

# Полимерлі матрицаның қайталануымен алынған керамикадан жасалған кеуекті материалдар

<sup>1</sup>ИБАТОВ Марат Кенесович, т.ғ.д., профессор, басқарма төрағасы – ректор, m.ibatov@bk.ru,

<sup>1\*</sup>ЖОЛДУБАЕВА Жумагуль Дюсенбаевна, PhD, доцент, zhuma-77@mail.ru,

<sup>1</sup>ИСАҒҰЛОВ Аристотель Зейнуллович, т.ғ.д., профессор, атқарушы директор, aristotel@kstu.kz,

<sup>1</sup>ИСИН Даулет Калыкович, т.ғ.к., профессор, mlr.issind@mail.ru,

<sup>1</sup>МАЖИТОВА Ляззат Ашарбековна, докторант, liazzat1984@mail.ru,

<sup>1</sup>Қарағанды техникалық университеті, Қазақстан, 100027, Қарағанды, Н. Назарбаев даңғылы, 56,

\*автор-корреспондент.

**Аңдатпа.** Полимерлі матрицаның қайталану әдісімен алынған керамикадан жасалған кеуекті материалдың құрылымы, полимерлі дайындамаларды алу әдісі қарастырылады. Сонымен қатар, дайындалған керамикалық ұнтақтың мөлшері мен материалдың шөгуге әсері зерттеледі. Органикалық полимер ретінде пенополиуретан қолданылады. Полимерлі матрицаны қайталау әдісінің көмегімен жоғары меншікті беті бар материалдарды тікелей алу қарастырылмайды. Табиғи және дайындалған керамикалық ұнтақтың мөлшері материалдың шөгуге әсер ететіні анықталды. Рентгенографиялық таза кордиерит түзілетін кордиерит қоспасынан алынған үлгілерде нөлдік шөгуге байқалады. Синтезделген кордиериттен үлгілерді жентектеуде материалдың шөгуге анықталды.

**Кілт сөздер:** кеуекті материал, полимерлік матрица, жентектеу, суспензия, кордиерит.

## Кіріспе

Техниканың түрлі салаларын жетілдіру жоғары пайдалану сипаттамалары бар материалдарды қалыптастыруды талап етті. Мысалы, кеуекті және жоғары кеуекті керамиканы айтуға болады. Мұндай керамикадан жасалған бұйымдар жоғары кеуектілігі мен өзіндік құрылымының арқасында тығыз бұйымдардың химиялық құрамы бойынша қасиеттерімен ерекшеленеді.

## Зерттеулердің әдістемесі

Кеуекті материалдар – катализаторлардың, сүзгіш және жылудан қорғайтын материалдардың, шлам сөндіргіштердің және дыбыс сіңіргіштердің қазіргі заманғы тасығыштарының негізі болып табылады. Ол табиғи көбіктегіштерді, жанып жатқан қоспаларды немесе қуыс денелерді енгізумен және экструзиялық қалыптаумен дайындалады. Кеуектілігі 70-95% жоғары аэро- және гидроөткізгіштігі бар керамикалық материалдар жанатын қоспалар әдісінің бір түрі болып табылатын полимерлі матрицаны қайталау әдісімен алынады.

Полимерлі матрицаның торлы-ұяшықты қаңқалы қайталау әдісін жанатын қоспаларды пайдалану әдістеріне жатқызуға болады. Бұл әдісте полимерлі матрица да жанып кетеді, ал оның орнында тесіктер пайда болады. Алайда, әдістің ерекшелігі полимерлі матрицаның жануы кезінде алынған керамика макрокеуекті құрылымын

зерттейді [1, 2].

Бұл зерттеудің мақсаты осы әдіс бойынша кеуектілігі 70-95%, ал кеуектердің көлденең қимасы 200 мкм-ден 3 мм-ге дейін керамикалық материалдарды алу. Бұл материалдар жоғары аэро- және гидроөткізгіштікке ие. Органикалық полимерлер ретінде пенополиуретандар (ППУ) жиі қолданылады.

Полимерлі матрицаны қайталау әдісі бойынша өткізгішті материалдарды қалыптаудың технологиялық процесі керамика ұнтағының суспензиясын дайындаудан, оны полимерлі негізге жағудан, суспензияның артық жоғалуынан, дайындаманы кептіруден және жентектенуден тұрады (сурет).

Ұнтақты дайындау және суспензияны дайындау бірнеше ерекшеліктерге ие. Полимерлі матрицаны қайталау әдісі тек күйдіру қоспаларының әдісін модификациялау ретінде ғана емес, сонымен қатар, шликерлі құю әдісінің бір түрі ретінде де қарауға болады.

Полимерлі дайындамаларды алуға мыналар кіреді: торлы-ұяшықты қаңқасы бар полимерді таңдау; ұяшықтар арасындағы қалқаларды жою есебінен қаңқаның ең жоғары өткізгіштігін қамтамасыз ету жөніндегі операциялар; пластиналарды өлшемдері бойынша кесу.

ППУ бетіне керамика ұнтағының адгезиясы әдетте жұқа, торлы-ұяшықты қаңқаны шығаратын тұтас керамикалық пленканың пайда болуы



үшін жеткіліксіз. Бұл алдын алу әдістері негізінен екіге бөлінеді: шликер құрамына түзетін немесе желімдейтін реагенттерді енгізу немесе көбік-полиуретанды алдын ала өңдеу.

Керамикалық бөлшектерді ажырататын ППУ гельдің бетіне сіндіру немесе пайда болған кезде керамикалық бөлшектерді флокуляциялауға қабілетті ППУ реагенттермен өңдеу ұсынылды. Флокуляциялаушы агенттер ретінде полиакриламид немесе 0,005-5,0% концентрациясы бар ерітінділер түріндегі полисахаридтер. ППУ негіздермен, әсіресе органикалық негіздермен жай беттерді улау, алюминий гидроксихлоридін немесе поли-карбоксил қышқылдарын енгізу арқылы гельдің үстіңгі жағында пайда болу үшін жетілдірілді. ППУ сіндіруді дірілді немесе механикалық әсерді қолдана отырып, керамикалық шликерге батыру жүзеге асырады. Ең күрделі міндет-ППУ бетіндегі керамикалық ұнтақтың біркелкі қабатын сақтай отырып, артық шликерді жою. Қатты пенополиуретандар үшін қолданылатын центрифугалау әдісі иілімді ППУ үшін мүлдем жарамсыз, олардың артығын шликер сығумен алып тастайды. Бұл жағдайда аппараттық безендіру әртүрлі болуы мүмкін. Сіңірілген дайындамаларды кептіру 80-100°C кезінде кез келген құрылымды кептіргіштерде немесе ауада жүзеге асырылады.

Жентектеу ұсынылған керамикалық композицияны күйдіру температурасына сәйкес температурада ауа атмосферасында жиі жүргізіледі. Пенополиуретан матрицасын алып тастау технологиялық күрделі кезең болып табылады.

Полиуретанды қыздыру кезінде деструкциялау-ұшпалы қосылыстардың көп санының пайда болуына алып келетін көп сатылы процесс. Бастапқыда полиуретандар мономерлерге диссоциацияланады. Уретандардың термиялық ыдырауы кезінде үш сатыны ажыратады: изоцианат пен спиртке диссоциация; бастапқы амин мен олефиннің түзілуі; бастапқы аминнің түзілуі. Осы қосылыстардың әрқайсысы реакция аймағынан ұшып кетуі, басқа химиялық қосылыстармен өзара іс-қимыл жасауға кірісуі, элементтер оксидтерінің пайда болуымен жануы мүмкін. Осылайша, ППУ-ның деструкция өнімдерінде қосы-

лыстардың күрделі жиынтығы бар: изоцианаттар, спирттер, аминдер, көмірсутектер, көміртегі және азот оксидтері, су және т.б.

ППУ термиялық және термототықтырғыш ыдырау кезінде дифференциалды термогравиметрия әдісімен алынған деректерді талдау тотықтырғыш ортада деструкция үш кезеңде өтетінін көрсетті. 220-330°C интервалында жоғалту серпімділік ППУ жүреді. Бұл кезеңде деструкция дәрежесі 0,2-0,3. 330-420°C интервалында полимерлік қаңқаның тез бұзылуы, деструкция дәрежесі 0,8 болады. Ақырында, 420°C жоғары температурада жоғары көміртекті қалдық тотығады. Процесс қатты баяулайды және 660°C іс жүзінде толық тоқтатылады. Осылайша, 660°C температураға дейін керамикалық ұнтақты қолдайтын ППУ торлы-ұяшықты қаңқасының тағы бір қалдықтары бар. Жоғары температураларда және жентектеуге дейін торлы-ұяшықты қаңқаның пішіні тек қыш бөлшектердің адгезиясы есебінен сақталады.

Полимерлі көбіктің торлы-ұяшықты қаңқасына керамика ұнтағын жағу арқылы алынған жоғары кеуекті дайындамаларды термоөңдеу процесінде полимердің ыдырауы мен жойылуы және материалды жентектеу жүреді. Бұл ретте материалдың меншікті беті, тығыздығы, беріктігі, оның сызықтық өлшемдері өзгереді.

Кордиерит ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) – соңғы онжылдықта ең танымал керамикалық материалдардың бірі – термиялық коэффициенттің сызықтық кеңеюі (ТКСК) және агрессивті орталардағы төзімділігінің төмен анықтауымен, ал оның құрамында сирек элементтердің болмауы кордиеритті керамиканы жеткілікті арзан етуге мүмкіндік береді. Табиғатта кордиерит минералы сирек кездеседі және өнеркәсіптік зерттеме объектісі болып табылмайды. Кордиеритті керамиканы қатты фазалы реакциялар, шыныдан кристалданумен, флюстерден монокристалдарды өсірумен, золь-гель технологиямен синтездеп алады. Шихта құрамдарын әзірлейтін барлық зерттеушілер микроэлектроника үшін емес, машинажасау, химия, металлургия қажеттілігі үшін қатты фазалы синтезді қолданады.

Кордиерит алу үшін массалардың әртүрлі құрамдары жүргізілді. Алайда, кордиерит шығуының және сәулеленген материалдың қасиеттері бастапқы компоненттердің құрамына өте тәуелді. Оның үстіне табиғи шикізаттан кордиеритті синтездеуде, әрдайым темір оксидін, титанды, сілтілі және сілтілі жер металдарын ұстап тұратын қоспалардың әсері байқалады [3].

Қоспаларды жентектеу процесінде, негізінен, кордиерит кристалдары арасындағы қуыстарды толтыру есебінен материалдың беріктігін жоғарылататын шыны фазаны құрайды; шыны фазаның сол санының өсуі бұйымның деформациясын, беріктіктің төмендеуі мен термо- және коррозиялық төзімділіктің нашарлауын тудырады. Шыны фазаның болуы кордиерит керамикасында өте тар және тек 10 градус шамасында болатын жентектеу

аралығына да әсер етеді. Өндірістік жағдайларда таза кордиерит емес, құрамында кордиерит бар полифазды материалдар алады, олардың құрамына кордиеритпен қатар корунд, муллит және басқа қосылыстар кіреді.

### Эксперименттік бөлім

Полимерлі дайындамаларды алуға торлы қаңқасы бар полимер таңдалды. Ұяшықтар арасындағы қалқаларды алып тастау есебінен қаңқаның максималды өткізгіштігін қамтамасыз ету жөніндегі формасы мен мөлшері бойынша талап етілетін дайындамаларды полимерден кесу кіреді. Пенополиуретанды таңдауда маңызды рөл ретінде агрессивті ортада жоғары төзімділік, ісінудің болмауы және жақсы адгезиялық қасиеттер атқарады.

Полимерлі матрицаны қайталау әдісімен жоғары кеуекті материалдарды алған кезде үлгілердің өлшемдері материалдың сапалық сипаттамаларына әсер ететін факторлар қатарына жатады. Өте үлкен де, кіші де үлгілердің көлемінде шликердің біркелкі таралуын қамтамасыз ету күрделілігінен туындаған кейбір қиындықтардан басқа, үлкен өлшемді үлгілерді кептіру және жентектеу кезінде проблемалар туындады. Осылайша, полимерлі дайындамаға жағылған шликердің біркелкі кебуі ыстық ауамен тез кептіру кезінде үлгінің қорабын және керамикалық қабаттың жарылуын тудырады. Алайда, жентектеу кезінде сынықтың болмауын қамтамасыз ету қиын [4].

Полимерлі матрицаның физикалық-механикалық қасиеттері мен шликердің реологиялық сипаттамасы материалдың шөгуіне және беріктігіне елеулі әсер етуіне қарамастан, дәнекерленген материалдың қасиеттерін қалыптастыруға негізгі үлес болып табылады. Бірінші кезекте, оның беріктік сипаттамаларының материалды жентектеу кезінде болатын керамикалық композицияның құрамы және фаза түзілу процестері енгізілді.

Материалдың шөгуі инертті компоненттерді енгізу арқылы азайтылды. Кестеде 11%-дан (мас-

са) ультрафарфорлық масса негізіндегі үлгілердің шөгуі және сыртқы түрі бойынша деректер келтірілген. Сынықтың аз мөлшері үлгінің шөгуіне және сыртқы түріне елеулі әсер етпейді, көп сынық кезінде жентектеу нашарлайды, үлгілер сынғыш болады.

Алынатын материалдың термотұрақтылығын арттыру мақсатында электрофарфорлық массаға синтез температурасы 1400°C кем емес цельзиан-барий құрамды  $BaO_xAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$  алюмосиликаты енгізілді. Цельзиан ортоклаз бен альбитке жақын, бірақ инертті емес және шихта компоненттерімен өзара әрекеттеседі. Материалдарды жентектеу беріктігін, химиялық беріктігін және материалдардың кейбір басқа да қасиеттерін шектейтін шыны фаза түрінде қорытылған материал құрамында қалған сұйық фазаның пайда болуымен қатар жүрді [5].

Алюмосиликатты материалдарды дайындау кезінде сұйық фазаның елеулі мөлшері жоқ фаза түзілу реакцияларымен ғана ілесе жүретін жентектеу болып табылады. Осы процестің негізінде кордиерит алынды.

### Қорытынды

1. Бұл жұмыста кеуекті материалдарды қолдану ерекшеліктерін анықтау және алу технологиясы, олардың құрылымы мен қасиеттерін қалыптастыру процестерінің заңдылықтарын зерттеуде полимерлі матрицаны қайталау әдісімен алюмосиликатты материалдардың құрылымы мен қасиеттерінің қалыптасу заңдылықтары зерттелді.

2. Сонымен қатар, бастапқы пенополиуретан параметрлерінің рөлі, әртүрлі алюмосиликатты композициялардан материалдарды жентектеу кинетикасы зерттелді. Полимерлі матрицаны қайталау әдісінің көмегімен жоғары меншікті беті бар материалдарды тікелей алуға болмайтыны белгілі болды. Табиғи (сазды, құрамында кварц бар, жеңіл балқитын және инертті компоненттердің болуы) және дайындалған керамикалық ұнтақтың мөлшері материалдың шөгуіне айтарлықтай әсер ететіні анықталды.

Күйдіру кезінде шөуге ультрафарфорлы массада сынықтың мөлшерінің әсері және пісірілген үлгілердің сапасы

Сынықтың мөлшері, %	Үлгілердің сыртқы түрі	Сызықтық шөгу, %
-	Балқытылған	23
10	Балқытылған	18
20	Жақсы пісірілген	10
26	Аздап үгітіледі	11

### ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- Schwartzwalder K., Somers A.V. Method of making porous ceramic articles. US Patent 3090094. 2012.
- Анциферов В.Н., Порозова С.Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. Пермь: Изд-во

- Перм. гос. техн. ун-та. 2013. 207 с.
3. Масленникова Г.Н. Некоторые направления развития развития алюмосиликатной керамики // Стекло и керамика. – 2011. – № 2. – С. 10-14.
  4. Солодкий Н.Ф., Казлов А.И., Лукин Е.С., Казлов И.А., Грунский В.Н. Активность блочного носителя катализатора с модифицированной подложкой // Там же. 2007. № 7. С. 12-14.
  5. Особенности фазообразования при спекании высокопористого кварцевого фарфора с сетчато-ячеистым каркасом / В.Н. Анциферов, В.И. Овчинникова, С.Е. Порозова // Огнеупоры. – 2008. – № 12. – С. 11-13.

#### **Пористые материалы из керамики, полученные дублированием полимерной матрицы**

- <sup>1</sup>**ИБАТОВ Марат Кенесович**, д.т.н., профессор, председатель правления – ректор, *m.ibatov@bk.ru*,  
<sup>1</sup>**\*ЖОЛДУБАЕВА Жумагуль Дюсенбаевна**, PhD, доцент, *zhuma-77@mail.ru*,  
<sup>1</sup>**ИСАГУЛОВ Аристотель Зейнуллинович**, д.т.н., профессор, исполнительный директор, *aristotel@kstu.kz*,  
<sup>1</sup>**ИСИН Даулет Калыкович**, к.т.н., профессор, *mlp.issind@mail.ru*,  
<sup>1</sup>**МАЖИТОВА Ляззат Ашарбековна**, докторант, *liazzat1984@mail.ru*,  
<sup>1</sup>Карагандинский технический университет, Казахстан, 100027, Караганда, пр. Н. Назарбаева, 56,  
 \*автор-корреспондент.

**Аннотация.** Рассматриваются структура пористых материалов из керамики, полученных методом дублирования полимерной матрицы, и метод получения полимерных заготовок. Кроме того, изучается количество подготовленного керамического порошка и влияние материала на усадку. В качестве органического полимера используется пенополиуретан. Прямое получение материалов с высокой удельной поверхностью с помощью метода дублирования полимерной матрицы не рассматривается. Установлено, что количество натурального и приготовленного керамического порошка влияет на усадку материала. В образцах, полученных из смеси кордиерита с образованием рентгенографически чистого кордиерита, наблюдается нулевая усадка. При спекании образцов из синтезированного кордиерита была обнаружена усадка материала.

**Ключевые слова:** пористый материал, полимерная матрица, спекание, суспензия, кордиерит.

#### **Porous Ceramic Materials Obtained By Duplicating the Polymer Matrix**

- <sup>1</sup>**IBATOV Marat**, Dr. Tech. Sci., Professor, Chairman of the Management Board – Rector, *m.ibatov@bk.ru*,  
<sup>1</sup>**\*ZHOLDUBAYEVA Zhumagul**, PhD, Associate Professor, *zhuma-77@mail.ru*,  
<sup>1</sup>**ISSAGULOV Aristotle**, Dr. Tech. Sci., Professor, Executive Director, *aristotel@kstu.kz*,  
<sup>1</sup>**ISSIN Daulet**, Cand. Tech. Sci., Professor, *mlp.issind@mail.ru*,  
<sup>1</sup>**MAZHITOVA Lyazzat**, doctoral student, *liazzat1984@mail.ru*,  
<sup>1</sup>Karaganda Technical University, Kazakhstan, 100027, Karaganda, N. Nazarbayev Avenue, 56,  
 \*corresponding author.

**Abstract.** Discusses the structure of porous materials from ceramics obtained by duplicating the polymer matrix, a method for obtaining polymer blanks. In addition, the amount of prepared ceramic powder and the effect of the material on shrinkage are studied. Polyurethane foam is used as an organic polymer. Direct production of materials with a high specific surface area using the polymer matrix duplication method is not considered. It was found that the amount of natural and prepared ceramic powder affects the shrinkage of the material. Zero shrinkage is observed in samples obtained from a mixture of cordierite to form radiographically pure cordierite. When sintering samples from synthesized cordierite, shrinkage of the material was detected.

**Keywords:** porous material, polymer matrix, sintering, suspension, cordierite.

## REFERENCES

1. Schwartzwalder K., Somers A.V. Method of making porous ceramic articles. US Patent 3090094. 2012.
2. Anciferov V.N., Porozova S.E. Vysokoporistye pronicaemye materialy na osnove alyumosilikatov. Perm': Publ. Perm. gos. tekhn. un-ta. 2013. 207 p.
3. Maslennikova G.N. Nekotorye napravleniya razvitiya alyumosilikatnoj keramiki // Steklo i keramika. – 2011. – no. 2. – pp. 10-14.
4. Solodkij N.F., Kazlov A.I., Lukin E.S., Kazlov I.A., Grunskij V.N. Aktivnost' blochnogo nositelya katalizatora s modifitsirovannoj podlozhkoj // Tam zhe. 2007. no. 7. pp. 12-14.
5. Osobennosti fazoobrazovaniya pri spekanii vysokoporistogo kvarcevego farfora s setchato-yacheistym karkasom / V.N. Anciferov, V.I. Ovchinnikova, S.E. Porozova // Ogneupory. – 2008. – no. 12. – pp. 11-13.