

С.О.Руденький<sup>1</sup>, М. Я. Втерковський<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

## ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОПОРИСТОГО НАНОКОМПОЗИТУ $Al_2O_3$ - $SiO_2$ З ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНИХ ТИПІВ ПОРОУТВОРЮВАЧІВ

У даній роботі досліджено вплив технологічних параметрів, а саме тиску пресування та типу пороутворювача на мікроструктуру, об'єм та розподіл за розмірами пор під час отримання високопористого наноккомпозиту на основі  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . Показано, що використання карбаміду в якості пороутворювача за тиску пресування 50 МПа дозволяє отримати кераміку з 70 % пористістю. Встановлено, що не залежно від типу пороутворювача, у кінцевій структурі кераміки спостерігається дві області розмірів пор, після видалення пороутворювача, – макропори між агломератами, та мікропори – між частинками всередині агломератів. Використання хлористого амонію, карбаміду та двовуглецевого амонію дозволяє отримати пори з розмірами від 7 до 16 нм та з площею до  $198 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Ключові слова: наноккомпозит, пороутворювач, оксид алюмінію, оксид кремнію.

S. Rudenkyi, M. Vterkovskyi

## FEATURES OF OBTAINING HIGH-POROSITY NANOCOMPOSITE $Al_2O_3$ - $SiO_2$ USING DIFFERENT TYPES OF PORE-FORMERS

In this work, the influence of technological parameters, namely pressing pressure and type of pore former, on the microstructure, volume and distribution of pore sizes during the production of a highly porous nanocomposite based on  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  was investigated. It is shown that the use of urea as a pore former at a pressing pressure of 50 MPa allows obtaining ceramics with 70% porosity. It was established that, regardless of the type of pore former, in the final structure of the ceramics, two regions of pore sizes are observed after the removal of the pore former - macropores between agglomerates, and micropores - between particles inside agglomerates. The use of ammonium chloride, urea and ammonium dicarbonate allows to obtain pores with sizes from 7 to 16 nm and an area of up to  $198 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Key words: nanocomposite, pore former, aluminum oxide, silicon oxide.

**Постановка проблеми.** Стрімкий розвиток промисловості зумовлює більше вимог до матеріалів та виробів. Наприклад, пористі керамічні матеріали (ПКМ) здатні працювати в умовах дії агресивних середовищ та високих температур. Це в першу чергу і зумовило використання пористої кераміки в якості матеріалів для виготовлення різноманітних теплоізоляційних елементів, для фільтрації газів та рідин, або в медичній індустрії [1-2]. Загальновідомим є, що отримання ПКМ та виробів з них можливе за рахунок використання методів порошкової металургії. Так, зміна параметрів технологічних операцій зумовлює отримання ПКМ з пористістю від 50 до 90 % [3].

Під час виготовлення керамічних фільтрів, такий параметр, як пористість матеріалу задається заздалегідь та формується за рахунок введення спеціальних речовин – пороутворювачів, які під час кінцевого спікання виробу видаляються із структури матеріалу за рахунок вигорання пороутворювача. Оптимізація технологічних процесів отримання ПКМ в поєднанні з вибором типу пороутворювача дозволяють прогнозувати та регулювати розмір та довжину порових каналів в структурі отриманої ПКМ. Важливим фактором також є, яка кількість пороутворювача залишається в матеріалі після спікання, як пороутворювач впливає на форму та кількість пор, на міцність міжчастинного контакту після спікання матеріалу [4].

Зростання промислових запитів на вдосконалення властивостей вже відомих виробів та отримання нових матеріалів з заздалегідь заданими властивостями зумовлює необхідність у детальнішому дослідженні процесів, які відбуваються під час отримання пористих керамічних матеріалів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Під час отримання ПКМ можливе застосування різних типів консолідації в поєднанні з використанням різних видів пороутворювачів. Так, авторами роботи [4] було отримано ПКМ на основі  $Al_2O_3$  з використанням технології іскроплазмового спікання (ІПС) та порошок сажі (5-30 об. %) з різним розміром питомої поверхні в якості пороутворювача. Отримано ПКМ з 39-60 % відкритою пористістю. В роботі [6] застосовували метод 3D друку для отримання ПКМ на основі  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  з використанням поліметилметакрилату як пороутворювача. В іншій роботі [7] для отримання ПКМ застосовували поєднання методів лазерного спікання та реакційного спікання матеріалів на основі  $Al_2O_3$ . В якості вихідних матеріалів використовували порошки  $Al_2O_3$  з різним вмістом Al (0-32 мас. %), а в якості пороутворювача використовували епоксидну смолу. Максимальне значення пористості (55 %) після спікання

спостерігається при додаванні 22 мас. % Al. Вплив додавання SiC на формування сферичної оболонкової структури ПКМ на основі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> досліджували в роботі [8]. В якості пороутворювача використовували оброблене просо в розчині поліетиленгліколю. Зазначено, що кількість утворених сферичних пор прямопропорційно збільшується з зменшенням температури спікання з 1500 до 1400 °С. Як альтернативний варіант отримання ПКМ на основі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовують відходи виробництва фосфору після відновлення його оксидів Mg, Al та Ca. Після спікання при температурі 1225 °С вихідний склад отриманих композитів складався з алюомагнієвої шпінелі та алюмінату кальцію. При цьому зазначається, що максимальні значення пористості (63 %) та межі міцності на стиск (14,8 МПа) досягаються при додаванні 60 мас. % залишків продуктів отримання фосфору.

Враховуючи широке застосування ПКМ в промисловості, все ще залишається багато не висвітлених питань, щодо впливу використання різних типів пороутворювачів на вихідні властивості отриманих ПКМ.

**Постановка проблем дослідження.** В той же час, після аналізу літературних даних спостерігається, що питання дослідження впливу природи пороутворювача на розподіл за формою, розміром вихідних пор в структурі ПКМ на основі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> не є досконало вивченим та має високий науковий потенціал для майбутніх наукових праць та є актуальним технічним завданням з високим науковим інтересом.

**Мета дослідження.** Експериментальне встановлення впливу використання різних видів пороутворювачів на мікроструктуру, розподіл за розмірами пор та загальну (кінцеву) пористість ПКМ на основі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

**Викладення основного матеріалу.** В даній науковій роботі наведено більш детальні та поглиблені дослідження, зазначені авторами статті в попередній публікації [9]. Як початкові матеріали в даному дослідженні використовувалися порошки оксиду алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) і діоксиду кремнію (SiO<sub>2</sub> –аеросил), отримані за рахунок кріохімічного методу. Використання даного способу отримання порошків забезпечує високі значення питомої поверхні (40-50 м<sup>2</sup>/г для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 175 м<sup>2</sup>/г для SiO<sub>2</sub> відповідно). Слід зазначити, що значення питомої поверхні відмінно корелюють з високою дисперсністю частинок отриманого порошку в нанорозмірному діапазоні (10–100 нм). З іншого боку, зазначені порошки мають вузький діапазон розподілу за розмірами та високу хімічну чистоту.

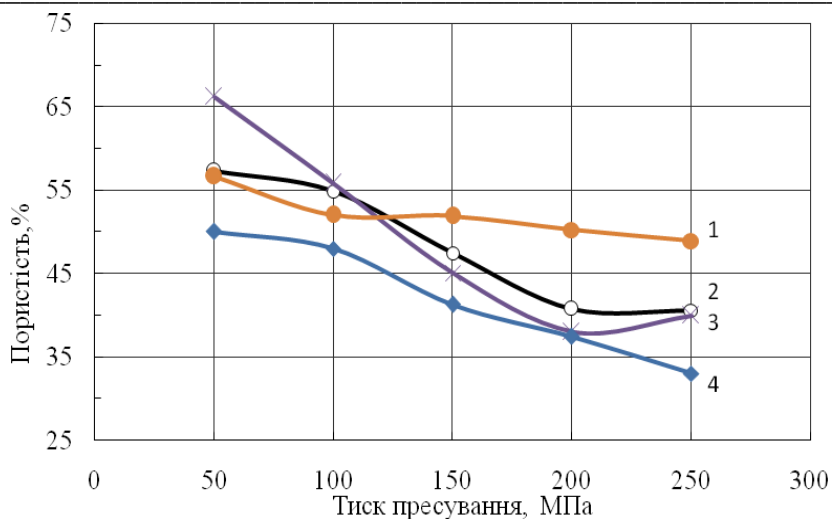
Як матеріали для дослідження використовували зразки на основі нанопорошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50% об. % SiO<sub>2</sub> з додаванням різного типу пороутворювачів в кількості 65 об. %. Дане співвідношення основного матеріалу та пороутворювача були обрані на основі проблематики останніх наукових робіт за заданою тематикою. Як пороутворювач використовували водні розчини (в дистильованій воді) сполук (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH)<sub>2</sub>CO, NH<sub>4</sub>Cl. Рівномірність розподілу пороутворювача в структурі вихідного композиту з різним типом пороутворювачів забезпечувалася за рахунок застосування змішування в установках типу «мікшер» в середовищі дистильованої води. З метою встановлення впливу параметрів формування (а саме, тиску пресування) в роботі розглядаються типи нанокompозитів отриманих з наступними технологічними параметрами: різний тиск пресування (50-250 МПа, відповідно та різні типи пороутворювачів). Процес фінальної консолідації (спікання) відбувався за рахунок спікання попередньо сформованих пресовок за температури 1300 °С в середовищі повітря. Згідно результатів досліджень, зазначених в роботах [10]-[12] температурний інтервал спікання таких високо пористих матеріалів 1300–1400 °С, оптимальний час ізотермічної витримки в середньому 1 година в залежності від складу композиту. При цьому спостерігається досить висока об'ємна усадка.

В роботі досліджені зразки з використанням пороутворювачів хлористого амонію, карбаміду та двовуглецевого амонію та порівняно із результатами для аналогічного композиту без пороутворювача. Дослідження порової структури проводились за допомогою приладу ASAP – 2000.

Попередні результати дослідження залежності розміру пор від тиску пресування та типу пороутворювача зазначені в нашій роботі [9]. Результати досліджень наведені у роботі [9] та на рисунках 1-9.

Дані мікроструктурного аналізу структури ПКМ та розподілу пор без вигораючих добавок представлені на рисунках 2–5.

В той же час, залежності зміни значення питомої поверхні порошкових частинок від діаметру отриманих пор зазначені на рис. 3-9.



1 –  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; 2 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 3 –  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ; 4 – без вигораючої добавки

Рис. 1 Залежність пористості кераміки з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50% об.  $\text{SiO}_2$  від тиску пресування після спікання

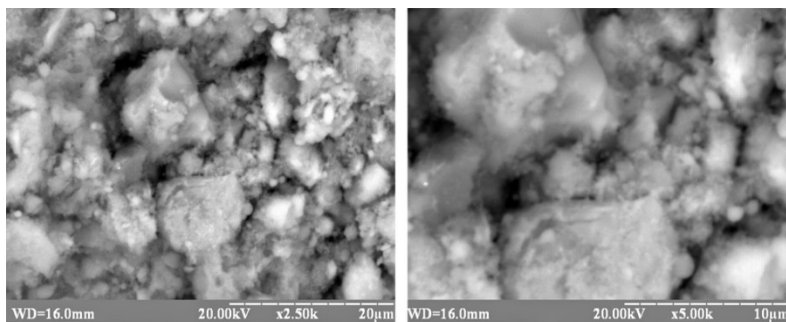
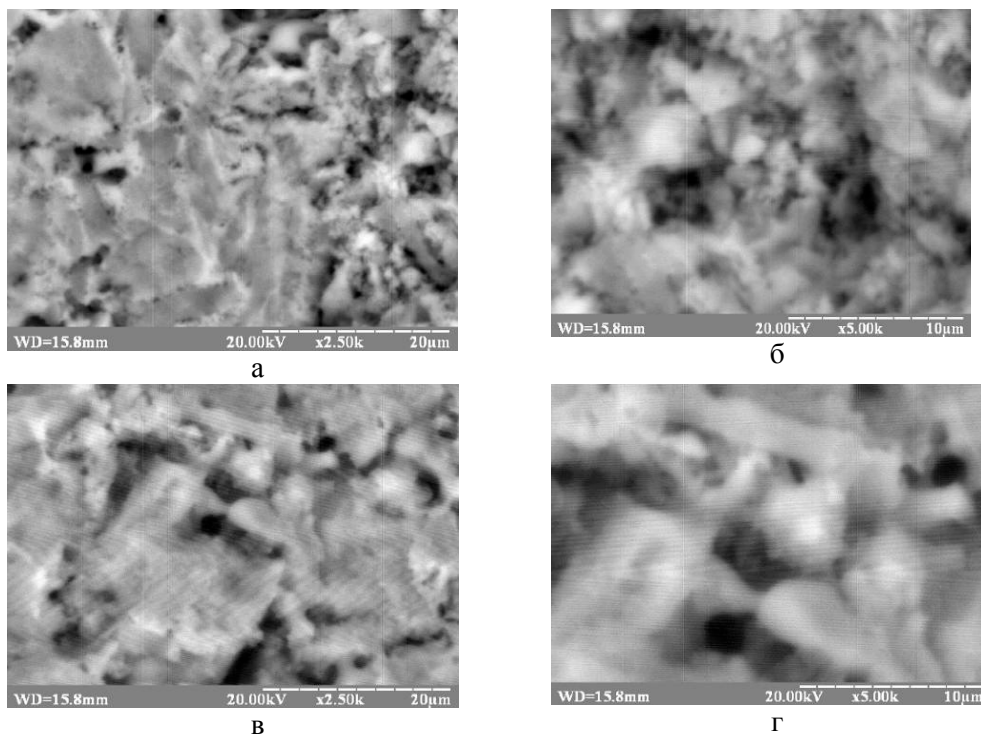
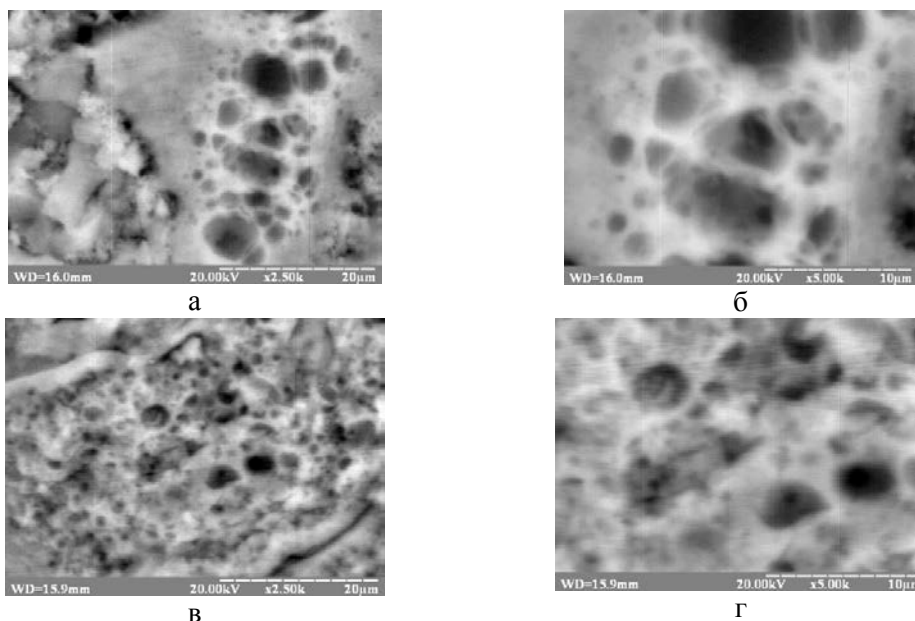


Рис. 2 Мікроструктура кераміки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50% об.  $\text{SiO}_2$  без порутворювачів, отриманої при тиску пресування 50 МПа

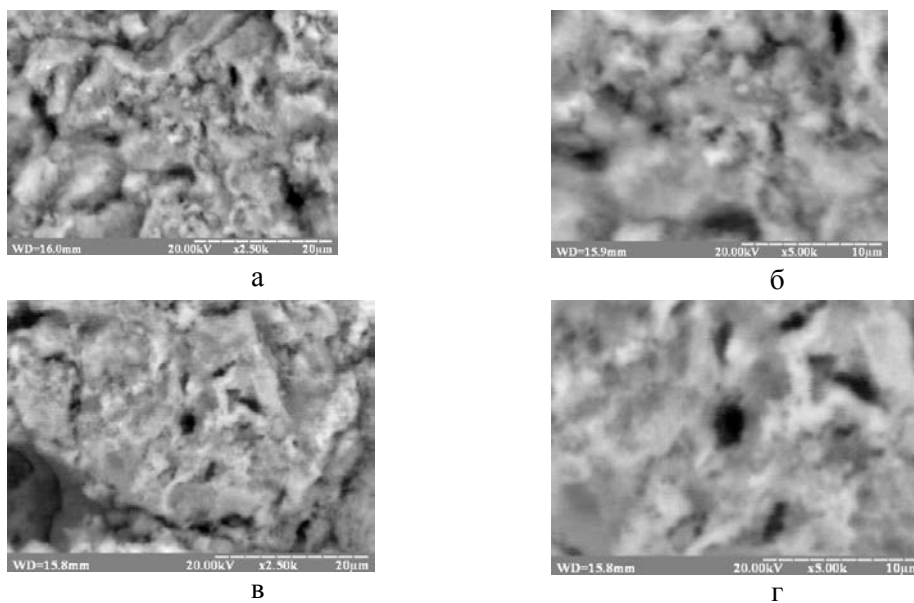


а, б – 50 МПа; в, г – 250 МПа

Рис. 3 Мікроструктури кераміки з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50% об.  $\text{SiO}_2$ +65% об.  $\text{NH}_4\text{Cl}$



а, б – 50 МПа; в, г – 250 МПа  
 Рис. 4 Мікроструктури кераміки з  $Al_2O_3$ -50% об.  $SiO_2$ +65% об.  $(NH_2)_2CO$



а, б – 50 МПа; в, г – 250 МПа  
 Рис. 5 Мікроструктури кераміки  $Al_2O_3$ -50% об.  $SiO_2$ +65% об.  $(NH_4)_2CO_3$

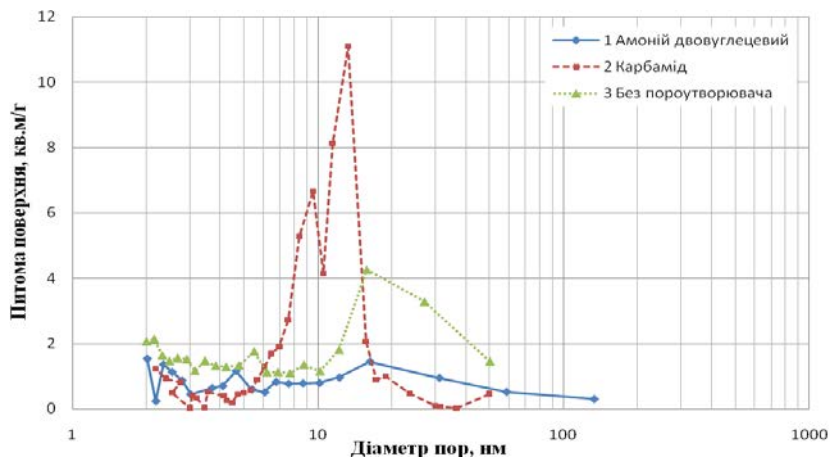


Рис. 6 Розподіл пор за питомою поверхнею кераміки  $Al_2O_3$ -50% об.  $SiO_2$  в залежності від пороутворювача при тиску пресування 50 МПа

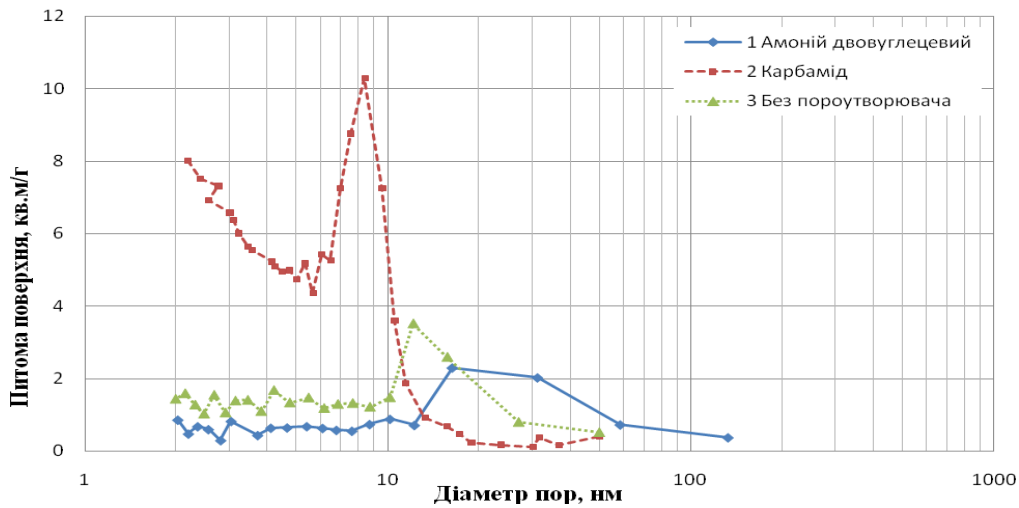


Рис.7 Розподіл пор за питомою поверхнею кераміки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50%об.  $\text{SiO}_2$  в залежності від пороутворювача при тиску пресування 250 МПа

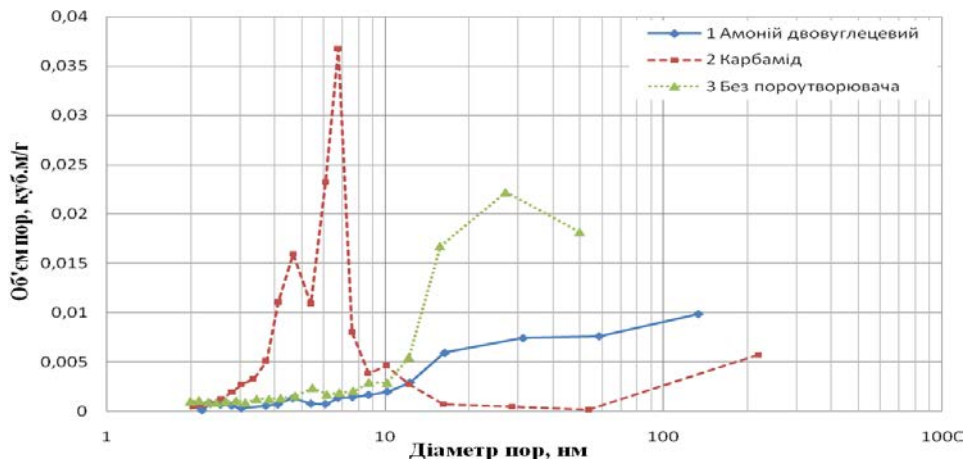


Рис. 8 Розподіл пор за об'ємом досліджуваної кераміки в залежності від пороутворювача при тиску пресування 50 МПа

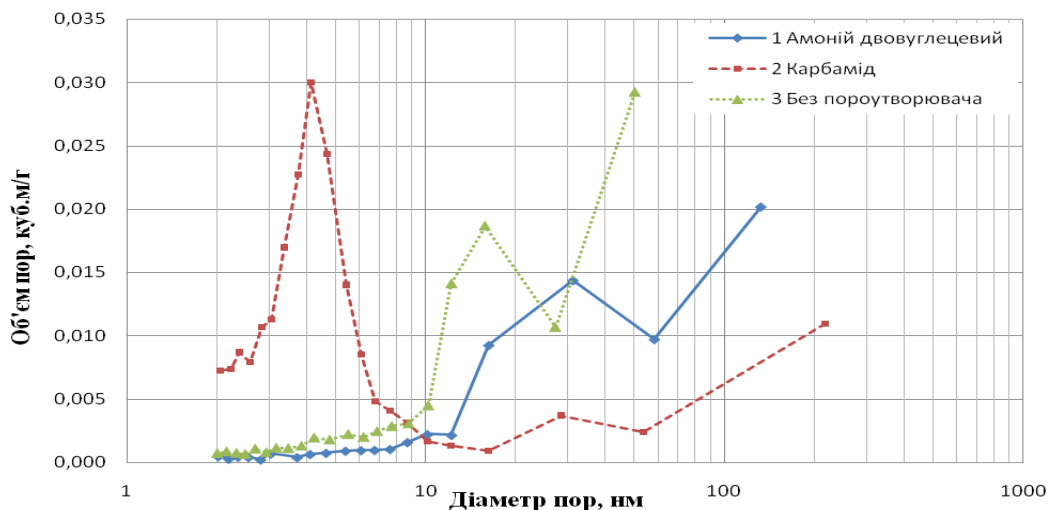


Рис. 9 Розподіл пор за об'ємом кераміки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50% об.  $\text{SiO}_2$  в залежності від пороутворювача при тиску пресування 250 МПа

Таким чином, маємо дві області розмірів пор, після видалення пороутворювача, – макропори між агломератами, та мікропори – між частинками всередині агломератів. За рахунок зволоження

при збільшенні тиску пресування пороутворювач виходить із мікропор і залишається по границях агломератів, збільшуючи тим самим макропористість.

З аналізу питомої поверхні, виходить, що найбільш розвинену поверхню має матеріал з карбамідом, при цьому матеріал з двовуглецевим амонієм має значно меншу питому поверхню навіть за матеріал без використання пороутворювача.

Це може бути пояснене тільки тим, що при використанні двовуглецевого амонію утворюється пористість більша за граничну чутливість методів BET та ВЛН - 300 нм. Щоб підтвердити це твердження необхідно дослідити розмір частинок пороутворювача у системі після шихтування.

**Висновки.** З точки зору формування більш однорідної порової структури в дослідженому високопористому нанокompозиті  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , а також досягнення переважного діапазону пор в середньому 5-10 нм при високій пористості 55-65 %, є застосуванням такого пороутворювача як карбамід. Підтвердженням цього, в тому числі, є і результати досліджень представлені на рис. 6-9. В цьому випадку досягається порова структура кераміки з більш оптимальна характеристиками.

Такий оксидний високопористий композит може використовуватися для виготовлення фільтрів і мембран для тонкого очищення газів або рідин, а також може бути запропонований для широкого застосування в техніці і приладах.

### Література

1. Бабашов В. Г. Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов / В. Г. Бабашов та ін. // ТРУДЫ ВИАМ. – 2020. – №8. – С. 54 – 63.
2. Shakir R. Structure and properties of  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  porous ceramic for biomedical applications / R. Shakir, R. Géber // Results in Engineering. – 2023. - Vol. 18. – P. 138-146.
3. Степанчук А. Н., , Технология порошковой металлургии / А. Н. Степанчук, И. И. Билык, П. А. Бойко. - Київ: "Вища школа", 1989. – 415 с.
4. Микушина В. А. Численное моделирование деформирования и разрушения пористой алюмооксидной керамики на мезоуровне / В. А. Микушина, И. Ю. Смолин. // Вестник Томского государственного Университета. – 2019. – №58. – С. 99 – 108
5. Çelik A. Fabrication of porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics using carbon black as a pore forming agent by spark plasma sintering /A. Çelik , G. Çağlar , Y. Çelik // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. - P. 28181-28190.
6. Wu R. Microstructure and mechanical properties of 3D printed porous  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  laminated ceramics with tailored porosity / R. Wu, T. Zeng, M. Fan та ін.// Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. - P. 33369-33381.
7. Dong Y. Porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics with spontaneously formed pores and enhanced strength prepared by indirect selective laser sintering combined with reaction bonding / Y. Dong , H. Jiang, A. Chen та ін. // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. - P. 15159-15166.
8. Wan L. Preparation of porous  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$  ceramics with spherical shell structures of large surface area and high strength / L. Wan, X. Guo, K. Li та ін. // Ceramics International. – 2020. - Vol. 46. - P. 10325-10331.
9. Руденький С. О. Вплив пороутворювачів на формування структури високопористого нанокompозиту  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  / Руденький С. О., Втерковський М. Я. // МАТЕРІАЛИ VII ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ ЗДОБУВАЧІВ ВИЩОЇ ОСВІТИ ТА МОЛОДИХ ВЧЕНИХ «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» 21-22 жовтня 2022 р. – Луцьк, 2022. – 176 с.
10. Бакунов В.С. Особенности спекания оксидной керамики / Е.С. Лукин, В.С. Бакунов // Стекло и керамика. – 2011. – № 7. – С. 9-13
11. М. Рассемакин, С.М. Хайрмасов, С.О. Руденький. Свойства капиллярной структуры на основе оксида алюминия для контурных тепловых труб // Наукові вісті. - 2003. - №6. – С.40-45.
12. Руденький С.О. Високопориста кераміка на основі кріодисперсного порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Руденький С.О., Степанчук А.М. // Наукові нотатки: Міжвузівський збірник, випуск. 13, Луцьк.- 2003. – С. 286-295.

**Рецензент:** Богомол Юрій Іванович, д. т. н., проф., КПІ ім. Ігоря Сікорського, НН ІМЗ ім. Є. О. Патона, каф. ВТМ та ПМ