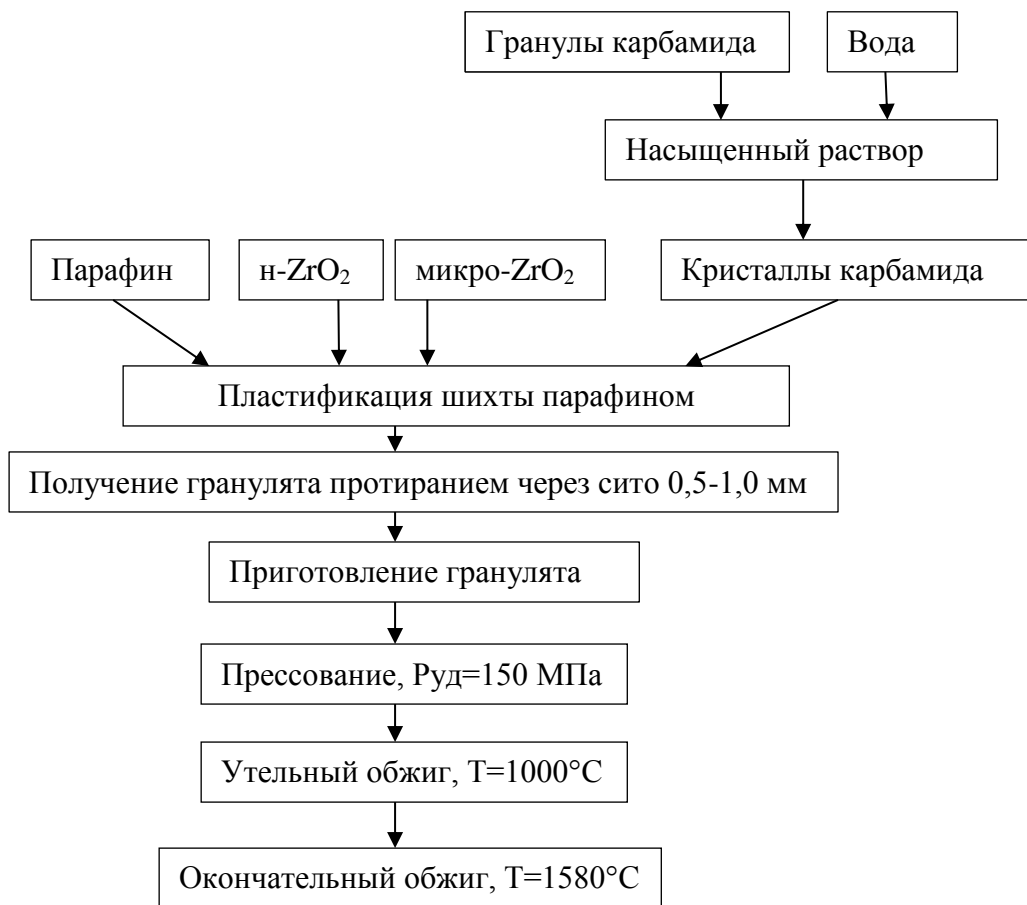


Рисунок 5.3 - Технологическая схема процесса получения прочной пористой проницаемой керамики методом прессования

ВЫВОДЫ

1. Канальная однонаправленная форма пор алюмоциркониевой керамики достигается кристаллизацией порообразователя в объеме оксидной суспензии. Повышение прочности керамики обеспечивается введением в шихту нанопорошков оксидов алюминия и циркония.

2. Параллельное расположение пор и проницаемая пористость керамики достигается направленной кристаллизацией насыщенного раствора карбамида при охлаждении оксидной суспензии в интервале температур 65-0°С при градиенте температуры $9,5 \pm 1,5 \cdot 10^2$ град/м.

3. При введении в компонентный состав шихты нанопорошка диоксида циркония в процессе кристаллизации порообразователя (карбамида) за счет адсорбции частиц наноразмерного порошка на поверхности формирующихся удлиненных кристаллов обеспечивается упрочнение стенок пор при выгорании порообразователя. Применение в качестве порообразователя импрегнированных нанопорошком текстильных волокон упрочнение пористой керамики достигается за счет заполнения объема пор проницаемым слоем неплотно спеченного оксида.

4. При направленной кристаллизации карбамида нанопорошок (9-30 мас.%), оседая на поверхности кристаллизующихся в суспензии кристаллов карбамида, образует при их выгорании на стенках пор твердый каркас (объемная реплика кристалла), упрочняя пористую структуру керамики. Показатели прочности, замеренные вдоль параллельно расположенных пор, изменяются от 92 до 138 МПа, а замеренные в перпендикулярном направлении от 17 до 52 МПа. При этом проницаемая пористость в продольном направлении превышает замеренную перпендикулярно расположению пор в среднем на 40%.

5. Введение в состав шихты текстильных волокон показало изменение проницаемой пористости в ряду синтетика-шерсть-хлопок 4-20-32%. Это объясняется разной впитывающей способностью волокон при

импрегнировании нанопорошком, которая оценена по увеличению массы порообразователя, образует ряд относительно волокна синтетического, как 1:5:15.

6. При кристаллизации камфоры в объеме суспензии получена пористая (37,5%) керамика состава «70 мас.% Al_2O_3 -30 мас.% ZrO_2 » с преимущественно замкнутыми непроницаемыми порами радиально-лучистого строения, прочностью не менее 207,3 МПа.

7. Разработанная схема получения фильтрующей керамики с хаотичной пористостью, при использовании гранулята на основе кристаллизованных игл карбамида (от 20 до 50 мас.%), позволяет получить керамику с высокой прочностью (144 МПа) и проницаемой пористостью (45,5%), что обеспечивает задержку частиц размерами до 50 нм при фильтрации. Максимальное уплотнение ($T_{\text{сп}}=1580$ °С) достигается при введении н- Al_2O_3 0,25 мас.% и н- ZrO_2 до 0,5 мас.%. С увеличением за пределы данных содержаний наблюдается тенденция к уменьшению плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены методы получения пористой керамики с тонкими однонаправленными и с хаотично расположенными проницаемыми порами. В качестве упрочняющей добавки исследовано влияние оксидного нанопорошка. Пористая структура создавалась с помощью выгорающих добавок: волокнистые текстильные материалы (шерсть, хлопок, синтетическое волокно) и органические вещества, кристаллизующиеся из раствора в объеме суспензии (камфора и карбамид).

Для получения керамики с однонаправленными проницаемыми порами был предложен метод кристаллизации порообразователя, раствор которого образует суспензию с порошком оксида. Процесс проводился в разработанной форме с температурным градиентом. При оптимальном температурно-временном режиме получена пористая прочная алюмооксидная керамика с проницаемостью на уровне 31 - 51 % и пределом прочности при сжатии на уровне 92 - 138 МПа. Введение в состав нанопорошка ZrO_2 позволило повысить прочность керамики на 18%.

В качестве технологически доступного метода получения проницаемой фильтрующей керамики с хаотичным расположением пор предложен метод получения гранулята на основе кристаллов карбамида и оксидного порошка с дальнейшим прессованием шихты. Игольчатые кристаллы карбамида предварительно готовились перекристаллизацией. При оптимальном режиме прессования гранулята, обжига и содержания карбамида (20-30 мас.%) получена пористая фильтрующая циркониевая керамика с открытой (45 - 50%) и проницаемостью (43 - 48%) пористостью, упрочненная добавками нанопорошков оксида алюминия и диоксида циркония.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$\Delta L, \%$	Усадка образцов после обжига
$V, \%$	Водопоглощение
$P_o, \%$	Открытая пористость
$\rho_{\text{каж}}, \text{кг/м}^3$	Кажущаяся плотность
$\rho_{\text{отн}}, \%$	Относительная плотность
$P_{\text{общ}}, \%$	Общая пористость
$P_{\text{пр}}, \%$	Проницаемая пористость
$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	Прочность при сжатии
$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	Прочность при изгибе
$\sigma_{\text{карк}}, \text{МПа}$	Прочность каркаса
n-ZrO ₂	Наноразмерный порошок ZrO ₂
n-Al ₂ O ₃	Наноразмерный порошок Al ₂ O ₃
микро-ZrO ₂	Микронный порошок ZrO ₂
микро-Al ₂ O ₃	Микронный порошок Al ₂ O ₃

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegst, U. G. K. Biomaterials by freeze casting / U. G. K. Wegst, M. Schechter, A. E. Donius// Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences. – 2010. – Vol. 368, № 1917. – P. 2099-2121.
2. Balachandran, U. Dense cermet membranes for hydrogen separation /U. Balachandran, T. H. Lee, C. Y. Park// Separation and Purification Technology. – 2014. – Vol. 121. – P. 54-59.
3. Cheraitia, A. Synthesis and characterization of microporous silica-alumina membranes / A. Cheraitia, A. Ayrat, A. Julbe, V. Rouessac, H. Satha// Journal of Porous Materials. - 2010. - Vol. 17, № 3. - P. 259-263.
4. Wang, L.X. Development of porous ceramics material/L.X. Wang, Q.L. Ning, Z.C. Yao// Bull. Chin. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 1, №1. – P. 41–45.
5. Scheffler, M. Cellular ceramics/M. Scheffler, P. Colombo. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 670p.
6. Gang, L. Fabrication of porous ceramics and composites by a novel freeze casting process: e-theses repository / Gang Liu - Un. of Birmingham, 2011. – 247 p.
7. Калантур, Е.С. Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине /Е.С. Калантур, С.П. Буюкова, С.Н. Кульков// Мат. III межд. научно-практ. конф.. – Томск: Изд-во ТПУ. - 2013. - С. 219.
8. Lukin, E.S. Porous permeable ceramics based on aluminum oxide/E.S. Lukin, A.L. Kuteinikova, N.A. Popova//Glass and Ceramics. – 2003. - №60. –P. 81-82.
9. Вальдберг, А.Ю. Исследование фильтровальных свойств керамических материалов/А.Ю. Вальдберг, Т.О. Казначеева, Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский//Химическое и нефтегазовое машиностроение. -2005. - №1. - С. 40-43.

10. Selivanov, Y.A. Filters for high-temperature melts/Y.A. Selivanov, E.V. Azarov//Liteinoe Proizvod. – 1991. - №12. - P. 11-20.
11. Montanaro, L. Ceramic foams by powder processing/L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Negro// J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. - №18. – P. 1339–1350
12. Егорова, Е.Ю. Пористая керамика для носителей катализаторов на основе природного алюмосиликатного сырья/Е.Ю. Егорова, Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков//Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. - №7. – С. 30-36.
13. Лебедев, А.С. Пористая керамика на основе карбида кремния/А.С. Лебедев, В.Н. Анфилогов, И.А. Блинов//Доклады академии наук. – 2016. - №3. – С. 285.
14. Демчук, В.А. Пористая стеатитовая керамика, армированная углеродным полонком/В.А. Демчук, Г.Б. Щекина, Б.Б. Калиниченко//Естественные и технические науки. – 2014. – Т.2, №70. – С.24-27.
15. Морзова, Л.В. Получение и свойства пористой керамики на основе алюмомагниево-шпинели и диоксида циркония/Л.В. Морозова, М.В. Калинина, О.А. Шилова//Перспективные материалы. – 2017. - №3. – С. 59.
16. Ма, Б. Влияние параметров технологического процесса на производство и свойства пористой керамики на основе Al_2O_3 / Б. Ма, И. Ли, Г. Лиу, Ч. Ли //Новые огнеупоры. – 2014. - №12. –С. 43-50.
17. Семанцова, Е.С. Технологические особенности керамики медицинского назначения/Е.С. Семанцова, П.М. Плетнев, И.В. Шемякина//сборник международной научно-технической конференции. – Новосибирск: Изд-во Новосибирский государственный аграрный университет. 2017. – С. 173-176.
18. Севостьянова, И.Н. Особенности деформационного поведения пористых керамических материалов на основе оксидов циркония и алюминия/И.Н. Севостьянова, Т.Ю. Саблина, Н.Л. Савченко и др.//сб. XII

межд. конф.: Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. – Екатеринбург: Изд. ФГБУ науки институт машиностроения УрО РАН. 2018. – С. 339.

19. Liu, P.S. Porous materials. Processing and Applications/P.S. Liu, G.F. Chen. - Tsinghua University Press Limited: Elsevier Inc., 2014. – 577p.

20. Chen, X.M. Study of Al₂O₃ matrix ceramic foam/X.M. Chen//China Ceram. - 2001. – Vol. 37, № 6. – P. 21–23.

21. Пат. 2303580 РФ, МПК C04B 35/447, C04B 35/00, A61L 27/12. Способ изготовления гидроксиапатитовой керамики с бимодальным распределением пор/Комлев В.С., Баринов С.М.; заявитель и патентообладатель Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН. - № 2005131361/03; заявл. 12.10.2005; опубл. 27.07.2007, Бюл. №21. – 5с.

22. Samavedi, S. Synthetic biomaterials for regenerative medicine applications/ S.Samavedi, L.K. Piondexter, M. Van Duke, A.S. Goldstein// Regenerative Medicine Applications in Organ Transplantation, 2014. - P. 81-99.

23. Bayazit, V. Evaluation of bioceramic materials in biology and medicine/ V. Bayazit, M. Bayazit, E. Bayazit//Digest J. Nanomater Biostruct. 2010. - №7. – P. 211–222.

24. Burdick, J.A. Biomaterials for Tissue Engineering Applications. A Review of the Past and Future Trends/J.A. Burdick, R.L. Mauck. – N.Y.: Springer-Verlag, 2011. – 561 p.

25. Кирилова, И.А. Керамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления/ И.А. Кирилова, М.А. Садовой, В.Т. Подорожная, С.П. Бужкова, С.Н. Кульков// Хирургия позвоночника. - 2013. - № 4. - С. 52–62.

26. Баринов, С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины/С.М. Баринов// Успехи химии. - 2010. - Т. 79, № 1. - С. 15–32.

27. Пат. 134793 РФ, МПК А61L 27/04, А61L 27/32, А61L 27/34, А61F 2/30. Пористый керамический имплантат для мелких подвижных суставов/Кульков С.Н., Шаркеев Ю.П., Руденский Г.Е.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Биомедицинские технологии». - №2012153411/15; заявл. 11.12.2012; опубл.27.11.2013, Бюл. № 33. -1 с.

28. Пат. 2599524 РФ, МПК С04В 38/06, А61F2/28. Способ получения пористой керамики из фосфатов кальция для лечения дефектов костной ткани/Баринов С.М., Фадеева И.В., Фомин А.С., Петракова Н.В.; заявитель и патентообладатель ИМЕТ РАН. - № 2015123973/05; заявл. 22.06.2015; опубл. 22.06.2015, Бюл. №28. – 4 с.

29. Zhou, G.S. The making of foam ceramics and the approaching of its absorption and decolourization/G.S. Zhou, X.H. Nai, B.W. Zhong, Q.S. Chen// J. Foshan Univ. – 1997. – Vol. 15, №2. – P.73–77.

30. Zhu, X.L. Porous ceramics materials/X.L. Zhu, X.J. Su//China Ceram. – 2000. - Vol. 36, № 4. – P. 36–39.

31. Nettleship, I. Applications of porous ceramics/I. Nettleship// Key Eng Mat. – 1996. №1 (122–124). - P. 305–324.

32. Балкевич, В.Л. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов/В.Л. Балкевич. – 2-е изд. пер. и доп. – М: Стройиздат, 1984. – 256 с.

33. Фасеева, Г.Р. Структура и сравнительные характеристики кирпича/ Г.Р. Фасеева, А.М. Салахов, А.И. Хацринов//Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №86. - С. 220-223.

34. Абдрахимова, Е.С. Теплопроводность и пористость легковесного кирпича из отходов производств: межсланцевой глины и нефтяного кека/ Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов//Бурение и нефть. – 2017. - №2. - С.52-57.

35. Yao, X.M. Preparation and processing of porous hydroxyapatite ceramics with controlled pore size/ X.M. Yao, H.T. Tan, D.L. Jiang// J. Funct. Mat. Dev. - 2001. – Vol. 7, №2. – P.152–156.

36. Ходоренко, В.Н. Биосовместимые пористые проницаемые материалы/ В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук, В.Э. Гюнтер. - Томск: Изд. Научно-исследовательский институт медицинских материалов и имплантатов с памятью формы при Сибирском физико-техническом институте и Томском государственном университете, 2001. - С. 9-24.

37. Смирнова, К.А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации/К.А. Смирнова. - М.: Госстройиздат, 1968. -171 с.

38. Очитска питьевой воды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mir-filtrov.ru/site/ochistka-pitevoy-vody/> – Загл. с экрана. – яз. рус. Дата обращения: 24.03.2017 г.

39. Тресвятский, С.Г. Зависимость прочности пористых керамических материалов каркасного строения от радиуса зерна/ С.Г. Тресвятский, В.Д. Ткаченко, Е.П. Гармаш// Физико-химическая механика материалов. - 1976. - № 5. - С. 56 - 60.

40. Красный, Б.П. Влияние формы частиц порошка монофракционного электрокорунда на физико-механические свойства образцов из пористой проницаемой керамики/Б.П. Красный, В.П. Тарасовский, А.Б. Красный, А.М. Усс//Стекло и керамика. – 2009. - №11. – С.23-25.

41. Красный, Б.П. Свойства пористой проницаемой керамики на основе монофракционных порошков корунда и нанодисперсного связующего/ Б.П. Красный, В.П. Тарасовский, А.Б. Красный, А.П. Кутейникова//Стекло и керамика. – 2009. - №6. – С.18-21

42. Deng, Z. Y. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $Al(OH)_3$ /Z.Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji//J. Am. Ceram. Soc. - 2001. - № 84. - P. 485-91.

43. Гузман, И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойства и применение//Стекло и керамика. - 2003. - №9. - С. 28-31.

44. Горлов, Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов / Ю. П. Горлов, А.П. Меркин, А.А. Устенко. - М.: Стройиздат, 1980. - 399 с.
45. Ратько, А.И. Влияние добавок на пористую структуру керамики на основе кристаллического SiO_2 /А.И. Ратько, А.И. Иванец, С.М. Азаров//Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, №7. - С.883-889.
46. Ануфриев, А.О. Новые материалы. Создание, структура, свойства/ А.О. Ануфриев, С.П. Бужкова, В.В. Промахов// сборник трудов XIII Всероссийской школы-семинара с международным участием. – Томск: Изд. НИ ТПУ, 2013.- С. 194-198.
47. Беляков, А.В. Влияние выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда/А.В. Беляков, З.Е. Моу, Н.А. Попова, Й.А. Мин // Техника и технология силикатов. – 2017. – Т 2, №24. - С. 18-22.
48. Tetsuaki, N. Waste water purification using new porous ceramics prepared by recycling waste glass and bamboo charcoal/N. Tetsuaki, A. Morimoto, Y. Yamamoto, S. Kubuki //Applied Water Science. – 2017. – Vol. 7, №8. - P. 4281–4286.
49. Zivcova-Vlckova, Z. Microstructural comparison of porous oxide ceramics from the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prepared with starch as a pore-forming agent / Z. Zivcova-Vlckova, J. Locs, M. Keuper, M. Chmelickova // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32, № 10. – P. 2163-2172.
50. Gregorova, E. Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent/E. Gregorova, W. Pabst// Ceramics International. – 2007. - № 33. – P. 1385–1388.
51. Alzukaimi, J. The preparation and characterization of porous alumina ceramics using an eco-friendly pore-forming agent/ J. Alzukaimi, R. Jabrah// Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2019. -№16. - P. 820–831.
52. Mocciaro, A. Ceramic material porous structure prepared using pore-forming additives/A. Mocciaro, M.B. Lombardi, A.N. Scian// Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. - №58. - P. 65-68.

53. Mostafavi, E. Destructive interactions between pore forming agents and matrix phase during the fabrication process of porous BiFeO₃ ceramics/ E. Mostafavi, A. Ataie // *Journal of Materials Science & Technology*. - 2015. – Vol. 31, № 8. - С. 798-805.
54. Scheffler M. Cellular ceramics, structure, manufacturing, properties and applications/M. Scheffler. - Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. – 645 p.
55. Вайсман, Я.И. Применение отходов угледобычи в производстве строительной керамики/Я.И. Вайсман, К.Г. Пугин, М.Ф. Гайдай, Н.С. Семейных // *Вестник МГСУ*. – 2014. - №12. - С. 131-140.
56. Калинина, М.В. Двойственная роль SiO₂ как порообразователя и спекающей добавки в получении пористой керамики в системе ZrO₂-In₂O₃/М.В. Калинина, Л.В. Морозова, Т.Л. Егорова, М.Ю. Арсентьева, И.А. Дроздова, О.А. Шилова//*Физика и химия стекла*. – 2015. - №4. – С. 578-586.
57. Гузман, И. Я. Химическая технология керамики: учебное пособие/И.Я. Гузман. – М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. - 496 с.
58. Liu, H. Numerical simulation of production process of aluminum foam by air injecting and melt stirring/H. Liu, M.Z. Xie, K. Li, D.Q. Wang // *Chin. J. Process. Eng.* – 2007. – Vol. 7, № 5. – P 889-894.
59. Апкарьян, А.С. Управление физико-химическими процессами вспучивания и порообразования стеклокерамических гранулированной пеностеклокерамики/ А.С. Апкарьян // *Экология промышленного производства*. – 2016. - №2 (94). – С. 8-11.
60. Горлов, Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов и изделий/Ю.П. Горлов.- М.: Высшая школа, 1989. - 384 с.
61. Studart, A.R. Processing routes to macroporous ceramics: a review/A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.I. Gauckler// *Journal of the American Ceramic Society*. - 2006. - № 89(6). - P. 1771-1789.
62. Song, H.Y. A novel method to fabricate porous hydroxyapatite body using ethanol bubbles in a viscous slurry/H.Y. Song, S. Islam, B.T. Lee//*J Am Ceram Soc.* - 2008. – Vol. 91, № 9. - P. 3125-3127.

63. Patent № 3090094 USA Method of manufacturing Porous Ceramic/ Schwrtzalder K., Somers A.V. Appl. №.:US90619A. Data of Patent 21.05.1963.

64. Salvini, V.R. Innovation in ceramic foam filters manufacturing process/V.R. Salvini, B. Luchini, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2019. – Vol. 16. – P. 378-388.

65. Santos, S.C. Processing, microstructure and thermoluminescence response of biomorphic yttrium oxide ceramics/ S.C. Santos, C. Yamagata, L.L. Campos, S.R.H. Mello-Castanho// Ceramics International. – 2016. – Vol. 42, № 11. – P. 13291-13295.

66. Пат. 2213645 РФ, МПК В22F3/11, С22С1/08, С04В35/56. Ячеисто-каркасный материал с открыто-пористой структурой и способ его получения/ Вишняков А.В., Социн Н.П., Чашин В.А.; патентообладатель Вишняков Анатолий Васильевич. - №2001124588/02; заявл. 05.09.2001; опубл. 10.10.2003. – 8с.

67. Jun, Y.K. Biomaterials/Y.K. Jun, W.H. Kim, O.K. Kweon, S.H. Hong. – N.:Elsevier, 2003.- 3731p.

68. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема/Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. - М.: Академкнига, 2004. - 208 с.

69. Конькова, Т.В. Золь-гель синтез, модифицирование и каталитические свойства нанопористых алюмосиликатов / Т.В. Конькова, М.Г. Гордиенко, И.П. Просвирин, В.А. Колесников//Стекло и керамика. – 2017. - №1. – С. 29-32.

70. Знаменский, Л.Г. Низкотемпературный синтез муллита в керамике по золь-гель процессу при электроимпульсном воздействии на коллоиды/Л.Г. Знаменский, А.С. Варламов// Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. - № 4-5. – С. 46-50.

71. Морозова, Л.В. Золь-гель синтез нанокристаллической алюмомагниево-шпинели и получение на ее основе плотной, пористой и прозрачной керамики/Л.В. Морозова, О.Л. Белоусова, Т.И. Панова, Р.С. Шорников, О.А. Шилова//Физ. и химия стекла. – 2012. - №6 (38). – С.768-776.

72. Мишинов, Б.П. Оптимизация условий получения пористой керамики гелевым литьем субмикронного порошка диоксида титана/ Б.П. Мишинов, С.Е. Порозова//Современные проблемы науки и образования. – 2015. - №2-2. – С.164.

73. Bajpai, S.K. The use of cotton fibers as reinforcements in composites/ Bajpai S.K., Mary G., Chand N. //Biofiber reinforcement in composite materials. - 2015. - P. 320-341.

74. Пат. 2303580 РФ, МПК С04В35/447, С04В35/00, А61L27/12. Способ изготовления гидроксиапатитовой керамики с бимодальным распределением пор/Комлев В.С., Баринов С.М.; патентообладатель Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН. – 200513161/03; заявл. 12.10.2005; опубл. 27.07.2007. Бюл. №21. – 5 с.

75. Леонов, В.Г. Получение пористой периклазовой керамики/В.Г. Леонов, Г.А. Афонина, В.Н. Дёмкин// Новые огнеупоры. – 2015. - №1(9). – С. 29-32.

76. Андреева, Ж.В. Пористая керамика с регулируемой структурой/ Ж.В. Андреева, А.И. Захаров //Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т 6, №135.- С.11-13.

77. Kistler, J. Freeze-drying and shadowing a two-dimensional periodic specimen/J. Kistler, U. Aebi, E. Kellenberger//Journal of Ultrastructure Research. – 1977. – Vol. 59, №1. – P.76-86.

78. Suzdal'tsev, E. I. A freeze method of obtaining ceramic based on fused quartz/ E.I. Suzdal'tsev, P.M. Savchenko //Refractories. – 1980. – Vol. 21, №7. – P. 376-379.

79. Qian, L. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-nano-structured materials/L. Qian, H. Zhang// Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2011. – Vol. 86, № 2. – P. 172-184.

80. Preiss, A. Tailored graded pore structure in zirconia toughened alumina ceramics using double-side cooling freeze casting/A. Preiss, B. Su, S. Collins, D. Simpson //J. Eur.Ceramic.Soc. - 2012. - Vol. 32, № 8. - P.1575-1583.

81. Deville, S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues// *Adv. Eng. Mater.* – 2008. - №10. – P. 155-169.

82. Guti´errez, M.C. Ice-templated materials: sophisticated structures exhibiting enhanced functionalities obtained after unidirectional freezing and ice-segregation-induced self-assembly/ M.C.Guti´errez, L. Ferrer, F. Monte// *Chemistry of Materials.* – 2008. - № 20. – P.634–648.

83. Zhang, H. Aligned porous structures by directional freezing/ H. Zhang, A.I. Cooper // *Advanced Materials* – 2007. - №19. – P.1529–1533.

84. Vijayan, S. Alumina powder dispersions in molten urea for the preparation of macroporous alumina ceramics by freeze casting/S. Vijayan, R. Narasiman, K. Prabhakara// *Mater. Scien. For.* – 2015. - Vol. 830-831. - P. 433-35.

85. Macchetta, A. Fabrication of HA/TCP scaffolds with a graded and porous structure using a camphene-based freeze-casting method/ A. Macchetta, I.G. Turner, C.R. Bowen // *Acta Biomaterialia.* – 2009. - № 5. – P. 1319–1327.

86. Lacerda, L.D. Macroporous alumina structures tailored by freeze-casting using naphthalene–camphor as freezing vehicle/L. D. Lacerda, D.F. Souza, E.H.M. Nunes, M. Houmard// *Ceramics International.* – 2018. – Vol. 44 (13). – P. 16010-16016.

87. Araki, K. Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique/K. Araki, J.W. Halloran // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2005. - Vol. 88, № 5. - P. 1108-1114.

88. Souza, D.F. Synthesis and structural evaluation of freeze-cast porous alumina/ D.F. Souza, E.H.M. Pimenta, M. Houmard, W.L. Vasconcelos// *Materials Characterization.* – 2014. – Vol. 96. – P. 183-195.

89. Liu, R. A novel way to fabricate tubular porous mullite membrane supports by TBA-based freezing casting method/ R. Liu, J. Yuan, C. Wang// *J. of the European Ceramic Society.* – 2013. - №33(15-16). – P. 3249-3256.

90. Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

<http://www.chmz.net/product/keramika/#3>, свободный. – Загл. с экрана. – яз. рус. Дата обращения: 24.02.2017 г.

91. ГОСТ 30559-98 Глинозем неметаллургический. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2000.

92. Технические условия продукта на оксид алюминия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.alvakerama.ee/nabaltec.html#nabalox>, свободный. – Загл. с экрана. – яз.рус. Дата обращения: 20.02.2014 г.

93. Савицкий, Н.А. Материаловедение швейного производства: уч. пособие для студ. уч. сред. проф. образования/ Н.А. Савицкий, Э.К. Амирова. – М.:Изд. центр высшая школа, 2001. – 240с.

94. Мельников, Б.П. Производство мочевины/ Б.П. Мельников, И.А. Кудрявцева. – М.: Химия, 1965. – 168 с.

95. Саратиков, А.С. Камфора (фармакология и клиническое применение)/А.С. Саратиков. - Томск: Изд. Томского университета, 1966. – 275 с.

96. Вакалова, Т. В. Практикум по основам технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебное пособие/ Т. В. Вакалова, Т.А. Хабас, И.Б. Ревва. – Томск: ТПУ, 2013. - 176с.

97. ГОСТ 24409-80 Материалы керамические, электротехнические. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 1982. – 15 с.

98. ГОСТ 4738-81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения предела прочности при статическом изгибе. – М.:Стандартинформ, 1982. – 16 с.

99. Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. /С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

100. Карнаухова, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов/А.П. Карнаухова. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.

101. Мир физики и техники. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического

применения/под ред. М.М. Криштал, И.С. Ясников и [др.]. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

102. Практическая растровая электронная микроскопия / под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.

103. Плаченков, Т.Г. Порометрия/Т.Г. Плаченков, С.Д. Колосенцев – Л.: Химия, 1988. – 176 с.;

104. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ/Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. - 232 с.

105. Качественный рентгенофазовый анализ / под ред. С. Б. Брандта. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195с.

106. Камышная, К.С. Исследование прочностных характеристик алюмоциркониевой керамики при введении импрегнированного оксидным нанопорошком нитевидного порообразователя / К.С. Камышная, В.В. Промахов, Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас //Фундаментальные исследования. - 2015. - №5-1. - С.82-88.

107. Веселов, С.В. Структура и механические свойства керамических материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ /С.В. Веселов, Н.С. Стукачева, Р.И. Кузьмин, Н.Ю. Черкасова, М.Ю. Перепелкин, А.Л. Мызь // Научный вестник новосибирского государственного технического университета. – 2016. - №4 (65). – С. 207-217.

108. Комоликов, Ю.И. Спекание композиционной керамики на основе порошков оксидов циркония и алюминия /Ю.И. Комоликов, И.Д. Кащеев, В.Р. Хрустов // Новые огнеупоры. – 2015. - №8. – С. 47 – 49.

109. Задорожная, О.Ю. Влияние различных факторов на износостойкость алюмоциркониевой керамики/О.Ю. Задорожная, Т.А. Хабас//Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сб. межд. конф. - Томск: Изд-во ТПУ. 2016. — С. 303-307.

110. Кулиш, О.Н. Перспективы развития технологии некаталитической очистки дымовых газов от очистки азота /О.Н. Кулиш,

С.А. Кужеватов, Е.В. Бородина, Е.В. Куценко// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. - №3. - С.49-54.

111. Kamyshnaya, K.S. Study of preparation of prescribed pore configuration in zirconiumdioxide ceramic due to carbamide directional solidification /K.S. Kamyshnaya, T.A. Khabas//Refractories and Industrial Ceramics. - 2017. - №57(5). - P.490-495.

112. Khabas, T.A. Influence of nanopowders and pore-forming additives on sintering of alumina-zirconia ceramics/ T.A. Khabas, L.V. Maletina, K.S. Kamyshnaya// IOP Conf. Series-Materials Scien. and Engin. - 2014. - Vol. 66 (1).

113. Zadorognaya, O. Yu. The effect of nanometric zirconia particle additives and technological parameters of dry axial pressing on physical and mechanical properties of zirconia toughened alumina/ O. Yu. Zadorognaya, O.V. Tiunova, A.A. Bogaev, Yu.K. Nepochatov, A.V. Shodkin // Novyie огнеупоры. – 2013. - №. 10 - P. 21-26.

114. Kamyshnaya, K.S. Developing porous ceramics on the base of zirconia oxide with thin and permeable pores by crystallization of organic additive method/K.S. Kamyshnaya, T.A. Khabas// IOP Conference Series-Materials Science and Engineering. - 2016. - Vol. 156.

115. Камышная, К. С. Пористая керамика на основе оксидов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с однонаправленными порами/ К.С. Камышная, Т.А. Хабас // Биоматериалы в медицине: программа всероссийского совещания и сборник тезисов докладов - Москва: ИМЕТ РАН. – 2017. - С. 35-36.

116. Камышная, К.С. Получение упрочненной пористой керамики с проницаемыми порами/К.С. Камышная, Т.А. Хабас // Химия и химическая технология в XIX веке: матер. XIX межд. научн.-практ. конф. им. Л.П. Кулева. - Томск: Изд-во ТПУ. - 2018. – С. 79-80.

117. Khabas, T.A. Porous Cordierite Ceramic with Pore Formers of a Different Nature/T.A. Khabas, T.V. Vakalova, K.S. Kamyshnaya, A.I. Cherepanova, A.A. Biryukova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. - Vol. 59 - №. 3. - P. 269-274.