

Высокопористая керамика на основе чистых оксидов и других непластичных наполнителей.

Высокопористая керамика находит все большее применение не только для изоляции и теплозащиты различных агрегатов и оборудования, но и в качестве радиопрозрачных диэлектриков и поглотителей электромагнитного излучения, основы для аблирующих композиций, как материал для элементов пористого охлаждения, фильтров для расплавов металлов, носителей катализаторов, материала для эндопротезирования (биокерамика) и т.д. Высокопористая керамика является материалом способным служить при высоких температурах и характеризуется кроме того рядом ценных свойств: малой кажущейся плотностью в сочетании с достаточной конструктивной прочностью, малой теплопроводностью, низкой диэлектрической проницаемостью, а точнее широкими возможностями направленного регулирования диэлектрической проницаемости путем изменения фазового состава и средней плотности.

Обобщая и объединяя методы получения пористой макроструктуры в керамических изделиях по общим наиболее характерным признакам, их можно разделить на следующие основные способы:

1. Введение в исходную массу, а затем последующее удаление с помощью различных процессов добавок, оставляющих поры в керамическом теле изделия. Причем удаление порообразующих добавок в зависимости от их природы может осуществляться испарением, возгонкой, химическим взаимодействием, выжиганием органических составляющих, как из сырого необожженного материала, так и в процессе его изготовления (обжига).

2. Уменьшение объемной массы изделий путем введения в исходную композицию пористых наполнителей или пустотелых гранул, имеющих как природное, так и искусственное происхождение.

3. Образование в керамической суспензии или массе пузырьков газа, выделяющегося в результате химических реакций или разложения вводимых добавок с последующим закреплением структуры при сушке и обжиге изделий.

4. Вспучивание массы в ходе термической обработки или образование пузырьков газа в ее расплаве, с помощью введения газа механическим путем, химических реакций или разложения хотя бы одного из компонентов массы.

5. Вовлечение в суспензию (керамический шликер) пузырьков воздуха с последующим закреплением стенок, составляющих газоструктурные элементы, при сушке и обжиге.

В отличие от подобной классификации приведенной в работе И.И. Гузмана /1/ или классификации пористых огнеупоров, предложенной Нортонем /2/, а позже К.К.Стреловым и И.И. Немец /3,4/, мы считаем более целесообразным разделить методы включения воздуха в расплав и суспензию, т.к. процессы, происходящие при изготовлении пористых тел указанными способами, существенно различаются. Метод вспучивания всей массы или отдельных ее компонентов при обжиге по сути не отличается от метода образования пузырьков газа в результате химических реакций взаимодействия или разложения вводимых добавок во время размягчения или расплавления массы и потому эти методы могут быть объединены.

В работах отечественных и зарубежных ученых практически отсутствует обобщенная теория образования макроструктуры пенокерамических материалов, получаемых вспениванием в обжиге и пенометодом из водных суспензий с порошками непластичных наполнителей, не разработаны количественные методы определения структурных параметров пеномасс, а также методы, позволяющие направленно регулировать микро и макроструктуру пенокерамики, что не позволило разработать промышленные технологии высокопористых керамических материалов (пористость выше 80%) на основе чистых оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других непластичных наполнителей.

Наиболее перспективной и в настоящее время представляется технология изготовления высокопористой пенокерамики, полученной пенометодом из водных суспензий непластичных наполнителей с добавками пенообразователя в виде алкилсульфата натрия и 3-4 % раствора желатины, позволяющая производить оксидные пеноматериалы с пористостью до 93% практически из любых непластичных наполнителей: чистых оксидов, сложных алюмосиликатов щелочных и щелочно-земельных металлов, титанатов бария и т.д./5,6,7/

Не смотря на успешное патентование технологии за рубежом, внедрение технологии производства пенокорунда было осуществлено только в 1986 году на Красногоровском огнеупорном заводе им.Ленина в Украине.

Основными отличительными чертами разработанной технологии является:

- использование водных суспензий из порошков непластичных наполнителей с удельной поверхностью 600-800 м²/кг для пеномасс с кратностью до 4 и не более 1200 м²/кг при увеличении кратности пеномасс до 5;

- замораживание пеномасс, обеспечивающее стабилизацию их ячеистого строения, образование неплавкого желатинового каркаса и «вторичной» пористости, соединяющей газо структурные элементы (ГСЭ) между собой;

- интенсивная, практически безусадочная, конвективная или высокочастотная сушка пеносырца размерами до 400x400x100 мм без форм в сроки, определяемые способом сушки, пористостью заготовки и не превышающими 18-20 часов;

- повышенная механическая прочность высушенного пеносырца, достигающая 0,5 МПа, что позволяет успешно реализовать последующие технологические стадии процесса, в частности, механическую обработку, транспортирование, стопочное накопление перед установлением в печь.

Экспериментально и теоретически было показано, что укладка минерализованных пузырьков в пеномассах «холодного» вспенивания близка к плотнейшей гексагональной упаковке и все параметры пеномасс, т.е. строение ГСЭ ее составляющих, определяются первоначальными размерами пузырьков. С уменьшением диаметра пор-ячеек в пеномассах возрастает их свободная поверхность, уменьшается толщина стенок ГСЭ и диаметров каналов «вторичной» пористости, образующихся в стенках пор./8/

«Вторичная» пористость, соединяющая ГСЭ пеномасс между собой, является решающим фактором для проведения интенсивной сушки и обжига пеносырца, т.к. обеспечивает быстрое удаление влаги и газообразных продуктов, образующихся в процессе термической обработки пенокерамических заготовок без нарушения их строения. Образование «вторичной» пористости обусловлено составом пенообразователя, относительно низкой дисперсностью применяемых непластичных наполнителей, процессами вымораживания желатины в бордюры Плато при замораживании пеномасс, таянием кристаллов льда, находящихся в местах соприкосновения ГСЭ.

По указанной технологической схеме были выпущены пенокерамические материалы с различной пористостью на основе плавленного кварцевого стекла, кордиерита марок «Т» и «Ч», муллита, β -сподумена, α -глинозема, диоксида титана в количестве от 20-30 кг до 5-7 тонн, основные физико-технические свойства которых приведены в табл.1

Минимальная кажущаяся плотность полученных пенокерамических изделий составляла 300-400 кг/м³ при пористости $P = 90\%$. Предел прочности при сжатии изменялась от 2 МПа для пенокорунда с $P = 90\%$ до 105 МПа при $P = 70\%$. В принципе разработанная технология дает возможность изготовления пенокерамических изделий с пористостью больше чем 90%, однако прочность материала при этом уменьшается и составляет – 1

МПа для пенокорунда с $\gamma = 280 \text{ кг/м}^3$, т.е. $\Pi = 93\%$. Предел прочности при изгибе составляет от 10 до 50% значения предела прочности при сжатии того же материала и зависит как от природы наполнителя, так и от пористости изделия.

Полученные пенокерамические материалы, обладающие необходимым сочетанием свойств позволили использовать их в различном оборудовании, приборах и устройствах новой техники.

Таблица 1.

Физико – технические свойства пенокерамики.

Наименование свойств	Наполнитель						
	плавленное кварцевое стекло	кордиерит	Муллит	сподумен	глинозем ГК	диоксид титана	карборунд
Плотность (кг/м^3)	300-700	400-800	400-850	400	400-1200	700-1500	400-1100
Пористость, %	86,0-68,0	86,0-71,0	87-73	87	90-70	83-64	86-61
Предел прочности при сжатии, МПа	3-12,5	3-35,0	2-19	2,0	2-105	3-19	3-65
Предел прочности при изгибе, МПа	1,5-4,0	0,42-4,2	1-6	1,2	0,6-39	0,8-8,0	0,4-14
Температура обжига, °С	1250	1300	1600	1250	1650	1350	1280
Максимальная температура эксплуатации, °С	1200	1250	1550	1200	1600	1300	1200
Коэффициент ЛТР $\alpha \cdot 10^6$ при 700°С	1,5	1,8	4,1	1,3-2,0	7,3	-	1,8
Теплопроводность, Вт/м.град(20-300°С)	0,2-0,35	0,22-0,5	0,3-0,7	-	0,2-1,15	-	0,25-0,95
Диэлектрическая проницаемость при $f=10^{10}$ Гц.	1,34-1,7	1,47-2,0	1,4-2,1	1,48	1,44-2,56	5-17	1,47-2,48

тангенс угла	3-4	6,0-9,0	2,3-15,0	80,0	2-8	20-50	7,5-11,0
электрических потерь при 10^{10} гц. $\tan \delta \cdot 10^4$							
коэффициент теплопроводности, Вт/м^2	-	800-24	1100-26	-	1200-2	-	1025-5

Температура службы полученных изделий определялась в первую очередь видом пенокерамики, но и зависела также от ее пористости, уменьшаясь с увеличением пористости, особенно резко при содержании твердой фазы в пенокерамике менее 20 объемных %. Повышенный коэффициент линейного термического расширения для пенокерамики на основе плавленого кварцевого стекла объясняется присутствием бората кальция в его составе, добавляемого для улучшения и замедления кристобаллитизации материала. Сподуменовая пенокерамика также обладала несвойственным ей КТЛР, что связано с образованием стеклофазы в спеченном материале.

Приведенные значения теплопроводности, в сочетании с регулируемым значением газопроницаемости, указывают на перспективность применения разработанных пенокерамических изделий с низким КТЛР в виде теплоизоляции для систем охлаждения, что и было реализовано на практике /9--11/.

Следует обратить внимание на диэлектрические свойства пенокерамических материалов. Разработанная технология позволила изготавливать пенокерамику с регулируемым в пределах 1-3% значением диэлектрической проницаемости от 1,3 до 17 при значениях тангенса угла диэлектрических потерь на уровне $(2-5) \cdot 10^{-4}$ для пенокварца, пеномуллита, пенокорунда и до $(1-3) \cdot 10^{-3}$ для пенокордиерита и диоксида титана с $\Pi > 75\%$. Изделия из пенокерамики на основе тетратитаната бария позволили получить пенодиэлектрик с $\epsilon = 20$ при $\text{tg} \delta = 1 \cdot 10^{-3}$ при низком значении ТКЕ.

Данные, приведенные в табл.1, указывают на универсальность разработанной технологии, которая позволила получать широкий спектр пенокерамических материалов на основе разнообразных непластичных наполнителей. Универсальность технологии подтверждает и тот факт, что она дает возможность изготавливать радиопоглощающие пенокерамические материалы на основе безкислородных соединений, например, карбида кремния, обладающего способностью поглощать высокие уровни мощности электромагнитных излучений в сантиметровом диапазоне длин волн.

Список использованной литературы:

1. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. – М.; Metallurgy, 1971. – 200 с
2. Norton F.H. Manufacturing and Usage of light-weight Refractories in USA. – The Refr. Journ., 1936, №2, p. 59-65.
3. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. – 2-е изд., переработанное.- Metallurgy, 1982,- 208 с.
4. Немец И.И., Семченко Г.Д. Существующие способы получения пористых керамических материалов.; Сб.тр. МИСИ и Белгородского технол. Инст., М.,1976, вып. 23, с. 166-174.
5. Черепанов Б.С и др. АС СССР №238388 от 12.12.1968 г. БИ №9, 1969 г. патент Англии № 1207709 от 20.01.1969 г., пат. ФРГ № 16 46 571 от 12.8.1971 г., пат. Италии №823530 от 16.09.1968 г., пат. Франции №1584724 от 24.11.1969 г., пат. Японии № 629692.
6. Черепанов Б.С. и др. АС СССР №948949 от 07.04.1982 г. БИ №29 от 07.08.1982 г.
7. Черепанов Б.С. и др. АС СССР № 1323554 15.03.1987 г., БИ № 26 от 15.07.1987 г.
8. Черепанов Б.С., ДавидовичД.И., Хресина В.В. Зависимость прочности высокопористой пенокерамики от ее макроструктуры. – В кн.: Совершенствование технологии в производстве строительной керамики.: Тр. Института «Ниистройкерамика» . М.: 1981, с. 100-108.
9. Черепанов Б.С. и др. АС СССР № 678734 от 16.04.1979 г.
10. Черепанов Б.С. и др. АС СССР № 1335794 от 08.05.1987 г.
11. Черепанов Б.С. и др. АС СССР № 1343992 от 08.07.87 г.