

Міністерство освіти і науки України

Луцький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет транспорту та механічної інженерії

(повне найменування факультету)

Кафедра прикладної механіки та мехатроніки

(повна найменування кафедри)

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «МАГІСТР»**

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ
КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ
ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ РІДИН ТА ГАЗІВ**

спеціальність 131 Прикладна механіка

(шифр і назва спеціальності)

освітня програма «Прикладна механіка»

(назва освітньої програми)

Виконав: здобувач вищої освіти

групи ІМм-21

Грицюк Ігор Іванович

(підпис)

Керівник:

д.т.н., професор

Повстяной Олександр Юрійович

(підпис)

Кваліфікаційну роботу

допущено до захисту

«__» _____ 20__ р.

Гарант освітньої програми:

к.т.н., доцент

Четвержук Тарас Іванович

(підпис)

Луцьк – 2023 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет транспорту та механічної інженерії

Кафедра прикладної механіки та мехатроніки

Ступінь вищої освіти: магістр

Галузь знань: 13 Механічна інженерія

Спеціальність: 131 Прикладна механіка

Освітня програма: Прикладна механіка

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Р.Редько

“ _____ ” _____ 2023 р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Грицюку Ігорю Івановичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема кваліфікаційної роботи: *Розробка технології отримання керамічних пористих матеріалів для очищення рідин та газів*

Керівник роботи: *Повстяной Олександр Юрійович, д.т.н., професор, затверджені наказом закладу вищої освіти від «14» січня 2023 р. № 42/01-02*

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи: 1.12.2023 р.

3. Вихідні дані до роботи: *загальні відомості про структуру й основні властивості пористих проникних керамічних матеріалів; технологічні режими СВС-процесу; керамічний порошок, декстрин*

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, що потрібно розробити):

Анотація. Зміст. Вступ. 1 Технології виготовлення, дослідження та використання керамічних фільтруючих пористих порошкових матеріалів. 2 Методика дослідження властивостей керамічних фільтруючих пористих порошкових матеріалів. 3 Вдосконалення обладнання для виготовлення керамічних ППМ. 4 Технологічний процес отримання керамічних фільтруючих матеріалів. Висновки. Перелік посилань.

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:

Тема, мета, завдання – 1 лист (ф.А.1), основні методи визначення структури пористих керамічних матеріалів – 1 лист (ф.А1), отримання керамічних пористих матеріалів– 1 лист (ф.А1), технологічна схема отримання керамічних пористих матеріалів– 1 лист (ф.А1), дослідження основних характеристик керамічних пористих матеріалів – 1 лист (ф.А1)

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв

7. Дата видачі завдання

02.09.2023 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи магістра	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	<i>Обґрунтування теми, огляд літератури із досліджуваної проблеми</i>	<i>15.09.23</i>	
2.	<i>Технології виготовлення, дослідження та використання керамічних пористих порошкових матеріалів</i>	<i>01.10.23</i>	
3.	<i>Методика дослідження властивостей керамічних фільтруючих пористих порошкових матеріалів</i>	<i>15.10.23</i>	
4.	<i>Вдосконалення обладнання для виготовлення керамічних ППМ</i>	<i>25.10.23</i>	
5.	<i>Технологічний процес отримання керамічних фільтруючих матеріалів</i>	<i>01.11.23</i>	
6.	<i>Оформлення ілюстративного матеріалу</i>	<i>20.11.23</i>	
7.	<i>Інструментальна перевірка на академічний плагіат</i>	<i>25.11.23</i>	
8.	<i>Представлення кваліфікаційної роботи магістра до захисту</i>	<i>01.12.23</i>	

Здобувач вищої освіти

(підпис)

Грицюк І.І.

(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

(підпис)

Повстяной О.Ю.

(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Грицюк І.І. Розробка технології отримання керамічних пористих матеріалів для очищення рідин та газів. Рукопис.

Кваліфікаційна робота магістра ОП «Прикладна механіка» спеціальності 131 Прикладна механіка. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2023.

Кваліфікаційна робота магістра складається із вступу, 4 розділів, висновків і пропозицій, списку використаних джерел.

Розробка пористої проникної кераміки є надзвичайно актуальною в даний час, бо відсутні керамічні проникні матеріали з високою вогнестійкістю та термостійкістю. При створенні й застосуванні таких матеріалів вирішуються питання екологічного характеру та розширення сировинної бази.

Метою кваліфікаційної роботи магістра є встановлення фізико-хімічних закономірностей створення пористої проникної кераміки, що володіють комплексом високих властивостей для виготовлення багатофункціональних фільтруючих елементів. Предметом дослідження кваліфікаційної роботи є технологія отримання керамічних фільтруючих пористих проникних матеріалів з підвищеним комплексом експлуатаційних характеристик для фільтрації рідин та газів.

У кваліфікаційній роботі було проведено дослідження впливу та кількості сполучних вигоряючих компонентів, на формування пористої структури та показано встановлення взаємозв'язку отриманих керамічних пористих проникних матеріалів з різними факторами. Також було встановлено синтез вогнетривких і тугоплавких керамічних матеріалів на основі даної системи та вивчено залежності фазового складу від умов синтезу й змісту компонентів у шихті.

Ключові слова: технологічне обладнання, пориста проникна кераміка, СВС-процес, фазовий склад, декстрин.

ABSTRACT

Hrytsyuk I.I. Development of technology for obtaining porous ceramic materials for cleaning liquids and gases. Manuscript.

Master's qualification work of OP "Applied Mechanics" specialty 131 Applied Mechanics. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2023.

The master's thesis consists of an introduction, 4 chapters, conclusions and proposals, a list of used sources.

The development of porous permeable ceramics is extremely relevant at present, because there are no permeable ceramic materials with high fire resistance and heat resistance. When creating and using such materials, issues of ecological nature and expansion of the raw material base are solved.

The purpose of the master's qualification work is to establish the physico-chemical laws of creating porous permeable ceramics that have a complex of high properties for the production of multifunctional filter elements. The subject of the research of the qualification work is the technology of obtaining ceramic filtering porous permeable materials with an increased set of operational characteristics for filtering liquids and gases.

In the qualifying work, research was conducted on the influence and amount of binder burning components on the formation of the porous structure, and the establishment of the relationship between the obtained ceramic porous permeable materials and various factors was shown. The synthesis of refractory and refractory ceramic materials based on this system was also established, and the dependence of the phase composition on the conditions of synthesis and the content of components in the charge was studied.

Key words: technological equipment, porous permeable ceramics, SBS process, phase composition, dextrin.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	9
1.1 Загальні відомості про структуру й основні властивості пористих проникних керамічних матеріалів.....	9
1.2 Застосовувані компоненти й технологічні способи одержання проникної кераміки.....	11
1.3 Дослідження в області отримання термостійких керамічних матриць.....	13
1.4 Використання високотемпературного синтезу, що самопоширюється (СВС) для одержання вогнетривких і тугоплавких керамічних матеріалів.....	15
2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	20
2.1. Підготовка сировинних матеріалів і приготування зразків.....	20
2.1.1. Визначення фізико-хімічних властивостей синтезованої кераміки.....	21
2.1.2. Вивчення структури і фазового складу отриманих матеріалів.....	25
2.2. Методи визначення структурних характеристик ППК.....	27
. Визначення коефіцієнта проникливості ППК.....	28
Визначення максимального розміру пор фільтруючих ППК.....	30
2.5. Установка для дослідження СВС- порошоків різних типів.....	31
3 ВДОСКОНАЛЕННЯ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	35
Теоретичне дослідження обладнання для пресування керамічних ППМ	35
Автоматизація проектування установок для сухого радіально-	

ізостатичного пресування керамічних ППМ	40
4 ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	43
4.1. Створення керамічних пористих матеріалів	43
4.2. Розробка нової технології отримання керамічних пористих матеріалів	45
Дослідження властивостей керамічних пористих матеріалів.....	48
4.4. Перспективи розвитку процесів отримання керамічного пористого матеріалу.....	52
ВИСНОВКИ.....	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	56

ВСТУП

Актуальність теми. Найважливіше завдання сучасного матеріалознавства – створення нових видів пористих проникних матеріалів (ППМ) багатофункціонального призначення, рішення якого дозволить переробляти й очищати рідини і гази фільтруючими екологічно чистими елементами.

Великий інтерес представляє проникна пориста кераміка (ППК), здатна працювати при високих температурах в умовах різких температурних змін. ППК забезпечує поверхневе горіння газу, служать передумовою для розробки нових тепловиділяючих систем з високими температурами випромінюючих поверхонь. Це дає можливість створення нового промислового устаткування з високими коефіцієнтами корисної дії, зменшеною металоємністю. Відомі радіаційні труби, у яких спалювання газу здійснюється при температурах до 1000°C, обмежених межами жаростійкості. Одержують поширення пальники з пористою керамікою. Однак, ще існують ППК, які по своїх структурних властивостях не дозволяють одержувати матеріали з достатньою термостійкістю.

У цей час широке застосування знайшли ППМ для фільтрації й очищення газоподібних і рідких середовищ, розділення газів, високотемпературних реакцій у киплячому шарі. Тому і використовуються ППК з каналотворюючими порами заданого розміру.

ППК має переваги в порівнянні з іншими видами фільтрів, тому що вони мають унікальні властивості, якими не володіє інший матеріал: висока міцність, стійкість до корозії, зносостійкість, здатність до регенерації.

Розробка ППК є надзвичайно актуальною в даний час, бо відсутні керамічні проникні матеріали з високою вогнестійкістю та термостійкістю. При створенні й застосуванні таких матеріалів вирішуються питання екологічного характеру та розширення сировинної бази.

Мета і задачі дослідження Встановлення фізико-хімічних закономірностей створення ППК, що володіють комплексом високих властивостей для виготовлення багато-функціональних фільтруючих елементів.

Об'єкт дослідження – ППК, методи та пристрої контролю їх характеристик.

Предмет дослідження – технологія отримання керамічних фільтруючих пористих проникних матеріалів з підвищеним комплексом експлуатаційних характеристик для фільтрації рідин та газів.

Для досягнення поставленої мети ставляться наступні задачі:

- дослідження впливу та кількості сполучних вигоряючих компонентів, на формування пористої структури;
- встановлення взаємозв'язку отриманих керамічних пористих проникних матеріалів з різними факторами;
- дослідження синтезу вогнетривких і тугоплавких керамічних матеріалів на основі керамічної системи;
- вивчення залежності фазового складу від умов синтезу й змісту компонентів у шихті;
- дослідити основні характеристики керамічних пористих матеріалів.

1 ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Загальні відомості про структуру й основні властивості пористих проникних керамічних матеріалів

Матеріал більшості керамічних виробів має пористу будову. Завдяки цьому вони здатні поглинати й навіть пропускати рідини й газу. Існує така група пористих керамічних виробів, для яких проникність є основною властивістю, що визначає можливість їхнього застосування.

Із проникної кераміки виготовляються:

- фільтри для очищення рідин і газів;
- діафрагми для електролітичних процесів;
- плити для аерування порошкоподібних матеріалів;
- установки для високотемпературних реакцій у киплячому шарі.

Випадки застосування виробів фільтруючої кераміки численні і різноманітні. Конкретні умови експлуатації визначають вибір того або іншого виду фільтруючої кераміки.

Вироби із суміші шамоту з рідким склом знайшли широке застосування для фільтрації мінеральних кислот, вироби на основі алюмофосфатної зв'язки є вогнетривкими й термостійкими.

Зазвичай процеси фільтрації протікають при кімнатній температурі однак є ряд випадків коли необхідно проводити ці процеси при досить високих температурах і притому в агресивних середовищах.

Є ряд випадків, коли пористі керамічні проникні матеріали використовуються у металургії, керамічні діафрагми використовують для продувки сталі газами через дно ковша.

Важливою областю застосування пористих вогнетривких матеріалів є фільтрація розпечених газів і розплавів, наприклад, пористі матеріали з карбідів і боридів дозволяють фільтрувати розплави деяких металів, луги й інші агресивні середовища.

Структура проникної пористої кераміки являє собою сполучення всіх зазначених типів пор. На відміну від ідеальної структури порові канали в реальному матеріалі не мають упорядкованого розташування і якого-небудь певного напрямку. Вони безладно пронизують керамічний виріб у всіх напрямках.

Основним показником проникної кераміки є пористість, яка характеризується обсягом пор, що утворюються між зернами наповнювача. Пори того самого виробу різноманітні по розмірах, формі й положенню у виробі.

Існує ряд методів визначення діаметру пор. Найбільше поширення в практиці науково-дослідних робіт:

- 1) метод видавлювання рідини з пор матеріалу повітрям;
- 2) метод вдавнення ртуті в пори матеріалу.

Структуру ППК також сильно змінює введення волокнистих неорганічних заповнювачів. При добавці скловолкна помітні пори, які за своєю формою наближаються до волокна.

Проникність ППК залежить від особливостей матеріалу. Ступінь проникності визначається швидкістю, з якою протікають через одиницю товщини зразка при певному тиску забруднювачі. Для термостійкої ППК важливо знати її проникність при високих температурах.

При незмінній структурі проникність матеріалу, як правило, зменшується з ростом температури внаслідок підвищення в'язкості газу.

Проникні керамічні матеріали характеризуються хімічною стійкістю, що являє собою здатність протистояти впливу агресивних середовищ. Швидкість процесів хімічної корозії кераміки залежить від структурних особливостей кераміки.

Механічна міцність виробів пористої кераміки – це здатність чинити опір впливу зовнішніх механічних зусиль. При монтажі й під час роботи керамічні елементи піддаються впливу стискаючих і згинаючих зусиль.

Пористу проникну кераміку найчастіше встановлюють в апаратах, де реакції взаємодії між компонентами відбуваються при нагріванні.

Таким чином, на структуру ППК впливають численні фактори, у тому числі гранулометричний склад сировинних компонентів, рецептура маси й режим випалювання. Визначальні властивості пористої проникної кераміки, такі як пористість, проникність, хімічна стійкість, механічна міцність, термостійкість, залежать, головним чином від виду, кількості, розміру й конфігурації пор.

1.2 Застосовувані компоненти й технологічні способи одержання проникної кераміки

Як наповнювач для виготовлення пористих проникних керамічних матеріалів застосовують шамот, кварцовий пісок, відходи азбестозбагачувальних фабрик, циркон, хроміт, кварцит, порцеляновий бій, корунд, карборунд, серпентин, перліт, граніт.

Як показали дослідження, механічна міцність обпалених зразків з ростом питомої поверхні шамоту істотно збільшується. Проникність обпалених зразків дуже різко знижується при зменшенні величини шамоту.

Відходи азбестозбагачувальних фабрик надають матеріалу термостійкість.

З метою поліпшення деяких властивостей пористих керамічних проникних матеріалів досліджувалися й інші з'єднання в якості наповнювача.

Для виготовлення пористого виробу, який володіє високою адсорбційною й фільтруючою здатностями й механічною міцністю, у керамічну масу, що містить дисперсний порошок вогнетривкого наповнювача, легкоплавкий компонент і з'єднання, що включає мінеральну кислоту й воду, додатково вводили моногідрат оксиду алюмінію, з наступним формуванням методом екструзії, сушінням і випалуванням у діапазоні температур 500-1700°C.

З метою створення газопроникної вогнетривкої футеровки металургійних плавильних агрегатів існує пористий елемент, що виготовляється з матеріалу, що містить 90-99 % спеченого оксиду магнію як наповнювача і зв'язуючого.

При експлуатації пористі керамічні проникні матеріали часто піддаються дії підвищених тисків і механічних навантажень, що спричиняється необхідністю використання в цих установках високоміцного матеріалу.

Одним з ефективних способів підвищення пористості і ступеня зміцнення – введення компонентів, що розкладаються, утворюючи активний оксид алюмінію.

Таким чином, як наповнювач для виготовлення пористих керамічних проникних матеріалів застосовують природні й штучні наповнювачі. Найбільше поширення одержали шамот і відходи азбестозбагачувальних фабрик.

Для виробництва пористих виробів як зв'язуючі матеріали застосовують рідке скло й глинисті компоненти – бентоніт, глину, каолін; крім того, використовують смоли й алюмофосфатні сполучення.

У наш час існує кілька способів виробництва пористих фільтраційних керамічних матеріалів, заснованих на різних принципах зв'язування зернистого наповнювача у виріб певної пористості. Ці способи засновані на спіканні зернистого наповнювача або із введенням зв'язуючого, або без нього. Як зернистий наповнювач можуть бути застосовані чисто кристалічні речовини у вигляді оксидів – Al_2O_3 , ZrO_2 , або синтезовані заздалегідь керамічні матеріали з переважною кристалізацією муліту, кордієриту, циркону.

Найпоширенішим методом додання керамічному виріб певної пористості є спікання фракціонованих порошків певної дисперсності у суміші із зв'язуючими речовинами. Для збільшення пористості в деяких випадках вводять вигоряючі добавки (деревні опилкування, борошно, декстрин, цукор), або газоутворюючі (магнезит, кальцит). Виріб формують методом лиття, напівсухого або пластичного пресування, після чого обпалюють при відповідній для кожного матеріалу температурі.

У виробництві пористих керамічних виробів основними є наступні технологічні процеси: підготовка сировини, куди входять процеси одержання

порошкоподібних наповнювачів і готування сполучних компонентів; готування формувальних сумішей; формування виробів; теплова обробка виробів.

При пресуванні виробів пористої кераміки компоненти формувальної суміші – наповнювач і зв'язуюча суміш – змінюються. У міру підвищення ущільнюючого зусилля частки наповнювача переміщуються в напрямку зусилля, шляхом вклинювання одних часток між іншими, ковзання одних часток по поверхні інших. Зв'язуюча суміш знижує силу тертя між частками наповнювача, полегшуючи їхнє взаємне переміщення й зменшуючи тертя формувальної суміші об стінки матриці.

Головною вимогою, до матеріалів для пористих керамічних фільтрів, є висока пористість, значна механічна міцність і однорідний розмір пор. Однак звичайні способи виготовлення не дають можливість робити матеріалів з високою пористістю й великою міцністю, тому що збільшення пористості звичайно приводить до зменшення міцності.

1.3 Дослідження в області отримання термостійких керамічних матриць

В якості матриці, що використовуються для виробництва термостійкої кераміки, можуть використовуватися з'єднання, які одержують у системах $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$, $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, $Al_2O_3 - SiO_2$.

Відповідно до діаграми стану $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ основними її з'єднаннями є: муліт ($3Al_2O_3$), титанат (Al_2O_3), кварц SiO_2 , корунд Al_2O_3 , рутил TiO_2 .

Німецькими вченими синтезований керамічний матеріал на основі системи $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ при спіканні зразків в окисному середовищі при температурі 1300-1400°C.

Є відомості про керамічний матеріал з високою термостійкістю – 40-50 теплотмін (130°C – вода 20°C), вогнетривкістю 1760-1820°C и ТКЛР $35 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ наступного складу мас %: Al_2O_3 66-68, SiO_2 19-21, TiO_2 12-14. Фазовий склад даної кераміки представлений титанатом алюмінію й мулітом. Структура

термостійкого матеріалу включає мілкокристалічний титанат, які рівномірно розподілені по всьому об'ємі матеріалу.

Отже, підвищені термомеханічні властивості на основі системи $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ обумовлені фазовим складом, що представлений титанатом алюмінію й мулітом. Голкова будова муліта забезпечує матеріалам високу механічну міцність, а мілкокристалічна структура титанату при низьких значеннях ТКЛР – високу термостійкість.

Кераміка на основі синтезованих алюмосилікатів літію має дуже низький і навіть негативний ТКЛР, що спричиняє гарну термостійкість матеріалів.

Для промислового виготовлення кераміки використовують природні матеріали – тальк, високоякісні вогнетривкі глини й штучний технічний глинозем або електроплавкий корунд.

Однак практично реакція не йде в повній відповідності із цією схемою й у кордиєритовій кераміці завжди присутня клиноенстатит і муліт. Звичайно в кордиєритовій кераміці міститься близько 80% кордиєрита й близько 20% клиноенстатита, муліта й скла. Температура випалювання кордиєрита 1300-1410°C. Кордиєртова кераміка має дуже короткий інтервал випалювання (15-20°C), що сильно ускладнює її виробництво. Для розширення інтервалу випалювання до 40-50°C рекомендується вводити 2-4 % оксидів лужних металів через польовий шпат.

Відмінна властивість кордиєртової кераміки – це низький коефіцієнт лінійного розширення. Завдяки цій властивості даний вид кераміки добре переносить різкі зміни температур і є термостійким матеріалом.

З метою створення термостійких керамічних матеріалів вчені досліджували й інші матриці. Вивчено вплив температури випалювання, кількість зв'язуючого, зернистість наповнювача на керамічні й фільтраційні властивості матеріалу. Як показали дослідження, при збільшенні вмісту глинозему від 10 до 20% відбувалося значне ущільнення матеріалу й збільшення пружності.

Пориста SiC кераміка для фільтрів з високими повітрепроникністю й механічною пружністю може бути отримана шляхом випалювання заготовок, сформованих із гранул, на які попередньо наносили розпиленням вуглець-утримуючий матеріал (фенольну смолу або чистий вуглець).

1.4 Використання високотемпературного синтезу, що самопоширюється, для одержання вогнетривких і тугоплавких керамічних матеріалів

Поняття високотемпературного синтезу, що самопоширюється (СВС) має на увазі процес реалізації екзотермічної реакції в сумішах хімічних елементів і з'єднань, у результаті якого утворюються коштовні конденсовані продукти.

Як пального у СВС-системах використовуються метали (Ti, Ni, Ta та ін.), в якості окислювача неметали (B, C, Si). Характерною рисою є те, що в ході процесу практично відсутній газовиділення, і утворюються повністю конденсовані продукти. Із цієї причини горіння таких систем було названо без газовими.

Вивчення без газового горіння викликало великий інтерес. Високі температури горіння (до 4000 К), більші теплоємності продуктів згорання, низькі значення констант масопереносу, своєрідність кінематичних закономірностей хімічної взаємодії, високотемпературні фазові переходи – все це обумовило специфічну картину горіння й зажадало проведення нових експериментальних і теоретичних досліджень.

Завдяки подвійному інтересу – з боку дослідників і матеріалознавців - вивчення СВС-процесів стало швидко розвиватися. Сильно розширився клас реакцій СВС. У режимі, що самопоширюється, був здійснений прямий синтез різних з'єднань, у тому числі і тих, що не відносяться до тугоплавкого (гідриди, халькогеніди, фосфіди, інтерметаліди).

Останнім часом у зв'язку з успішним хіміко-технологічним застосуванням процесів горіння поняття високотемпературного синтезу, що самопоширюється, трохи розширилося. До СВС стали відносити будь-які процеси горіння, що

протікають із утворенням речовин і матеріалів (у тому числі й процеси в багатокомпонентних системах за участю всіляких з'єднань з утворенням побічних конденсованих і газоподібних продуктів).

Схема найпоширенішої установки для проведення й дослідження СВС наведена на рис.1. Ініціювання здійснюється електричною спіраллю. Для дослідження характеру й швидкості горіння процес фотореєструють.

Після проходження фронту горіння й остигання зразка його витягають і аналізують продукти СВС. Залежно від тиску існують три варіанти установок: вакуумні (10^{-4} – 10^{-5} Па), "балонні" (0,1-15 МПа) і високого тиску (50-500 МПа).

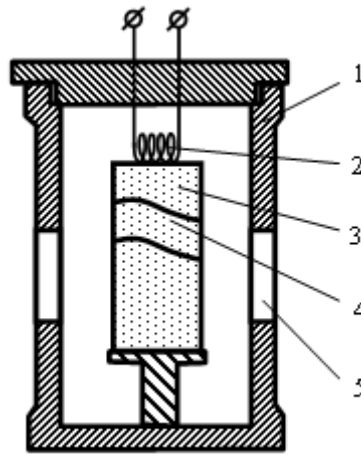


Рисунок 1.1 – Схема типової установки СВС: 1 - герметична посудина (бомба); 2 - електроспіраль; 3 - зразок; 4 - термопара; 5 - вікна для спостережень і зйомки

Найпоширеніші два способи проведення СВС. У першому зразок являє собою оксиди порошкоподібних реагентів, засипані в стаканчик або спресовані, а процес проводять у вакуумі або в середовищі інертного газу. Синтез протікає завдяки реакції в конденсованій фазі. У другому способі зразок складається із часток лише одного реагенту – інший перебуває в газоподібному стані. Для другого випадку хімічній взаємодії конденсованого й газоподібного реагентів передує фільтрація газу: з навколишнього обсягу по порах зразка. У ряді випадків використовують комбіновані варіанти.

Процеси СВС здійснені для багатьох хімічних систем. Це елементні системи: метал-неметал, метал-метал, неметал-неметал; багатокомпонентної суміші: оксид метал-метал відновлювач-неметал та ін.

Мимовільне поширення хвилі синтезу відбувається в результаті сильного тепловиділення при взаємодії хімічних елементів і теплопередачі від гарячих шарів до холодного.

Структура хвилі синтезу представлена на рис.1.2. У загальному випадку вона складається з декількох зон. Основне тепловиділення, що визначає швидкість поширення хвилі, відбувається в другій зоні. Їй передують хвиля прогріву, у якій хімічні реакції ще не йдуть. За зоною тепловиділення перебувають зони пост-процесів, що не впливають на швидкість поширення хвилі. Тут здійснюється дореагування, від якого залежить повнота хімічного перетворення й структурування, що приводить до формування фази кінцевого продукту.

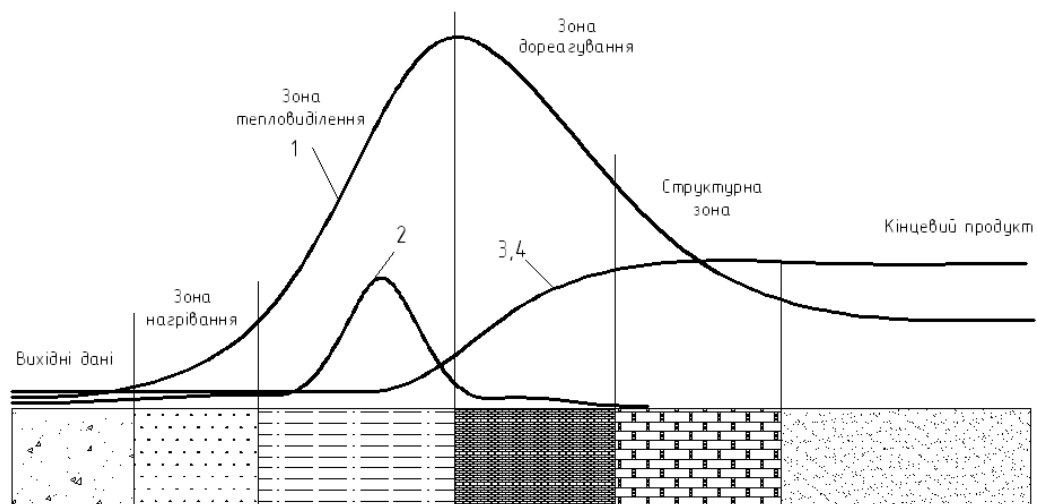


Рисунок 1.2 – Адіабатична структура хвилі синтезу: 1 - температура; 2 - швидкість тепловиділення; 3 - глибина перетворення; 4 - концентрація фази кінцевого продукту

При зміні умов основний стаціонарний режим горіння може порушуватися. Порушення приводять або до нестійкого поширення фронту, або до гасіння. При вивченні СВС в області нестійкого горіння було виявлено два нових режими: автоколивальний і спіновий. При автоколивальному режимі зовні процес виглядає як чергування спалахів і депресій. При спіновому режимі горіння протікає у вогнищі, що поширюється по спіралі на бічній поверхні зразка.

Характерна риса СВС – утворення конденсованих продуктів. Конденсовані продукти горіння несуть інформацію про самий процес, їхній аналіз є додатковим інструментом у дослідженні механізму СВС.

Звичайно об'ємні зміни в ході СВС невеликі і продукт горіння зберігає форму й розміри первісного зразка. Пористість продукту горіння слабо відрізняється від пористості вихідного зразка, а пружність невелика.

Методом СВС-синтезу можливо одержати вогнетривкі й тугоплавкі конструкційні керамічні матеріали, здатні показувати високі експлуатаційні характеристики у виробничих умовах.

Внаслідок високої продуктивності, простоти апаратурного оформлення й можливості одержання матеріалів і виробів із унікальними властивостями процеси СВС усе більше привертають увагу дослідників. Сполучення процесів СВС із відомими технологічними прийомами – обробкою продуктів тиском, відцентровим литтям, екструзією і т.д. привело до створення нових напрямків одержання різних матеріалів і виробів з необхідними властивостями.

Крім того, метод СВС не вимагає високотемпературного випалювання виробів у печах, що дозволить значно знизити витрати на виробництво, скоротить витрати енергоресурсів на виробництво, а отже і знизить собівартість продукції. Відсутність необхідності у високотемпературних печах також приведе до зниження споживання імпортованих вогнетривких матеріалів і виробів. Однією з найбільш перспективних груп керамічних вогнетривких і тугоплавких матеріалів є матеріали на основі карбиду кремнію.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ

Дані науково-технічної літератури, лабораторної і виробничої практики дозволяють стверджувати, що найбільш важливою для визначення властивостей керамічних матеріалів є їх структурна, фізико-хімічна і механічна характеристики, які визначаються комплексом різних досліджень.

2.1 Підготовка сировинних матеріалів і приготування зразків

Для приготування дослідних зразків термостійких керамічних матеріалів використовували наступні сировинні матеріали: глину Веселовського родовища марки та технічний глинозем. Матеріали висушували і просіювали через сито

№1. Компоненти в певному співвідношенні змішували і зволожували. Отриманий прес-порошок залишали на деякий час для вилежування.

Зразки пресували на гідравлічному пресі, питомий тиск пресування складав 20 МПа. Отримані зразки висушували в шафі для сушіння при температурі 100 ± 5 °С і обпалювали при температурах 1200, 1250, 1300 °С. При випалюванні остаточно формується структура матеріалу і утворюється досить міцне тверде тіло з конгломерату неміцно і тимчасово зв'язаних частинок. На отриманих зразках визначали фізико-хімічні властивості.

З тих же сировинних матеріалів готували наповнювача проникної кераміки. Процес підготовки включав: отримання наповнювача заданого фракційного складу (0,25-0,5мм; 0,5-0,63мм; 0,63-1,0мм) і введення єднальних компонентів.

В якості зв'язки вводили бентоніт, муку, рідке скло, а також дрібно мелений фарфоровий бій — для збільшення міцності зразків. Зразки пресували на гідравлічному пресі при тиску 10 МПа. Отримані вироби висушували в шафі для сушіння і піддавали випаленню при температурі 1200°С. Таким чином підвищувалася механічна міцність зразків, на яких потім проводилися дослідження.

Отримання керамічних матеріалів проводилося шляхом СВС-синтеза на зразках, отриманих методом напівсухого пресування. Як основні сировинні матеріали використовувалися алюмінієва пудра, оксид кремнію з питомою поверхнею $175 \text{ м}^2/\text{г}$, оксид кремнію кристалічний у вигляді кварцового піску, сажа чорна для гумотехнічних виробів. Як добавка використовувався бентоніт.

Сировинна суміш готувалася шляхом змішення, в сухому вигляді, заздалегідь відваженої на вагах певної кількості початкових сировинних компонентів. Прес-порошок готувався з використанням в якості зв'язки клею ПВА або розчину ПВС, вологість порошку складає 8-10 %.

Зразки у вигляді дисків діаметром 30 мм і паличок розміром (50x6x5) мм пресували на гідравлічному пресі при тиску пресування 20-40 МПа.

Відпресовані зразки, висушували при температурі 100 ± 5 °С у сушильній шафі. Перед проведенням СВС-процеса, для запобігання розтріскуванню

зразків, здійснювалося їх попереднє прогрівання в печі до температури 350°C. Для проведення СВС-процеса зразки ставилися в нагріту до температури 800-900 °С піч.

2.1.1 Визначення фізико-хімічних властивостей синтезованої кераміки. Основними фізико-хімічними властивостями є: щільність, пористість, розмір пор, водопоглинання, термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплопровідність, теплоємність, механічна міцність, хімічна стійкість.

Щільність визначали методом насичення і гідростатичного зважування (ГОСТ 2211-65 (ІСО 5018-83)). Для насичення зразків, об'ємом 5 см^3 і більше, застосовували кип'ятіння. Насичені рідиною зразки зважували на повітрі і в зануреному стані в рідину на гідростатичних вагах. **Водопоглинання** розраховували по наступній формулі:

$$\hat{A} = \frac{m_1 - m_{\square}}{m} \quad (2.1)$$

де m і m_1 , - маса сухого зразка і насиченого водою відповідно, г.

Щільність і пористість, що здається, синтезованої кераміки визначали згідно ГОСТ 24468-80 (ІСО 5016-86). Щільність, що здається, визначали з виразу:

$$\rho_{\text{еіае}} = \frac{m_{\square}}{m_1 - m_2}, \quad (2.2)$$

де $\rho_{\text{е}}$ - щільність рідини, $\text{г}/\text{см}^3$

m_1 і m_2 - маса насиченого рідиною зразка при зважуванні на повітрі і зануреному в рідину відповідно, г.

Пористість, що здається, визначали по формулі:

$$\check{I}_{\text{е}} = \frac{m_1 - m_{\square}}{m_1 - m_2} \quad (2.3)$$

де m - маса сухого зразка, г;

m_1 , і m_2 - маса насиченого рідиною зразка при зважуванні на повітрі і зануреного в рідину, г.

Для визначення дійсної щільності кераміки найбільшого поширення набув пікнометричний метод. Суть цього методу полягає у вимірі об'єму рідини, витисненою пробєю випробовуваного матеріалу з судини з відомою місткістю.

Дійсну щільність керамічного матеріалу розраховують по формулі:

$$\rho_i = \frac{(m_2 - m_1)\rho_e}{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_4)}, \quad (2.4)$$

де m - маса використовуваного матеріалу, г;

m_1 , - маса пікнометра, г;

m_2 - маса пікнометра з пробєю, г;

m_3 - маса пікнометра з пробєю і рідиною, г;

m_4 - маса пікнометра з рідиною, г;

ρ_e — щільність використовуваної рідини, г/см^3 .

Температурний коефіцієнт лінійного розширення дослідних зразків розміром (5x5x50) мм визначається на вертикальному кварцовому дилатометрі системи інституту скла і кераміки ДКВ-2 в інтервалі температур 20-400 °С при записі показів індикатора годинникового типу через кожних 50°С згідно ГОСТ 10978. Швидкість підйому температури в електричній печі регулюється подачею напруги і складає 4—5 °С/хв. Середня похибка вимірювання складає 1-2 %. Розрахунок середнього коефіцієнта лінійного розширення в інтервалі температур зразка \hat{a} , \hat{E}^{-1} , проводиться по формулі

$$\hat{a} = \frac{n \square}{(t_1 - t_2) \square} + a_{\dots} \quad (2.5)$$

де n — покази індикатора, ділень;

k - ціна ділення індикатора, мм;

$t_2 - t_1$, - перепад температур (кімнатною і кінцевою) для вибраного інтервалу при розрахунку °С;

L — довжина зразка, мм ;

$a_{\hat{a}\hat{a}}$ - поправка на розширення кварцового скла, \hat{E}^{-1} .

Значення ТКЛР дослідних зразків керамічних матеріалів також визначалися на електронному дилатометрі «DIL 402PC» фірми NETCH (Німеччина) в інтервалі температур 20-1000 °С.

Теплоємність керамічних зразків вимірювали на приладі ІТ-с-400 у відповідності з ГОСТ 23250. Досліджувані зразки діаметром $15 \pm 0,1$ мм і заввишки $10 \pm 0,5$ мм поміщали в спеціальну ампулу приладу. При цьому теплоємність розраховується по формулі:

$$\tilde{N} = \frac{K_t}{m} (\tau_T - \tau_0), \quad (2.6)$$

де K_t , - стала приладу;

m - маса зразка, г;

τ_T, τ_0 - час запізнення температури зразка і еталону, відповідно.

Теплопровідність. Для вимірювання теплопровідності у вимірнику теплопровідності ІТ-А-400 використовувався метод динамічного калориметра, що дозволяє отримати температурну залежність параметра, що вивчається. Даний метод заснований на фіксації втрат тепла при проходженні його через зразок.

Вимірювання теплопровідності проводилося на зразках діаметром $15 \pm 0,3$ мм і заввишки $5 \pm 0,1$ мм. Величина коефіцієнта теплопровідності розраховувалася по формулі

$$\lambda = h / P_0, \quad (2.7)$$

де h - висота зразка, мм;

P_0 - опір зразка.

Визначення величини пор. Метод визначення величини пор проводиться по ГОСТ 26849-86. Суть методу полягає у вимірюванні тиску, необхідного для виділення на поверхні повністю насиченого рідиною зразка першої бульбашки повітря, при визначенні максимальної величини пор; у вимірюванні тиску, відповідного початку виділення на всій поверхні зразка бульбашок повітря, при визначенні середньої величини пор.

Зразки повинні мати форму диска діаметром від 25 до 100мм або циліндра (втулки) з робочою поверхнею від 5 до 100. Для насичення зразків застосовують етиловий спирт щільністю 0,807 та поверхневим натягуванням 0,0228 Н/м при температурі 20 °С.

Механічна міцність при стискуванні різних видів кераміки визначається на зразках, розміри і форма яких встановлені відповідними ГОСТ і ТУ на вироби.

Зразки для лабораторних випробувань повинні мати форму куба з довжиною ребра 50мм. Допускаються зразки циліндричної форми діаметром 50мм і висотою 50мм (ГОСТ 4071.2-94 (ISO 8895-86)).

Руйнування зразків проводять на гідравлічних пресах різних марок, що забезпечують необхідне зусилля, рівномірний і плавний підйом навантаження.

Хімічна стійкість. Визначення хімічної стійкості проводиться на цілих зразках або виробах, а також на порошках певного складу. Зручніший і широко застосовується метод визначення хімічної стійкості в подрібненому стані (ГОСТ 473-82).

Найбільш достовірні результати виходять при обробці зерен випробовуваного матеріалу великими 0,5-1,0 мм хімічними реактивами, наприклад, концентрованою сірчаною кислотою і 20%-ним розчином *NaOH*.

Установка для визначення хімічної стійкості включає конічні колби, які сполучені із зворотнім холодильником. Колби з підготовленими пробами встановлюються за допомогою штативів на водяну баню, і здійснюється кип'ятіння протягом години.

2.1.2 Вивчення структури і фазового складу отриманих матеріалів. Для вивчення структури і фазового складу застосовуються методи диференціально-термічного аналізу (ДТА), рентгенофазового аналізу (РФА), оптична і електронна мікроскопія.

Метод диференціально-термічного аналізу (ДТА) - один з основних методів фазового аналізу і встановлення термічної характеристики речовин. При дослідженні процесу спікання керамічних матеріалів, метод ДТА дає наочну

картину фазових перетворень в зразку безпосередньо при його нагріванні, тобто у міру протікання і розвитку цих процесів.

Метод ДТА заснований на вивченні за допомогою виміру температурних процесів, що йдуть з поглинанням або виділенням тепла. Фазові перетворення, що відбуваються в матеріалі, супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, що викликає зміну швидкості нагрівання зразка. При цьому на плавних кривих нагрівання або охолодження з'являються відповідні відхилення у вигляді перегинів і майданчиків, паралельних осі часу.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) широко використовується для дослідження складу, структури і властивостей кристалічних речовин. За допомогою РФА вивчаються якісний і кількісний фазовий склад матеріалу, симетрію кристала, розміри структурних елементів кристалічної ґратки, досліджуються тверді розчини, фазові перетворення в матеріалах під впливом різних чинників.

Для проведення рентгенофазового аналізу зразок піддавався тонкому подрібненню в агатовій ступці, розміри частинок не повинні перевищувати 1—5 мкм.

Рентгенограми порошків досліджуваних матеріалів отримані на установці ДРОН-2 з іонізаційною реєстрацією рентгенівських променів при використанні мідного $Cu-k_a$ і кобальтового $Co-k_a$ катодів і детектора - лічильника Гейгера. Використовувався також автоматичний рентгенівський дифрактометр САД-4 фірми Enrof-Noneus.

Діапазон кутів (2θ) складав $10-70^\circ$. Далі оцінювалася інтенсивність дифракційного максимуму. Для ідентифікації кристалічних фаз використовувалася "Рентгенометрична картотека", що видається Американським суспільством по випробуванню матеріалів (ASTM), а після 1970г, Об'єднаним комітетом порошкових дифракційних стандартів (JCPDS).

Оптична мікроскопія є одним з високоефективних методів дослідження твердих речовин. Дослідження зразків проводилося за допомогою оптичного мікроскопа марки МБС-10, при цьому можна отримати зображення об'єкту,

визначити розмір, форму, взаємне розташування часток і характер поверхні зразка при збільшенні, яке складає від 3,3-100 разів.

Електронна мікроскопія є одним з основних і високоефективних методів дослідження твердих тонкодисперсних речовин. За допомогою електронного мікроскопа можливе отримання зображення об'єкту, визначення розміру, форми, взаємного розташування частинок, характер поверхні зразка при збільшеннях, що багато перевищують можливості оптичної мікроскопії, завдяки використанню електронного променя, довжина хвилі якого в 100 000 разів коротша за довжину хвиль видимого світла.

Мікроструктура зразків досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-5610 LV з системою хімічного мікрондського аналізу EDX JED-2201 JEOL (Японія). Роздільна здатність мікроскопа 3,5-4,5 нм. Зображення виходили з реальної поверхні кола при збільшенні в 50-5000 разів.

2.2 Методи визначення структурних характеристик ППК

Із літературних джерел відома залежність електропровідності від пористості, яка має наступний вигляд:

$$\lambda = \lambda_k (1 - 1,5\Pi), \quad (2.8)$$

де λ і λ_k - питомі електропровідності пористого та компактного матеріалів відповідно.

Знаючи величини λ та λ_k можна легко визначити пористість:

$$\Pi_i = \frac{2(\lambda_k - \lambda_i)}{3\lambda_k}, \quad (2.9)$$

де Π_i - пористість і-го шару;

λ_k - електропровідність компактного матеріалу.

Серед існуючих методів дослідження пористої структури був вибраний металографічний метод. Він оснований на визначенні просвіту пористого

матеріалу за мікрофотографіями. Мікрофотографії для дослідження отримували за допомогою оптичного мікроскопу.

Кінцевою задачею металографічного аналізу вважати статистичну обробку отриманих в процесі вимірювання характеристик об'єктів.

Таблиця 2.1 Пористість керамічного зразка, виготовленого із порошку SiO_2 + Al + C, визначена різними методиками

Матеріал вихідного порошку	Методика визначення пористості					
	металографічний метод 1	Δ , %	металографічний метод 2	Δ , %	метод вихрових струмів	Δ , %
Бронза БрОФ10-1	0,331	5,5	0,35	6	0,315	4,2
Титан BT-9	0,369	5	0,38	7	0,352	4
Сталь X18H15	0,275	5,1	0,251	5,1	0,265	3,8
Порошок SiO_2 + Al + C	0,229	4,8	0,242	5	0,233	4,5

Δ - похибка вимірювання (у порівнянні з ГОСТ 25281-82)

2.3 Визначення коефіцієнта проникливості ППК

Важливою характеристикою фільтруючих ППМ є розподіл проникливості.

Найпростіший заключається у розрізі контрольних зразків із різних частин та вимірюванні їх проникливості. Розповсюджені методи дослідження проникливості через частини поверхонь ППК, які обмежені металічною трубкою з еластичним наконечником різноманітного типу, трубкою без наконечника, або двома камерами, які встановлені один напроти одного, з протилежних поверхонь пористого виробу.

Найкращим є спосіб визначення проникливості через коефіцієнт проникливості за допомогою вдосконаленої установки, яка представлена на рис.2.1.

Установка містить вимірювальну позицію, в яку входить корпус 1 з досліджуваним зразком 2, ущільнювач 3, кришка 4. На корпусі закріплений координатний пристрій 5. На зразку 2 за допомогою джерела тиску 6 створюється перепад тиску, величина якого контролюється манометром 7. Манометр 8 служить для контролю тиску на джерелі тиску 6. Кількість розходу повітря через зразок контролюється датчиком 9 на вході та датчиком 10 – на виході.



Рисунок 2.1 – Загальний вигляд установки для визначення проникливості:

1 – корпус; 2 – досліджуваний зразок; 3 – ущільнювач; 4 – кришка; 5 – координатний пристрій; 6 – джерело тиску; 7, 8 – манометри; 9, 10 – датчики.

Особливою відмінністю даної конструкції є можливість визначення проникливості відразу чотирьох досліджуваних зразків з різною пористістю, Дана конструкція розроблена для вимірювання проникливості типу тіл обертання: втулок, трубок тощо.

На рис.2.2 представлені конструкції контролюючих блоків установки для вимірювання проникливості.



Рисунок 2.2 – Контролюючі органи установки для визначення проникливості: 6 – джерело тиску; 7, 8 – манометри; 9, 10 – датчики.

Коефіцієнт проникливості:

$$k = \frac{Q \cdot m \cdot h}{S \cdot P}, \quad (2.10)$$

де Q – розхід повітря через зразок, м³/с;

m – динамічна в'язкість повітря при експлуатаційних умовах, Па×с;

h – товщина зразка, м;

S – площа фільтрації дослідного зразка, м²;

P – перепад тиску на зразку, Па

При вибраному методі визначення проникливості похибка, яка розрахована при розході не більше $0,8 \text{ м}^3/\text{с}$, не перевищила $\pm 6\%$.

2.4 Визначення максимального розміру пор фільтруючих ППМ

Максимальний розмір пор ППМ визначається методом витіснення рідини за ГОСТ 26849-86 за допомогою установки для визначення проникливості ППМ (рис. 2.2.). Для цього зразок заповнювали рідиною і поміщували у корпус 1 (рис. 2.2.). Потім на поверхню зразка наносили шар спирту, товщиною 2-3 мм, і під кришку 4 подавали повітря під тиском, величину якого плавно збільшували за допомогою джерела тиску 6 та манометра 8 до тих пір, доки по всій поверхні зразка не починався інтенсивний вихід бульбашок повітря. За величиною тиску, враховуючи, що кут змочування рівний нулю, можна визначити максимальний розмір пор фільтруючих ППМ:

$$D_{\max} = \frac{4 \times 10^6 \cdot \sigma}{P - \rho \cdot g \cdot h}, \quad (2.16)$$

де σ - сила поверхневого натягу спирту, Н/м;

P – тиск, при якому виділяється бульбашка газу, Па;

ρ - густина рідини, г/см³;

g – прискорення вільного падіння, м/с²;

h – висота стовпця рідини під дослідним зразком (позиція 1 рис. 2.2.)

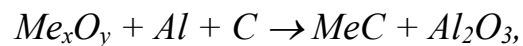
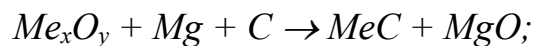
До основних переваг даного методу слід віднести можливість використання дослідного зразка для проведення наступних досліджень. При цьому точність

вимірювань достатньо висока – максимальна похибка вимірювань не перевищує 5% [58].

2.5 Установа для дослідження СВС- порошоків різних типів

Дослідження за технологією порошоків були початі з тугоплавких з'єднань на основі титану, у зв'язку з актуальністю проблеми заміни дефіцитного вольфраму. Спочатку для синтезу цих з'єднань використовувалися тільки елементи. Пошук різновидів синтезу і сировинних матеріалів привів до зростання номенклатури СВС- порошоків.

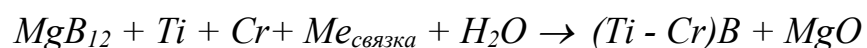
Узагальнені хімічні формули синтезу порошоків різних типів можна представити:



де Me - один або декілька металів.

Основні фізичні параметри процесу синтезу різних типів порошоків знаходяться в наступних межах: максимальна температура в хвилі синтезу найбільша для порошоків литих 3000—5000°C і найменша для порошоків елементних 1500—3000°C; швидкості поширення хвилі синтезу (горіння) складають для елементних порошоків 0,02—2 см/с, магнієтермічних і композиційних 2—5 см/с, для литих 1—10 см/с. Решта параметрів синтезу близька для різних типів порошоків.

У основі технології синтезу подвійного титан-хромового бориду лежить реакція:



Технологічна схема отримання включає наступні операції: змішування, фільтрація, формування брикетів, сушка від води.

Кінцевий продукт володіє високим фізико-механічними властивостями, що дозволяють використовувати його як композиційний наплавлювальний зерновий

матеріал, замінюючи дефіцитний карбід вольфраму. При виробництві 1 тони наплавлувального бориду СВС забезпечується економія 3 тон релита (за рахунок різниці питомих ваг) і 75 тис. кВт(година електроенергії).

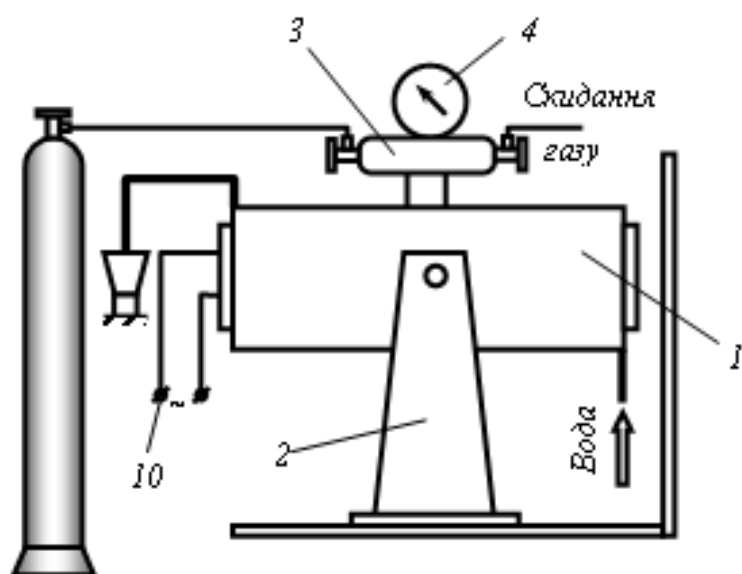
Технологічний процес отримання СВС-нитридів алюмінію, титану, бору, цирконію і ін. використовує як джерела азоту тверді азотовмісні агенти — оксиди лужних і лужноземельних металів. Синтез йде в середовищі аргону при тиску до 5 МПа. Продукти синтезу володіють високою чистотою.

СВС-порошки карбіду титану, що не вимагає додаткового подрібнення, отримані з використанням хлор-полімера, замінюючого частково вуглець (сажу). З дешевої сировини — титанової губки і з використанням органіки (меламіну, уротропіну) отримані порошки нітриду і карбонітрида титану.

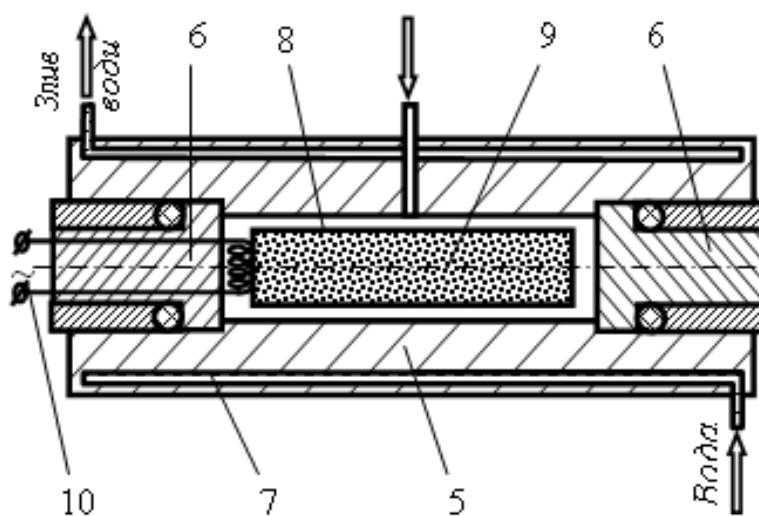
Металеві СВС-порошки ніобію, заліза і хрому (марганцю) отримують з оксидів шляхом відновлення відповідних оксидів металів алюмінієм і магнієм.

Спільна технологічна схема отримання СВС-порошків різних типів приведена на рис.2.3.

Для операцій, які передують синтезу, — підготовчих, а також для операцій дроблення, помелу і просіювання кінцевого продукту використовується, в основному, стандартне устаткування, запозичене з порошкової металургії, промисловості будівельних матеріалів і інших галузей техніки. Для кислотного збагачення використовується також стандартне устаткування хімічної промисловості.



а)



б)

Рисунок 2.3 – Схеми простих з'єднань реактора в установках СВС (а) і пристрої «універсального» реактора (б): 1 – реактор; 2 – шарнірна стійка; 3 – газопровід з вентилями; 4 – манометр; 5 – корпус реактора; 6 – кришка; 7 – водоохолоджуваний кожух; 8 – реакційний стакан; 9 – реакційна шихта; 10 – електроди із спіраллю

3 ВДОСКОНАЛЕННЯ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Теоретичне дослідження обладнання для пресування керамічних ППМ

Комплексне дослідження процесу ущільнення ППМ, що спрямоване на впровадження вдосконалених технологій є актуальною науковою і практичною задачею в області сучасного машинобудування.

Нові раціональні технології повинні комплексно задовольняти сучасні вимоги до їх виготовлення та повинні забезпечувати відносно мінімальні енергосилові параметри.

Процеси консолідації ППК на етапі формування заготовок, мають вирішальний вплив на економічні характеристики при виготовленні таких виробів. При цьому традиційні процеси пресування, володіючи певними перевагами, мають ряд обмежень і тому повністю не вирішують проблему виготовлення якісних виробів. Вибір того чи іншого способу формування визначається вимогами до властивостей виробу.

Не існує жодного технологічного процесу, який включає основні позитивні ознаки традиційних способів пресування, не маючи недоліків. Тому при виготовленні керамічних ППК даним вимогам найбільше відповідає радіальна схема.

Д
л
я Порівняно з відомими конструкціями модель установки, при однакових габаритах, здатна створювати тиск до 250МПа.

з Схема преса, який складається з каркасу, наведена на рис.3.2 та 3.3.

д За допомогою даного пресу реалізується технологія пресування ППК.

і
й
с
н

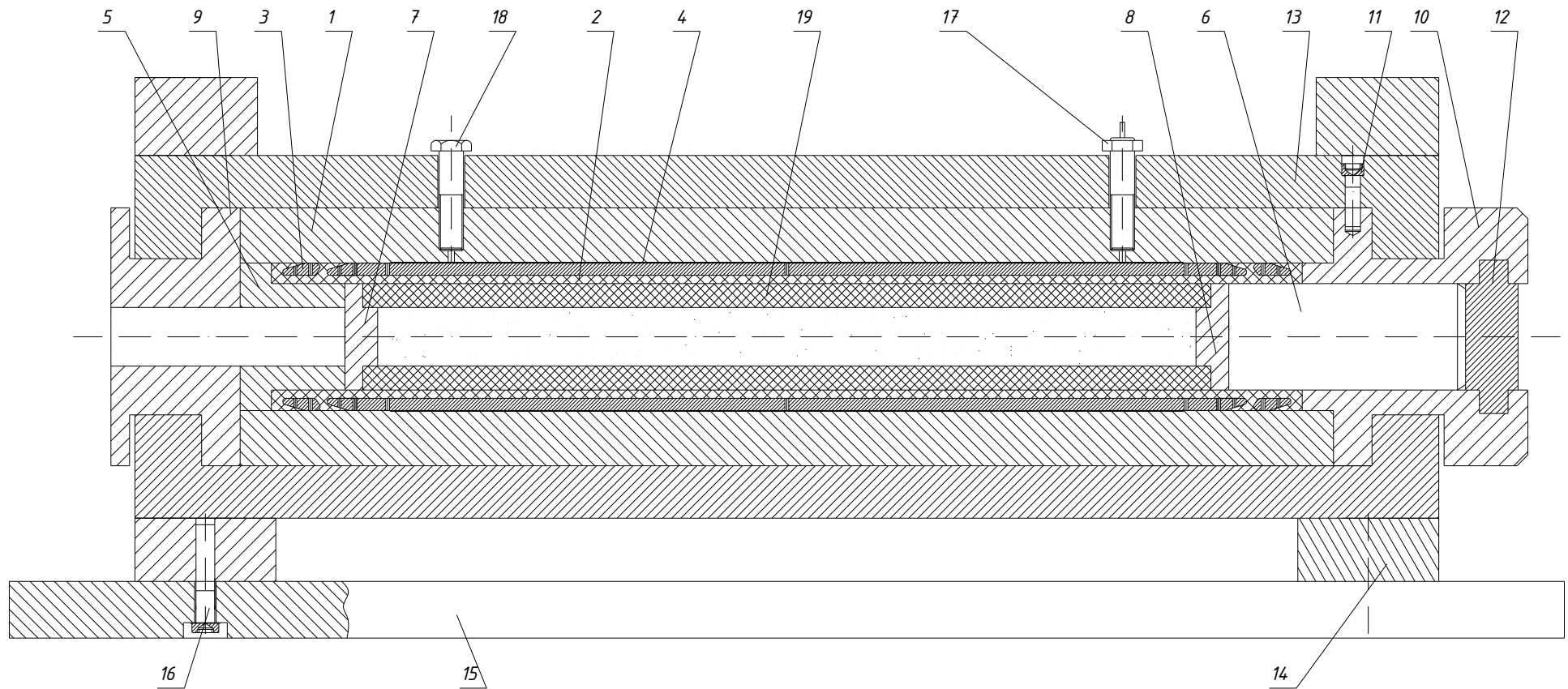


Рисунок 3.1 – Пристрій для пресування керамічних пористих проникних матеріалів: 1 – корпус; 2 – армована еластична оболонка з манжетами; 3 – вставки; 4 – робоча камера; 5, 6, 7, 8 – проміжні упори; 9 – кільце; 10 – кришка; 11 – гвинт; 12 – повзун; 13 – жорстка циліндрична рама; 14 – кільце; 15 – стіл; 16 – гвинти; 17 – штуцер; 18 – заглушка; 19 – еластичний вкладиш.

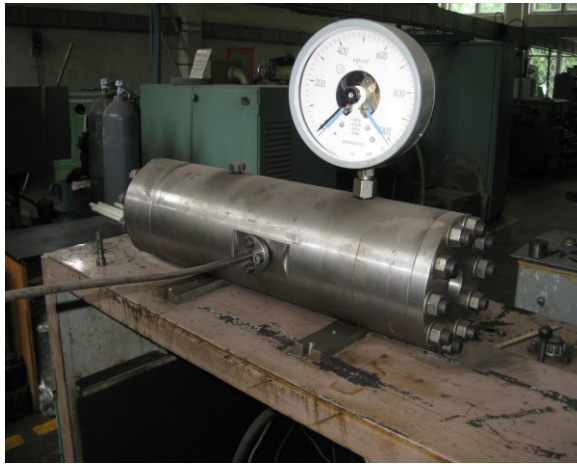
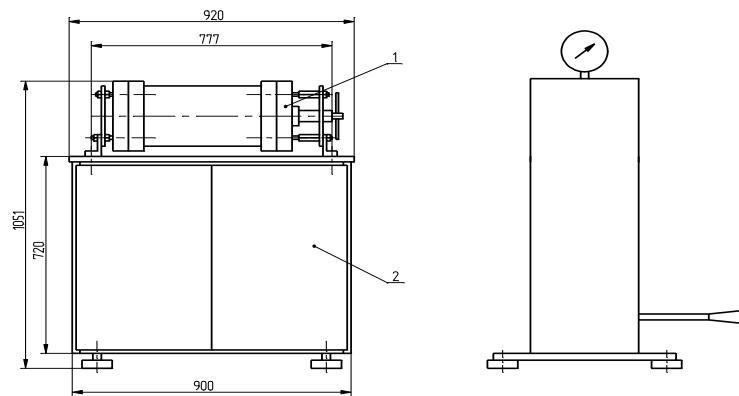


Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд пристрою для пресування керамічних фільтрів



а)



б)

Рисунок 3.3 – Принципова схема (а) та загальний вигляд пресувального комплексу: 1 – пристрій для пресування ППК, 2 – каркас

П

П Для розрахунку корпусу на міцність:

К матеріал – сталь 40Х ГОСТ 4543-71;

– границя текучості - $\sigma_m=650$ МПа;

В внутрішній тиск $p \leq 150$ МПа,

И радіальне напруження $\sigma_r = -p$;

Г зовнішній діаметр – 180 мм;

О внутрішній діаметр – 94 мм.

Т Радіальне і тангенціальне напруження:

О

В

Л

е

Н

і

$$\sigma_r = \frac{p \cdot a^2}{b^2 - a^2} \left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right),$$

$$\sigma_\tau = \frac{p \cdot a^2}{b^2 - a^2} \left(1 + \frac{b^2}{r^2}\right),$$

де a і b – радіуси внутрішньої і зовнішньої поверхні корпусу відповідно, $a = \frac{d_B}{2}$

а
, $b = \frac{D_{BH}}{2}$;

д r – дійсний радіус корпусу, який лежить в межах $[a..b]$.

о Тоді визначаємо:

п

$$\sigma_{r, \text{ при } r=a} = -p = -150 \text{ МПа},$$

о

$$\sigma_{r, \text{ при } r=b} = 0 \text{ МПа},$$

м

о

$$\sigma_{\tau, \text{ ідè } r=a} = \frac{p \cdot a^2}{b^2 - a^2} \left(1 + \frac{b^2}{a^2}\right) = 150 \cdot \frac{90^2 + 47^2}{90^2 - 47^2} = 262,49 \text{ (МПа)},$$

г

о

$$\sigma_{\tau, \text{ ідè } r=b} = \frac{p \cdot a^2}{b^2 - a^2} \left(1 + \frac{b^2}{b^2}\right) = 150 \cdot \frac{2 \cdot 47^2}{90^2 - 47^2} = 112,5 \text{ (МПа)}.$$

ю

На рис.3.4. зображені епюри зміни радіального і тангенціального напруження по товщині циліндра.

а

н

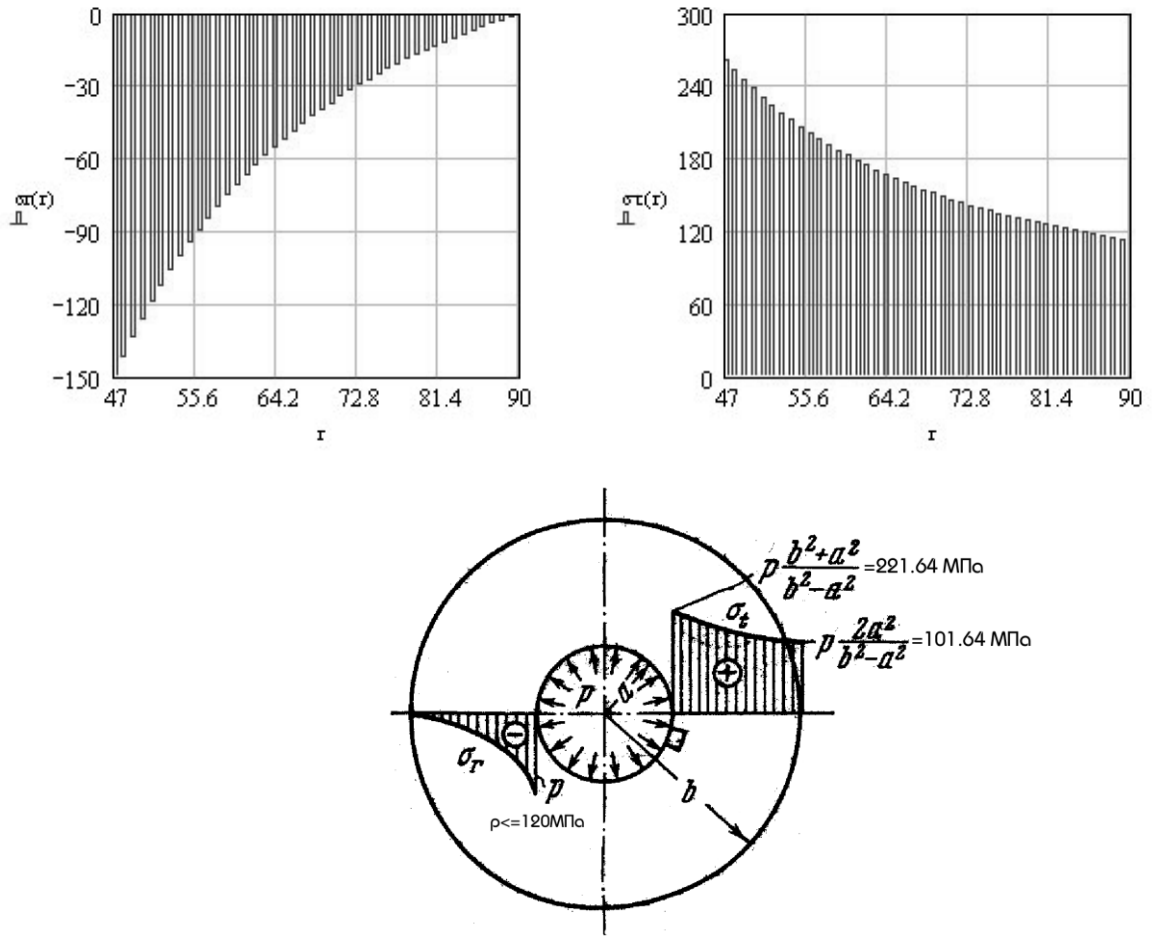


Рисунок 3.4 – Епюри напружень по товщині циліндра

Як видно з рисунку, найбільш небезпечною є внутрішня поверхня корпусу, так як у ній виникають максимальні σ_r і σ_τ .

З

а

$$\sigma_{\text{екв}} = \sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_\tau - \sigma_r, \text{ так як } \sigma_1 = \sigma_\tau, \sigma_3 = \sigma_r,$$

т

де $\sigma_{\text{екв}}$ - розрахункове напруження повинне бути рівним границі текучості при розтязі.

Р Тоді :

і

$$\sigma_{\text{екв}} = \sigma_\tau - \sigma_r = 262,5 + 150 = 412,5 \text{ МПа} \ll [\sigma_m]$$

є

ю

н

а

Так як корпус під час роботи не сприймає осьових навантажень, тоді $\sigma_z = 0$.

Звідси випливає, що:

$$\sigma_{\text{екв}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \sqrt{(150 - 262,5)^2 + (150 - 0)^2 + (0 - 262,5)^2} = 361,6 \text{ МПа} \ll [\sigma_m]$$

Коефіцієнт запасу міцності рівний:

$$k = \frac{[\sigma_m]}{\sigma_{\text{екв}}} = \frac{650}{361,6} = 1,79$$

3.2 Автоматизація проектування установок для сухого радіально-ізостатичного пресування керамічних ППМ

Трудомісткість і вартість проектування визначається об'ємом та глибиною інженерних знань та умінь наочної області, закладених в систему проектування. У існуючих САПР інженерні знання залишаються поза системою проектування. Виходом із даного положення є застосування спеціалізованих автоматизованих САД-систем, адаптованими до конкретної наочної області.

Створення САПРП установки для пресування на основі параметризації є перспективною технологією виконання конструкторських робіт у сучасному м

а

У розробленій САПР механізм проектування реалізований із T-FLEX CAD.

До складу такої системи входять наступні програмні модулі (рис.3.5):

- о – модуль вибору схеми;
- б – модуль введення даних для розрахунку;
- у – модуль розрахунку установки;
- д – модуль побудови параметричної моделі

у

в

з

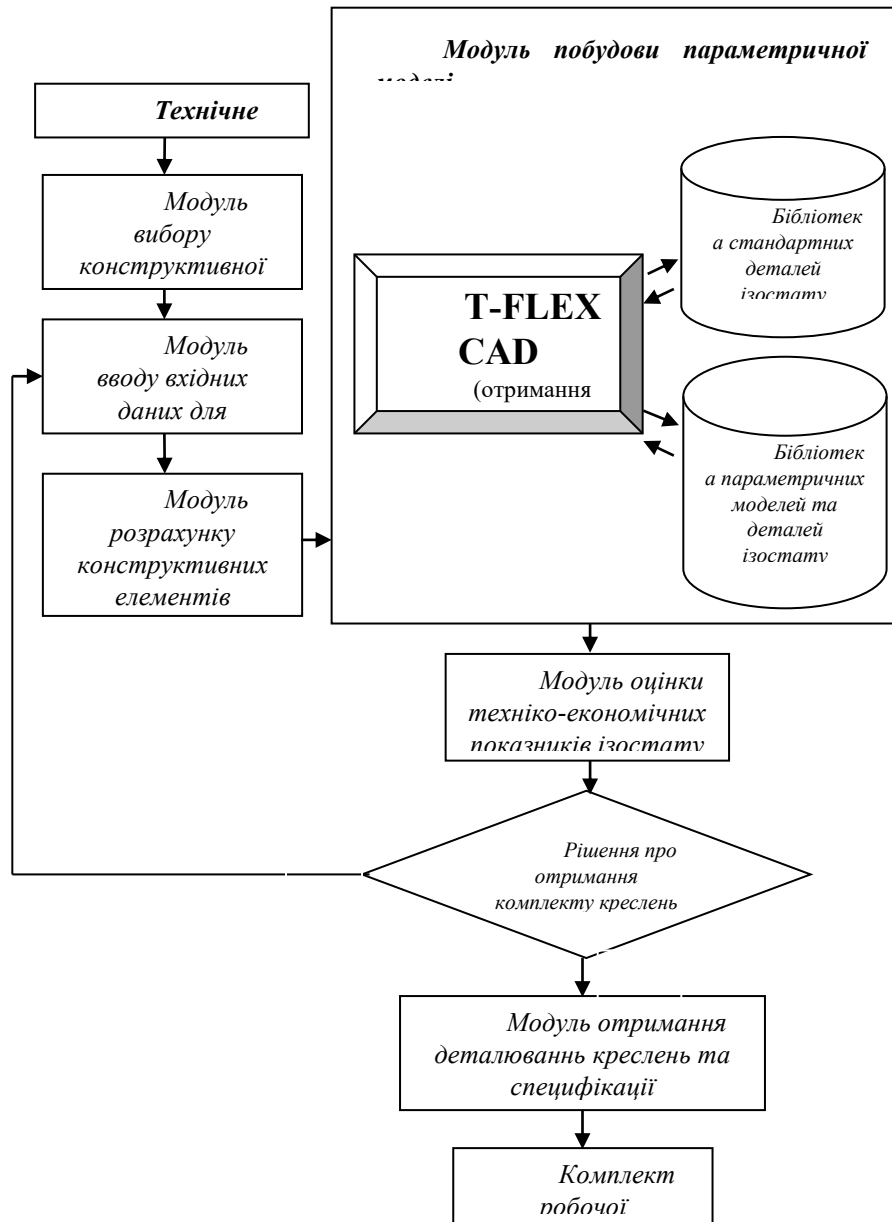


Рисунок 3.5 - Структурна схема САПР установок для пресування ППК

Всі ці модулі розроблені в T-FLEX CAD (рис.3.6).

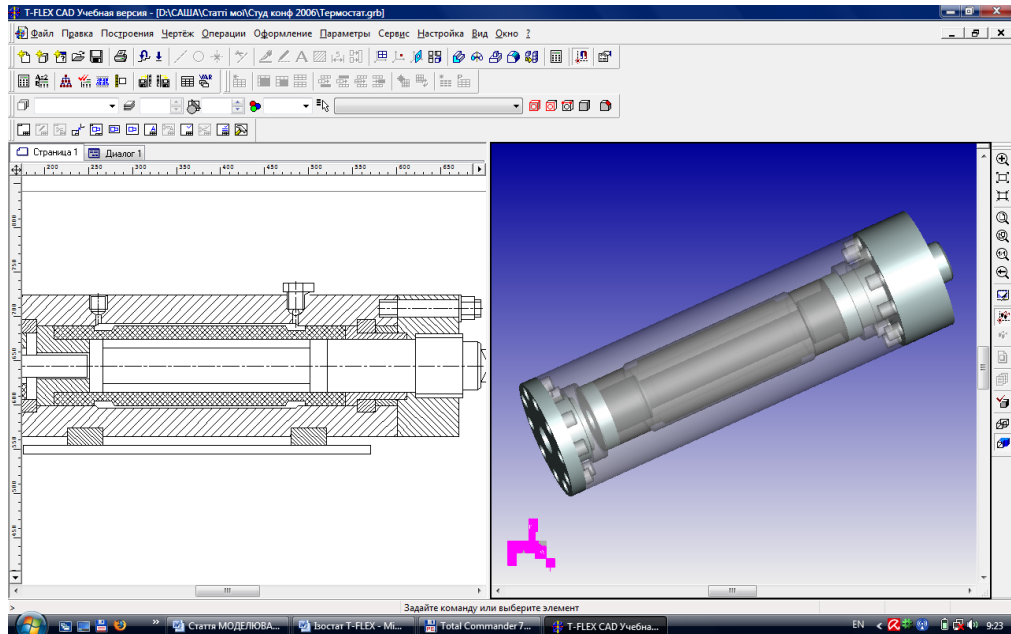


Рисунок 3.6 – САПР на базі T-FLEX CAD.

Тут при зміні початкових даних при проектуванні пресу відбувається розрахунок довжини оправки, внутрішнього діаметру оболонки, зовнішнього діаметру оболонки. Відбувається оновлення параметрів параметричної моделі і, відповідно, оновлення креслень і специфікацій (рис. 3.7).

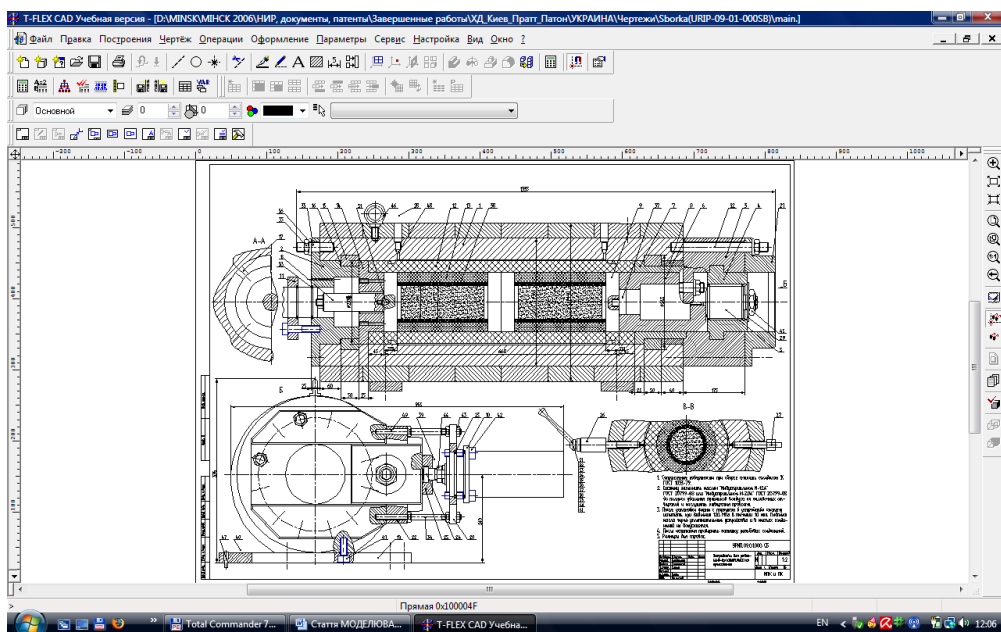


Рисунок 3.7 - Отримання технічних креслень у системі T-FLEX CAD

4 ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ КЕРАМІЧНИХ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Створення керамічних пористих матеріалів

Створення нових керамічних матеріалів є важливою задачею сучасного матеріалознавства, що дозволить забезпечити рід галузей промисловості країни очисткою рідин та газів.

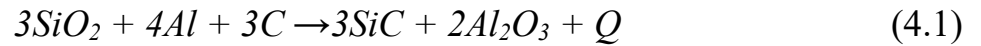
Області застосування ППК не обмежується лише фільтрацією. Вони використовуються тонкого розподілення повітря у рідкі середовища (аерація) при очистці промислових вод, із-за забруднення яких будь яка промисловість несе значні збитки.

Велику увагу являє прониклива пориста кераміка з високою термостійкістю та вогнеупорністю.

Пористі елементи з такої кераміки можуть служити передумовою для розробки нових тепловиділяючих систем із потоками тепла великої потужності. Це дає можливість створення нових видів промислового обладнання з високими коефіцієнтами корисної дії.

Тому потреба у конкурентоздатних фільтруючих керамічних матеріалах в Україні достатньо велика. При створенні та застосуванні таких матеріалів вирішуються питання екологічного характеру.

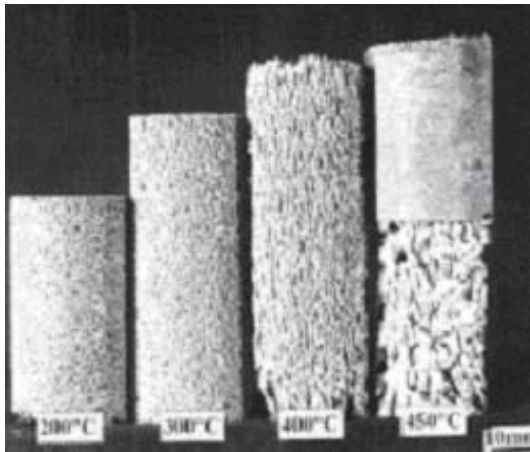
Для отримання керамічних пористих матеріалів нами була звернена увага на порошкову суміш з SiO_2 , Al та активної сажи C . Реагенти змішувалися у кульовому млині протягом 2 год. Співвідношення маси керамічних кульок діаметром 8 мм до маси порошкових реагентів склало 4:1. Молярне співвідношення складових $SiO_2:Al:C$ склало 6:3:1. Приготовлена суміш даних реагентів такого складу може бути синтезована у СВС-режимі з утворенням Al_2O_3 і SiC після ініціювання за схемою:



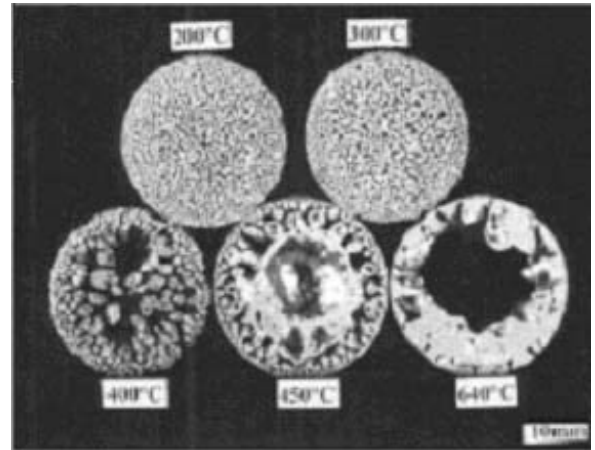
Для ініціювання реакції потрібно було провести нагрів до температури 200-600⁰С. Зміна температури нагріву зразку дозволяє змінювати розміри та форму частинок, регулювати пористість по об'єму (рис.4.1.).

Також було встановлено, що СВС-реакція може сама починатися при об'ємному нагрів зразка в інтервалі температур 650-680 ⁰С.

Спінання СВС-процесом дозволяє отримувати вироби з особливими властивостями - відкрита пористість, висока міцність.



а)



б)

Рисунок 4.1 – Пористі керамічні системи з різними температурами нагріву: а, б – зразки Al_2O_3 і SiC отримані СВС-спінанням

На рис.4.2 представлено керамічний пористий елемент отриманий СВС-спінанням.



Рисунок 4.2 - Керамічний пористий елемент отриманий СВС-спіканням

Розробка ППК є актуальною задачею, так як в останній час отримують розповсюдження горілки з пористою керамікою для підвищення частки променевої складової при спалюванні газу.

4.2 Розробка нової технології отримання керамічних пористих матеріалів

Найбільш широке розповсюдження керамічні фільтруючі матеріали отримали для очистки рідин та газів. Проведені дослідження довели, що керамічні фільтри з пористою структурою мають кращі експлуатаційні характеристики.

Проведені експериментальні дослідження по оптимізації усіх характеристик керамічних фільтруючих матеріалів дозволили розробити новий технологічний процес їх.

Технологія отримання керамічних фільтруючих матеріалів представлена на рис.4.3.



Рисунок 4.3 – Схема технологічного процесу отримання керамічних фільтруючих матеріалів

Новий технологічний процес отримання керамічних матеріалів включає:

- підготовку вихідних керамічних порошків та декстрину;
- дозування кожного шару;
- приготування шихти у змішувачу об'ємом 2 дм³. Змішування проводилось у режимі перекочування при швидкості обертання $n=80-120$ об/хв. При змішуванні використовувались сталеві кулі діаметром 12 мм у кількості 8 шт. Час змішування 2 год;
- дозування шару в форму (рис.4.4);

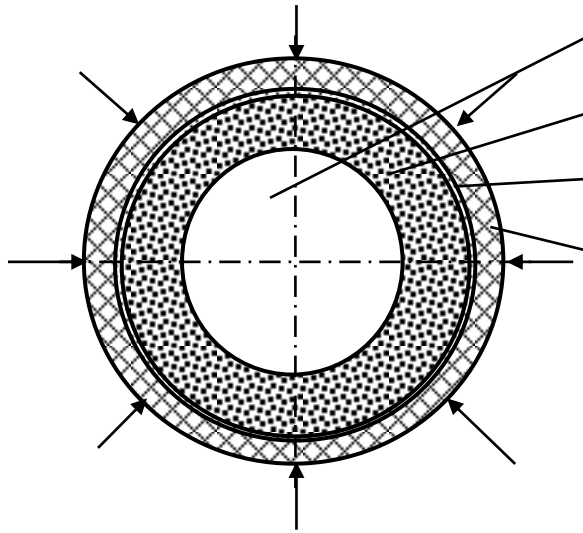


Рисунок 4.4 – Схема виготовлення керамічного шару фільтруючого матеріалу: 1 – оправка; 2 – керамічний шар; 3 – прошарок; 4 – оболонка

- пресування засипки при тиску 150 МПа на установці сухого радіально-ізостатичного пресування (рис.3.4 – 3.6);
- сушіння заготовки протягом 6 год на повітрі;

4.3 Дослідження властивостей керамічних пористих матеріалів

Основним напрямком використання матеріалів на основі розглянутого вище матеріалу є очистка рідин та газів. Тому особливий інтерес представляє застосування подібних матеріалів для очищення технічної води від механічних забруднень.

Керамічний фільтруючий матеріал $\text{Ø}40 \times 220$ мм, отриманий за новою технологією (п.4.2) методом сухого радіально-ізостатичного пресування із порошку відходів керамічного виробництва та декстрину зображений на рис.4.5.

Рис.4.6 показує структуру даного керамічного фільтруючого матеріалу.

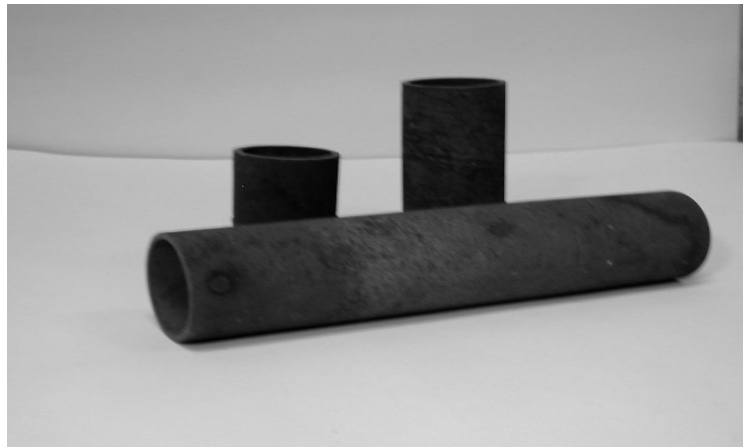


Рисунок 4.5 – Керамічний фільтруючий пористий матеріал $\text{Ø}40 \times 220$ мм, отриманий методом сухого радіально-ізостатичного пресування із відходів керамічного виробництва та декстрину

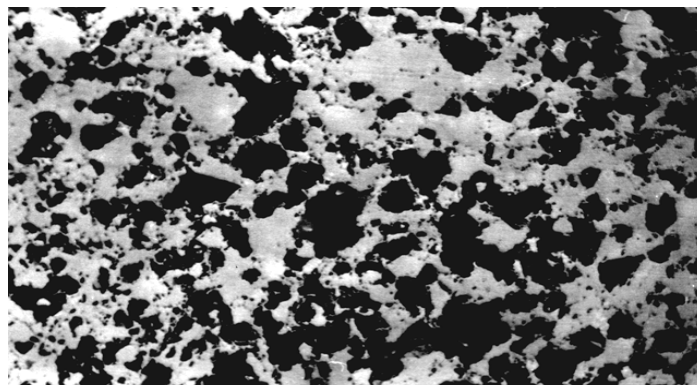


Рисунок 4.6 – Структура керамічного пористого порошкового матеріалу

Також проводились дослідження розподілу пористості керамічних матеріалів за допомогою скануючого електронного мікроскопа CAMSCAN з аналізатором EDX. Результати досліджень наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Пористість зразків, виготовлених із керамічного порошку та декстрину

Матеріал вихідного порошку	Методика визначення пористості					
	металографічний метод	Δ, %	„OPTIMAS 6.1”	Δ, %	метод вихрових струмів	Δ, %
Керамічний фільтруючий ППМ (відходи керамічного виробництва + декстрин)	0,36	6	0,345	5,5	0,355	5,1
Керамічний фільтруючий ППМ (суміш SiO ₂ , Al та активна сажа С)	0,45	6,2	0,413	5,8	0,441	5,5

На рис.4.7 - 4.9 наведені результати експериментальних досліджень розподілу по січенню в момент забивання забруднювачем основних параметрів керамічних фільтрів: розміру пор, коефіцієнту проникливості та пористості.

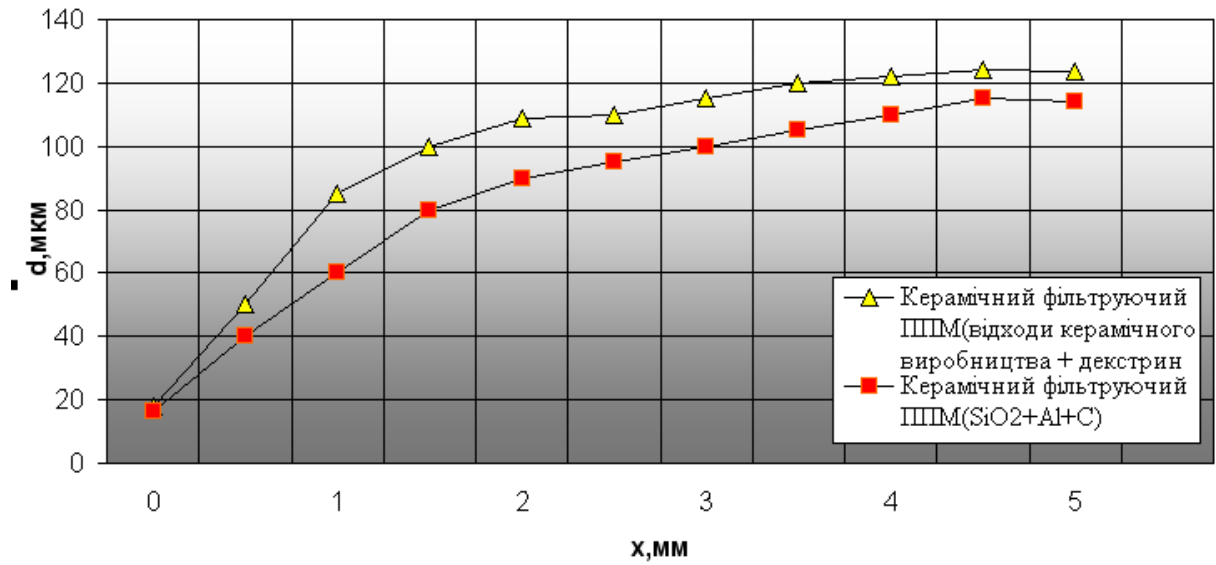


Рисунок 4.7 – Експериментальні залежності розподілу розмірів пор за січенням керамічних фільтрів

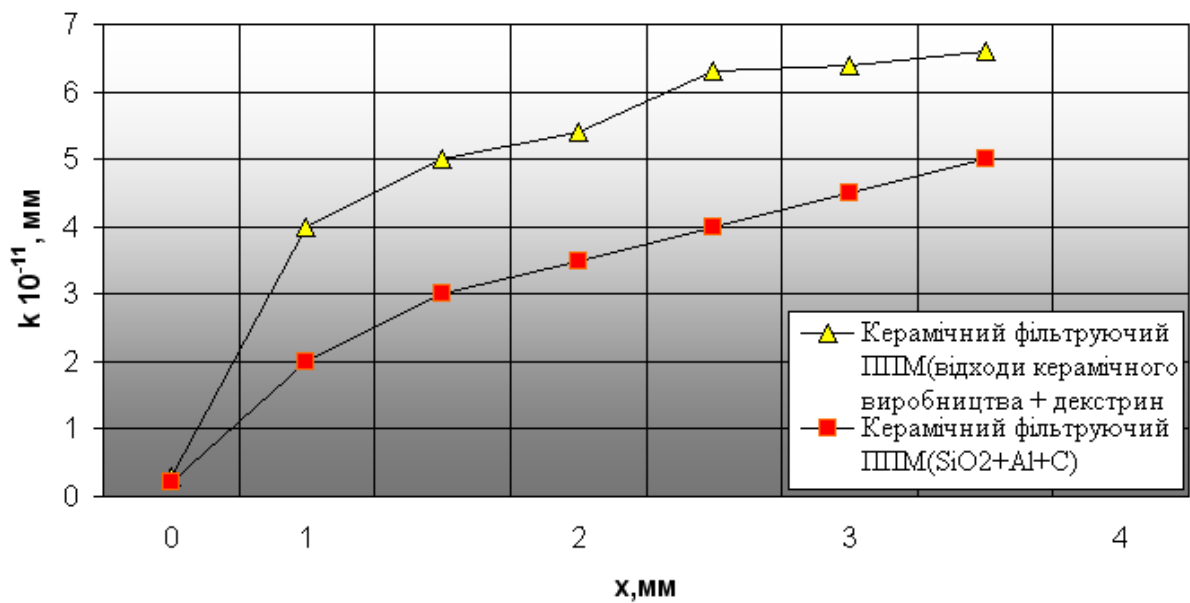


Рисунок 4.8 – Експериментальні залежності розподілу за січенням керамічного фільтру коефіцієнта проникливості

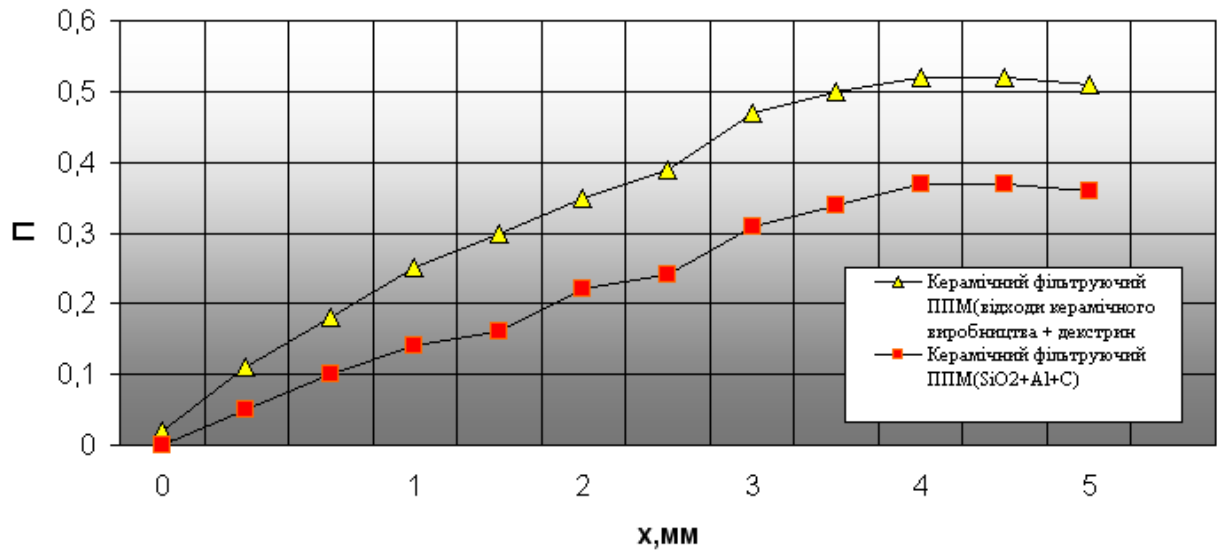


Рисунок 4.9 – Експериментальні залежності розподілу за січенням керамічних фільтрів пористості

Розподіл частинок забруднювача по розмірам не значно впливає на розмір пор, коефіцієнт проникливості та пористість. Це дає змогу говорити про ефективне використання керамічних фільтруючих матеріалів.

Важливою експлуатаційною характеристикою фільтруючих ППМ є їх механічна міцність. Її необхідний рівень залежить від умов експлуатації, що впливає на надійність та строк служба фільтрів.

Залежність максимального коефіцієнта проникливості від допустимого рівня міцності наведено на рис.4.10.

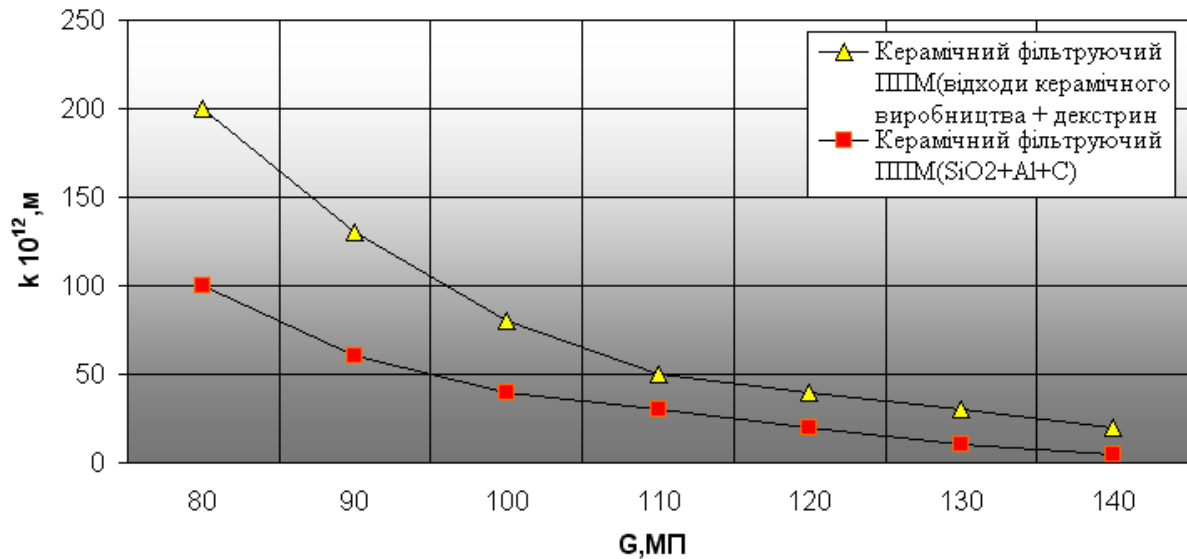


Рисунок 4.10 – Експериментальні залежності максимального коефіцієнта проникливості від допустимого значення міцності керамічних фільтруючих матеріалів

Тут механічна міцність керамічного фільтруючого матеріалу вища за міцність керамічного фільтруючого матеріалу з SiO₂+Al+C за рахунок перетікання менших частинок порошку у більші пори, що робить фільтр міцнішим після спікання.

4.4 Перспективи розвитку процесів отримання керамічного пористого матеріалу

Розвиток високих та сучасних технологій у будь якій галузі науки та техніки неможливий без застосування надтонких фільтруючих матеріалів. Наприклад, чистота кремнію, який використовується для створення напівпровідникових структур, повинна відповідати 99,999999999%, що неможливо досягнути без відповідної очистки технологічних газів (азот, кисень, аргон, та гелій). Не меншою чистотою повинні володіти ін'єкційні розчини, присутність вірусів та хворобливих мікробів у яких недопустима.

Надтонка очистка необхідна і для отримання стерильного повітря, який подається на аерацію культурних рідин при культивації біологічно активних препаратів у ряді процесів мікробіологічного синтезу, наприклад, при виробництві амінокислот і ферментів, стерилізації харчових продуктів. Розроблені у наш час фільтруючі матеріали – полімерні мембрани володіють невисокою механічною міцністю і не працюють при температурах більше 130⁰С, що обмежує їх застосування. Нові можливості створення сучасних керамічних матеріалів із надтонкою очисткою відкриваються з розвитком нанонауки та нанотехнологій, які дозволяють виготовляти металічні та керамічні фільтруючі матеріали з нанометричними розмірами пор.

Для виготовлення експериментальних зразків нами був вибраний керамічний порошок отриманий з відходів керамічного виробництва з розміром частинок порошку -0,050 мм.

Технологія отримання керамічного фільтруючого матеріалу полягала у наступному: в якості методу формування порошкової суміші був вибраний метод формування, який полягав у засипці керамічного порошку у простір між оправкою та формоутворюючою оболонкою установки для пресування та подальшим пресуванням при тиску 300 МПа. Далі проводилась засипка порошку карбонільного нікелю марки ПНК–УТ2 ГОСТ 9722-79 з частинками порошку 20-50 мкм та пресування при тиску 250 МПа. Після видалення пресовки її спікали при температурі 950±15⁰С у середовищі дисоційованого аміаку. Час спікання складав 1 год.

На рис.4.11. зображений керамічний пористий елемент з нанометричними поверхневими порами.



Рисунок 4.11 – Керамічний пористий елемент з нанометричними поверхневими порами (керамічний порошок з відходів керамічного виробництва та порошок карбонільного нікелю марки ПНК–УТ2)

Запропонований метод отримання керамічних матеріалів у порівнянні з традиційними методами пресування призводить до зменшення зони перекриття і, відповідно, дозволяє отримувати зразки з більш високою проникливістю при тих же розмірах пор та високою міцністю.

Отже, для формування керамічних пористих матеріалів з нанометричними порами доцільно використовувати метод пресування, який дозволяє отримувати керамічні фільтри, у яких тільки поверхневий (мембранний) шар складається із порошоків з нанометричними розмірами частинок.

ВИСНОВКИ

1. На основі літературних досліджень доведено, що до перспективних високоефективних елементів належать керамічні фільтруючі вироби.
2. Були проведені дослідження необхідного порошкового керамічного складу наповнювача для забезпечення необхідної пористості й проникності;
3. Проаналізовано обладнання для пресування керамічних пористих матеріалів.
4. Наведені принципи керування властивостями керамічних пористих порошкових матеріалів за рахунок теоретичного, технологічного та інструментального забезпечення технології їх виготовлення.
5. Зроблені дослідження впливу умов синтезу й введення добавок, на властивості продуктів СВС-процесів, що утворюються в результаті дослідження.
6. Показані перспективи розвитку процесів отримання керамічних матеріалів з нанометричними розмірами пор багатофункціонального призначення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Оцінка якості фільтрів виготовлених з порошкових матеріалів в режимі СВС / В. Д. Рудь, Н. М. Защепкіна, Л. М. Самчук, О. Ю. Чужкова // Наук. нотатки. – 2012. – Вип. 36. – С. 280–282.
2. До експериментального визначення поверхні навантаження металевих порошків / В. Д. Рудь, О. В. Заболотний, Т. Н. Гальчук, О. Ю. Повстяной, Л. М. Клепач // Наук. нотатки. – 2015. – Вип. 17. – С. 304–309.
3. Патент України № 63558 А МПК 7 В22F9/04. Спосіб отримання металевого порошку з шламових відходів підшипникового виробництва / В. Д. Рудь, Т. Н. Гальчук, О. Ю. Повстяной. – Опубл. 15.01.04; Бюл. № 1.
4. Повстяной О. Ю. Удосконалення технології виготовлення пористих порошкових матеріалів з використанням відходів промислового виробництва: дис. ... канд. техн. наук. – Луцьк, 2007. – 170 с.
5. Патент України на винахід № 76002 С2 МПК (2006) В01D 39/00. Спосіб отримання фільтрів / О. Ю. Повстяной, В. Д. Рудь. – Опубл. 15.06.06.; Бюл. № 6.
6. Патент України на корисну модель МПК В22F 9/00, В01D39/00. Спосіб отримання фільтруючого матеріалу / В. Д. Рудь, О. Ю. Повстяной, Л. М. Самчук, І. В. Савюк, Ю. В. Куц. – Опубл. 10.08.15; Бюл. № 15.
7. Використання модульних конструкцій при отриманні виробів методом радіально-ізостатичного пресування / О. В. Заболотний, Д. О. Сомов, О. Ю. Повстяной, В. А. Сичук // Міжн. наук.-техн. конф. “Застосування теорії пластичності в сучасних технологіях обробки тиском і автотехнічних експертизах”. Тези доп. – Вінниця: ВНТУ, 2016. – С. 113–116.
8. Патент України на корисну модель МКИ 7 В 01 D35/02. Газогенератор / В. Д. Рудь, Л. М. Самчук, М. І. Колядинський, О. О. Дуда. – Опубл. 16.03.09; Бюл. № 4.

9. Патент України на корисну модель МПК В22F 3/23. Реактор для проведення самопоширюючого високотемпературного синтезу (СВС-процесу) / Л. М. Самчук, Н. М. Гулієва, В. Д. Рудь, О. Ю. Повстяной, І. В. Савюк, Ю. В. Воробей, М. М. Заїкін. – Опубл. 25.06.14; Бюл. № 12.
10. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черноголовка: Территория, 2011. – 432 с.
11. Комп'ютерно-інформаційні технології прогнозування та моделювання властивостей матеріалів конструкційного призначення / Повстяной О. Ю. Вісник Українського матеріалознавчого товариства. 2018. №8. С. 9-18.
12. Модельні дослідження формування засипки порошків з урахуванням властивості матеріалу на базі моделей випадкової упаковки (двовірний випадок) / Повстяной О. Ю., Дороговцев А. А. Наукові нотатки. 2018. Випуск 63. С. 183-188.
13. Моделювання ущільнення порошкового фільтруючого елемента складної форми при радіально-ізостатичному пресуванні / Повстяной О. Ю., Михайлов А. О., Рудь В. Д., Михайлов О. В. Комп'ютерно-інтегровані технології: освіта, наука, виробництво. 2019. №3. С. 40 – 44.
14. Трибологічна характеристика плазмоелектролітно-оксидованих покриттів на сплавах ASTM B265 та 2024 / Імбірович Н. Ю., Посувайло В. М., Шимчук С. П., Повстяной О. Ю., Остап'юк С. І. Вісник Українського матеріалознавчого товариства. 2019. №1 (12). С. 66-74.
15. І. Грицюк Розвиток процесів отримання керамічних пористих матеріалів для очищення рідин та газів // Тези ІІІ студентської науково-технічної конференції факультету транспорту та механічної інженерії “Інноваційні технології в транспорті та механічній інженерії” (16 листопада 2023 року). – Луцьк: ЛНТУ – 2023 – С.12-13.

