

На правах рукописи



КАМЫШНАЯ КСЕНИЯ СЕРГЕЕВНА

**ПОРИСТЫЙ ПРОНИЦАЕМЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ZrO₂ И Al₂O₃**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2019 г.

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Хабас Тамара Андреевна

Официальные оппоненты: **Шилова Ольга Алексеевна**
доктор химических наук,
профессор, ФГБ УН Ордена
Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В.
Гребенщикова Российской
академии наук (ИХС РАН), главный
научный сотрудник

Порозова Светлана Евгеньевна
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Пермский
национальный исследовательский
политехнический университет»,
профессор кафедры механики
композиционных материалов и
конструкций

Защита состоится «26» февраля 2020 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Ленина 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://www.dis.tpu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2019г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.24,
кандидат технических наук, доцент



Митина Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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., 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°C.

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 форма и условий кристаллизации порообразователя (температура и скорость охлаждения суспензии) на морфологию пор;

-разработка технологии получения проницаемо пористых керамических материалов с заданным расположения 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, в том числе в 3 публикациях в журналах из списка, рекомендованного ВАК, две из которых индексируются в базах Scopus, WoS.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности тематики исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная и практическая значимость результатов работы.

В первой главе «Современные пористые керамические материалы» обобщены литературные данные о классификации пористой керамики, видах пор и их конфигурации в пористых материалах. Приведены сведения о необходимой морфологии пор в зависимости от области применения керамического материала. Рассмотрены основные методы получения пористой керамики, проанализированы их достоинства и недостатки, возможности получения максимальной прочности и пористости, тип получаемых пор, особенно проницаемых. Подробно описаны методы получения кристаллов-порообразователя в объеме суспензии.

Во второй главе «Исходные материалы и методы исследований» приведены характеристики используемых оксидных порошков (Al_2O_3 , ZrO_2) и порообразующих добавок (натуральные и синтетические волокна, камфора, карбамид).

Для определения удельной площади поверхности оксидных порошков использовали метод БЭТ. При изучении структуры и фазового состава исходных оксидных порошков и спеченных образцов пористой керамики использовали сканирующую электронную микроскопию и рентгенофазовый анализ. Для определения плотности, водопоглощения и пористости спеченной керамики использовался метод гидростатического взвешивания с

вакуумированием. При исследовании распределения пор по размерам в спеченной керамике применялся метод ртутной порометрии. Механическая прочность полученной керамики определялась согласно ГОСТ 4738-81. Для определения температуры и характера горения добавок использовали методы термического анализа (ТГ-ДТА/ДСК).

Третья глава «Исследование процесса порообразования в керамике на основе оксидов алюминия и циркония с применением волокнистого порообразователя и порообразователя, кристаллизующегося в оксидной суспензии из раствора» посвящена исследованию влияния различных типов порообразователей на морфологию получаемых пор, а также влиянию добавок нанопорошков на прочность и пористость спеченной керамики.

Для определения оптимальной температуры спекания керамики состава 70 мас.% Al_2O_3 – 30 мас.% ZrO_2 было проведено несколько обжигов при температурах от 1550 до 1600°C. Образцы готовились методом прессования ($P_{уд}=156$ МПа).

Установлено, что с ростом температуры на 20°C пористость керамики снижается в среднем на 5%, а кажущаяся плотность существенно возрастает. Оптимальными температурами спекания образцов состава 70 мас.% Al_2O_3 -30 мас.% ZrO_2 для получения пористой керамики были выбраны температуры 1550°C и 1580°C ($\rho_{отн} = 81,9\%$ и 90,4%, соответственно).

При исследовании влияния малого количества добавок нанопорошков Al_2O_3 и ZrO_2 выявлено, что спекающее действие нанопорошка Al_2O_3 ограничивается 1,0 мас.% и 0,25 мас.% при температурах обжига 1550 и 1580°C, соответственно. Нанопорошок ZrO_2 выполняет роль спекающей добавки при содержании 0,75 мас.% при температуре обжига 1550°C и 0,5 мас.% при температуре 1580°C. С увеличением количества добавки за пределы данных содержаний, нанопорошки разрыхляют структуру, и наблюдается тенденция к увеличению пористости.

Для получения керамики с использованием текстильных волокон, в качестве которых использовались хлопок ($T_{сгор}=501,7^\circ C$) или шерсть

($T_{\text{сгор}}=642,6^{\circ}\text{C}$), проводилось их предварительное импрегнирование суспензией на основе нанопорошка ZrO_2 . Импрегнированное волокно вводилось в оксидную матрицу из микронного порошка состава 70 мас.% Al_2O_3 -30 мас.% ZrO_2 . Анализ спеченных образцов показал, что нанопорошок, импрегнированный в нить, после обжига представляет собой ячеистую структуру, состоящую из открытых пор размером от 1 до 10 мкм для образцов с шерстяной нитью и от 30 до 100 мкм для образцов с хлопковой нитью. Каркас керамики плотно спечен и имеет изолированные поры размером не более 10 мкм.

При сравнении пористости образцов, установлено, что образец, содержащий хлопковую нить, имеет открытую пористость 13,9 % и прочность при сжатии 265 МПа. Образец, сформованный с использованием шерстяной нити менее пористый (11,5%) и более прочный (305МПа) (рис. 1). За счет того, что впитывающая способность хлопковой нити на 22% меньше, чем шерстяной, с шерстяными нитями введено большее количество нанопорошка (2,9 и 0,7 мас.% соответственно), что повлияло на прочность и пористость образцов. Проницаемая пористость плотно спеченного каркаса керамики варьируется от 6,9 до 8,0%, а проницаемая пористость канала, образованного спеченным нанопорошком изменяется от 20 до – 32 % для образцов, полученных импрегнированием шерстяной и хлопковой нитями, соответственно.

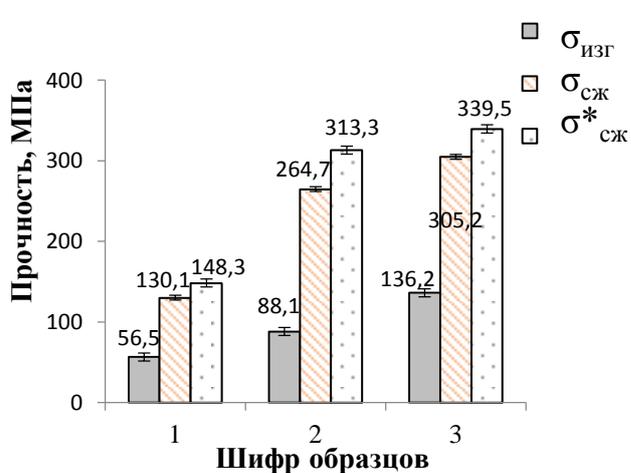


Рисунок 1 – Зависимость изменения прочности керамики от вида импрегнированного порообразователя:

1 – без порообразователя, P_o - 10,35%

2 – с хлопковой нитью, P_o -13,88%

3 – с шерстяной нитью, P_o - 11,5%

P_o – открытая пористость;

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

Расчет показал, что, несмотря на введение порообразователя в керамическую шихту, в данном случае каркас керамики остается достаточно прочным и превышает прочность каркаса образца без порообразователя минимум в два раза, что является следствием спекающего действия введенного с волокном нанопорошка (рис.1).

При исследовании влияния синтетических волокон на свойства керамики, использовались полиамидные волокна. Дифференциально-термический анализ показал, что данное волокно имеет сложный характер плавления и сгорает при температуре 564,2 °С. Керамика, с использованием данной добавки, формовалась методом полусухого прессования с введением добавки волокна в оксидную шихту состава 70 мас.% Al_2O_3 -30мас.% ZrO_2 .

Анализ полученных данных показал, что полимерное волокно при введении в смесь в малых количествах (до 0,1 мас.%) оказывает спекающее действие за счет плавления: способствует увеличению усадки и снижению пористости (рис. 2а). При этом меняется и прочность керамики: при введении добавки в количестве 0,1 мас.% прочность при сжатии пористого образца возрастает в 1,7 раза (до 224,6 МПа), прочность при изгибе - в 1,9 раза (до 117,0 МПа), а прочность при сжатии керамического каркаса возрастает в 1,6 раза (до 244,9 МПа) (рис. 2б). С увеличением содержания волокна в спекаемой смеси роль добавки постепенно меняется, и в диапазоне содержаний 0,5 – 1,0 мас. % она способствует увеличению пористости (рис. 2а) и образованию тонкопористой структуры. При этом 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 увеличивается до 27 МПа (рис. 2б).

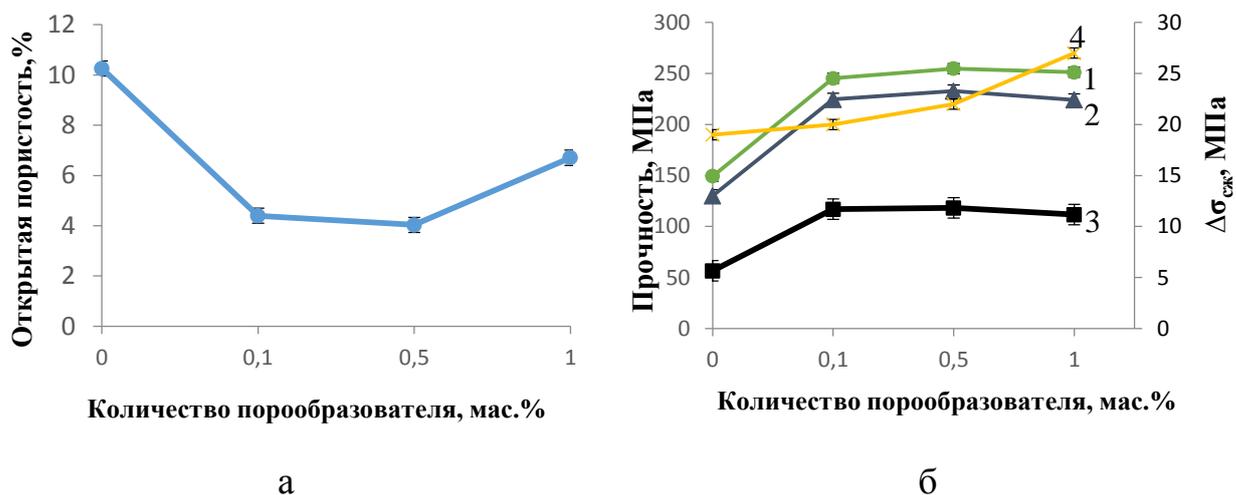


Рисунок 2- Зависимости характеристик спеченных образцов от количества добавки синтетического волокна а) открытая пористость, б) предел прочности: 1- предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) керамического каркаса пористого образца, 2 - $\sigma_{сж}$ пористого образца керамики, 3 - $\sigma_{изг}$ пористого образца керамики, 4 - разница прочности при сжатии керамического каркаса и пористого образца

Для получения пористой керамики методом кристаллизации органической добавки в объеме суспензии в качестве дисперсионной среды использовались горячие насыщенные растворы камфоры и карбамида.

Исследование морфологии кристаллов, образующихся при охлаждении суспензии, выявило, что кристаллы камфоры имеют сложную форму радиально-лучистого строения (рис. 3а). В результате после спекания поры в образцах в основном замкнутые (тупиковые), сложной конфигурации (рис. 3б).

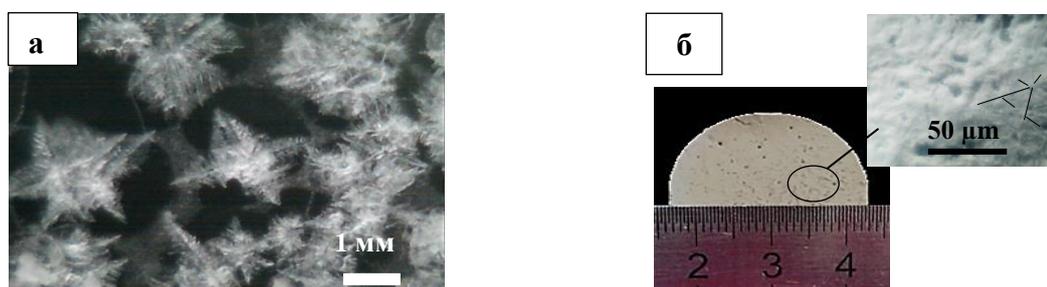


Рисунок 3 – а) фотография радиально-лучистых кристаллов камфоры, б) фотография пор в спеченной керамике

Кристаллы карбамида образуют тонкие удлиненные кристаллы в форме игл (рис. 4а). После спекания поры в образцах открытые, имеют

продолговатую форму и похожи на тонкие призмы (рис. 4б).

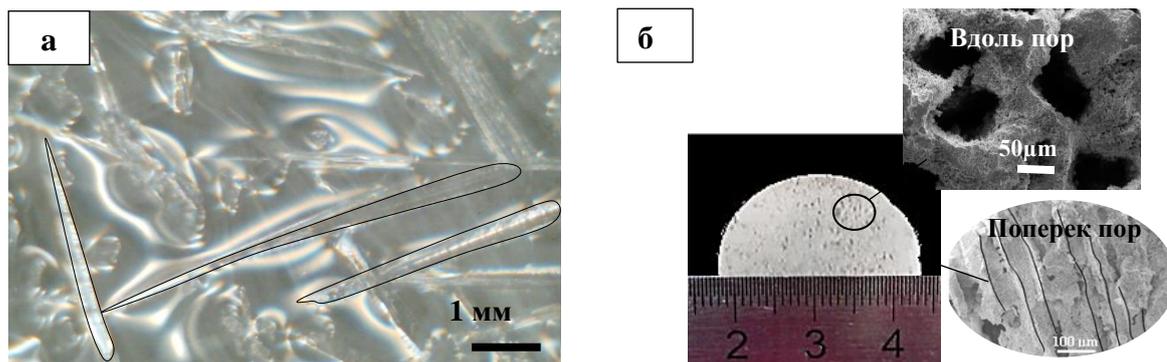


Рисунок 4 – а) фотография формирующихся в суспензии удлиненных игольчатых кристаллов карбамида, б) фотография пор в спеченной керамике

Установлено, что вид порообразователя незначительно влияет на общую пористость образцов (рис. 5а), но влияет на наличие в них проницаемых пор (рис. 5б). Наибольшую проницаемую пористость (до 51%) имеют образцы, сформованные с использованием карбамида, при этом пористость вдоль параллельно расположенных пор на 40% больше, чем вдоль перпендикулярно расположенных пор. Наименьшую проницаемую пористость (не более 9%) имеют образцы, полученные формованием с использованием камфоры (рис.5б).

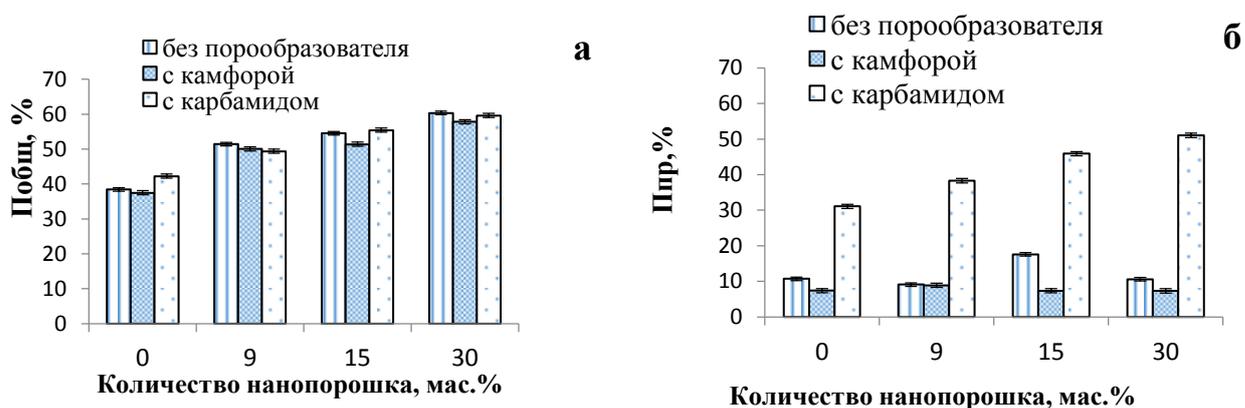


Рисунок 5 – Зависимость общей (а) и проницаемой (б) пористости от количества нанопорошка и вида порообразователя

Низкая проницаемая пористость (на уровне 7-9%) является результатом кристаллизации коротких радиально-лучистых кристаллов камфоры (рис. 3а). При увеличении количества нанопорошка в шихте количество твердой фазы в шликере соответственно снижается. Для поддержания одинаковой

текучести шликера (для каждого состава) количество жидкой фазы было увеличено, что привело к повышению пористости спеченных образцов при увеличении количества нанопорошка.

Наибольшую прочность имеют образцы с добавкой карбамида. При этом данные образцы имеют запас прочности еще до спекания, за счет того, что кристаллы карбамида образуют каркас, который армирует образец, придавая ему прочность. Анализ зависимости прочности от пористости показывает, что для всех образцов наблюдается закономерное снижение прочности при увеличении пористости (рис. 6). Установлено, что тип добавки-порообразователя влияет на характер кривой прочность-пористость. Прочность образцов, не содержащих порообразователя, равномерно снижается с увеличением пористости. Для образцов с добавкой камфоры, прочность резко уменьшается при пористости свыше 35%. С введением карбамида при достижении пористости 45% и более прочность образцов выше, чем при использовании камфоры и без порообразователя (92 - 138 МПа).

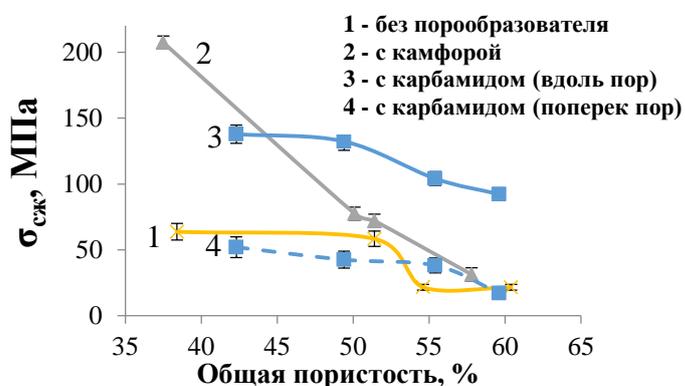


Рисунок 6- Зависимость предела прочности при сжатии от общей пористости образцов керамики состава 70 мас.% Al_2O_3 - 30 мас.% ZrO_2 с различными порообразующими добавками

Установлено, что использование карбамида в качестве выгорающей добавки при направленной кристаллизации его в оксидной суспензии приводит к получению пористых образцов параллельно-трубчатого строения с анизотропией прочности и проницаемой пористости. Кроме того, при формировании пористой структуры керамики методом направленной кристаллизации, замена в дисперсной фазе суспензии микронного порошка оксида циркония на нанопорошок (до 30 мас. %) увеличивает механическую

прочность образцов в среднем на 20 МПа. 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, изменяются от 92 до 138 МПа, а замеренные в перпендикулярном направлении от 17 до 52 МПа.

Четвертая глава «Разработка технологии получения пористой проницаемой керамики с добавкой карбамида» посвящена установлению оптимальных температурно-временных параметров получения пористой керамики с проницаемыми порами с использованием в качестве добавки кристаллизующегося в суспензии карбамида.

Для определения влияния теплопроводности материала формы на формирование кристаллов добавки в шликере, было исследовано 3 вида форм: с низкой теплопроводностью (0,16 Вт/(м·К)); высокой теплопроводностью (197 Вт/(м·К)); комбинированная форма с высокой теплопроводностью дна (197 Вт/(м·К)) и низкой теплопроводностью стенок (0,16 Вт/(м·К)).

В качестве оксидной смеси использовался порошок диоксида циркония (средний размер частиц 0,82 мкм и 60 нм). При исследовании влияния скорости охлаждения суспензии на образование кристаллов карбамида и пористость спеченных образцов, суспензия на основе оксидного порошка и раствора карбамида охлаждалась со скоростью: 0,1град/с и 0,76град/с.

При постепенном охлаждении суспензии в образцах формируется хаотичное расположение кристаллов карбамида за счет одновременного охлаждения всего объема формы. Для получения упорядочено растущих однонаправленных кристаллов карбамида было предложено использование форм, которые хорошо отводят тепло, а также создание резкого, направленного перепада температуры. Экспериментально подтверждено, что в таких условиях кристаллы карбамида растут от стартового места

охлаждения формы, и пронизывают массу шликера в направлении температурного градиента.

При определении оптимальных условий охлаждения суспензии для формирования кристаллов карбамида было исследовано несколько режимов: 1) охлаждение нижней части формы на льду (от 65°C до -1°C), 2) охлаждение всего объема образца в морозильной камере (от 65°C до -15°C), 3) вакуумирование охлаждающегося шликера (от 65°C до 5°C) с последующим охлаждением в морозильной камере (от 5 °C до -15 °C), 4) вакуумирование горячего шликера с последующим охлаждением в морозильной камере (от 65°C до -15°C).

После спекания на разрезах всех образцов различаются 4 различных слоя (рис. 7). Первый слой – однонаправленные тонкие поры, второй и четвертый слои – разнонаправленные поры различной морфологии, третий слой – тонкопористый. Толщина образованных слоев отличалась в зависимости от способа получения образцов. Процесс вакуумирования суспензии по-разному 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 39,5 МПа. При вакуумировании холодной суспензии получены образцы с открытой пористостью 57,3% (проницаемых пор 31,5%) и прочностью 82,0 МПа.

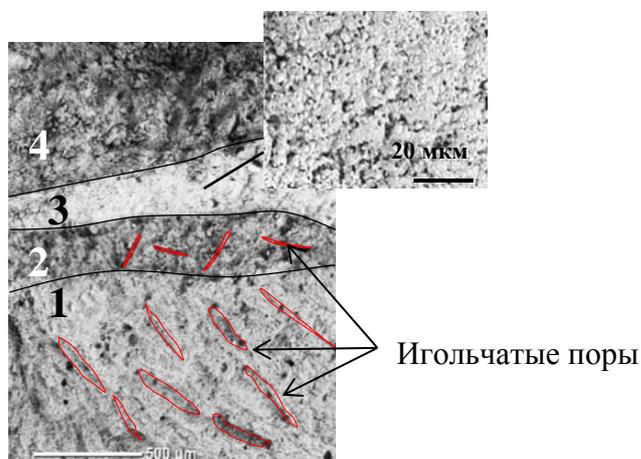


Рисунок 7 – Микрофотография скола спеченного образца:

1- слой с однонаправленными порами,
2,4- слои с
разнонаправленными порами,
3- однородный слой с
наименьшим количеством пор

Выявлено, что размер частиц порошка оказывает существенное влияние на размер пор в спеченной керамике. Размер пор в керамике,

состоящей только из порошка микронного размера, изменяется от 5 до 200 мкм. В образцах на основе только нанопорошка преобладают поры размером от 0,2 до 1,0 мкм. Определено, что при охлаждении во льду количество пор размером от 0,2 до 1,0 мкм увеличивается в 1,5 раза по сравнению с охлаждением в морозильной камере. При использовании процесса вакуумирования охлаждающей суспензии количество пор в керамике размером от 5 до 200 мкм увеличивается на 6% по сравнению с образцами, полученными вакуумированием горячей суспензии.

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

Для получения образцов с преимущественно проницаемой пористостью использовался прием изолирования открытой части образца от внешней среды при помощи алюминиевой фольги для создания градиента температуры. Выявлено, что создание градиента температуры не менее $9,5 \pm 1,5 \cdot 10^2$ град/м приводит к росту вытянутых кристаллов карбамида и отсутствию слоистой структуры.

Также, в работе рассматривался вопрос получения фильтрующей керамики с хаотичным расположением канальных пор. В качестве основного порошка использовался микронный порошок оксида циркония. Для получения керамики был разработан метод прессования образцов с использованием безводного карбамидно-оксидного гранулята на парафиновой связке. Карбамид в виде горячего насыщенного раствора предварительно подвергали перекристаллизации с получением иглообразных кристаллов на охлажденной поверхности. Для упрочнения керамики использовались добавки нанопорошков оксида циркония (1,5 мас.%) и оксида алюминия (0,5 мас.%).

Выявлено, что увеличение количества карбамида в качестве порообразователя от 20 до 50 мас. % приводит к увеличению открытой и проницаемой пористости спеченных образцов и, как следствие, к снижению прочности пористых образцов (рис. 8 а-в). Добавка нанопорошка при этом увеличивает прочность каркаса керамики (рис. 8 б, в) по сравнению с образцами без добавки (рис. 8а). Существенное различие в прочности каркаса с добавками нанопорошков и без них наблюдается при введении в шихту 30 мас.% карбамида (рис. 8 а-в, точка 2). При этом содержании порообразователя видно, что добавка $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ увеличивает прочность керамики на 64% (до 74 МПа), а добавка nano-ZrO_2 увеличивает прочность на 73% (до 78 МПа) по сравнению с образцами без добавки нанопорошка (45 МПа). Таким образом, введение нанопорошков в композицию с микронным компонентом немного увеличивает пористость и способствует лучшему спеканию каркаса керамики (рисунок 8 а-в).

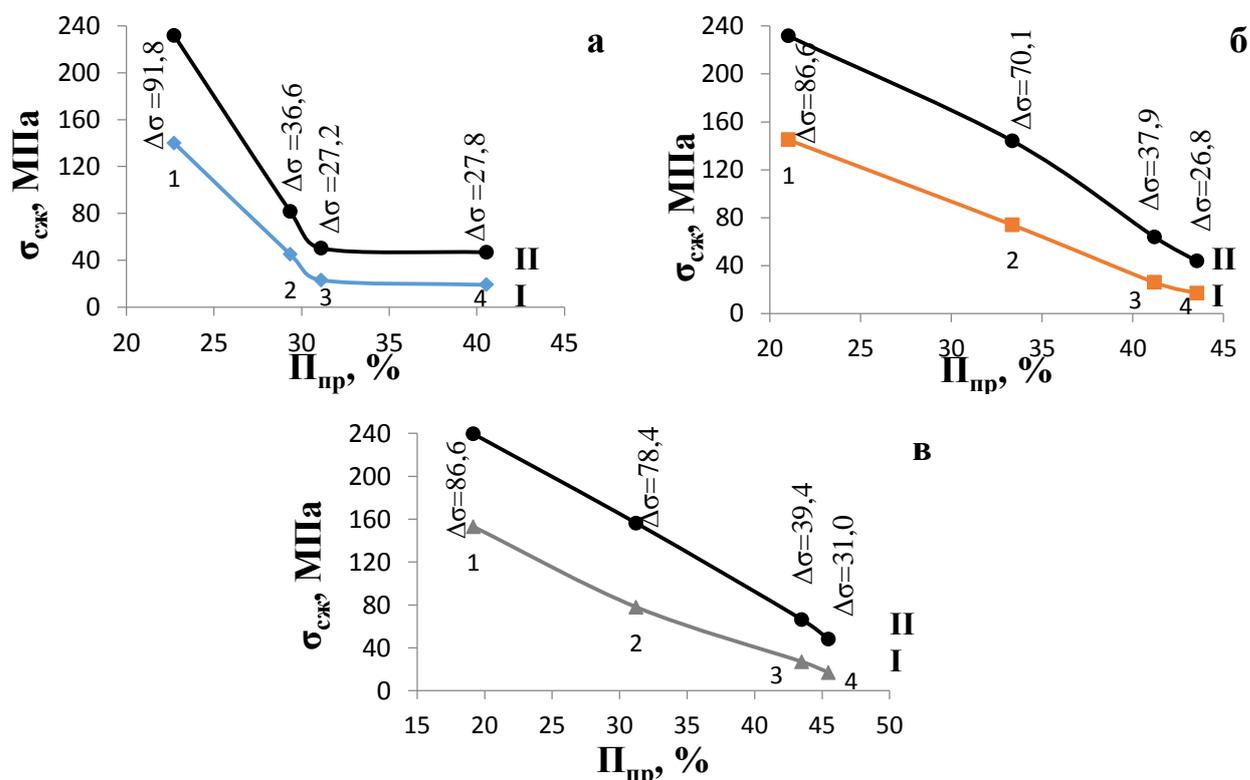


Рисунок 8 - Зависимость прочности при сжатии от проницаемой пористости керамики (I) и её каркаса (II) при составе шихты: а) ZrO_2 -карбамид; б) ZrO_2 - $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ -карбамид; в) ZrO_2 - nano-ZrO_2 -карбамид.

В точках 1-4 количество карбамида в шихте увеличивается и соответствует 1 – 20%, 2 – 30%, 3 – 40%, 4 – 50%.

При изучении зависимости пористости образцов керамики от давления прессования выявлено, что значение как открытой, так и проницаемой пористости мало изменяется при увеличении удельного давления прессования от 60 до 150 МПа, и резко падает при дальнейшем увеличении давления до 200 МПа. Таким образом, оптимальное давление прессования образцов составляет 150 МПа.

Для получения образцов в форме дисков было выбрано 4 состава с наибольшей прочностью: с 20 и 30 мас.% карбамида и содержанием нанопорошка 0,5 мас.% Al_2O_3 и 1,5 мас.% ZrO_2 . Наибольшей открытой (45,6%) и проницаемой пористостью (45,5%) обладал состав с добавкой 0,5 мас.% нано- Al_2O_3 и 30 мас.% карбамида.

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. Скорость протекания суспензии через фильтр диаметром 20 мм составила 5мл/мин. В фильтрате частиц металла не обнаружено.

В пятой главе «Технологические схемы получения проницаемой керамики» приведены технологические схемы получения пористой керамики с различной морфологией пор.

Для получения керамики с однонаправленными порами и высокой проницаемой пористостью разработан метод кристаллизации добавки карбамида в оксидной суспензии с использованием комбинированной формы с различной теплопроводности дна и стенок и применением изолирующей фольги для создания градиента температуры.

Для получения керамики с хаотичной пористостью разработан метод прессования с использованием безводного карбамидно-оксидного гранулята на парафиновой связке.

Для получения керамики с градиентной пористостью разработан метод импрегнирования текстильных волокон суспензией на основе нанопорошка с последующей запрессовкой импрегнированного волокна в оксидную матрицу из микронного порошка.

Основные свойства полученных материалов приведены в таблице 1 и на рисунке 9.

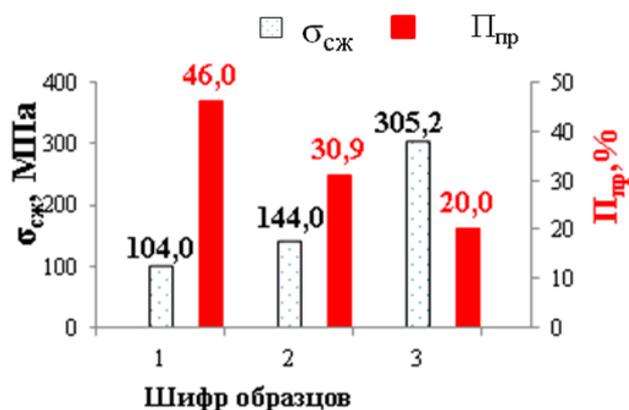


Рисунок 9 – Проницаемая пористость и предел прочности при сжатии керамики:

- 1- с однонаправленными порами,
- 2 – с хаотичной пористостью,
- 3 – с градиентной пористостью.

Таблица 1. Способ получения и свойства разработанной керамики

Шифр образца	Состав шихты	Способ получения пористой структуры	$\Pi_{пр}$, %	$\sigma_{сж}$, МПа
1	70 мас.% Al_2O_3 – 15 мас.% н- ZrO_2 – 15 мас.% микро- ZrO_2 – 52 мас.% карбамида	Кристаллизация карбамида в оксидной суспензии при градиенте температуры $11,0 \cdot 10^2$ град/м в комбинированной форме	46,0	104
2	78,5 мас.% ZrO_2 – 1,5 мас.% н- ZrO_2 – 20 мас.% карбамида	Прессование безводного карбамидно-оксидного гранулята на парафиновой связке	30,9	144
3	70 мас.% Al_2O_3 – 30 мас.% ZrO_2 – 0,7 мас.% н- ZrO_2 – 2,8 мас.% шерстяное волокно	Импрегнирование текстильных волокон суспензией на основе нанопорошка с последующей запрессовкой волокна в оксидную матрицу из микронного порошка	20,0	305

В заключении подведены основные итоги работы

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 оцененная 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 ($T_{сп}=1580$ °С) достигается при введении $n-Al_2O_3$ 0,25 мас.% и $n-ZrO_2$ до 0,5 мас.%. С увеличением за пределы данных содержаний наблюдается тенденция к уменьшению плотности.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, индексируемых Scopus/WoS:

1. **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.

2. **Kamyshnaya K.S.** Study of Preparation of Prescribed Pore Configuration in Zirconium Dioxide Ceramic Due to Carbamide Directional Solidification / **K.S. Kamyshnaya**, T.A. Khabas // Refractories and industrial ceramics. - 2017. - Vol. 57 (5). - P. 490-495.

3. Khabas T.A. Porous cordierite ceramic with pore formers of a different nature /T.A. Khabas, T.V. Vakalova, **K.S. Kamyshnaya** etc. //Refractories and industrial ceramics. - 2018. - Vol. 59 (3). P. - 269-274.

Другие публикации, индексируемые в Scopus/WoS:

4. 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 Conference Series-Materials Science and Engineering. - 2014. - Vol. 66 (1). P. 012039

5. **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. P.012050.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации:

6. **Kamyshnaya K.S.** Research of getting porous ceramic material/ **K.S. Kamyshnaya**, Т.А. Хабас // Химия и химическая технология в XXI веке: мат. XIV всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. (13-15 мая 2013). - Томск, 2013 – С. 256-257.

7. **Камышная К.С.** Исследование процесса получения пористого керамического материала / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сб. тезисов докл. I всерос. конкурса научн. докладов студентов. – Томск, 2014. – С. 48.

8. **Камышная К.С.** Исследование влияния нанопорошков и порообразователей на спекание алюмоциркониевой керамики для медицинского применения / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // Химия и химическая технология в XXI веке: сборник научных трудов XV междунар. науч.-практ. конференции студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулева (26-29 мая 2014). – Томск, 2014. – С. 47-49.

9. **Камышная К.С.** Получение пористой упрочненной алюмоциркониевой керамики для использования в медицине / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов III межд. науч.-техн. конф (26-28 марта 2014). – Томск, 2014. – С. 464-465.

10. **Камышная К.С.** Получение пористой керамики на основе оксида циркония с проницаемыми тонкими пораами методом кристаллизации органической добавки / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник трудов междунар. конф (9-11 июня 2016). – Томск, 2016. – С. 307-310.

11. **Камышная К.С.** Формирование пористой структуры керамики кристаллизацией выгорающей добавки в шликере / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов (26-30 сентября 2016) - Екатеринбург, 2016. – С. 332.

12. **Kamyshnaya K.S.** Formation porous ceramics structure burning addition crystallization in the slurry / **K.S. Kamyshnaya**, Т.А. Хабас // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов (26-30 сентября 2016) - Екатеринбург, 2016. – С. 281.

13. **Камышная К.С.** Керамика на основе диоксида циркония с направленной пористостью / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: мат. IV междунар. науч.-практ. конф.- Томск, 2016 - С. 48-51.

14. **Камышная К.С.** Получение пористой керамики с использованием карбамида в качестве выгорающей добавки / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // Химия и химическая

технология в XXI веке: сборник научных трудов XV междунар. науч.-практ. конференции студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулева (17-20 мая 2016). – Томск, 2016. – С. 80-81.

15. **Kamyshnaya K.S.** Porous ceramic by crystallization of combustible additive method / **K.S. Kamyshnaya**, Т.А. Khabas // 15th conference & exhibition of the European Ceramic Society: book of abstract (9-13 July 2017). – Budapest, 2017. – P. 28.

16. **Камышная К.С.** Термостойкий керамический материал с тонкими проницаемыми порами/ **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас// Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М: ИМЕТ РАН. – 2017. – С. 186-187.

17. **Камышная К.С.** Исследование влияния типа выгорающей добавки на получение пористой керамики на основе $Al_2O_3-ZrO_2$ / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // Химическая технология функциональных наноматериалов: сборник материалов междунар. Конф (30 ноября – 1 декабря 2017).– М: РХТУ. – 2017. – С. 109-111.

18. **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: сборник тезисов докладов. Москва, 2017. - С. 35-36.

19. Дьяконова, Е. В. Применение порообразователей различной природы для создания проницаемо пористой керамики/Е.В. Дьяконова, А. И. Черепанова, **К. С. Камышная**, Т. А. Хабас // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи. – Томск, 2017. - С. 314-315.

20. **Камышная К.С.** Получение упрочненной пористой керамики с проницаемыми порами / **К.С. Камышная**, Т.А. Хабас // Химия и химическая технология в XXI веке: сборник научных трудов XV междунар. науч.-практ. конференции студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулева (21-24 мая 2018). – Томск, 2018. – С. 79-80.

21. Дьяконова Е.В. Исследование процесса кристаллизации порообразователя для создания керамики с проницаемой пористостью/ Е.В. Дьяконова, Н.А. Романенкова, **К.С. Камышная**// Химия и химическая технология в XXI веке: сборник научных трудов XV междунар. науч.-практ. конференции студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулева (21-24 мая 2018). – Томск, 2018. – С. 63-64.

22. Дьяконова, Е. В. Влияние компонентного состава на свойства циркониевой фильтрующей керамики / Е. В. Дьяконова, Н. А. Романенкова, **К. С. Камышная**, Т. А. Хабас // Химия и химическая технология в XXI веке: сборник научных трудов XV междунар. науч.-практ. конференции студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулева (20-23 мая 2019). – Томск, 2019. – С. 66-67.