

*Канд. техн. наук О. В. Карасик, М. В. Кобець
(ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний
університет», м. Дніпропетровськ, Україна)*

Пориста кераміка спеціального призначення в системі $ZrO_2-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Вступ

Зараз відбувається постійне збільшення числа ливарних підприємств, які починають використовувати у своїх технологічних процесах ливарні фільтри. Для фільтра мало мати просто гарну фільтруючу ефективність, необхідно також забезпечити оптимальний та рівномірний напір потоку металу, достатню міцність, термо- та корозійну стійкості, а також необхідно враховувати адгезійні взаємодії між фільтром і компонентами розплаву [1].

Цим умовам задовольняють керамічні фільтри, перевагою яких є: підвищення однорідності внутрішньої структури металу, поліпшення механічних властивостей, усунення металургійних недоліків (газові раковини, пористість, негерметичність), покращення якості поверхні, підвищення виходу готової продукції та зниження витрат електроенергії і т. ін. [2].

Але, незважаючи на всі переваги та вже досягнуті успіхи за кордоном у дослідженні і розвитку виробництва керамічних фільтрів, в Україні фільтрація розплавлених металів вивчена далеко не достатньо, а виробництво керамічних фільтрів взагалі обмежене.

Фільтри бувають різної форми, розмірів і складаються з різних матеріалів, які спеціально підібрані для кожного конкретного застосування. Різні сплави мають різні температури заливання, тому викликають різні величини теплового удару на матеріал фільтру. Неправильно підібраний матеріал фільтру не здатний витримувати певні величини теплових ударів, і внаслідок цього фільтр може зруйнуватися раніше, ніж форма буде заповнена. У результаті цього порушується процес фільтрації, а також з'являються нові включення від зруйнованого фільтра. При фільтрації чавунних і сталевих розплавів рекомендується використовувати міцні фільтри з оксиду цирконію або оксиду алюмінію з добавками оксиду цирконію, оксиду кальцію, ітрію,

муліту, шпінелей та інших керамічних матеріалів, що поліпшують стійкість фільтра до впливу теплового удару [3].

Експериментальна частина

У роботі досліджували можливість одержання високопоруватих комірчастих керамічних матеріалів на основі складів у системі $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$. Для одержання комірчастої структури фільтра використовували метод дублювання полімерної матриці, як таку застосовували пінополіуретан (ППУ) різної структури з порами діаметром від 1 до 5 мм: ППУ1 з переважним розміром пор ~ 1 мм, ППУ 2 $\sim 3\text{—}5$ мм, ППУ3 ~ 5 мм.

При проведенні експериментальних досліджень використовували: оксид цирконію, одержаний «вскриванням» [4], оксид алюмінію, одержаний випалом $\text{Al}(\text{OH})_3$, оксид титану та каолін Просіянівського родовища. Композиційні суміші піддавали сухому помелу у планетарному млині протягом 5—10 хв.

Керамічний шлікер готували зі співвідношенням твердої і рідкої фази від 1 : 3 до 3 : 1. Пінополіуретанову матрицю насичували керамічним шлікером, надлишок якого видаляли одно- або багаторазовим віджимом залежно від структури ППУ.

Випал проводили у силітовій печі упродовж 1 год за температур 1250 і 1300 °С.

В'язкість і рН шлікеру, уявну щільність та об'ємну усадку зразків визначали за відповідними стандартними методиками. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманої кераміки здійснювали на рентгенівській установці ДРОН-3,0 у Cu-K_α випромінюванні (35 кВ, 10 мА). Розшифровку рентгенограм проводили відповідно до даних [5].

Результати та їх обговорення

Після випалу дослідних зразків за температури 1250 °С протягом 1 год встановлено, що найбільш міцні матеріали отримано на основі ППУ2 з жорстким комірчастим каркасом і діаметром осередку $\sim 3\text{—}5$ мм. При цьому якісною структурою характеризувалися вироби з відношенням тверда : рідка фази як 2 : 1. Слід зазначити, що оптимальна кількість твердої фази залежить від розміру комірок та жорсткості полімерної матриці. Наприклад, за наявності дрібнопористої структури недоцільне використання великої кількості твердої фази у керамічному шлікері, тому що це призводить до суттєвого зниження відкритої пористості,

останнє надалі буде сприяти погіршенню фільтруючої здатності отриманого виробу.

У подальших дослідженнях було розширено область складів та використано склади системи $ZrO_2-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, яку умовно розподілили на два окремих трикутника $ZrO_2-Al_2O_3-TiO_2$ та $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$.

Для експерименту використовували метод симплекс-решіт-частого планування. Вершини трикутника були обрані таким чином, щоб його об'єм обіймав область складів, які характеризуються високою вогнетривкістю. Вибір вершини Z_3 обумовлений можливістю зв'язування вихідних компонентів в тіаліт $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ [6], який характеризується низькими значеннями ТКЛР аж до від'ємних [7], що свідчить про його високу термостійкість, та можливістю одержання при спіканні каоліну вогнетривкої сполуки — муліту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Матрицю планування експерименту {3;3} наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Матриця планування експерименту

№ п/п	Склад «псевдокомпонентів»			Реальні координати, мас. %		
	Z_1	Z_2	Z_3	Al_2O_3	ZrO_2	Каолін
						Тіаліт
1	1	0	0	100	0	0
2	0	1	0	0	100	0
3	0	0	1	0	0	100
4	0,67	0,33	0	67	33	0
5	0,33	0,67	0	33	67	0
6	0	0,67	0,33	0	67	33
7	0	0,33	0,67	0	33	67
8	0,33	0	0,67	33	0	67
9	0,67	0	0,33	67	0	33
10	0,33	0,33	0,33	33	33	33
11*	0,1	0,8	0,1	10	80	10

* Перевірочна точка.

Після визначення властивостей шлікеру та обробки результатів експерименту одержано трикутники, наведені на рис. 1.

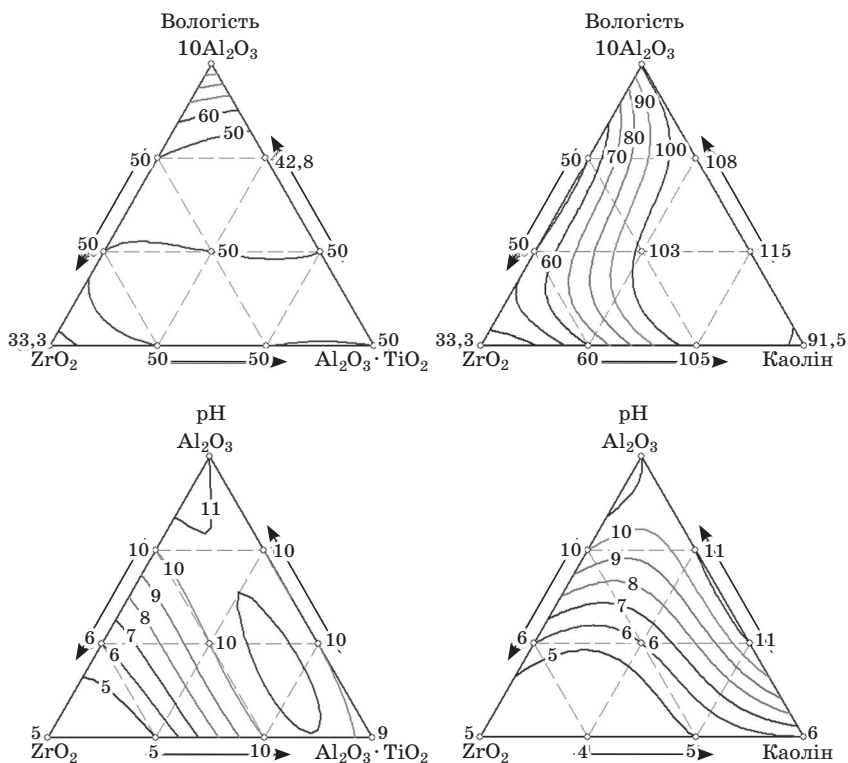


Рис. 1. Залежність властивостей шлікерів від складу композиційної суміші у системі $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$

Відомо, що для зменшення в'язкості та збільшення щільності відливки рН шлікеру на базі діоксиду цирконію повинно знаходитися у межах 1,5—3 [4]. Аналіз експериментальних даних показав, що суміші з максимальною кількістю ZrO_2 характеризуються $\text{pH} = 5$, при збільшенні вмісту Al_2O_3 значення pH збільшуються до 11. При цьому також спостерігається збільшення кількості води, яка необхідна для надання шлікеру литтєвих властивостей.

Після виготовлення зразків їх випалювали за температури 1300 °С протягом 1 год. Властивості одержаних матеріалів наведено у табл. 2. Велика кількість зразків зруйнувалися в процесі випалу, інші матеріали були крихкими, особливо зразки складів у системі $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, яка характеризувалася

відсутністю пластичних компонентів. За результатами експериментів встановлено, що матриця ППУЗ вигоряла за температури 300—400 °С, що призводило до деформації і руйнування зразків, через те, що не встигає формуватися керамічний каркас сотової структури зразка. Матриці ППУ1 та ППУ2 вигоряли за температури 500—600 °С. Властивості одержаних матеріалів, які мали задовільний вигляд, наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Властивості зразків у системі $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$

№ складу	$\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$				$\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$			
	Об'ємна усадка, %		Уявна щільність, г/см ³		Об'ємна усадка, %		Уявна щільність, г/см ³	
	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2
3	1,1	—	0,3	—	0,31	45,94	0,42	0,47
4	—	38,0	—	0,43	—	38,00	—	0,43
5	—	64,5	—	1,15	—	64,51	—	1,15
7	—	52,2	—	0,71	12,64	—	0,46	—
8	—	—	—	—	1,08	—	0,30	—
9	—	46,8	—	0,49	—	39,31	—	0,31
10	—	53,2	—	0,69	—	34,52	—	0,32

Таким чином, для того щоб покращити формування зразків та надати їм більшої міцності, необхідно введення пластифікуючої добавки, особливо для матеріалів на основі ППУ2 з великими порами, тому як рідку фазу використовували 3 %-й розчин ПВС [8]. Властивості шлікерів наведено на рис. 2.

З даних рис. 2 видно, що такі шлікери порівняно зі шлікерами з додаванням води та однаковими складами композиційних сумішей характеризувалися значеннями рН, меншими на 2—3 одиниці, але загальна закономірність зберігалася: при збільшенні в складах оксиду алюмінію рН збільшується (при додаванні ПВС до 9—11), присутність великої кількості діоксиду цирконію знижує значення рН, що загалом покращує властивості шлікера.

Встановлено, що використання 3 %-го розчину ПВС покращує властивості шлікера з діоксиду цирконію і оксиду алюмінію, для надання шлікеру текучості необхідна менша кількість вологи, за винятком композицій з каоліном. Властивості одержаних після випалу матеріалів наведено у табл. 3.

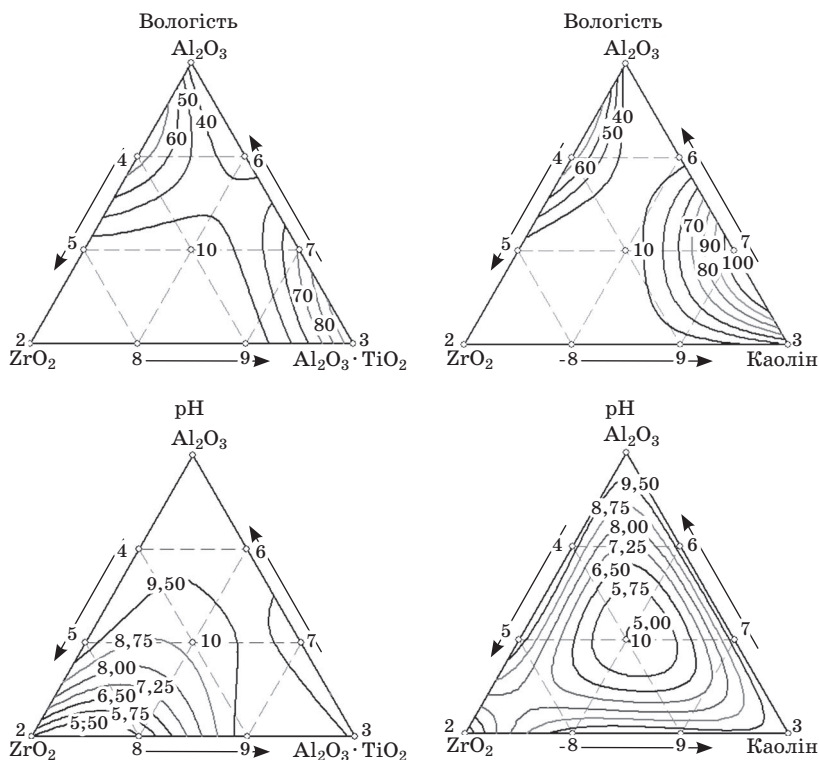


Рис. 2. Залежність властивостей шлікерів з додаванням ПВС від складу композиційної суміші у системі $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$

Таблиця 3

Властивості зразків зі складів системи $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ з додаванням ПВС

№ скла- ду	$\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$				$\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$			
	Об'ємна усадка, %		Уявна щільність, г/см ³		Об'ємна усадка, %		Уявна щільність, г/см ³	
	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2
1	36,54	—	0,61	—	36,54	—	0,61	—
2	40,71	13,71	1,08	0,63	40,71	13,71	1,08	0,63
3	—	—	—	—	64,58	—	0,29	—
4	68,69	—	2,91	—	68,69	—	2,91	—
5	59,66	—	0,98	—	59,66	—	0,98	—
6	—	—	—	—	17,58	45,52	0,38	0,29
7	—	—	—	—	26,07	35,73	0,26	0,17

№ скла- ду	$\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$				$\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$			
	Об'ємна усадка, %		Уявна щільність, г/см ³		Об'ємна усадка, %		Уявна щільність, г/см ³	
	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2	ППУ1	ППУ2
8	50,06	—	0,80	—	—	—	—	—
9	55,18	—	0,80	—	—	—	—	—
10	66,19	—	0,89	—	19,94	—	0,36	—
11	51,91	—	0,80	—	45,33	30,87	0,68	0,33

З даних табл. 3 видно, що найкращі матеріали одержано з композиційних сумішей із вмістом 67 % ZrO_2 . Найкращий зовнішній вигляд мав зразок складу № 5. Зразок з цієї композиції після випалу характеризується уявною щільністю 0,98 г/см³, об'ємною усадкою $\sim 60\%$, але без втрати комірчастої структури та без деформації. Рентгенограму зразка складу 5 наведено на рис. 3.

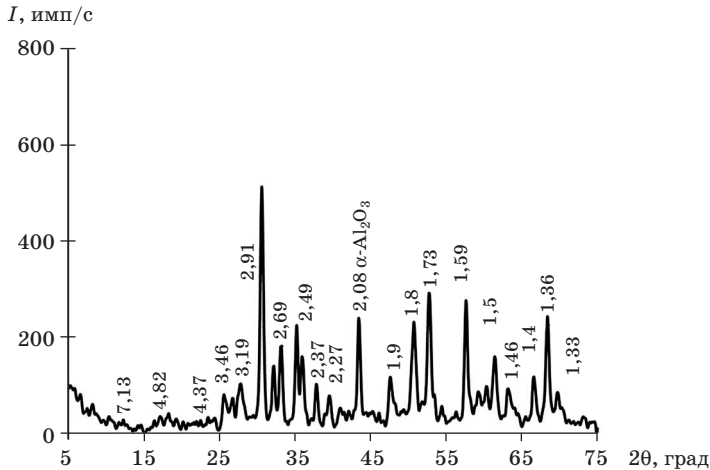


Рис. 3. Рентгенограма керамічного матеріалу, одержаного спіканням композиційної суміші складу 5 (цифри у піків — $d \cdot 10^{-10}$ м)

З рис. 3 видно, що кристалофазовий склад кераміки, яка отримана після спікання композиційної суміші № 5 (мас. %: ZrO_2 — 67, Al_2O_3 — 33), представлений переважно ZrO_2 тетрагональної модифікації ($d = 2,95; 1,81; 1,53 (10^{-10} \text{ м})$) та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 2,55; 2,08; 1,60 (10^{-10} \text{ м})$).

Висновки

Виконано дослідження з можливості одержання високопоруватих комірчастих керамічних матеріалів на основі діоксиду цирконію. Встановлено:

— для одержання керамічних поруватих матеріалів для фільтрації розплавів металів доцільно проводити дослідження складів у системі $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$;

— як пінополіуретанову матрицю доцільно використовувати ППУ1 (розмір пор ~ 1 мм) або ППУ2 (розмір пор $\sim 3\text{—}5$ мм), які характеризуються рівномірною структурою з відкритою пористістю;

— температура вигоряння ППУ повинна бути не менше $500\text{—}600^\circ\text{C}$ для успішного формування керамічного каркасу;

— як рідку фазу у шлікері доцільно застосовувати 3 % -й розчин ПВС;

— композиційні суміші з Al_2O_3 та каоліном потребують більшої кількості рідкої фази порівняно з ZrO_2 ($\sim 90\%$ проти $\sim 33\%$ відповідно);

— співвідношення «тверда : рідка» фази повинно становити 1,5 (2) : 1.

Бібліографічний список

1. Фильтрование металлов в литейной форме : Сборник. — М. : ИТЦМ «Металлург», 2005. — 219 с.
2. Порозова С. Е. Разработка процессов получения и формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе оксидных природных соединений: дис. ... доктора техн. наук : 05.16.06 / Порозова Светлана Евгеньевна. — Пермь, 2005. — 312 с.
3. Scheffler M. Cellular Ceramics / M. Scheffler, P. Colombo. — Weinheim: Wiley — VCH, 2005. — 669 p.
4. Рутман Д. С. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. — М. : Металлургия, 1985. — 129 с.
5. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. — Philadelphia, 1977. — 880 p.
6. Прохоров И. Ю. Тиалит / И. Ю. Прохоров // Огнеупоры и техн. керамика. — 2005. — № 1. — С. 20—28.
7. Бобкова Н. М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы / Н. М. Бобкова, Л. Н. Силич. — Минск: Наука и техника, 1992. — 278 с.
8. Анциферов В. Н. Оптимизация реологических свойств суспензий для изготовления высокопористых ячеистых керамических материалов / В. Н. Анциферов, В. И. Овчинникова // Огнеупоры и техн. керамика. — 1997. — № 3. — С. 23—27.

Рецензент к. т. н. Казначеева Н. М.