

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«**СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« _____ » _____ 2022 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

Разработка технологических режимов получения пористой керамики на основе
оксида алюминия

тема

Научный руководитель

_____ доцент, канд. техн. наук Р.Г. Еромасов

подпись, дата

должность, ученая степень

инициалы, фамилия

Выпускник

_____ Е.С. Невина

подпись, дата

инициалы, фамилия

Красноярск 2022

Продолжение титульного листа бакалаврской работы по теме «Разработка технологических режимов получения пористой керамики на основе оксида алюминия»

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор

наименование раздела

подпись, дата

Р.Г. Еромасов

инициалы, фамилия

Методическая часть

наименование раздела

подпись, дата

Р.Г. Еромасов

инициалы, фамилия

Экспериментальная часть

наименование раздела

подпись, дата

Р.Г. Еромасов

инициалы, фамилия

Нормоконтролер

подпись, дата

Р.Г. Еромасов

инициалы, фамилия

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«**СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**»
Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« » 20 г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту Невиной Елене Сергеевне _____

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 18-05Б

номер

Направление (специальность) 22.03.01 _____

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Разработка технологических режимов получения пористой керамики на основе оксида алюминия»

Утверждена приказом по университету № 6179/с от 25.04.2022 г.

Руководитель ВКР Р.Г. Еромасов, канд. техн. наук, доцент каф. «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР Отчет НИР 1, Отчет НИР 2, Отчет о преддипломной практике

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР _____

подпись

Р.Г. Еромасов

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению _____

подпись

Е.С. Невина

инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Разработка технологических режимов получения пористой керамики на основе оксида алюминия» содержит 69 страницы текстового документа, 42 использованных источников, 13 рисунков, 12 таблиц.

ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА, ОКСИД АЛЮМИНИЯ, ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ, ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Объектом исследования являются пенокерамические материалы на основе оксида алюминия.

Цель работы – разработка составов и технологических режимов получения пенокерамики на основе оксида алюминия и алюмофосфатного связующего.

Задачи:

1. Проведение патентно-информационного поиска в области исследования.
2. Получение алюмофосфатных связующих.
3. Разработка состава пористой керамики на основе оксида алюминия с алюмофосфатным связующим.
4. Разработка составов композиционного дисперсно-упрочненного материала на основе нановолокон оксида алюминия.
5. Исследование физико-механических свойств экспериментальных образцов.

Оптимизацию технологических параметров проводили с помощью математического планирования, путем реализации полного факторного эксперимента 2^3 . Получены уравнения регрессии и установлен характер влияния выбранных факторов на параметры оптимизации. Получены образцы пенокерамики с кажущейся плотностью $0,6 \text{ г/см}^3$ и расчетным значением общей пористости 78 % и с кажущейся плотностью $0,48 \text{ г/см}^3$ и расчетным значением общей пористости 83%.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Литературный обзор	10
1.1 Общие понятия и классификация технической керамики.....	10
1.2 Основные свойства и характеристика гидроксида и оксида алюминия (полиморфные превращения, диаграмма состояния Al-O).....	12
1.3 Технология изготовления пористой керамики на основе оксида алюминия	15
1.3.1 Способы формирования и стабилизации пористой структуры.....	16
1.3.2. Вяжущие вещества, используемые для формирования структуры керамики.....	17
1.4 Подбор и оптимизация вещественного состава и технологических режимов получения пористой керамики на основе оксида алюминия	20
1.6 Модифицирование (упрочнение) керамики на основе оксида алюминия наночастицами и нановолокнами.	31
1.6.1 Теория дисперсного упрочнения композиционного материала на основе оксида алюминия.	31
1.6.2 Характеристика и физико-химических свойства наночастиц и нановолокн.	34
1.6.3 Способы создания(технология) керамического композиционного материала с упрочнением нановолокнами.	37
2. Методическая часть	43
2.1 Методика получения АФС	43
2.2 Методика получения керамики на основе оксида алюминия и АФС	44
2.3 Методы испытаний	44

2.3.1	Определение плотности	44
2.3.2	Определение водопоглощения	45
2.3.3	Определение пористости.....	45
2.3.4	Определение прочности при сжатии	46
2.4	Планирование эксперимента	47
2.4.1	Факторы	48
2.4.2	Полный факторный эксперимент.....	49
2.4.3	Полный факторный эксперимент и математическая модель	50
3	Экспериментальная часть.....	53
3.1	Характеристика исходных сырьевых материалов.....	53
3.2	Получение АФС	55
3.3	Оптимизация технологических параметров получения керамики	55
3.4	Модифицирование керамики на основе оксида алюминия нановолокнами.	61
3.5	Получение пенокерамических фильтров.....	62
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	64
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	65

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время термостойкая высокопористая техническая керамика весьма востребована в различных отраслях промышленности, в частности для фильтрации растворов, литейных металлических сплавов, горячих газов. На рынке представлены различные виды пористой керамики для фильтров – как из оксидов алюминия, циркония или из сочетаний оксида алюминия с оксидами кремния и магния, так и из карбидов кремния или титана.

Следует отметить, что свойства технических керамик, в особенности механические, зависят от технологии получения исходного сырья, формования и спекания изделий, поэтому материалы одного и того же химического состава, но полученные различными способами, могут иметь качественно разные уровни физико-химических и механических характеристик.

Высокопористые ячеистые фильтры, получаемые методом дублирования полимерных матриц, обладают рядом преимуществ: стойкостью к восстановительной среде при температуре расплавов, стойкостью к термоудару, высокой эффективностью фильтрации благодаря наличию разветвленной сети открытых пор. Однако современные исследования разработчиков материалов направлены на устранение ряда недостатков пенокерамики, а именно – недостаточной прочности, высокой стоимости, низкой экологичности производства. В последние годы проводятся многочисленные исследования по изготовлению прочной пористой корундовой керамики на основе оксида алюминия с введением высокодисперсных добавок, в том числе нановолокон оксида алюминия. При дисперсном упрочнении частицы блокируют процессы скольжения дислокаций и трещин в матрице. Эффективность упрочнения при условии минимального взаимодействия с матрицей зависит от вида частиц, их объемной концентрации, а также от равномерности распределения в матрице.

Применяют дисперсные частицы тугоплавких фаз имеющие малую плотность и высокий модуль упругости. Композиты обычно получают методом

порошковой металлургии, важным преимуществом которого является изотропность свойств в различных направлениях.

Цель работы – разработка составов и технологических режимов получения пенокерамики на основе оксида алюминия с использованием алюмофосфатного связующего.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Проведение патентно-информационного поиска в области исследования.
2. Получение алюмофосфатных связующих.
3. Разработка состава пористой керамики на основе оксида алюминия с алюмофосфатным связующим.
4. Разработка составов композиционного дисперсно-упрочненного материала на основе нановолокон оксида алюминия.
5. Исследование физико-механических свойств экспериментальных образцов.

1 Литературный обзор

1.1 Общие понятия и классификация технической керамики.

Керамикой называют изотропный материал, представляющий собой поликристаллическое вещество с мелкими беспорядочно расположенными кристаллами.

Для систематического изучения химической технологии технической керамики целесообразно принять классификацию, в основе которой лежит признак наличия в изготовленном материале определенного химического вещества, кристаллическая фаза которого преобладает в этом виде керамики. Дополняющим признаком является область применения керамики, т.к. одинаковый состав керамики может предназначаться для разных условий эксплуатации, т.е. ее применение можно отнести одновременно к нескольким видам.

Техническая керамика представляет собой большую группу керамических изделий и материалов, получаемых термической обработкой массы заданного химического состава из минерального сырья и других сырьевых материалов высокого качества [1].

Основными видами технической керамики являются:

1. Керамика из высокоупорных оксидов (оксидная керамика) К таким относятся алюминиевая (корундовая), циркониевая, бериллиевая, магниевая, кальциевая, ториевая, урановая. Нашли применение в следующих областях: огнеупорные изделия, ядерная энергетика, конструкционные детали, химические стойкие изделия, радиоэлектроника;
2. Керамико-металлические материалы – керметы. Они применяются в качестве конструкционных деталей, огнеупорных изделий;
3. Керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений (карбиды, нитриды, бориды, силициды). Применяются как огнеупорные изделия, электронагреватели, конструкционные детали;

4. Керамика на основе силикатов и алюмосиликатов (муллитовая, муллитокорундовая, клиноэнстантиновая, форстеритовая, цирконовая и т.д.) Применяются в электронике и радиотехнике, вакуумной технике;

5. Керамика на основе двуокиси титана, титанатов, цирконатов и соединений с подобными свойствами. Применяются в качестве конденсаторной, пьезоэлектрической керамики, радиотехники, пьезоэлектрической керамики;

6. Керамика на основе шпинелей (магнезиальная шпинель, феррошпинель). Область применения: огнеупорные изделия, электровакуумная, радиотехника и электроника;

Обладающая высокими диэлектрическими свойствами чистая корундовая керамика применяется в качестве подложек для интегральных схем, изоляторов, подложек каркасов нагревателей радиоламп, окон выводов энергии и во многих других.

Среди множества областей применения технической керамики особое место занимают радиоэлектроника и радиотехника, для нужд которых вырабатывают широкий спектр керамических изделий из масс различного состава. Все имеющиеся виды и свойства регламентированы в ГОСТе 5454 – 57 «Материалы керамические радиотехнические» [2].

ГОСТ 4.85 – 83 «Изделия керамические кислотоупорные». Данный стандарт устанавливает номенклатуру основных показателей качества керамических кислотоупорных изделий: кирпич, плитки, насадки, фасонные изделия и трубы кислотоупорные дунитовые, фарфоровые и фасонные части к ним.

ГОСТ 473.4 – 81 «Изделия химически стойкие и термостойкие керамические», ГОСТ Р 55824 – 2013 «Посуда керамическая». Номенклатура показателей: керамическая, фарфоровая, фаянсовая, полуфарфоровая, майоликовая, гончарная, каменная, из костяного фарфора [3].

1.2 Основные свойства и характеристика гидроксида и оксида алюминия (полиморфные превращения, диаграмма состояния Al-O)

Молекулярная масса оксида алюминия составляет 101,96 г/моль, истинная плотность 3,99 г/см³. Средняя прочность кристаллов при изгибе 374,8 МПа. Теплопроводность поликристаллического корунда при повышении температуры от 100 °С сначала сильно снижается вплоть до 1200 – 1400 °С, а затем до 1800 °С несколько повышается. Электропроводность монокристаллов корунда с повышением температуры увеличивается от $2,74 \cdot 10^{-12}$ при 565 °С до $1,96 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹/см⁻¹ при 1230 °С.

По классификации ГОСТ все материалы подразделены на три типа и восемь классов. Этот стандарт регламентирует только электрофизические свойства материалов, механическую прочность по пределу прочности при статическом изгибе и температурный коэффициент линейного расширения [1].

ГОСТ 5458 – 57 предусматривает три основных типа материалов:

- 1) Высокочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 12;
- 2) Высокочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 9;
- 3) Низкочастотные материалы с диэлектрической проницаемостью выше 1000;

Керамика корундового состава, а также муллито-корундового и некоторых других видов керамики относятся к материалам второго типа с диэлектрической проницаемостью ниже 9.

Некоторые виды технической керамики обладают особыми свойствами. Примером могут служить высокие требования к механической прочности и сохранению прочности при высоких температурах конструктивных видов керамики и изделий из нее. Некоторые керамические материалы обладают специфическими свойствами, которыми могут не обладать другие материалы. Например, пьезоэлектрические, магнитные свойства, защитные против радиации свойства [1, 4].

Повлиять на свойства керамических изделий можно использованием химикотермической обработки и нанесением покрытий, например, глазури. Глазурь – защитно–декоративное стекловидное покрытие на керамике, закрепленное обжигом. Прочность керамики, покрытой глазурью повышается на 15–20 %, это связано со сжимающими напряжениями в поверхностном слое, которые возникают из-за разницы температурных коэффициентов линейного расширения керамики и глазури.

Для того что б понимать, что происходит с различными видами керамики при их эксплуатации, важно изучить как зависят их свойства от химического, минералогического и фазового составов, от строения керамического материала, технологии его производства, а также воздействия на них внешних факторов.

К теплофизическим свойствам керамики относят теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение, лучеиспускание. Термическое расширение монокристаллов анизотропно в частности у широко распространенных корунда α - Al_2O_3 и муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Свойства спеченной корундовой керамики:

- 1) Очень высокие прочностные свойства, которые сохраняются при нагреве до 1600–1700 °С;
- 2) Отличные диэлектрические свойства;
- 3) Отличная химическая стойкость.

Исходными материалами для производства корундовой керамики являются безводные формы оксида алюминия, известные в промышленности как технический глинозем и белый электроплавленный корунд. Безводный оксид алюминия Al_2O_3 имеет несколько кристаллических модификаций. Установлены такие модификации как α , β и γ , из них только α и γ представляют собой чистый оксид алюминия. γ – форма в природе не обнаружена [1,5].

В природе существует 5 модификаций гидроксида алюминия: диаспор, бемит, гиббсит, байерит, нордстрандит, а также модификация оксида алюминия — корунд. Остальные оксиды и гидроксиды алюминия являются искусственными продуктами [5].

Гиббсит или гидраргиллит является одним из основных глиноземсодержащих минералов боксита – продукта производства глинозема в щелочных способах. Гидраргиллит содержит 65,4 % Al_2O_3 и 34,6 % H_2O . Стабилен при атмосферном давлении, при температурах ниже 200 °С. Твердость гиббсита по Моосу составляет от 2,5 до 3,5, истинная плотность 2,34–2,39 г/см³. Также гидраргиллит – это наиболее устойчивая форма гидроксида алюминия в обычных условиях. При нагревании выделяет воду и переходит в бемит (при температурах от 155 до 200 °С)

Бемит или моногидрат глинозема содержит 85 % Al_2O_3 и 15 % H_2O . Встречается в огнеупорных глинах и некоторых бокситах. Твердость по Моосу равна 3,5–4, истинная плотность 3,01–3,06 г/см³. Тверже и плотнее гидраргиллита, при нагревании свыше 450 °С из бемита выделяется вода и он превращается в γ – Al_2O_3 .

Диаспор или моногидрат глинозема можно найти в месторождениях бокситов в парагенезе с гидраргиллитом, бемитом и огнеупорных глинах. Диаспор образует гексагональный корунд, а бемит сначала переходит в кубический γ – глинозем, который переходит в корунд только при повышении температуры, является стабильной формой глинозема, плавящейся без разложения, а расплав при охлаждении кристаллизуется в корунд [5].

Тригидрат глинозема или байерит не встречается в природе, образуется при осаждении из холодных ванн малоконцентрированных щелочных или кислых растворов, содержащих алюминий. При обычной температуре медленно переходит в гидраргиллит, при нагревании в интервале температур ниже 200 °С байерит превращается в бемит. Твердость по Моосу 2,5, истинная плотность 2,53 г/см³.

Система Al – O включает ряд кислородных соединений алюминия. Основным является оксид алюминия. В природе можно встретить в кристаллическом состоянии в виде минерала корунда (α – Al_2O_3) и гидратов оксида алюминия. Название «корунд» введено в минералогию в 1798 г., а старинное название – «яхонт».

Модификация $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ является единственной формой оксида алюминия, встречающегося в природе. Природный корунд представлен как простыми (наждак), так и драгоценными разновидностями (бесцветный лейкосапфир, синий сапфир, красный рубин и др.). Твердость по шкале Мооса равна 9, истинная плотность 4 г/см^3 .

Формы $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ в природе не существует. Ее можно получить обезвоживанием гиббсита, байерита и бемита (при $400\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$). Скрытокристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается большой дисперсностью и гигроскопичностью, особенно если был получен обезвоживанием при низких температурах ($500\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$). Данная модификация амфотерна, хорошо растворяется в кислотах и щелочах [5].

1.3 Технология изготовления пористой керамики на основе оксида алюминия

Для рафинирования алюминия применяют пористую корундовую керамику, пенокерамику и др.

Основным технологическим приемом снижения теплопроводности огнеупорных материалов является создание черепка с пористостью $45 - 85 \%$ по ГОСТ 4385 – 68.

Важнейшими способами, при помощи которых можно создать высокую пористость в материале, являются:

- смешение шликера из дисперсного огнеупорного порошка с отдельно заготовленной пеной, и последующая заливка образующейся пеномассы в формы;

- саготовка шликера, состоящего из измельченного огнеупорного порошка и реагентов, способных при взаимодействии между собой выделять газ (обычно CO_2 или H_2), вспучивающий шликер в результате газовыделения;

- введение в шихту из огнеупорного порошка выгорающего вещества, оставляющего при обжиге изделий поры на месте сгоревших зерен;

- повышение содержания воды в шликере с последующим быстрым твердением его в форме после заливки;
- применение полых микросфер в шихте;
- применение метода дублирования пространственных полиуретановых и полистироловых сеток [6, 7].

1.3.1 Способы формирования и стабилизации пористой структуры

Способы вспенивания, выгорающих добавок, газообразования и введения полых микросфер используются для изготовления корундовых легковесов.

Вспенивание. На устойчивость пен влияет введение в них твердого минерального дисперсного компонента, который полностью покрывает поверхность воздушных пузырьков. Пеномасса сохраняется вследствие того, что суспензия порошка обладает вязкостью, препятствующей удалению воздушных пузырьков [6].

Увеличение содержания пены уменьшает объёмную массу отливок, но при постоянно увеличивающемся содержании пены в пеномассе этот эффект снижается, а строение пеномассы становится неудовлетворительным.

Значимым фактором также является количество жидкой фазы. Если ее будет недостаточно, невозможно будет получить пеномассу с низкой плотностью из-за чрезмерно вязкой суспензии, обуславливающей смятие и разрушение пузырьков воздуха.

Пенометод обеспечивает высокое качество корундовых изделий, однако является технологически многооперационным и сложным.

Газовыделение. Метод изготовления огнеупорного легковеса отливкой его из малоцентрированного водного шликера, в который введено несколько процентов гипсового вяжущего, в результате быстрого схватывания такого шликера образуется отливка, после высушивания которой сырец имеет около 50 % пористости. По необходимости в шликер можно вводить выгорающую добавку.

Изделие, получаемое в процессе данного метода по более простой технологии, чем пеноспособ, обладает значительно меньшей теплопроводностью (в 1,5–2,5 раза) из-за специфичности структуры [6].

Принцип фильтрации через пористую керамику заключается в сцеплении (налипании) включений со стенками каналов керамического фильтра и соединении отдельных включений друг с другом. Включения прилипают к керамике фильтра, отдельные частицы образуют между собой «мостики», края которых крепятся к каналам. Наиболее эффективную фильтрацию обеспечивают объемные керамические фильтры.

Пенокерамические фильтры представляют собой открытую систему соединенных друг с другом пор сложной формы. Металл, протекая в таком фильтре образует местные завихрения и частое изменение направления потока. В результате реализуется уплотненный механизм глубинной фильтрации, это обеспечивает самую высокую эффективность удаления мелких включений размером 3–5 мкм. Главным преимуществом является высокий уровень вариабельности их изготовления. Он заключается в использовании различных материалов, форм фильтра, размеров и пористости [5, 7].

1.3.2. Вяжущие вещества, используемые для формирования структуры керамики

Большинство масс не содержит в составе глины, поэтому не имеет свойств пластичности. Для улучшения формовочных свойств порошков, прочности отформованных изделий порошки смешивают с органическими (пластификаторы) и неорганическими веществами. Такими пластификаторами и клеящими веществами порошкообразных масс являются растворы поливинилового спирта, различные смолы и другие органические вещества. Выбор и количество вводимого пластификатора напрямую зависит от свойств формуемого порошка и проектируемых свойств будущих изделий, их размеров и формы. Органический пластификатор должен содержать в себе такие свойства как способность смачивания зерна прессуемого порошка, не прилипать к

поверхности металлических форм, а также легко и без остатка выгорать при обжиге изделий [8].

Неорганические клеи являются одной из групп широкого класса неорганических связующих.

Связующие составы – это составы, обладающие смачиванием, адгезией и способные к самопроизвольной конденсации (отвердеванию) при нормальных условиях или при изменении условий (нагревание, изменение рН, взаимодействие с отвердителем).

В органическом клее выделяют растворитель и клеящее (связующее) вещество, в неорганических клеях нельзя отделять растворитель от связующего вещества, поэтому правильно это называть клеящей (вяжущей) системой [8].

Неорганические связки – вязкие концентрированные растворы неорганических полимеров. Такие растворы неустойчивы. В растворах полимеров при концентрации 0,5 г вещества на 100 мл воды происходит образование ассоциатов. Вязкость разбавленных растворов полимеров с высокой молекулярной массой в 10–20 раз больше вязкости растворителя. Растворы, обладающие вяжущими свойствами, способны легко увеличивать степень конденсации растворенного вещества, условия адгезии и возможности межзеренной конденсации. Факторы, приводящие к повышению степени конденсации в растворе: температура, изменение рН раствора, введение в раствор ионов, способствующих сшивке (отвердители), воздействие поверхностных реакций с наполнителем.

Концентрированные вязкие растворы неорганических полимеров, пригодные для использования в качестве клеев, можно получать растворяя:

- 1) твердые полимеры или химические малоустойчивые стекла:
 - а) растворение природных или синтетических полимеров – кварца или аэросила в щелочах;
 - б) растворение полиэлектролитов, например, силикат-глыбы;
- 2) вещества, склонные к полимеризации; полимеризация возможна по катиону (кислые связки) или аниону (щелочные связки);

3) оксиды, гидроксиды или соли в ассоциированных жидкостях (например, в фосфорной кислоте) с образованием в результате реакций кислотно-основного взаимодействия растворов кислых фосфатов в фосфорной кислоте [8].

Применение фосфатных соединений давно является весьма перспективным в производстве высокотемпературных изделий и покрытий. Алюмофосфатные связки (АФС), в том числе модифицированные, применяют для получения огнеупорных масс (бетонных, набивных), безобжиговых огнеупоров, пористых и плотных изделий, гранулированных наполнителей типа фосфозита и т.д. Введение фосфатных связок позволяет упростить изготовление изделий, снизить температуру обжига, повысить прочность прессованных заготовок, улучшить формуемость плотных и прочных образцов [10].

Фосфатные связки – это растворы фосфатов (обычно кислых), получаемые нейтрализацией кислоты (оксидами и гидроксидами) или растворением реактивных фосфатов в воде.

Алюмофосфатную связку (АФС) готовят, растворяя $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 85 % растворе H_3PO_4 и нагревая массу до $100\text{ }^\circ\text{C}$ в реакционном сосуде с обратным холодильником. Если получать вязкие растворы, то вследствие высокой вязкости такие пересыщенные растворы достаточно долго сохраняются прозрачными. С увеличением концентрации Al_2O_3 растворы становятся вязкими (при $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4$). При возрастании $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ снижается степень пересыщения и растет вязкость, что делает растворы более устойчивыми. Поэтому в качестве связки пригодны растворы с массовым отношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале 3–4. Разбавленные водой АФС уменьшают срок ее живучести. Отвердевшая при нормальной температуре АФС содержит кристаллическую алюмофосфорную кислоту $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и частично аморфную фазу. При нагреве до $140\text{ }^\circ\text{C}$ теряется кристаллизационная вода, а при $170\text{ }^\circ\text{C}$ алюмофосфорная кислота переходит в AlPO_4 и $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. При $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ отвердевшая связка приобретает водостойкость, причем в интервале от 240 до $250\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллы $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ превращаются в рентгеноаморфный продукт [8].

1.4 Подбор и оптимизация вещественного состава и технологических режимов получения пористой керамики на основе оксида алюминия

Для установления эффективных способов получения пенокерамики для фильтрации расплавов проведен патентно-информационный поиск. Результаты патентного поиска по получению пенокерамических фильтров на основе оксида алюминия и алюмофосфатного связующего представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Анализ патентов для производства пенокерамических фильтров [10 – 28]

Класс	Номер, название	Дата	Цель	Состав масс. % керамики (+связка)	Технические параметры
[10] C04B38/00, C04B38/06	2351573 Способ производства фильтрующей пенокерамики	28.10.2005	Снижение себестоимости фильтров для рафинирования алюминия и алюминиевых сплавов.	Высокомодульное жидкое стекло 50-75, гидроксид алюминия 20-40, высокоглиноземистый цемент или корунд до 30, технические углеводы 3-5, вода техническая в количестве, необходимом для получения оптимальной консистенции.	Пропитка трехмерной полиуретановой сетки шликером, удаление избытка шликера, сушка образцов при 18-25°C до 6-8 часов, при 100-150 °C до 2 часов и закалку при 450-500°C до 3 часов.
[11] C04B35/64, C04B35/01, C04B35/63, C04B38/00	1175924 Способ изготовления пористых изделий для рафинирования расплавленного металла	21.03.1984	Повышение газопроницаемости	70 %-ная ортофосфорная кислота, электрокорунд 80-90, магниевый монтмориллонит 10-20 и вода техническая 2 (сверх 100 %)	Смешение монофракционного электрокорунда с размером частиц менее 0,5 мм с магниевым монтмориллонитом и концентрированной 70 % ортофосфорной кислотой, добавление воды, сушка и обжиг при 1140°C в течение 6 часов.
[12] C04B40/00, C04B33/13, C04B28/26, C04B38/00	2469979 Способ получения пенокерамики и изделий из нее	22.07.2010	Повышение прочности изделий из пенокерамики, упрощение технологии их получения, получение экологически чистого производства.	Глинистое сырье 55-60, водный раствор силиката 40-45	В качестве вспенивающего и стабилизирующего форму агента используют водный раствор силиката натрия или калия плотностью 1350 кг/м ³

Продолжение таблицы 1.1

[13] С04В38/0 0	2196756 Способ изготовления пенокерамик и	10.12.1999	Уменьшение расхода топлива, рафинирования металлов и сплавов в качестве проводящей керамики	Тонкомолотый дунит, форстерит или брак форстеритовых изделий (60÷80) и тонкомолотая смесь периклаза или брака периклазовых изделий и глины в соотношении 80:20-90:10-20:40	Пропитка пористых материалов керамическим шликером, обжиг пенокерамики проводят при 1200-1750 °С. Время обжига не указано.
[14] С04В38/0, С04В35/16	2325367 Способ изготовления керамических фильтрующих элементов	01.08.2006	Расширение технологических возможностей способа и получение изделий с узким доверительным интервалом по водопроницаемости.	Смесь монофракционного корунда и магниевого монтмоллонита дополнительно дистенсиллиманитового концентрата при концентрации 10-90	Содержание фракций менее 5 мкм, вращение пористой подложки при одновременном распылении суспензии влажностью 35-45 % на фильтрующую поверхность вдоль оси вращения при постоянной скорости перемещения пятна распыления, термообработка при температурах перехода дистена в муллит.
[15] С04В38/0, С04В35/10 С04В35/18	2536536 Способ получения пористого проницаемого керамического изделия	14.10.2013	Создание условий для получения открытой канальной пористости в теле изделия.	Электрокорунд с содержанием основного компонента не менее 98	Напыление ведут путем формирования монослоев за счет соударения напыляемых частиц керамического материала с поверхностью оправки под углом менее 45°, исключая ноль. Каждый монослой толщиной не более 0,04 мм.
[16] С04В38/0 6, С04В35/10	2571875 Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов	29.12.2014	Повышение удельной поверхности активного слоя.	40-50 твердой фазы следующего состава: цеолит NaX - 70-80, каолин - 30-20	Сушка материала при температуре 80÷90°С в течение 2÷8 ч, а после нанесения последнего слоя - термообработка при температуре 550÷650°С в течение не менее 3 ч.

Продолжение таблицы 1.1

[17] C04B38/08, C04B35/11 C04B35/65	2610482 Способ получения пористой алюмооксидной керамики	27.11.2015	Увеличение доли пористости материала, увеличение термостойкости при сохранении высокой прочности.	Алюмооксидный порошок 30-70 об. %, 5-10 водный раствор, поливиниловый спирт	Предварительный нагрев до 360-370 ° С алюминиевой пудры, выдержка 3-5 ч, термообработка при 1320-1370 ° С порошка оксида алюминия в течение 1-3 ч. Общая пористость 42-52 %, открытая пористость - 38-50 %.
[18] C04B38/06, C04B38/08, C04B35/11, C04B35/48, C04B35/64	2722480 Способ получения пористого керамического материала с трехуровневой поровой структурой	14.10.2019	Получение прочного пористого керамического материала с трехуровневой поровой структурой различного морфологического строения, материала	об. %: оксидные порошки 10 – 50, полые микросферы – пустотелые частицы оксидного порошка 10 – 50, порообразующие частицы 10 - 50, органическое связующее 10	Размер порообразующих частиц от 40 до 200 мкм
[19] 04B38/06, C04B35/19	2483043 Способ получения пористой структуры керамического материала	12.05.2011	Получение пористой структуры алюмооксидной керамики с дифференциальным распределением пор микронного размера.	Al ₂ O ₃ – 54,5 %; нанопорошок Al ₂ O ₃ – 5 %; Al(OH) ₃ – 10 %; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 15 %; ZrO ₂ – 15 %; Ж - 0,5 %.	Смесь порошков спекают в печи при температуре 1000-1500 ° С. Размер зерен после измельчения 1,5-2,5 мкм, открытая пористость 25-45 %, размер пор от 10 мкм до 600 мкм, прочность на сжатие до 70 МПа.

Продолжение таблицы 1.1

[20] C04B38/0 2	2423334 Способ получения пористого керамическог о материала с высокой теплостойкос тью	16.02.2007	Упрощение процесса получения с повышением экологичности.	–	Тепловая обработка при температуре от 500 до 1500°C, средний размер неорганических частиц от 5 до 30 нм.
[21] C04B12/0 2	2187478 Способ получения хромалюмоф осфатного связующего	01.11.2000	Оптимизация условий получения хромалюмофосфатного связующего с одновременной его модификацией	Формальдегид во всех формах 54,5–59,5, включая 20-36 в свободном состоянии, карбамид во всех формах 20-24,5, вода 20- 23.	Растворение хром глиноземистого шлака в ортофосфорной 20 или 70 %-ой кислоте.
[22] C04B38/0 6	2304568 Способ изготовления фильтрующе й пенокерамик и	20.08.2007	Получение пенокерамических фильтрующих материалов, применяемых в металлургической промышленности для фильтрации расплавов.	Фракционный электрокорунд 35,2-52,8, мелкодисперсный оксидал 4,0-6,0, каолин 0,8-1,2, алюмохрофосфатное связующее, содержащее металлический элемент, входящий в состав огнеупорного наполнителя 36-54, водная акриловая эмульсия 45-52 % концентрации 4,0-6,0.	При изготовлении керамического шликера используют огнеупорную смесь
[23] C04B38/0 0	95100356 Способ изготовления фильтрующе й пенокерамик и.	10.11.1996	Производство изделий, предназначенных для фильтрации расплавленных металлов.	Органическая пена с керамической суспензией.	Перед пропиткой керамической суспензией органическую пену погружают в раствор жидкого отвердителя керамической суспензии.

Продолжение таблицы 1.1

<p>[24] C04B 28/34 C04B 35/101 C04B 35/103</p>	<p>2483038 Теплоизолирующий и теплопроводный бетоны на алюмофосфатной связке</p>	<p>27.05.2013</p>	<p>Повышение прочности, огнестойкости и теплопроводности, снижение пористости изделий.</p>	<p>Огнеупорный бетон на алюмофосфатной связке включает ортофосфорную кислоту концентрацией 65-75 % и смесь разных фракций электрокорунда марки 25А, при следующем соотношении компонентов по FEPA 32GB 1971, мас. %: электрокорунд фракции 20 - 28-36; электрокорунд фракции 46 - 22-24; электрокорунд фракции 80 - 15-20; электрокорунд фракции 220 - 25-35; ортофосфорная кислота - 10-12 сверх 100 %.</p>	<p>Гомогенизированную шихту формуют, осуществляют воздушное твердение, обжиг при температуре разложения цирконового концентрата, охлаждение с изотермической выдержкой в интервале температур 1100-900°С. В качестве фосфатного связующего используют ортофосфорную кислоту</p>
<p>[25] C04 В 38/08</p>	<p>2084428 Шликер для изготовления пенокерамических фильтров</p>	<p>20.07.1997</p>	<p>Фильтрация расплавленных металлов</p>	<p>Фосфатное связующее 2,5 – 30; гидроксид алюминия 1 - 3; плавень 1 - 12; соль калия 0,5 – 10; отходы производства пенокерамических фильтров – молотые бракованные обожженные пенокерамические фильтры 10 – 30; огнеупорный наполнитель – остальное.</p>	<p>Пористость 88 %, термостойкость (800 ° С – воздух) 12 – 15 теплосмен, предел прочности при изгибе 0,33 – 0,36 Мпа.</p>
<p>[26] C04 В 7/00 C04 В 19/00</p>	<p>358289 Способ приготовления жидкой алюмофосфатной связки</p>	<p>03.11.1972</p>	<p>Производство изделий из огнеупорного бетона фосфатного твердения, упрощение технологического процесса</p>	<p>Нейтрализация ортофосфорной кислоты гидратом глинозема.</p>	<p>Непрерывное перемешивание кислоты с добавлением небольшими дозами алюминия. Использование металлического порошка алюминия, который вводят со скоростью, при которой температура самопроизвольно разогревающейся смеси не превышает 120 ° С.</p>

Окончание таблицы 1.1

[27] С04 В 35/10	1715773 Шликер для изготовления пенокерамических фильтров	29.02.1992	Фильтрация сталей и жаростойких сплавов; повышение стойкости фильтров в расплавах металлов с температурой до 1650° С при сохранении механической прочности.	Гидроксид алюминия 0,3 – 3; фосфатное связующее 20 – 36; соли калия 0,1 – 0,5; диоксид циркония 2 – 60; глинозем – остальное.	Пропитка заготовки из полиуретана с открытопористой эластичной структурой керамическим шликером, отжим избытка суспензии, сушка, обжиг при температуре 1500 – 1600 ° С с выдержкой от 1 до 4 ч.
[28] С04 В 35/14	1782969 Способ изготовления пористой керамики	23.12.1992	Фильтрация расплавов металлов; повышение прочности материала и производительности процесса.	Первый слой состоит из SiO ₂ + 90 мол. % Al ₂ O ₃ . Повторная пропитка SiO ₂ + 50 мол. % Al ₂ O ₃	Органическую пену пропитывают суспензией, минеральная часть которой содержит оксиды алюминия и кремния, удаляют избыток суспензии, сушат, вновь пропитывают суспензией и обжигают при температуре 1595 – 1840 ° С. При этом используют суспензии с разным содержанием оксида алюминия, общее содержание оксида алюминия в керамике составляет более 60 мол. %.

Ниже приведен подробный анализ наиболее значимых патентов.

Известен способ производства фильтрующей пенокерамики для очистки алюминия и алюминиевых сплавов от шлаковых включений при производстве и изготовлении литьевых изделий. Данный способ включает тонкий совместный помол всех компонентов, смешивание сухой смеси с жидкой фазой с получением керамического шликера. Пропитка шликером заготовки из ПУС размером $50 \times 50 \times 17$ мм. Избыток керамического шликера с сетки удаляли механическим выдавливанием. Сетки с равномерно распределенным керамическим шликером выдерживали последовательно при $18\text{--}25$ °С до 6–8 часов, при $100\text{--}150$ °С до 2 часов и при $450\text{--}500$ °С до 3 часов. При нагревании до 500 °С полиуретановая сетка полностью выгорала. Технический результат изобретения – снижение себестоимости фильтров, повышение показателей качества по механической прочности и пористости [10].

Известен способ приготовления шликера для изготовления пенокерамических фильтров для фильтрации расплавленных металлов. Данный способ включает приготовление шликера для пропитки пенополиуретана, для этого смешивают калийную соль и ортофосфорную кислоту до полной нейтрализации, затем вводят алюмохромфосфатную связку и при постоянном перемешивании вводят сыпучие компоненты, смешивание суспензии продолжалось в течение 30–40 мин до полной гомогенизации. Заготовки из пенополиуретана с открытопористой эластичной структурой пропитывают готовым керамическим шликером, отжимают избыток суспензии, полуфабрикат высушивается при температуре $100\text{--}130$ °С до постоянного веса и затем обжигается максимальной температуре $1280\text{--}1290$ °С. Готовые пенофильтры проверяли на стойкость путем фильтрации при литье в форме алюминиевых сплавов. Техническим результатом изобретения является повышение термостойкости [26].

Известен способ приготовления жидкой алюмофосфатной связки для производства изделий из огнеупорного бетона фосфатного твердения. Для получения АФС с заданной кислотностью расчетом определяется необходимое

количество ортофосфорной кислоты. Затем при непрерывном перемешивании кислоты в нее небольшими дозами вводится алюминий. При этом измеряется температура смеси. Количество и скорость введения алюминия зависят от концентрации кислоты. После введения всего расчетного количества алюминия и остывания связки, она готова к применению в огнеупорных изделиях [27].

Ниже приведен подробный анализ наиболее значимых статей.

В статье «Производство керамических пенофильтров для фильтрации расплавленного металла с использованием пенополистирола» речь идет о создании нового фильтра, имеющего большую площадь поверхности для фильтрации глубокого слоя, чем обычный. В полистирольную ячейку заливают керамическую суспензию и подвергают сушке и обжигу. Керамические пенофильтры имеют сетчатую структуру с открытыми порами, большим объемом пористости и высокой площадью поверхности для улавливания включений. Захват включения при фильтрации в глубоком слое считается результатом двух последовательных событий: переноса включения к местам захвата на фильтрующей среде и прикрепление частиц к этим участкам. Результат теста на водопоглощение показывает, что среднее значение разницы между весами фильтров составляет 6,25 %. Фильтры выдерживают температуру 1450 °С [29].

В статье «Механическая и физическая характеристика пенофильтров Al_2O_3-C , полученных различными путями обработки». Если в различных типах керамики сохраняются неметаллические включения при литье, они будут оказывать негативные последствия на металлическую матрицу. Идеальный керамический фильтр должен обладать такими характеристиками как огнеупорность, достаточная механическая прочность, высокая пористость, плохое смачивание расплавленного металла, простой и дешевый способ производства и т.д. Большинство материалов, применяемых при фильтрации расплавленного металла, состоит из открытопористой керамики, полученной методом дублирования. Техническим результатом является повышение качества поверхности и более быстрое заполнение формы [30].

В статье «Смачивание и его влияние на фильтрующую способность керамических пенофильтров» рассматривается глубокая слоевая фильтрация в водных средах как процесс разделения твердого тела и жидкости. Влияние смачивания на эффективность фильтрации керамических пенофильтров является важной особенностью процесса фильтрации металлических расплавов. Была разработана модельная система с использованием воды и частицы глинозема. Нанесение покрытия привело к изменению угла контакта воды с твердыми телами до ~ 105 °С. Следовательно, полученные твердые частицы были гидрофобными. Результаты показали, что плохое смачивание между жидкой и твердой фазами значительно повышает эффективность фильтрации [31].

В статье «Получение фосфатно-связанной пористой керамики из нитрида кремния на воздухе» рассматривается метод сочетания формования и низкотемпературного спекания без давления на воздухе в котором в качестве связующего использовался дигидрофосфат алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Зеленое тело спекалось при низкой температуре (1000–1300 °С) в воздухе, были получены почти нулевая усадка и высокая прочность. В конечном итоге была получена пористая керамика Si_3N_4 с пористостью 46–48 %, прочностью на сжатие 30–50 МПа. Таким образом, процесс схватывания суспензии связан с температурой схватывания. Оптимальная температура отверждения 50 °С, AlPO_4 является основной связующей фазой после спекания. Увеличение температуры спекания позволяет получить прочносвязанные частицы Si_3N_4 [32].

В статье «Огнеупорный ячеистый бетон на основе фосфатного вяжущего» рассматриваются результаты разработки огнеупорного ячеистого бетона. Выбор фосфата алюминия основан на том, что алюмофосфатные связующие и материалы являются наиболее тугоплавкими. В качестве наполнителей использовали огнеупорную глину, отходы корундового производства и отработанный алюмохромовый катализатор ИМ–2201. В основном свойства жаростойкого ячеистого бетона определяются типом вяжущего и огнеупорных наполнителей. Ячеистый бетон получается со средней плотностью 400–1100 кг/м³ и максимальной рабочей температурой 1400–1700 °С [33].

В статье «Стратегии формирования различных керамических пенопластов» рассматривается актуальность пористой керамики. Керамические пенопластовые компоненты для фильтрации расплавленного металла должны обладать подходящей огнеупорностью, хорошей ползучестью и термостойкостью, механической прочностью, низкой смачиваемостью расплавленного металла и высокой пористостью. В данной работе керамические пенофильтры промышленно изготавливаются путем пропитки пенополиуретанов вязкой суспензией, избыток материала удаляется из пор путем выдавливания образцов через них ролики. После этого органическое связующее карбонизируется термической обработкой [34].

В статье «Изготовление пористой керамики из карбида кремния при низкой температуре» рассматривает метод связывания дигидроген-фосфатного связующего алюминия. Керамика из пористого карбида кремния (SiC) обладает следующими характеристиками: высокая термостойкость, низкая насыпная плотность, хорошая проницаемость, низкое тепловое расширение, а также химическая коррозионная стойкость. Связывание фосфата алюминия и покрытия могут улучшить устойчивость к окислению, механические свойства и устойчивость к ползучести [35].

В статье «Легкий огнеупорный бетон на основе алюмо-магнийфосфатного вяжущего» обсуждаются результаты работ по приготовлению огнеупорного бетона на основе алюмо-магнезиально-фосфатного вяжущего. Такая модификация позволяет повысить стабильность связующего и рабочую температуру материала. Ячеистый бетон не требует термической обработки, его твердение происходит за счет экзотермической реакции металлического алюминия и фосфатного связующего. Фосфатные вяжущие обеспечивают бетону высокие механические и огнеупорные свойства, такие как термостойкость [36].

Анализ результатов патентно-информационного поиска позволил выявить следующее:

1. Для фильтрации расплавов металлов используют пенокерамику на основе оксида алюминия, обладающего высокой прочностью, жаростойкостью и высокой стойкостью к тепловому воздействию.

2. В качестве связующего компонента применяют неорганические клеи на основе солей ортофосфорной кислоты, в частности алюмофосфатные связующие, позволяющие повысить прочность пенокерамики и снизить температуру обжига.

3. Одним из перспективных способов создания пористой структуры является дублирование полимерных пространственных матриц, в частности изготавливаемых из полиуретана и полистирола.

4. Анализ данных позволил определить вещественный состав пенокерамических масс, включающий следующие компоненты: технический глинозем, каолин и алюмофосфатное связующее.

1.6 Модифицирование (упрочнение) керамики на основе оксида алюминия наночастицами и нановолокнами.

Оксидная керамика имеет широкое распространение в современных высокотехнологичных областях за счет сочетания таких свойств, как твердость, огнеупорность, устойчивость к агрессивным средам и т.д. [37] Однако некоторые неблагоприятные свойства керамических материалов ограничивают их широкое применение, к ним относятся хрупкость, относительно низкая теплопроводность, низкая вязкость разрушения и прочность, низкая устойчивость к ползучести, усталости. [38] Но влияние этих неблагоприятных свойств керамических материалов можно улучшить модифицированием керамики наночастицами и нановолокнами.

1.6.1 Теория дисперсного упрочнения композиционного материала на основе оксида алюминия.

Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы известны уже несколько десятков лет и активно применяются в разных отраслях

промышленности. Основным достоинством композитов является высокая прочность при повышенных температурах. Основным механизмом упрочнения композиционных материалов является механизм торможения дислокаций на мелких некогерентных включениях упрочняющей фазы. Но стоит отметить, что упрочняющие частицы могут также играть роль модификаторов, приводящих к измельчению зерна материала матрицы, что в свою очередь приводит к увеличению прочности согласно закону Холла-Петча [39]. Который даёт количественное описание роста предела текучести поликристаллического материала с уменьшением размера зерна. В основе этой зависимости лежат дислокационные механизмы пластической деформации: границы зёрен тормозят движение дислокаций. Важно отметить, что для наноматериалов с размером зерна порядка нескольких десятков нанометров этот закон в той или иной мере нарушается, и проявляется так называемый обратный эффект Холла-Петча.

На рисунке 1 представлен график зависимости предела текучести от размера зерна в материале согласно закону Холла-Петча. Отметим, что одно только уменьшение размеров зерна в технических металлах и сплавах с обычных единиц-десятков микрометров до десятков нанометров должно обеспечить увеличение их прочности на порядок (с учетом действия закона Холла - Петча в этой области размеров). Реально легко достигается упрочнение в 5-6, а иногда и до 10 раз. При этом, как правило, растет хрупкость и уменьшается термическая стабильность, что требует принятия специальных мер. Однако только уменьшение размеров зерен не может повышать прочность до бесконечности, и, действительно, в области $d < 30...50$ нм в реальных наноматериалах начинают проявляться заметные отклонения от закона Холла – Петча. Отклонения от закона представлены на рисунке 2.

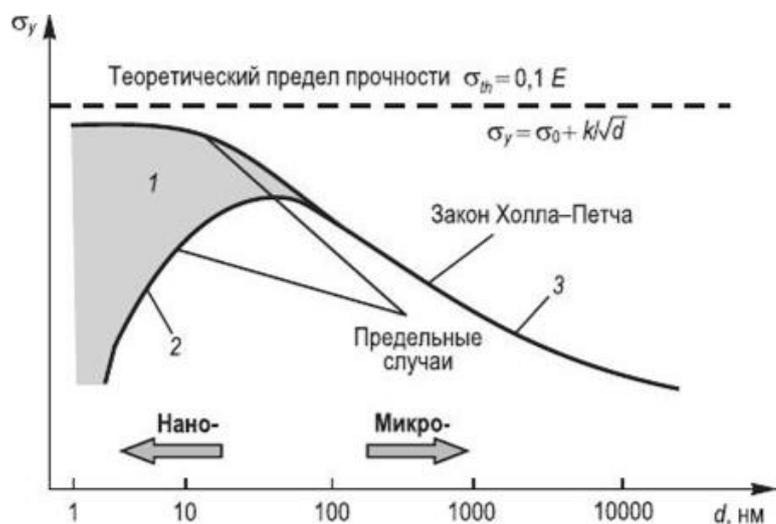


Рисунок 1.1 – Зависимость предела текучести от размера зерна в материале

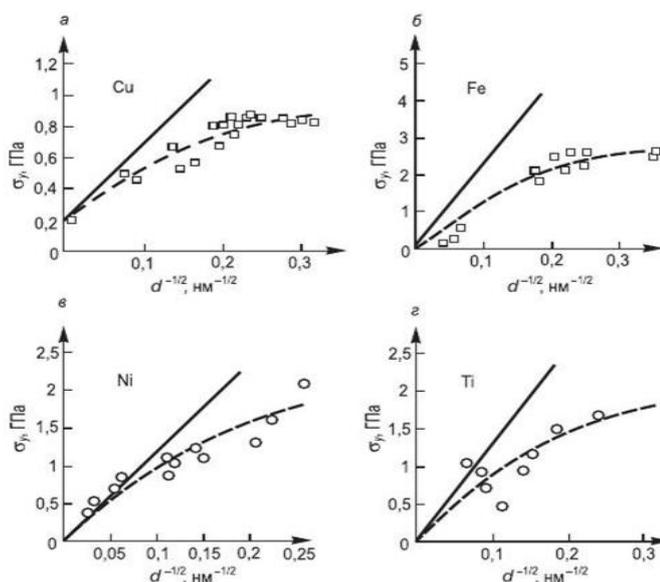


Рисунок 1.2 – Отклонения от соотношения Холла - Петча (сплошная линия)

Упрочняющие добавки стабилизируют структуру матрицы, что способствует сопротивлению высокотемпературной ползучести и повышению жаропрочности композиционного материала. Наиболее важным критерием для выбора материала упрочняющей фазы является термодинамическая стабильность упрочняющих частиц по отношению к материалу матрицы, т.е. отсутствие взаимной растворимости и возможности химического взаимодействия вплоть до температур плавления упрочняемого металла. Также при повышении температуры не должно наблюдаться процесса диффузионной

коалесценции частиц упрочняющей фазы. Зачастую к материалу упрочнителя, в зависимости от предполагаемого использования композита, предъявляются дополнительные требования, например, высокая электропроводность, низкий коэффициент термического расширения, высокая теплопроводность и другие. Наиболее часто наполнителями в композиционных материалах служат дисперсные частицы тугоплавких фаз – оксидов, боридов, нитридов, карбидов.

В настоящее время активно изучается возможность использования наноструктур в качестве упрочняющих добавок при производстве композитов. При использовании упрочняющих добавок с размером частиц 100 нм и менее можно получить материалы с улучшенным комплексом свойств: высокими значениями модуля Юнга, прочности на разрыв, предела текучести и относительного удлинения. Использование наночастиц оказывает существенное влияние на прочность композита за счет взаимодействия частиц с дислокациями, эффекта Холла-Петча, разницы в коэффициентах термического расширения и модулей упругости между материалом матрицы и упрочнителя.

1.6.2 Характеристика и физико-химических свойства наночастиц и нановолокн.

В настоящее время углеродное нановолокно является перспективным материалом, который используется в различных отраслях промышленности, в том числе и в металлургии. Углеродное нановолокно представляет собой переплетение углеродных нанотрубок. Композиционные материалы на его основе получают методом пропитки, где в качестве матрицы используется смола или полимер, а нановолокна выступают в роли армирующей составляющей. Волокна, используемые в качестве арматуры для композиционных материалов, должны обладать следующими качествами: небольшая плотность, высокая прочность, технологичность, минимальная растворимость в матрице, высокая химическая стойкость. Углеродные нановолокна отвечают всем этим требованиям. [40]

Нановолокна синтезируют с высокоориентированной текстурой и чрезвычайно высокими аспектными соотношениями – длина в диапазоне сантиметров при нанометровых диаметрах. Условия производства могут быть адаптированы для получения волокон в диапазоне диаметров от 5 до 20 нм. Диаметр нановолокон в каждой партии имеет относительно узкое статистическое распределение. Отдельные волокна представляют собой монокристаллы или цепочки монокристаллов, имеющие структуру γ - Al_2O_3 (рисунок 3).

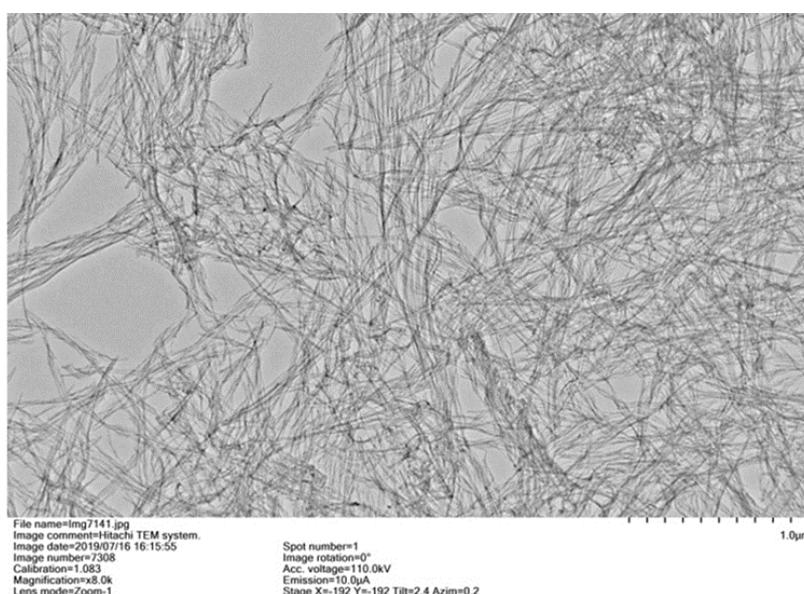


Рисунок 1.3 – Нановолокна оксида алюминия. Просвечивающая электронная микроскопия (при увеличении 8000 раз)

Кратко следует указать, что нановолокна оксида алюминия сохраняют все химические свойства, характерные для алюмогелевых-оксидных композиций, примером которых может служить анодный оксид алюминия или седиментационный псевдобемит. Материал слабо устойчив в щелочах, и в концентрированных соляной и плавиковой кислотах. Нановолокна хорошо смачиваются большинством растворителей и образуют стабильные дисперсии, как в воде, так и в спиртах или растворах КПАВ, при этом водные коллоиды нановолокон оксида алюминия активно коагулируют в растворах АПАВ.

Отжиг нановолокон оксида алюминия приводит к удалению адсорбата воды и разрушению AlOOH на их поверхности, чем выше температурный отжиг, тем химически более устойчивым становится материал.

Известный по литературе фазовый переход в корунд полностью разрушает структуру нановолокон, при их отжиге свыше 1200 °С. Разрушенная структура показана на рисунке 4.

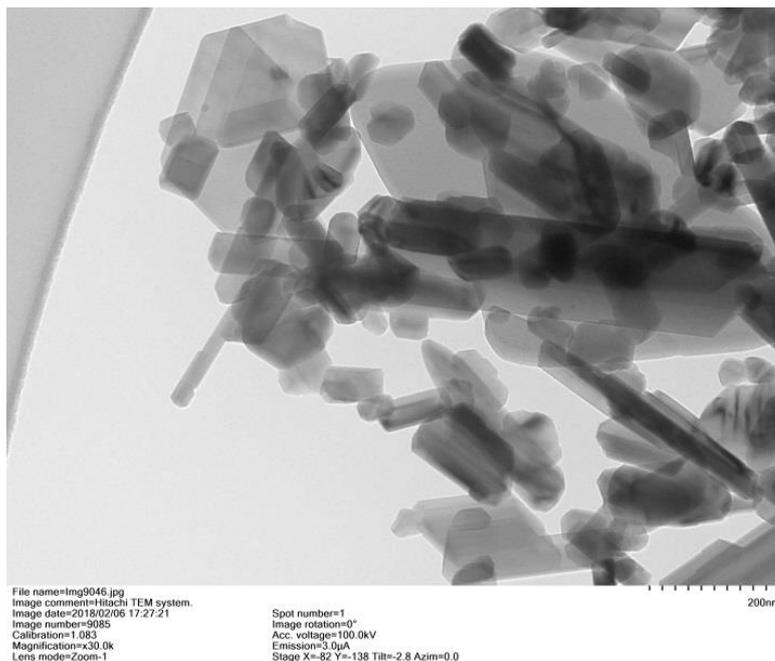


Рисунок 1.4 – Нановолокна оксида алюминия при отжиге свыше 1400 °С. Просвечивающая электронная микроскопия, увеличение 30 000 раз.

Улучшение качеств модифицируемых материалов обуславливается уникальными свойствами нановолокон оксида алюминия.

- чистый Al_2O_3 ;
- диаметр – 10–20 нм, длина – 100+ нм;
- длина монокристаллов – 200+ нм;
- термостабильность до 1200 °С;
- фасетированная поверхность;
- структура изначально диспергирована;
- однонаправленная ориентация;
- однородна дисперсия в полимерах;

- прочность на разрыв – 12 ГПа;
- модуль на разрыв – 400 ГПа;
- равномерное улучшение механических свойств;
- применение адаптировано к имеющемуся оборудованию и технологиям;
- привлекательное соотношение затрат к прибыли благодаря очень низкой рабочей концентрации 0,1-1 %;
- совместимы и не конкурируют с традиционными армирующими добавками.

1.6.3 Способы создания(технология) керамического композиционного материала с упрочнением нановолокнами.

Преимущество композитных материалов заключается в том, что в микроструктуре возникают обширные взаимодействия, когда один керамический материал добавляется к другому материалу. Это приводит изменению как тепловых, так и механических свойств композита. Очень важной задачей является разработка методик гомогенного распределения армирующих нановолокон в исходную матрицу, ведь неравномерность распределения в матрице и агломерированность нановолокон приводит к локальным неравновесным изменениям структуры композиционного материала, уменьшает поверхность взаимодействия волокон и матрицы. В результате агломераты нановолокон могут выступать в качестве структурных дефектов материала, что приводит к неоднородности его свойств. [37]

Одной из проблем при исследовании наноматериалов считается их предрасположенность к коагуляции. Диспергирование является методом поддержания дисперсности наночастиц. Для повышения эффективности механическое диспергирование проводят в жидкой среде. Жидкости (растворы ПАВ, электролитов), смачивающие твердое тело, адсорбируются на нем и снижают прочность при механической обработке. Это называется адсорбционное понижение прочности твердых тел.

Рассмотрим некоторые методы диспергирования нановолокон Al_2O_3 .

Ультразвуковое диспергирование.

Применение ультразвука к наноматериалам имеет множество эффектов. Одним из них является диспергирование материалов в жидкостях для разрушения агломератов частиц. Это приводит к уменьшению частиц и увеличению однородности по размеру. Диспергирование и деагломерация с помощью ультразвука является результатом ультразвуковой кавитации. Суть заключается в образовании и последующем захлопывании пузырьков в жидкой среде, в результате которых образуются ударные волны, обеспечивающие возникновение потоков дисперсной среды, движущихся со скоростью до 1000 км/ч. Также процесс измельчения связан с соударением частиц между собой.

Добавление стабилизаторов (ПАВ)

Стабильность является наиболее важным свойством в керамическом коллоиде и суспензиях, и в стабилизации основную роль играют силы взаимодействия частиц. Частицы, диспергированные в жидкой среде, произвольно объединяются вместе благодаря активным поверхностным силам. Таким образом, поверхности частиц должны быть модифицированы для создания отталкивающих потенциалов, которые противодействуют потенциалам притяжения [39]. Поверхностно-активные вещества концентрируются на поверхности наночастиц и вызывают снижение поверхностного натяжения. Адсорбционные слои ПАВ обладают упругостью и механической прочностью, предотвращая слипание дисперсных частиц.

Диспергирование с использованием шаровой мельницы. Диспергирование происходит за счет воздействия внешней механической работы. Для повышения эффективности диспергирование проводят в жидкой среде. В данном методе используют различные мелящие тела разных размеров. Данный метод имеет как плюсы, так и минусы. К плюсам можно отнести отсутствие химических добавок. Минусами являются длительность перемешивания, возможность изменения структуры исходного материала. [37]

Для установления эффективных способов создания керамического композиционного материала с упрочнением нановолокнами проведен патентно-

информационный поиск. Результаты патентного поиска по созданию керамического композиционного материала на основе оксида алюминия, упрочненного нановолокнами оксида алюминия представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Анализ патентов создания керамического композиционного материала с упрочнением нановолокнами

Класс	Номер, название	Дата	Цель	Состав масс %	Технические параметры
[41] C04B 35/753 C04B 35/80 B82B 3/00	2415109 Наноструктурированный керамоматричный композиционный материал и способ его получения	27.03.2011	Получение материала с повышенными характеристиками прочности и ударной вязкости	Матрица из реакционноспеченного карбида кремния, армированная пучками углеродных филаментов, отделенными от матрицы барьерным слоем и содержащими межфиламентную фазу, включающую элементы, такие как углерод, кремний, бор, азот, отличающийся тем, что барьерный слой содержит исключительно —карбид кремния, а межфиламентная фаза имеет плотную спеченную наноразмерную микроструктуру и дополнительно содержит оксидные соединения алюминия и иттрия в количестве от 5 до 10 мас.%, причем углерод, входящий в ее состав, полностью связан.	Зерна размером не более 100 нм. Пропитка волокнистой массы коксобразующим связующим, карбонизации и силицирования, стадия синтеза и спекания 0(при 1350-1500 ⁰ С в атмосфере азота или вакуума). Содержание связующего в суспензии не превышает 15 масс. %. Содержание твердой фазы в суспензии не превышает 35 масс. %.
[42] C04B 33/36	2722330 Способ изготовления изделий из армированной керамики	29.05.2020	Повышение прочности готовых изделий, путем уменьшения растрескивания изделий в процессе сушки и обжига.	Минеральное волокно перемешивается с глиной и водой в суспензию.	Перемешивание минеральных волокон с глиной и водой, формование изделия на форме, имеющей проницаемую для жидкости поверхность, осаждение покрытых глиной волокон, сушка и обжиг (при T=1100 ⁰ С) изделия на подложке, повторяющей форму изделия.

Окончание таблицы 1.2

<p>[43] С04В 35/577 С04В 35/645</p>	<p>2744543 Способ получения керамического композиционног о материала на основе карбида кремния, армированного волоконми карбида кремния</p>	<p>11.03.20 21</p>	<p>Повышение прочностных характеристик керамики на основе карбида кремния: повышение прочности на изгиб и трещиностойкости, низкая плотность.</p>	<p>Порошок карбида кремния, спекающей добавки в виде иттрий алюминиевого граната YAG в соотношении оксидов Y₂O₃ :Al₂O₃ 3:5 в количестве 10 мас.% и волокон карбида кремния SiC в количестве от 1 до 10 мас.% - в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта, сушку полученной смеси, добавление 3 мас.% 10%-ного водного раствора поливинилпирролидона,</p>	<p>Смешивание исходных компонентов, формование заготовок односторонним одноосным прессованием в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа и обжиг методом горячего прессования в среде аргона при температуре 1850°С с максимальным удельным давлением 30 Мпа.</p>
<p>[44] С04В 35/111 С04В 35/18</p>	<p>2713541 Способ упрочнения изделий из корундо- кварцевой керамики</p>	<p>05.02.20 19</p>	<p>Обеспечение прочности заготовок изделий на изгиб не менее 300 МПа без использования высокотемпературног о обжига с сохранением огнеупорности, прочности и термостойкости материала.</p>	<p>Массовая доля кварцевого стекла составляет 0,1-0,3 по отношению к системе электрокорунд-кварцевое стекло, упрочнение заготовок производят с использованием алюмохромфосфатного связующего, имеющего состав, мас. %: 9-13 Al₂O₃; 31-38 P₂O₅ ; 4-7 Cr₂O₃ ; до 1,5 CrO₃ ; 40,5-56 H₂O, а добавку в конце стадии стабилизации осуществляют в количестве 2-7% от массы исходной суспензии.</p>	<p>Приготовление водной суспензии, стабилизацию суспензии, формование керамических заготовок методом шликерного литья в гипсовых формах и упрочнение заготовок изделий с использованием связующего которое добавляют в суспензию в конце стадии стабилизации, с последующей термообработкой заготовок изделий по режиму, включающему нагрев в интервале 20-200°С со скоростью нагрева не более 1,5°С/мин, в интервале 200- 300°С - не более 2°С/мин, 300- 700°С - не более 3°С/мин и в завершение осуществляют выдержку заготовок при 700°С в течение 1 часа.</p>

Ниже приведен анализ наиболее значимых патентов.

Известен способ получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния, включающий смешение исходных компонентов - порошка карбида кремния, спекающей добавки в виде иттрий алюминиевого граната YAG в количестве 10 мас.% и волокон карбида кремния SiC в количестве от 1 до 10 мас.% - в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта, сушку полученной смеси, добавление 3 мас.% 10%-ного водного раствора поливинилпирролидона, формование заготовок односторонним одноосным прессованием в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа и обжиг методом горячего прессования в среде аргона при температуре 1850°C с максимальным удельным давлением 30 МПа, характеризующийся тем, что в качестве волокон карбида кремния SiC используют волокна, полученные силицированием углеродной ткани парами SiO, а в качестве порошка карбида кремния используют субмикронный порошок карбида кремния размерностью 100-400 нм со сферической формой частиц, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

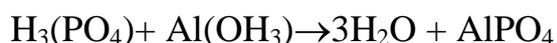
Известен способ упрочнения керамоматричного композиционного материала, включающий матрицу из реакционноспеченного карбида кремния, армированную пучками углеродных филаментов, отделенными от матрицы барьерным слоем и содержащими межфиламентную фазу, включающую элементы, такие как углерод, кремний, бор, азот, отличающийся тем, что барьерный слой содержит исключительно – карбид кремния, а межфиламентная фаза имеет плотную спеченную наноразмерную микроструктуру и дополнительно содержит оксидные соединения алюминия и иттрия в количестве от 5 до 10 мас.%, причем углерод, входящий в ее состав, полностью связан. Материал по п.1, отличающийся тем, что межфиламентная фаза содержит зерна размером не более 100 нм. Материал, отличающийся тем, что объемная доля пор межфиламентной фазы не превышает 2%.

2. Методическая часть

Методическая часть выпускной квалификационной работы включает в себя описание методики получения алюмофосфатного связующего, получение экспериментальных образцов керамики на основе оксида алюминия и алюмофосфатного связующего, исследование их свойств и получение на основе оптимизированного состава шихты пенокерамики методом дублирования полиуретановых пространственных сеток.

2.1 Методика получения АФС

Алюмофосфатное связующее (АФС) получали в результате взаимодействия ортофосфорной кислоты ($H_3(PO_4)$) с гидроксидом алюминия ($Al(OH_3)$).



В работе использовали 85 % ортофосфорную кислоту марки ХЧ, гидроксид алюминия марки ХЧ и дистиллированную воду.

Для смешивания компонентов и приготовления раствора использовали химически термостойкую посуду объемом до 250 мл. Взвешивание компонентов проводили на лабораторных аналитических весах марки VIBRA AJH-220 SE.

Алюмофосфатную связку (АФС) получали, растворяя гидроксид алюминия в 85 % растворе ортофосфорной кислоты при постоянном перемешивании в течении 60 минут, нагревании раствора до 100 °С с использованием универсального перемешивающего устройства (ЛАБ-ПУ-01). Внешний вид используемого оборудования представлен на рис.2.1.



а



б

Рисунок 2.1–Внешний вид аналитических весов (а) и перемешивающего устройства (б)

2.2 Методика получения керамики на основе оксида алюминия и АФС

Процесс изготовления лабораторных образцов керамических материалов, включает следующие операции:

- подготовка и дозирование исходных сырьевых материалов;
- получение шликера;
- формование образцов;
- сушка керамических образцов;
- низкотемпературный обжиг;
- определение физико-механических свойств образцов.

На основе АФС изготовили образцы керамики различного вещественного состава, в качестве исходных компонентов использовали технический глинозем, каолин просяновский ПБ–3 и полученное ранее алюмофосфатное связующее.

Исходные компоненты шихты взвешивали на аналитических весах, перемешивали в течении 5 минут до получения однородного шликера, и далее формовали образцы цилиндрической формы. Образцы сушили при комнатной температуре в течении 2 суток и обжигали в муфельной печи в диапазоне температур 200–400 °С.

2.3 Методы испытаний

2.3.1 Определение плотности

Чтобы определить кажущуюся плотность полученных проб необходимо знать их объем и массу. Тогда по формуле найдем кажущуюся плотность каждого образца:

$$\rho_k = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

где m – масса образца, г;

V – объем образца, см³.

2.3.2 Определение водопоглощения

Водопоглощение определяют при погружении образцов в воду при атмосферном давлении и нормальной температуре по ГОСТ 530–95. Уровень воды должен быть выше образцов не менее чем на 50 мм. Для насыщения образцов водой их оставляют в емкости с водой на час. После указанного времени извлекают, протирают влажной мягкой тканью или губкой для удаления с поверхности капель влаги и взвешивают. Результаты взвешивания округляют до 0,1 г.

Водопоглощение определяют по формуле:

$$W = \frac{m - m_1}{m_1} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

где m_1 – масса образца, насыщенного водой, г;

m – масса высушенного образца, г.

Результат вычисления округляют до 0,1 %.

2.3.3 Определение пористости

Методика определения пористости керамических строительных материалов по ГОСТ 2409-95.

Общая или истинная пористость ($\Pi_{и}$) определяется по формуле

$$\Pi_{и} = \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho}\right) \cdot 100 \%, \quad (2.3)$$

где ρ_k – кажущаяся плотность, г/см³;

ρ - общая (истинная) плотность, г/см³.

Открытая пористость (Π_0) находится как произведение водопоглощения на кажущуюся плотность:

$$\Pi_0 = W \cdot \rho_k = \rho_k \cdot \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

Или

$$\Pi_0 = \frac{\rho_k (m_1 - m)}{m_1 - m_2} \cdot 100 \%, \quad (2.5)$$

где m – масса сухого образца, г;

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

ρ_k – кажущаяся плотность, г/см³.

Закрытая пористость (Π_3):

$$\Pi_3 = \Pi_i - \Pi_0 \quad (2.6)$$

2.3.4 Определение прочности при сжатии

Для определения предела прочности при сжатии предварительно высушенные и обожжённые образцы испытывают на гидравлическом прессе мощностью 5-10 Т (0,5-1,0 МПа). Предел прочности при сжатии находится по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{F_{обр}} \quad (2.7)$$

Или

$$R_{сж} = \frac{A \cdot F_{пор}}{F_{обр}}, \quad (2.8)$$

где P – разрушающая сила, которая определяется показателями манометра (A , кг/см² или 10⁻¹ МПа) и площадью поршня прессы ($F_{пор}$, см²);

$F_{обр}$ – первоначальная площадь образца, воспринимающая нагрузку, см².

Испытания образцов керамики на прочность при сжатии проводили на испытательной машине для механических исследований марки Walter+Bai AG. Машина изображена на рис. 2.2.



Рисунок 2.2 – Испытательная машина марки Walter+Bai AG (а), образец после испытания на прочность (б)

2.4 Планирование эксперимента

Это процедура выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью.

Два основных требования при планировании эксперимента, это прежде всего, существенно ли воспроизводятся на объекте результаты эксперимента. Выберем некоторые уровни для всех факторов и в этих случаях проведем эксперимент. Затем повторим его несколько раз через равные промежутки времени и сравним значения параметра оптимизации. Разброс этих значений характеризует воспроизводимость результатов. Если он не превышает некоторой заранее заданной величины, то объект удовлетворяет требованиям воспроизводимости результатов, а если превышает, то не удовлетворяет этому требованию.

2.4.1 Факторы

Фактором называется измеряемая переменная величина, принимающая в некоторый момент времени определенное значение. Фактор считается заданным, если вместе с его названием указана область его применения. Под областью определения понимается совокупность всех значений, которые в принципе может принимать данный фактор.

При планировании эксперимента факторы должны быть управляемыми. Это значит, что экспериментатор, выбрав нужное значение фактора, может его поддерживать постоянным в течение всего опыта. В этом состоит особенность "активного эксперимента". Планировать эксперимент можно только в том случае, если уровни факторов подчиняются воле экспериментатора.

Требования к факторам: управляемость и однозначность. Управлять фактором – значит установить нужное значение и поддерживать его постоянным в течение опыта или менять по заданной программе.

Факторы должны непосредственно воздействовать на объект исследования. Они должны быть однозначными, т.е. не являться функцией других факторов.

При планировании эксперимента обычно изменяется несколько факторов. Поэтому очень важно сформулировать требования, которые предъявляются к совокупности факторов. Прежде всего, требования совместимости. Совместимость факторов означает, что все их комбинации осуществимы и безопасны.

При планировании эксперимента важна независимость факторов, т.е. возможность установления фактора на любом уровне вне зависимости от уровней других факторов. Если это условие невыполнимо, то невозможно планировать эксперимент. Второе требование – отсутствие корреляции между факторами. Достаточно, чтобы связь не была линейной.

Требования к совокупности факторов: совместимость и отсутствие линейной корреляции. Выбранное множество факторов должно быть достаточно полным. Если какой – либо существенный фактор пропущен, то это приведет к

неправильному определению оптимальных условий или большой ошибке опыта. Факторы могут быть количественными и качественными.

Точность фиксации факторов должна быть высока. Степень точности определяется диапазоном изменения факторов.

2.4.2 Полный факторный эксперимент

Первый этап планирования эксперимента для получения линейной модели основан на варьировании факторов на двух уровнях. В этом случае, если число факторов известно, можно сразу найти число опытов, необходимое для реализации всех возможных сочетаний уровней факторов. Простая формула, которая для этого используется:

$$N = 2^k, \tag{2.4.2.1}$$

где N – число опытов;

2 – число уровней;

k – число факторов.

В общем случае эксперимент, в котором реализуются все возможные сочетания уровней факторов, называется полным факторным экспериментом. Если число уровней каждого фактора равно двум, то имеем полный факторный эксперимент типа 2^k .

В планировании эксперимента используются кодированные значения факторов: $+1$ и -1 . Условия эксперимента можно записать в виде таблицы, где строки соответствуют различным факторам. Такие таблицы называются матрицами планирования эксперимента.

Матрица планирования эксперимента с двумя факторами представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Матрица планирования эксперимента 2^3

Номер опыта	X_1	X_2	X_3	Y
1	-1	-1	+1	Y_1
2	+1	-1	+1	Y_2
3	-1	+1	+1	Y_3
4	+1	+1	+1	Y_4
5	-1	-1	-1	Y_5
6	+1	-1	-1	Y_6
7	-1	+1	-1	Y_7
8	+1	+1	-1	Y_8

2.4.3 Полный факторный эксперимент и математическая модель

Цель – найти по результатам эксперимента значения неизвестных коэффициентов модели. Их можно вычислить по простой формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N X_{iu} \cdot Y_u}{N} \quad (2.4.3.1)$$

где $i = 0, 1, 2, 3$,

Для подсчета коэффициента b_1 используется вектор – столбец X_1 , а для b_2 – столбец X_2 . Теперь найдем b_0 . Если уравнение $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2$ справедливо, т.е. b_0 среднее арифметическое значение параметра оптимизации. Чтобы его получить необходимо, сложить все Y и разделить на число опытов. Коэффициенты независимых переменных указывают на силу влияния факторов. Чем больше величина коэффициента, тем большее влияние оказывает фактор. Если коэффициент имеет знак плюс, т.е. с увеличением значения фактора параметр оптимизации увеличивается, а если минус уменьшается. Величина коэффициента соответствует вкладу данного фактора в величину параметра оптимизации при переходе фактора с нулевого уровня на верхний или нижний.

Область проведения эксперимента выбирается в два этапа.

Основной уровень – многомерная точка в факторном пространстве, задаваемая комбинацией уровней факторов. Построение плана эксперимента сводится к выбору экспериментальных точек, симметричных относительно основного уровня при установлении основного уровня приходится

рассматривать различные ситуации. Ситуации задаются информацией о наилучших точках и определяют решения.

Следующий этап – выбор интервала варьирования факторов. Для каждого фактора определяются два уровня, на которых он варьируется в эксперименте. Уровни факторов изображаются двумя точками на координатной оси, симметрично относительно основного уровня. Один из уровней – верхний, другой – нижний. Интервалом варьирования факторов называется некоторое число свое для каждого фактора, прибавление которого к основному уровню дает верхний, а вычитание нижний уровень. Для упрощения записи оси задают так, чтобы верхний уровень соответствовал +1, нижний – 1, основной 0. В задачах интерполяции интервал варьирования охватывает всю описываемую область.

Эксперимент, в котором реализуются все возможные сочетания уровней, называется полным факторным экспериментом. Полный факторный эксперимент типа 2^k обладает свойствами симметричности, нормировки, ортогональности, ротатбельности. Коэффициенты, вычисленные по результатам эксперимента, указывают на силу влияния факторов. Эффект фактора численно равен удвоенному коэффициенту. В тех случаях, когда эффект одного фактора зависит от уровня, на котором находится другой фактор, говорят о наличии эффекта взаимодействия двух факторов. Для его количественной оценки получают столбец произведений этих факторов и обращаются с ними как с вектор – столбцом любого фактора.

2.5 Методика получения пенокерамических образцов методом дублирования полиуретановой сетки

Дублирование полиуретановой пространственной сетки заключается в помещении сетки в керамическую массу, после чего излишки шликера удаляются и создается каркас, который затем подвергается сушке и обжигу, образуя пенофильтр.

Подготовка пространственной сетки включает предварительную промывку и обезжиривание материала. Этапы осуществления дублирования сеток:

- нанесение на поверхность сетки акриловой эмульсии;
- пропитка сетки шликером;
- удаление излишек шликера механическим путем;
- сушка образцов;
- обжиг.

В работе использовались сетки с различными значениями PPI, которые показывают количество пор на один линейный дюйм. Чем больше эта величина, тем меньше размер пор. Сетки изображены на рис. 2.3.



Рисунок 2.3 – Полиуретановые сетки, 10PPI, 20PPI, 30PPI

3 Экспериментальная часть

3.1 Характеристика исходных сырьевых материалов

В работе использованы химически чистые реактивы. Для приготовления АФС использовали гидроксид алюминия марки ч, химический состав гидроксида алюминия, согласно ГОСТ 11841–76 «Алюминия гидроксид и ортофосфорную кислоту марки ч, согласно ГОСТ 6552–80 «Ортофосфорная кислота», физико-химические показатели представлены в таблице 3.1 и 3.2

Таблица 3.1 – ГОСТ 11841-76 «Алюминия гидроксид» [37]

Наименование показателя	Чистый (ч.) ОКП 26 1149 0011 04
Массовая доля гидроксида алюминия [Al(OH)], %, не менее	97,5
Массовая доля сульфатов (SO), %, не более	0,050
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,005
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,005
Массовая доля кремниевой кислоты (SiO), %, не более	0,005
Массовая доля суммы калия, натрия, кальция и магния (K+Na+Ca+Mg), %, не более	0,5
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	Не нормируется

Таблица 3.2 – ГОСТ 6552-80 «Ортофосфорная кислота» [38]

Наименование показателя	Норма
	Чистый (ч.) ОКП 26 1213 0021 10
Массовая доля летучих кислот (CH ₃ COOH), %, не более	0,0015
Массовая доля нитратов (NO ₃), %, не более	0,0005
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,003
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0003
Массовая доля аммонийных солей (NH ₄), %, не более	0,002
Массовая доля железа (Fe) %, не более	0,002
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,0002
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,001
Массовая доля веществ, восстанавливающих KMnO ₄ (H ₃ PO ₄), %, не более	0,05

По химическому составу глинозем подразделяют на марки, требования к которым установлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – ГОСТ 30558-98 «Глинозем металлургический» [39]

Марка	Массовая доля примеси, %, не более						Потеря массы при прокаливании (300 - 1100 °С), %, не более	Код ОКП
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ + V ₂ O ₅ + Cr ₂ O ₃ + MnO	ZnO	P ₂ O ₅	Сумма Na ₂ O + K ₂ O в пересчете на Na ₂ O		
Г-000	0,02	0,01	0,01	0,01	0,001	0,3	0,6	17 1123 0011
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,4	1,2	17 1123 0012

Таблица 3.4 – ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная [40]

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая концентрация:	
ионов аммония, мг/дм ³ , не более	0,2
нитрат-ионов, мг/дм ³ , не более	0,2
сульфат-ионов, мг/дм ³ , не более	0,5
хлорид-ионов, мг/дм ³ , не более	0,5
алюминия, мг/дм ³ , не более	0,05
железа, мг/дм ³ , не более	0,05
кальция, мг/дм ³ , не более	0,8
меди, мг/дм ³ , не более	0,02
свинца, мг/дм ³ , не более	0,05

Каолин просяновский. Химический и минералогический составы, технологические свойства глинистого сырья представлен в табл. 3.5

Таблица 3.5 – Химический состав исходного глинистого сырья, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	п.п.п.
Каолин просяновский	47,06	37,15	0,30	0,47	1,36	0,26	0,60	12,80

Таблица 3.6 – Минералогический состав каолина просяновского сырья, масс. %

Наименование сырья	Содержание минералов		
	каолинит	гидрослюда	кварц
Каолин просяновский	92–96	1–3	3–5

Таблица 3.7 – Технологические свойства глинистого сырья

Наименование сырья	Число пластичности	Коэффициент чувствительности к сушке	Огнеупорность, °С
Каолин просяновский	16–18	1,91	1780

3.2 Получение АФС

Алюмофосфатное связующее получено в результате взаимодействия ортофосфорной кислоты ($H_3(PO_4)_3$) с гидроксидом алюминия ($Al(OH)_3$).

Алюмофосфатную связку (АФС) приготовили, растворяя гидроксид алюминия в 85 % растворе ортофосфорной кислоты при постоянном перемешивании в течении 60 минут, нагревании раствора до 100 °С с использованием универсального перемешивающего устройства.

Использование АФС позволяет получать прочную керамику без высокотемпературной обработки материалов.

В результате получили раствор алюмофосфатного связующего плотностью 1,72 г/см³ с молярным соотношением P_2O_5/Al_2O_3 , равным 3,06.

3.3 Оптимизация технологических параметров получения керамики

На основе АФС изготовили образцы керамики следующего вещественного состава, масс. %: Технический глинозем – 40–50, каолин просяновский ПБ-3–5, алюмофосфатная связка – 45–55.

В качестве параметров оптимизации выбраны: кажущаяся плотность, г/см³ (Y_1), водопоглощение (Y_2), прочность при сжатии (Y_3), выбор данных параметров оптимизации основан на существенном их влиянии на эксплуатационные свойства, обеспечивающие долговечность изделий.

В качестве факторов воздействия выбраны: содержание АФС, масс. % (X_1); время изотермической выдержки, мин (X_2), температура обжига, °С (X_3). Эти факторы в большой степени воздействуют на представленные параметры оптимизации.

На основании априорной информации выбраны уровни и интервалы варьирования факторов. Факторы, влияющие на процесс получения керамики на основе оксида алюминия и АФС и интервалы их варьирования приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Уровни и интервалы варьирования

Факторы	Уровни			Интервал варьирования
	-1	0	+1	
X ₁ – Содержание АФС, масс. %	45	50	55	5
X ₂ – Время изотермической выдержки, мин	60	90	120	30
X ₃ – Температура обжига, °С	200	300	400	100

Оптимизация технологических параметров получения керамического пористого материала проведена с использованием математического планирования, путем реализации полного факторного эксперимента 2³. План и результаты проведенных исследований представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – План и результаты экспериментов по получению

Опыт	В безразмерном масштабе			В натуральном масштабе			Отклики		
	X ₁	X ₂	X ₃	Содержание АФС в, масс. %	Время изотермической выдержки, мин	Температура обжига, °С	ρ , г/см ³	W, %	Прочность при сжатии, МПа
1	-1	-1	+1	45	60	400	1,54	25,29	2,15
2	+1	-1	+1	55	60	400	1,63	24,22	2,48
3	-1	+1	+1	45	120	400	1,77	23,33	3,55
4	+1	+1	+1	55	120	400	1,94	21,5	3,67
5	-1	-1	-1	45	60	200	1,41	32,4	1,69
6	+1	-1	-1	55	60	200	1,44	29,3	2,05
7	-1	+1	-1	45	120	200	1,51	27,89	2,25
8	+1	+1	-1	55	120	200	1,58	26,32	2,69

Наибольшей прочностью при сжатии (3,67 МПа) и кажущейся плотностью (1,94 г/см³) обладает образец №4, ему соответствует водопоглощение (21,5 %) и величина модуля Юнга (0,35 Гпа). Керамический образец был получен при

температуре обжига 400 °С, содержании АФС 55 масс. % и времени изотермической выдержки 120 мин.

График зависимости деформации (мм) от нагрузки (Н) приведен на рис.

3.1. Характер разрушения соответствует хрупко-вязкому.

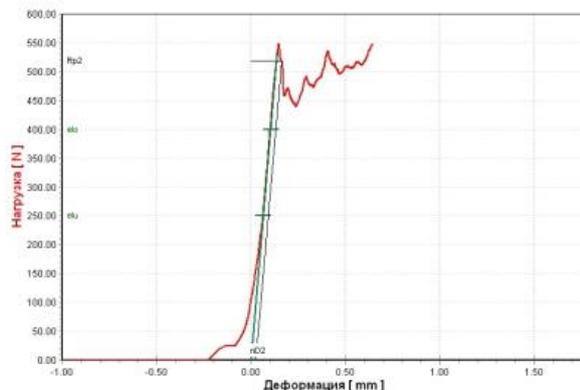


Рисунок 3.1 – График зависимости деформации (мм) от нагрузки (Н)

По полученным данным были рассчитаны следующие параметры оптимизации:

- Водопоглощение, (Y_1);
- Кажущаяся плотность $\rho_{кж}$, (Y_2);
- Прочность при сжатии, (Y_3).

Для выбранных параметров оптимизации рассчитали уравнения регрессии пенокерамики.

Уравнение регрессии водопоглощения:

$$Y_1 = 26,28 - 0,95X_1 - 1,52X_2 - 2,7X_3 + 2,3X_{23}$$

Анализируя полученную регрессию, по отрицательному знаку можно сделать вывод, что уменьшение содержания АФС, времени изотермической выдержки и температуры обжига приводит к уменьшению водопоглощения. Однако, наибольшее влияние оказывает температура обжига.

Уравнение регрессии кажущей плотности:

$$Y_2 = 1,603 + 0,045X_1 + 0,098X_2 + 0,118X_3 + 0,38X_{23} + 0,2X_{13}$$

Анализируя полученную регрессию, видно по положительному знаку, что увеличение содержание АФС, времени изотермической выдержки и температуры обжига приводит к увеличению кажущейся плотности. Однако,

максимальное влияние оказывает сочетание содержания АФС и времени изотермической выдержки.

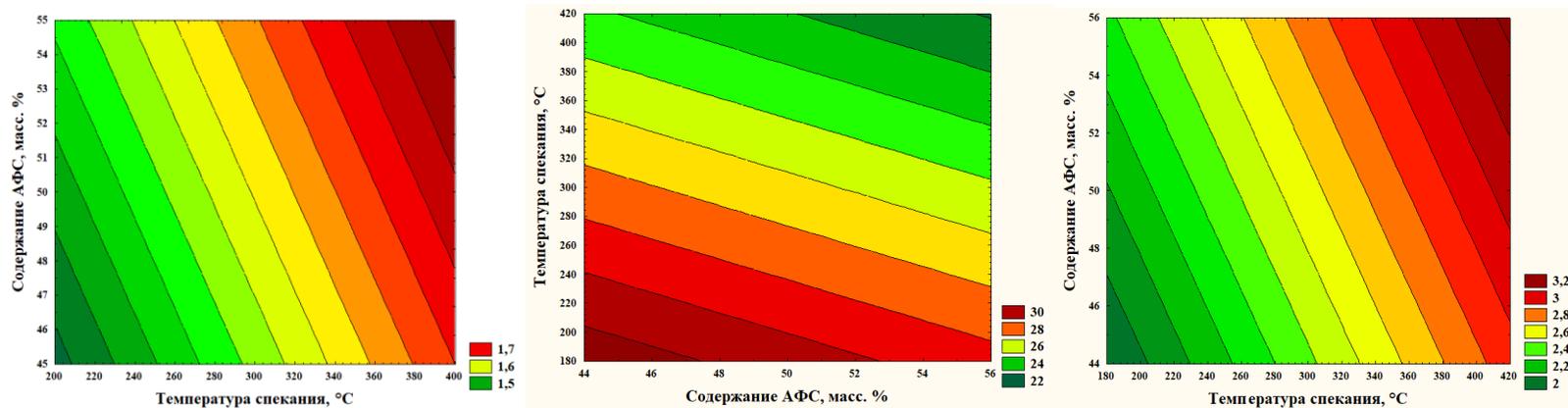
Уравнение регрессии прочности при сжатии:

$$Y_3 = 2,566 + 0,156X_1 + 0,474X_2 + 0,396X_3 + 0,174X_{23} - 0,044X_{13} - 0,036X_{123}$$

Анализируя полученную регрессию, видно по положительному знаку, что увеличение содержания АФС, времени изотермической выдержки и температуры обжига приводит к увеличению прочности при сжатии. Однако, максимальное влияние оказывает время изотермической выдержки.

Обработка результатов в программе статистика

Для удобства восприятия установленных закономерностей в программе «Статистика» построены графики зависимости основных факторов воздействия и параметров оптимизации, которые представлены на рисунках 3.2, 3.3. и 3.4.

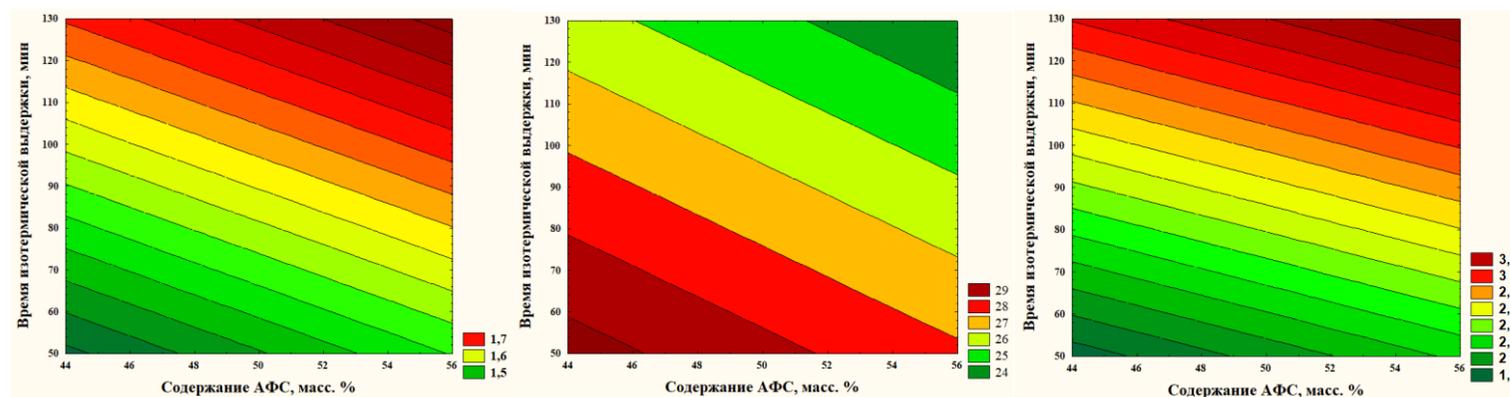


а

б

в

Рисунок 3.2 – Зависимость кажущейся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности при сжатии(в) от температуры спекания и содержания АФС



а

б

в

Рисунок 3.3 – Зависимость кажущейся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности при сжатии(в) от содержания АФС и времени изотермической выдержки

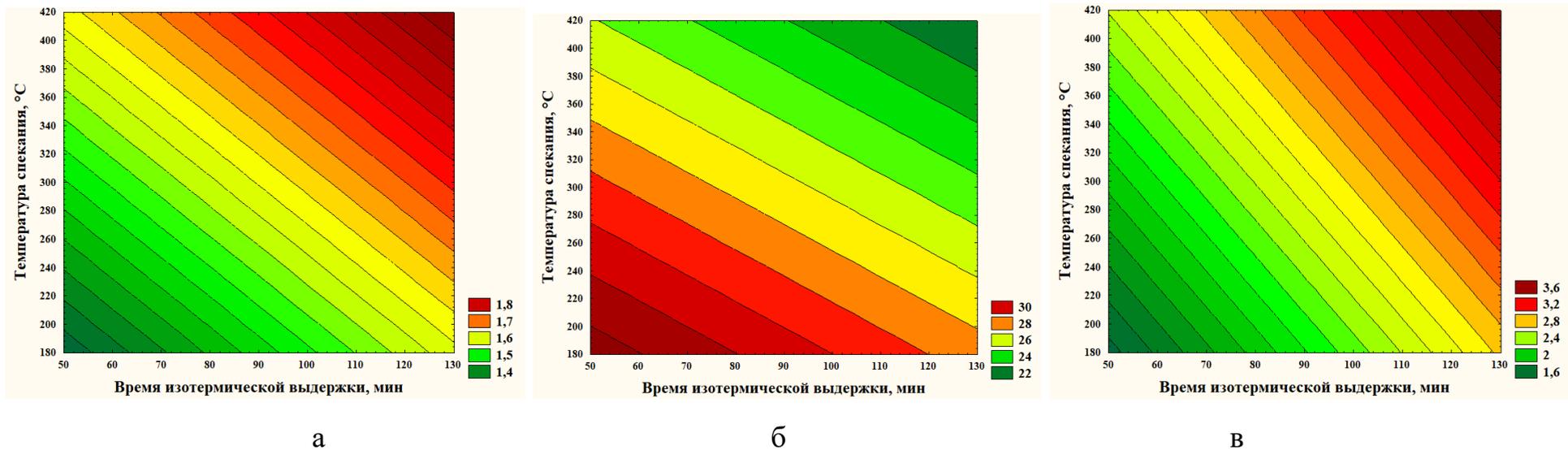


Рисунок 3.4 – Зависимость кажущейся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности при сжатии(в) от времени изотермической выдержки и температуры спекания

В соответствии с рисунком 3.2 можно сделать следующие выводы:

1) При постоянном значении времени изотермической выдержки с увеличением содержания АФС и температуры спекания происходит увеличение кажущейся плотности и прочности и уменьшение водопоглощения.

При фиксированном значении содержания АФС с увеличением температуры спекания происходит увеличение кажущейся плотности и прочности и уменьшение водопоглощения.

В соответствии с рисунком 3.3 можно сделать следующие выводы:

2) При постоянных значениях температуры спекания с увеличением содержания АФС происходит увеличение кажущейся плотности и прочности и уменьшение водопоглощения.

При фиксированном значении времени изотермической выдержки с увеличением содержания АФС происходит увеличение кажущейся плотности и прочности и уменьшение водопоглощения.

В соответствии с рисунком 3.4 можно сделать следующие выводы:

3) При постоянных значениях изотермической выдержки и содержания АФС с увеличением температуры спекания происходит увеличение кажущейся плотности и прочности и уменьшение водопоглощения.

При фиксированном значении температуры спекания с увеличением содержания АФС происходит увеличение кажущейся плотности и прочности и уменьшение водопоглощения.

3.4 Модифицирование керамики на основе оксида алюминия нановолокнами.

При оптимизации технологических параметров получения керамического пористого материала с использованием математического планирования, путем реализации полного факторного эксперимента 2^3 выявлен оптимальный состав и режимы обжига образца керамики, который имеет наибольшую прочность при сжатии (3,67 МПа) и кажущуюся плотность (1,94 г/см³) – образец №4.

Для повышения физико-химических свойств в оптимальный состав вводили нановолокна оксида алюминия в количестве 0,5 масс. % в виде 2 –х % суспензии полученной диспергированием ультразвуком.

На рисунке 4.1 представлены результаты испытаний образцов на сжатие. При практически одинаковой плотности образцов 1,94 и 1,95 г/см³ соответственно, получили прирост предела прочности на 21%.

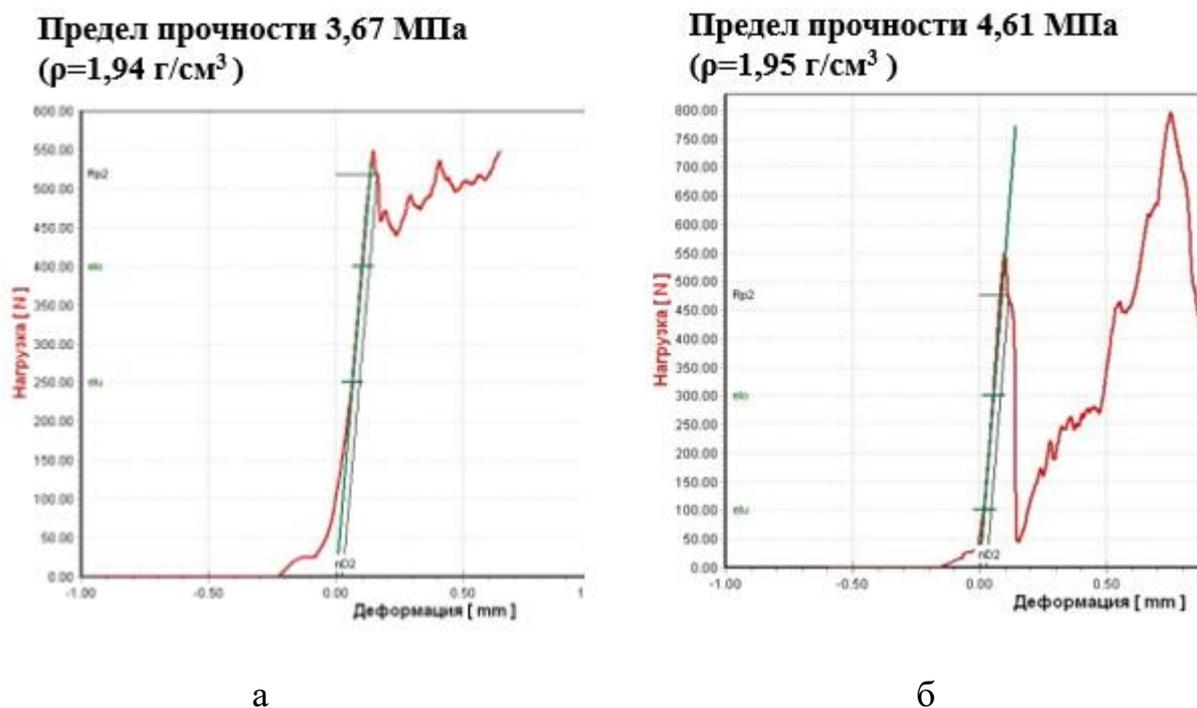


Рисунок 4.1 – Результаты испытаний образцов на сжатие при оптимальном составе образцов с использованием АФС (а) и при оптимальном составе образцов с использованием АФС и добавкой суспензии с нановолокнами оксида алюминия (б)

3.5 Получение пенокерамических фильтров.

Использование пенокерамических фильтров при производстве отливок цветных металлов является эффективным способом обеспечения и повышения качества отливок

Получали образцы пенокерамических фильтров путем дублирования полиуретановых пространственных сеток. Это дублирование осуществляется помещением сетки в керамическую массу, после чего излишки шликера удаляются и создается каркас, который затем подвергается сушке и обжигу. При температуре 600 °С сетки полностью выгорают, образуя каналы пор.

Истинную пористость ($\Pi_{и}$) образцов пенокерамики определяли по формуле:

$$\Pi_{и} = \left(1 - \frac{\rho_{к}}{\rho}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{0,6}{2,7}\right) \cdot 100, \quad (2.3)$$

где $\rho_{к}$ – кажущаяся плотность, г/см³;

ρ - общая (истинная) плотность, г/см³.

Получили, что для образцов пенокерамики полученной с использованием полиуретановой сетки 10PPI истинная пористость составила 78 %, а для образцов 30PPI составила 83 %.

Внешний вид и микроструктура пенокерамики представлены на рисунке 3.5.

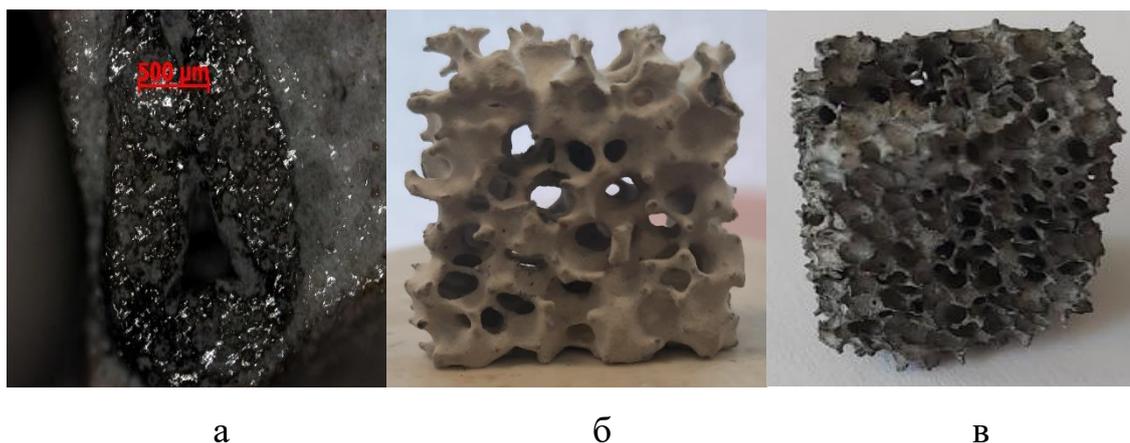


Рисунок 3.5 – Микроструктура (а) и внешний вид пенокерамики полученной с использованием полиуретановой сетки 10PPI (б), 30PPI (в)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен патентно-информационный поиск, который показал, что для получения пенокерамики на основе оксида алюминия используют фосфатные связующие.

2. Разработан состав и технологические режимы получения керамики с применением полного факторного эксперимента 2^3 , в качестве основных факторов воздействия выбраны: содержание АФС, время изотермической выдержки и температура обжига.

3. Установлено, что наибольшую плотность, равную $1,94 \text{ г/см}^3$ и прочность при сжатии $3,67 \text{ МПа}$ имеет образец, полученный при содержании АФС 55 масс. \% , продолжительности 120 мин и температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Установлено, что при введении $0,5 \text{ масс. \%}$ нановолокон оксида алюминия прочность образцов керамики увеличилась с $3,67 \text{ МПа}$ до $4,61 \text{ МПа}$.

5. Получены образцы пенокерамики с кажущейся плотностью $0,6 \text{ г/см}^3$ и расчетным значением общей пористости 78 \% и с кажущейся плотностью $0,48 \text{ г/см}^3$ и расчетным значением общей пористости 83% .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Балкевич, В. Л. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов / В. Л. Балкевич. – 2-е изд., и доп. – М.: Стройздат, 1984. – 3 с.
2. Получение пористой керамики [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://studwood.ru/1003399/tovarovedenie/poluchenie_poristoy_keramiki.
3. ГОСТы: Изделия из керамики [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://gost2014.ru/I/Gost_izdeliya-iz-keramiki/.
4. Кайнарский, И. С. Корундовые огнеупоры и керамика: науч. изд. / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова М. – Металлургия, 1981. – 168 с.
5. Оксиды и гидроксиды алюминия [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://metal-archive.ru/proizvodstvo-glinozema/2410-oksidy-i-gidroksidy-alyuminiya.html>.
6. Бабашов, В. Г. Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов [Электронный ресурс] / В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик, Т. А. Карасева. – Режим доступа: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1577.
7. Фильтрация расплава алюминия [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://mishytka1974.ucoz.ru/publ/filtraciya_gasplava_aljuminija/1-1-0-46.
8. Сычев М. М. Неорганические клеи. – 2-е изд., перераб. И доп. – Л.: Химия/ М. М. Сычев, 1986. – 152 с., ил.
9. Модифицированные алюмофосфатные связки как компонент высокотемпературных композитов [Электронный ресурс]: науч. журн. – Н. В. Филатова, Н. Ф. Косенко. – Режим доступа: elibrary_43853448_49746835.pdf.
10. Пат. 2351573 Российская Федерация, МПК С04В38/00, С04В 38/06. Способ производства фильтрующей пенокерамики / И. В. Шемякина, М. Н. Кирьякова, А. М. Аронов. – №2011119067/03; заявл. 20.11.2012; опубл. 28.10.2005 Бюл. №15.
11. Пат. 1175924 Российская Федерация, МПК С04В35/101, С04В35/63, С04В38/00, С04В35/64. Способ изготовления пористых изделий для

рафинирования расплавленного металла / А. И. Снегирев, Ю. Ф. Михайлов, В. М. Краев. – №3712968/29-03; заявл. 21.03.1984; опубл. 30.08.1985 Бюл. №32.

12. Пат. 2469979 Российская Федерация, МПК С04В33/13, С04В28/26, С04В38/00, С04В40/00. Способ получения пенокерамики и изделий из нее / Ю. М. Крутов, А. Ю. Гаврилюк. – №2010135049/03; заявл. 27.02.2012; опубл. 22.07.2012 Бюл. №19.

13. Пат. 2196756 Российская Федерация, МПК С04В38/00, С04В35/16. Способ изготовления фильтрующей пенокерамики / Л. Г. Иванченкова. – №99126171/03; заявл. 10.12.1999; опубл. 20.01.2003.

14. Пат. 2325367 Российская Федерация, МПК С04В35/10, С04В35/18, С04В38/00. Способ изготовления керамических фильтрующих элементов / Б. Л. Красный, А. Н. Кисляков, Н. Г. – №2006127569/03; заявл. 01.08.2006; опубл. 27.05.2008 Бюл. №15.

15. Пат. 2536536 Российская Федерация, МПК С04В38/00, С04В35/111, С04В35/653. Способ получения пористого проницаемого керамического изделия / А. В. Ермаков, С. В. Никифоров, А. А. Бочегов. – №2013145861/03; заявл. 14.10.2013; опубл. 27.12.2014 Бюл. №36.

16. Пат. 2571875 Российская Федерация, МПК С04В38/06, С04В35/10. Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов / М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, А. В. Беспалов. – №2014153629/03; заявл. 29.12.2014; опубл. 27.12.2015 Бюл. №36.

17. Пат. 2610482 Российская Федерация, МПК С04В35/111, С04В35/65, С04В38/08. Способ получения пористой алюмооксидной керамики / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, С. Д. Шляпин. – №2015150935; заявл. 27.11.2015; опубл. 13.02.2017 Бюл. № 5.

18. Пат. 2722480 Российская Федерация, МПК С04В38/06, С04В38/08, С04В35/111, С04В35/486, С04В35/64. Способ получения пористого керамического материала с трехуровневой поровой структурой / С. Н. Кульков, А. С. Буяков, С. П. Буякова. – №2019141947; заявл. 17.12.2019; опубл. 12.08.2020 Бюл. №23.

19. Пат. 2483043 Российская Федерация, МПК С04В35/119, С04В38/06. Способ получения пористой структуры керамического материала / И. В. Шемякина, М. Н. Кирьякова, А. М. Аронов, О. В. Медведко. – №: 2011119067/03, заявл. 12.05.2011; опубл. 27.05.2013 Бюл. №15.
20. Пат. 2423334 Российская Федерация, МПК С04В38/02. Способ получения пористого керамического материала с высокой теплостойкостью / Д. Цамбальдо. – №: 2008137644/03; заявл. 27.03.2010; опубл. 10.07.2011 Бюл. №19.
21. Пат. 2187478 Российская Федерация, МПК С04В12/02, С04В28/34. Способ получения хромалюмофосфатного связующего / В. Н. Махлай, С. В. Афанасьев, М. А. Барышева, А. С. Виноградов. – №: 2000127344/03; заявл. 01.11.2000; опубл. 20.06.2002.
22. Пат. 2304568 Российская Федерация, МПК С04В38/06, С04В35/101. Способ изготовления фильтрующей пенокерамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А.Н. Кисляков. – №2006103869/03; заявл. 10.02.2006; опубл. 20.06.2007 Бюл. №23.
23. Пат. 95100356 Российская Федерация, МПК С04В38/00. Способ изготовления фильтрующей пенокерамики / Н. М. Чернов, А. И. Игнатов, В. Н. Гречко. – №95100356/03; заявл. 11.01.1995; опубл. 10.11.1996.
24. Пат. 2483038 Российская Федерация, МПК С04В 28/34 С04В 35/101 С04В 35/103. Теплоизолирующий и теплопроводный бетоны на алюмофосфатной связке / С. Д. Алферьев, В. А. Поляков. – №2011113092/03; заявл. 05.04.2011; опубл. 27.05.2013 Бюл. №15.
25. Пат. 2084428 Российская Федерация, МПК С04 В 38/08. Шликер для изготовления пенокерамических фильтров / Л. С. Опалейчук, И. В. Озерова, Е. Н. Веричев. – №93008852/03; заявл. 18.02.1993; опубл. 20.07.1997.
26. Пат. 358289 Российская Федерация, МПК С04 В 7/00 С04 В 19/00. Способ приготовления жидкой алюмофосфатной связки / А. Н. Абызов, А. Н. Чернов. №1422471/29-33; заявл. 24.11.1970; опубл. 03.11.1972 Бюл. №34.

27. Пат. 1715773 Российская Федерация, МПК С04 В 35/10. Шликер для изготовления пенокерамических фильтров / Е. Н. Веричев, Л. С. Опалейчук, М. Д. Краснопольская. – №4777843/33; заявл. 08.01.1990; опубл. 29.02.1992 Бюл. №8.
28. Пат. 1782969 Российская Федерация, МПК С04 В35/14. Способ изготовления пористой керамики / О. Л. Сморгыго, А. Н. Леонов, М. В. Тумилович, Л. В. Цедик, В. К. Шелег. – №4784328/33; заявл. 22.01.1990; опубл. 23.12.1992 Бюл. №47.
29. Taslicukur, Z. Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene. / Z. Taslicukur // Journal of the European Ceramic Society – 2006 P. 637–640.
30. Luchini, B. Mechanical and physical characterization of Al_2O_3 -C foam filters produced by distinct processing routes: The importance of the ceramic strut morphology. / B. Luchini // Journal of the European Ceramic Society – 2019. – V. 39. – P. 2760–2769.
31. Heuzeroth, F. Wetting and its influence on the filtration ability of ceramic foam filters. / F. Heuzeroth // Particuology – 2015 – V. 18. – P. 50–57.
32. Zhao, M. Preparation of phosphate bonded silicon nitride porous ceramics in air. / M. Zhao // 2011 Chinese Materials Conference – 2012 – V. 27. – P. 1313–1319.
33. Abyzov, V.A. Refractory Cellular Concrete Based on Phosphate Binder from Waste of Production and Recycling of Aluminum. / V. A. Abyzov // International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2017 – 2017 – V. 206. – P. 783–789.
34. Rotellaa, G. Strategies for Shaping of Different Ceramic Foams. / G. Rotellaa // 23rd International Conference on Material Forming (ESAFORM 2020) – 2020 – V. 47. – P. 493–497.
35. Li, Y. Fabrication of porous silicon carbide ceramics at low temperature using aluminum dihydrogen phosphate as binder. / Y. Li // 2019 – V. 785. – P. 838–845.
36. Abyzov, V. A. Lightweight Refractory Concrete Based on Aluminum-Magnesium Phosphate Binder. / V. A. Abyzov // 2016 – V. 150. – P. 1440 – 1445.

37. Статья А. А. Леонов, О. Л. Хасанов «Керамоматричный композит на основе диоксида циркония, армированный нановолокнами оксида алюминия» 2018. 180-181 с.
38. Васильев Д. С. Диспергирование нановолокон оксида алюминия // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №9. С. 142-147. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/vasilyev-d>
39. Бернштейн М.Л., Займовский М.А. Механические свойства металлов. - М.: Металлургия, 1979. - 496с.
40. Статья Мельников А.А «Исследование структуры композиционных материалов, полученных с использованием углеродного нановолокна» 2019 - 831-835 с.
41. Шульга А.В. Композиты. Часть 1. Основы материаловедения композиционных материалов. - М.: НИЯУ МИФИ, 2013. - 96с.
42. Пат. 2722330 Российская Федерация, МПК С04В 33/36. Способ изготовления изделий из армированной керамики / Г.А. Заборцев – №: 2019121594; заявл. 09.07.2019; опубл. 29.05.2020 Бюл. №16.
43. Пат. 2718682 Российская Федерация, МПК С04В 35/577 С04В 35/645. Способ получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния / М.Г. Фролова, А. С. Лысенков, Ю.Ф. Каргин, Д.Д. Титов, К. А. Ким, С. В.Перевислов Е. И. Истомина – №2020130338; заявл. 15.09.2020; опубл. 11.03.2021 Бюл. №8.
44. Пат. 2713541 Российская Федерация, МПК С04В 35/111 С04В 35/18. Способ упрочнения изделий из корундо-кварцевой керамики / В.Н. Плотников, И.М. Фуников, С.Е. Пивинский – № 2019105112; заявл. 25.02.2019; опубл. 05.02.2020 Бюл. №4.

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« 17 » нояб 2022 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

Разработка технологических режимов получения пористой керамики на основе
оксида алюминия

тема

Научный руководитель

Е.Г. Еромасов
подпись, дата

доцент, канд. техн. наук
должность, ученая степень

Е.Г. Еромасов
инициалы, фамилия

Выпускник

Е.С. Невина
подпись, дата

Е.С. Невина
инициалы, фамилия

Красноярск 2022

Продолжение титульного листа бакалаврской работы по теме «Разработка технологических режимов получения пористой керамики на основе оксида алюминия»

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела


10.06.22
подпись, дата

Р.Г. Еромасов
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела


10.06.22
подпись, дата

Р.Г. Еромасов
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела


10.06.22
подпись, дата

Р.Г. Еромасов
инициалы, фамилия

Нормоконтролер


10.06.22
подпись, дата

Р.Г. Еромасов
инициалы, фамилия

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« 14 » 12 20 21 г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту Невиной Елене Сергеевне

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 18-05Б

номер

Направление (специальность) 22.03.01

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Разработка технологических режимов получения пористой керамики на основе оксида алюминия»

Утверждена приказом по университету № 6179/с от 25.04.2022 г.

Руководитель ВКР Р.Г. Еромасов, канд. техн. наук, доцент каф. «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР Отчет НИР 1, Отчет НИР 2, Отчет о преддипломной практике

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР



подпись

Р.Г. Еромасов

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению



подпись

Е.С. Невина

инициалы и фамилия студента

« 14 » 12 2021 г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Разработка технологических режимов получения пористой керамики на основе оксида алюминия» содержит 69 страницы текстового документа, 42 использованных источников, 13 рисунков, 12 таблиц.

ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА, ОКСИД АЛЮМИНИЯ, ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ, ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Объектом исследования являются пенокерамические материалы на основе оксида алюминия.

Цель работы – разработка составов и технологических режимов получения пенокерамики на основе оксида алюминия и алюмофосфатного связующего.

Задачи:

1. Проведение патентно-информационного поиска в области исследования;
2. Получение алюмофосфатных связующих;
3. Разработка состава пористой керамики на основе оксида алюминия с алюмофосфатным связующим;
4. Разработка составов композиционного дисперсно-упрочненного материала на основе нановолокон оксида алюминия;
5. Исследование физико-механических свойств экспериментальных образцов.

Оптимизацию технологических параметров проводили с помощью математического планирования, путем реализации полного факторного эксперимента 2^3 . Получены уравнения регрессии и установлен характер влияния выбранных факторов на параметры оптимизации. Получены образцы пенокерамики с кажущейся плотностью $0,6 \text{ г/см}^3$ и расчетным значением общей пористости 78 % и с кажущейся плотностью $0,48 \text{ г/см}^3$ и расчетным значением общей пористости 83%.