www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 4, (2013), 406-411

Określenie kryteriów doboru nośnika węglowego w zawiesinach ceramiczno-węglowych do otrzymywania filtrów ciekłego metalu

Roksana Muzyka[1], Zbigniew Robak[1]*, Barbara Lipowska[2]

[1] Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803, Zabrze
[2] Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, ul. Toszecka 99, 44-100 Gliwice
*e-mail: robal@ichpw.zabrze.pl

Streszczenie

Dodatek węgla do filtra ceramicznego, przeznaczonego do filtrowania ciekłego metalu, ma za zadanie poprawić jego właściwości użytkowe, w tym właściwości mechaniczne oraz warunki przepływu metalu przez filtr. Użyte w badaniach prekursory węgla stanowić mogą dwa rodzaje materiałów: 1) ciekłe (pseudociekłe) materiały o charakterze spoiw: paki, smoły, żywice, asfalty, które w wyniku pirolizy dają karbonizat o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego; 2) materiały stałe dodawane do zawiesiny ceramicznej w formie rozdrobnionej: grafity (naturalne i elektrografity), antracyty, koksy. Przedmiotem badań było opracowanie procedury oceny podstawowych właściwości zawiesin ceramiczno-węglowych, które stanowią etap przejściowy przy produkcji filtrów, i określenie wpływu niektórych czynników (skład, dodatki) na wartości ich parametrów reologicznych. Przedstawiono wyniki badań doboru stałego nośnika węglowego, zwłaszcza w zakresie określenia właściwości reologicznych zawiesin. W pracy scharakteryzowano tiksotropię zawiesin ceramiczno-węglowych za pomocą pomiarów powierzchni pól pętli histerezy krzywych płynięcia. Do zrealizowania założonego celu pracy zastosowano reometr obrotowy typu CR z regulowaną szybkością ścinania, model Haake VT550. Planowanie eksperymentu, sterowanie jego przebiegiem oraz obróbkę matematyczną otrzymanych wyników uzyskano stosując oprogramowanie RheoWin 4.30. Do przeprowadzenia badań lepkości zawiesin węglowych zastosowano układ pomiarowy złożony z cylindrów współosiowych typu SV-DIN. Pomiary wykonano w temperaturze 25 °C. Zastosowano zakresy szybkości ścinania od 10 s^{-1} do 200 s^{-1}. Krzywe płynięcia wyznaczono dla wzrastających i malejących wartości szybkości ścinania. Lepkość badanych zawiesin oznaczano przy stałej szybkości ścinania wynoszącej 200 s^{-1}. Porównanie zastosowanych metod ze szczególną charakterystyką surowców węglowych, przedstawionych w pracy, pozwoliła na lepsze zrozumienie przyczyn powstawania struktury tiksotropowej. Dla zawiesin ceramiczno-węglowych tiksotropia jest miarą energii wewnętrznej zależną od składów badanych zawiesin. Pole powierzchni pętli histerezy krzywych płynięcia określa energię wewnętrznej układu, zużytą do zniszczenia lub odbudowy struktury zawiesiny. Istotnym elementem jest przygotowanie procedury nanoszenia zawiesin na powierzchnię filtra a także proces jego dalszej obróbki termicznej. Na podstawie przeprowadzonych badań – pomiaru lepkości i tiksotropii – określono najkorzystniejsze właściwości reologiczne charakteryzujące otrzymane zawiesiny, a także zastosowany materiał węglowy.

Słowa kluczowe: filtr ceramiczno-węglowy, nośnik węgla, reologia, tiksotropia

DETERMINATION OF CRITERIA FOR THE SELECTION OF A CARBON CARRIER IN CERAMIC-CARBON SUSPENSIONS FOR LIQUID METAL FILTERS

The aim of the adding carbon to a ceramic filter for liquid metal filtration is to improve filter's functional properties, including mechanical properties and conditions of the flowing metal through the filter. In the investigations two kinds of precursors were used: (i) liquid (pseudo--liquid) materials playing the role of binders: pitches, tars, resins, asphalts, which as a result of pyrolysis provide a carbonating agent with a high content of elemental carbon, (ii) solid materials applied on the surface of filters in a pulverised form: graphite (natural and electro graphite), anthracites, cokes, coals. The aim of research was to develop a procedure for evaluating basic properties of ceramic-carbon suspension, being a transition stage in production of filters, and to determine the influence of some factors (composition, additives) on their rheological parameters. The results of investigations into the selection of a solid carbon carrier, especially with regard to rheological properties of suspensions, have been presented. In the work thixotropy of ceramic-carbon suspensions was characterised by determination of flow curve hysteresis loops. In order to fulfil the assumed goal, a rotary rheometer type CR model Haake VT550 with regulated shear rate was applied. The experiment was planned; its course was controlled and mathematical processing of the obtained results was carried out by means of the RheoWin 4.30 programme. Viscosities of carbon suspensions were determined using a measurement system composed of SW-DIN coaxial cylinders. The measurements were taken at 25 °C. Shear rates ranged from 10 s^{-1} to 500 s^{-1}. Flow curves were determined for the increasing and decreasing values of shear rate. The examined suspensions' viscosity was determined at a constant shear rate reaching 500 s^{-1}. A comparison of the applied methods, with a special focus on the characteristics of carbon raw materials presented in the work, made it possible to better understand reasons of the thixotropic structure formation. For ceramic-carbon suspensions, thixotropy is a measure of internal energy, dependent on the examined suspensions' compositions. The area of flow curves hysteresis loops determines the internal energy of a system used for destruction or reconstruction of the suspension structure. On the basis of the measurement of viscosity and thixotropy, the most favourable rheological properties of the obtained suspensions and the applied carbon material were determined.

Keywords: Ceramic-carbon filter, Carbon carrier, Rheology, Thixotropy

1. Wprowadzenie

Dodatek węgla do filtrów ceramicznych służących do filtracji ciekłego metalu ma na celu poprawę jego właściwości użytkowych przy jednoczesnym obniżeniu kosztów produkcji. Korzyści, jakie niesie ze sobą dodatek węgla to w głównej mierze:

– zapewnienie laminarnego przepływu ciekłego metalu przez pory filtra (mniejsze opory przepływu),
– zwiększenie odporności na erozyjne działanie filtrowanego metalu na filtr (głównie staliwa),
– wyższa wytrzymałość mechaniczna filtra, zwłaszcza odporność na szoki termiczne, niższy współczynnik rozszerzalności termicznej,
– poprawa przewodności cieplnej, pojemności cieplnej oraz obniżenie gęstości filtra (masa),
– niższa temperatura wypalania gotowego filtra (oszczędności energetyczne),
– lepsze właściwości otrzymanego odlewu, czystość.

Korzyści te wynikają ze specyficznych właściwości czystego węgla pierwiastkowego w zakresie odporności na działanie wysokich temperatur oraz agresywnych czynników fizykochemicznych. Z istniejących odmian alotropowych węgla, z uwagi na strukturę, budowę krystaliczną i układ wiązań chemicznych jako dodatek do materiałów ceramicznych najbardziej przydatny jest grafit, który wykazuje bardzo interesujące właściwości fizyczne [1], a do najważniejszych należą:

– dobre przewodnictwo cieplne,
– odporność na działanie wysokich temperatur, w tym szoki termiczne,
– odporność na działanie agresywnych czynników chemicznych,
– anizotropia przewodnictwa elektrycznego,
– korzystne właściwości mechaniczne, także zachowane w wysokich temperaturach,
– dobra obrabialność mechaniczna i właściwości smarne.

Te właściwości sprawiają, że grafit lub jego prekursor, z którego mogą w wysokich temperaturach pracy filtra tworzyć się struktury grafitowe, stanowi dobry komponent materiałów pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych. Jako nośniki węgla pierwiastkowego w mieszankach ogniotrwałych stosowane mogą być:

– ciekłe (pseudociekłe) materiały o charakterze spoiw, tj. paki, smoły, żywice, asfalty, które w wyniku pirolizy dają karbonizat o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego,
– rozdrobnione stałe materiały mieszane z materiałem ceramicznym filtrów: grafity (naturalne i elektrografity), antracyty, koksy, które zwiększają udział węgla pierwiastkowego w wyrobie,
– impregnaty do nanoszenia dodatkowo materiału węglowego na powierzchnię gotowego filtra.

Kryterium nadrzędnym dla materiałów węglowych jest wysoki uzysk węgla po karbonizacji oraz tworzenie zawiesin z materiałem ceramicznym, w szczegółach materiały wykorzystywane jako komponenty filtrów ceramiczno-węglowych powinny charakteryzować się podanymi poniżej właściwościami:

– wysoka wartość liczby koksowania,
– korzystne właściwości reologiczne w zawiesinie z materiałem ceramicznym,
– wysoka temperatura mięknienia (spoiwa),
– wysoka zawartość *TI* (spoiwa),
– niska zawartość benzo/a/pirenu i innych kancerogennych *WWA*, także w produktach pirolizy,
– dobre wzajemne powinowactwo materiałów węglowego i ceramicznego,
– zachowanie się podczas mielenia.

W pracy przedstawiono procedurę doboru optymalnego surowca węglonośnego do produkcji filtrów do ciekłego metalu wraz z określeniem parametrów jakościowych niezbędnych do ich dokładnego scharakteryzowania i optymalnego wytypowania. Celem prezentowanych badań było określenie kryteriów doboru nośnika węgla do filtrów ceramiczno-węglowych oraz wskazanie optymalnych materiałów dostępnych aktualnie do wykorzystania dla tego zastosowania.

2. Część doświadczalna

Otrzymywanie filtrów ceramiczno-węglowych polega na pokrywaniu zawiesiną ceramiczno-węglową pianki poliuretanowej, a następnie wypaleniu pianki, co w efekcie daje trwały ceramiczny, porowaty materiał, który może być stosowany jako filtr do ciekłego metalu [2]. Kluczowym problemem jest przygotowanie zawiesiny o odpowiednich właściwościach, takich aby dobrze pokryła piankę i następnie podczas suszenia i wypalania zachowała jej kształt.

Do otrzymywania zawiesin stosowano surowce ceramiczne, materiały węglowe oraz glinokrzemiany jako spoiwa ceramiczne i dodatek lignosulfonianu sodu jako upłynniacza. Sposób przygotowania zawiesiny polegał na wstępnym wymieszaniu przyjętej ilości surowców stałych ze spoiwem ceramicznym za pomocą mieszadła mechanicznego w czasie 5 min. Następnie, po dodaniu odpowiedniej ilości upłynniacza, całość ponownie mieszano przez 15 min; prędkość obrotowa mieszadła wynosiła 200 obr./min.

Program badań w realizowanym projekcie przewidywał dobór optymalnych surowców węglowych, z całej serii wytypowanych do badań, które zgodnie z założeniami projektu wykazują pozytywny wpływ na właściwości filtra.

Dla otrzymania pełnej charakterystyki stosowanych materiałów węglowych ciekłe (pseudociekłe) i stałe nośniki węgla zostały przebadane zgodnie z programem analiz, który obejmował swoim zakresem polskie normy oraz procedury opracowane w ICHPW. W przypadku produktów ciekłych (pseudocieczy), nazwanych w dalszej części artykułu spoiwami węglowymi, wykonano następujące badania: zawartość składników nierozpuszczalnych w toluenie (*TI*); zawartość popiołu (A^d), pozostałość po skoksowaniu (*LK*); oznaczenie temperatury mięknienia metodą Mettlera lub *PiK*; liczbę koksowania (*CV*); zawartości *WWA*; lepkość dynamiczną, skład elementarny. Dla produktów stałych zostały wykonane następujące badania: określenie zawartości wilgoci (W^a), popiołu (A^a), części lotnych (V^a), składu elementarnego i wielkości cząstek. Wyniki tych analiz posłużyły do wytypowania materiałów do dalszych badań, otrzymywania próbek zawiesin, ich badań reologicznych oraz wykonania testowych filtrów. Próbki do badań właściwości oraz do otrzymywania zawiesin ceramiczno-węglowych zostały rozdrobnione do wielkości ziaren <100 μm.

Jako decydujące o dalszej przydatności technologicznej badania reologiczne wykonano przy pomocy reometru obro-

towego typu CR z regulowaną szybkością ścinania - model Haake VT550. Do planowania eksperymentu, sterowania jego przebiegiem oraz obróbki matematycznej otrzymanych wyników stosowano oprogramowanie RheoWin 4.30. Do przeprowadzenia badań lepkości zawiesin węglowych zastosowano układ pomiarowy złożony z cylindrów współosiowych typu SV-DIN. Pomiary wykonano w temperaturze 25 °C. Zastosowano zakresy szybkość ścinania od 10 s^{-1} do 200 s^{-1}. W badaniach reologicznych, poza wyznaczeniem dla badanych zawiesin ceramiczno-węglowych lepkości przy stałej szybkości ścinania, wykorzystując program komputerowy do obsługi aparatu pomiarowego, określono liczbowo zjawisko tiksotropii poprzez wyznaczenie pola powierzchni pętli histerezy krzywych płynięcia dla rosnących i malejących szybkości ścinania. Wartość ta dostarcza informacji na temat mechanizmu tworzenia się struktury tiksotropowej, tym samym potwierdzając pseudoplastyczny charakter zawiesin ceramiczno-węglowych [3-4].

W celu określenia ubytku masy zawiesiny podczas wypalania filtru wykonano pomiar z wykorzystaniem metodyki oznaczenia pozostałości po skoksowaniu.

W pierwszym etapie badań – głównie badania reologiczne – zawiesiny były przygotowane wg procedury określonej w badaniach wstępnych z wykorzystaniem materiałów węglowych: paku Carboresu P (spoiwo) oraz grafitu płatkowego 192. Receptura wykonania zawiesin do badań była następująca:

– mieszanka surowców sypkich – 67,3%.
– spoiwo ceramiczne (ludox lub bindzil) – 32,3%,
– lignosulfonian sodu – 0,4%.

Mieszaninę surowców sypkich tworzyły:

– materiał ceramiczny (Al_2O_3) – zawartość 50%,
– nośnik węgla, tj. materiał węglowy (grafit, antracyt, koks) – zawartość 20%,
– spoiwo węglowe (paki, żywice) – zawartość 30%.

Wyniki badań reologicznych oraz *LK* wykonano w przypadku 8 wybranych materiałów węglowych, spośród 13 wykorzystanych do badań testowych stałych nośników węgla, oraz 5 z 9 spoiw węglowych, z wykorzystaniem ludoksu jako spoiwa ceramicznego (Tabela 1). Wyniki analogicznych pomiarów dla spoiwa bindzil przedstawia Tabela 2. Kryterium wyboru zaprezentowanych materiałów były wyniki przeprowadzonych analiz i wstępne testy wykonanych zawiesin.

Ze względu na obserwowany mniejszy ubytek masy (*LK*) przy zastosowaniu jako spoiwa ceramicznego bindzilu, jak również lepsze właściwości użytkowe wykonanych filtrów w dalszych badaniach skupiono się na testowaniu próbek tyko z tym spoiwem. Jako spoiwo węglowe najlepsze właściwości wykazywał pak Carbores P. Wyniki badań reologicznych zawiesin otrzymanych z wykorzystaniem grafitu amorficznego i antracytu oraz spoiwa węglowego (pak Carbores P) przedstawiono na Rys. 1 i 2.

3. Omówienie wyników badań

3.1. Badania właściwości materiałów węglowych

Badaniom poddane zostały próbki paków i żywic, które potencjalnie mogą być wykorzystane jako materiały węglonośne do filtrów ceramicznych ciekłego metalu. Przyjęty zakres wykonanych badań stanowił zestaw parametrów, który może będzie wykorzystany jako zestaw kryteriów oceny jakości

Tabela 1. Wyniki pomiarów lepkości, tiksotropii oraz LK dla zawiesin ceramiczno-węglowych w ludoxie, o różnym składzie.
Table 1. The results of viscosity, thixotropy and LK measurements for ceramic- carbon suspensions in Ludox.

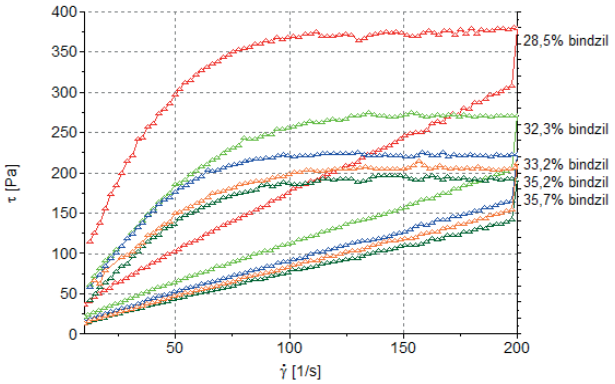
			Materiał węglowy sypki							
			Grafit amorf.	Grafit pł. 192	Grafit pł. 394	Elektrografit „A”	Elektrografit „B”	Antracyt	Koks przem.	Koks naftowy
Spoiwo węglowe	Żywica Carbores	η [Pa·s]	1,48	n.o.	n.o.	1,16	0,70	1,37	1,09	0,75
		LK [%]	64,92	64,56	64,98	65,96	65,40	63,94	65,03	65,33
		A [Pa·s^{-1}]	30340	n.o.	n.o.	12300	13450	19280	19040	10880
	Żywica węglowodorowa	η [Pa·s]	0,58	0,76	n.o.	1,63	1,04	0,68	0,68	0,55
		LK [%]	69,27	70,05	71,86	70,56	71,91	69,36	69,93	69,43
		A [Pa·s^{-1}]	11300	44560	n.o.	70390	12050	11470	8365	10830
	Pak granulowany	η [Pa·s]	1,14	2,37	n.o.	2,77	1,31	0,99	1,06	0,78
		LK [%]	68,60	69,63	69,37	69,69	69,70	67,49	69,24	69,47
		A [Pa·s^{-1}]	21910	43030	n.o.	72570	14590	15040	18810	12300
	Pak z destylacji próżn.	η [Pa·s]	0,87	0,99	n.o.	1,88	2,03	0,83	0,64	0,61
		LK [%]	68,08	69,04	68,33	68,93	70,42	69,00	67,56	69,26
		A [Pa·s^{-1}]	16390	38460	n.o.	27690	12510	13820	10730	10040
	Pak Carbores P	η [Pa·s]	0,68	0,71	n.o.	0,96	0,86	0,73	0,53	0,51
		LK [%]	72,86	73,85	74,84	74,68	75,95	72,45	73,16	73,38
		A [Pa·s^{-1}]	15780	18030	n.o.	9618	10590	14470	4884	10550

n.o. – nie oznaczono (przyłożone naprężenie ścinające było poza zakresem pomiarowym dla wykorzystywanego układy pomiarowego)

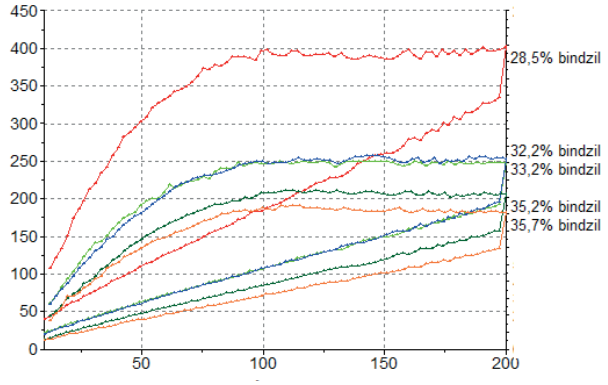
Tabela 2. Wyniki pomiarów lepkości, tiksotropii oraz LK dla zawiesin ceramiczno-węglowych w bindzilu, o różnym składzie.
Table 2. The results of viscosity, thixotropy and LK measurements for ceramic- carbon suspensions in Bindzil.

			Materiał węglowy sypki							
			Grafit amorficz.	Grafit pł. 192	Grafit pł. 394	Elektrografit „A”	Elektrografit „B”	Antracyt	Koks przem.	Koks naftowy
Spoiwo węglowe	Żywica Carbores	η [Pa·s]	2,36	3,72	n.o.	2,21	4,20	2,28	1,84	1,89
		LK [%]	68,05	69,31	68,26	68,82	69,44	67,70	68,37	68,68
		A [Pa·s^{-1}]	41350	76310	n.o.	21020	25850	31570	23930	31040
	Żywica węglowodorowa	η [Pa·s]	1,02	2,35	n.o.	1,57	1,72	1,04	0,90	1,06
		LK [%]	73,15	73,79	73,51	74,88	74,7	71,93	72,77	73,23
		A [Pa·s^{-1}]	23110	65950	n.o.	24920	13400	24670	14290	20750
	Pak granulowany	η [Pa·s]	2,19	1,75	n.o.	1,22	3,69	1,94	1,56	1,72
		LK [%]	72,51	71,48	72,76	72,78	74,26	71,54	72,80	72,60
		A [Pa·s^{-1}]	45350	31240	n.o.	17010	19920	31290	26280	32250
	Pak z destylacji próżn.	η [Pa·s]	1,62	1,78	n.o.	1,50	4,26	1,56	1,06	1,77
		LK [%]	72,07	72,37	72,46	71,92	72,12	70,55	71,73	71,26
		A [Pa·s^{-1}]	34030	81430	n.o.	13120	39880	28520	21640	29640
	Pak Carbores P	η [Pa·s]	1,16	2,56	n.o.	0,95	1,85	1,08	0,73	0,98
		LK [%]	77,56	77,81	76,72	77,91	77,71	75,89	76,66	77,40
		A [Pa·s^{-1}]	21440	23330	n.o.	16870	12780	20750	15060	21200

n.o. – nie oznaczono (przyłożone naprężenie ścinające było poza zakresem pomiarowym dla wykorzystywanego układy pomiarowego)



Rys. 1. Krzywe płynięcia zawiesin ceramiczno-węglowych dla grafitu amorficznego i spoiwa pak Carbores P jako nośników węgla
Fig. 1. Flow curves of ceramic-carbon suspensions for amorphous graphite and Corbores P pitch binder used as carbon carriers.



Rys. 2. Krzywe płynięcia zawiesin ceramiczno-węglowych dla antracytu i spoiwa pak Carbores P jako nośników węgla
Fig. 2. Flow curves of ceramic-carbon suspensions for anthracite and Corbores P pitch binder used as carbon carriers.

i przydatności materiałów węglonośnych. Najbardziej istotnymi właściwościami dla tych materiałów jest wydajność węgla podczas karbonizacji, określana wartością liczby koksowania, oraz charakterystyka reologiczna. Pozostałe parametry stanowią pomocnicze informacje, z których najistotniejsza jest zawartość części nierozpuszczalnych w toluenie *TI*, określająca zawartość wielkocząsteczkowych substancji podatnych do tworzenia pozostałości węglowej; parametr ten jest ściśle skorelowany z wartością liczby koksowania. Wartość temperatury mięknienia stanowi ważną informację użytkową, istotną podczas pokrywania filtrów pakiem lub żywicą oraz uwzględniana być musi podczas badań reologicznych. Z badanych próbek paków najkorzystniejsze właściwości, tj. najwyższe wartości liczby koksowania oraz zawartości *TI*, wykazują paki serii Carbores. Zwłaszcza interesujące są paki o wysokiej liczbie koksowania i niskiej temperaturze mięknienia.

Z punktu widzenia składu chemicznego badanych próbek i ich emisyjności w podwyższonej temperaturze związanej bezpośrednio ze szkodliwym wpływem na zdrowie pracowników obsługi, prawie wszystkie próbki wykazują wymaganą przepisami zawartość benzo/a/pirenu poniżej 50 ppm. Tylko w dwóch przypadkach wartość ta jest nieznacznie przekroczona. Sumaryczna zawartość *WWA* w badanych próbkach może być uznana za bardzo niską, poziom której zasadniczo nie przekracza 2000 ppm.

3.2. Komponowanie układów zawiesin ceramiczno-węglowych

Prowadzone badania miały na celu dobór składu zawiesiny zawierającej materiał ogniotrwały oraz nośniki węgla ze spoiwem ceramicznym i upłynniaczem nadającym zawiesinie ciekły charakter. W celu znalezienia odpowiednich materiałów węglowych stałych oraz spoiw węglowych kierowano się ich charakterystyką fizykochemiczną oraz właściwościami reologicznymi otrzymanych zawiesin. Z badanych spoiw najlepsze właściwości wykazywały pak Carbores P oraz pak granulowany oraz żywica węglowodorowa. Surowce te charakteryzowały się wysoką pozostałością po skoksowaniu oraz dawały korzystne właściwości reologiczne zawiesin (lepkość i krzywa płynięcia). Należy mieć na uwadze wpływ temperatury mięknienia na problemy z mieleniem do odpowiedniego uziarnienia pseudocieczy w stanie stałym, korzystne są wysokie temperatury mięknienia.

Na podstawie wyników pomiarów lepkości, tiksotropii oraz *LK* zawiesin węglowo-ceramicznych (patrz Tabele 1 i 2), można wywnioskować, że:

– korzystniejsze właściwości użytkowe uzyskuje się w przypadku zawiesin z bindzilem, co może wiązać się z koncentracją zastosowanego spoiwa ceramicznego; bindzil jest 40% roztworem glinokrzemianu natomiast stężenie ludoksu wynosi 30%,
– najniższe wartości lepkości, tiksotropii oraz wysokie wartości *LK* otrzymano dla układów, gdzie jako spoiwo węglowe stosowano pak Carbores P.

Ocena stałych nośników węgla dokonana na podstawie analiz dla testowych zawiesin wykazała, że:

– najwyższą wartość LK otrzymano dla zawiesin z udziałem grafitów, zarówno naturalnych jak i syntetycznych;
– zawiesiny z udziałem niektórych grafitów wykazują niekorzystną konsystencję co uniemożliwia wykonanie badań reologicznych, wynikać to może z mocno rozwiniętej powierzchni właściwej i wtórnej aglomeracji ziaren grafitu, spowodowanej siłami Van der Waalsa [5–6];
– zawiesiny o niewiele gorszych właściwościach otrzymuje się także z wykorzystaniem koksu przemysłowego, koksu naftowego oraz antracytu; przewagą tych materiałów jest niższa cena, prosta i tania operacja mielenia oraz łatwa dostępność.

3.3. Podsumowanie wyników badań reologicznych zawiesin ceramiczno-węglowych

Przeprowadzone badania reologiczne potwierdziły właściwości tiksotropowe zawiesin ceramiczno-węglowych w szerokim zakresie parametrów stosowania. Charakterystyczne dla tiksotropii i cieczy reoniestabilnych przepływy pseudoplastyczne występują zarówno przy wzrastających, jak i malejących szybkościach ścinania. Pociąga to za sobą konieczność uwzględnienia tego faktu podczas operacji przygotowania zawiesiny i otrzymywania filtrów. Analiza Rys. 1 i 2 pozwala określić wpływ udziału spoiwa ceramicznego w zawiesinie na stopień występującego zjawiska tiksotropii. W ogólności można przyjąć, że jest to rezultat nakładania się krzywych płynięcia podstawowych modeli reologicznych [5–7].

Przepływy pseudoplastyczne, gdzie wraz ze wzrostem szybkości ścinania maleje lepkość pozorna tłumaczy się stopniowym uporządkowaniem wewnętrznych struktur zawiesiny wzdłuż kierunku płynięcia. W zakresie niskich i średnich szybkości ścinania uporządkowania te są różne w zależności od ilości i rodzaju stosowanych upłynniaczy, tj. ludoksu lub bindzilu, z dodatkiem lignosulfonianu sodu. Przy wysokich szybkościach ścinania struktury wewnętrzne zawiesiny rozpadają się na pojedyncze ziarna. Samodzielnie przepływające ziarna w tych warunkach posiadają całkowicie zorientowane położenia wzdłuż kierunku przepływu. Efektem tego jest stabilizacja oporu wewnętrznego, a krzywe płynięcia przyjmują postać prostych teoretycznie dążących do jednego punktu. W rzeczywistości zjawiska te są bardziej skomplikowane, ale dla potrzeb analizy krzywych płynięcia takie podejście jest wystarczające. Przepływy tiksotropowe uzależniają rozpad struktur wewnętrznych nie tylko od szybkości ścinania, ale od czasu ścinania. Badania wykazały, że powstawanie i rozpad struktur zawiesiny ceramiczno-węglowej nie są natychmiastowe, lecz uzależnione od stopnia upłynnienia zawiesiny. W przypadku zawiesin zaprezentowanych na Rys. 1 i 2 stwierdza się, że im więcej jest spoiwa tym szybciej stabilizuje się struktura dyspersyjna. Generalnie objawia się to zmniejszeniem pętli histerezy naprężeń (wartości tiksotropii) oraz zmniejszeniem efektu *false body.* Efekt *false body* objawia się pozostałością naprężeń ścinających w zawiesinie przy braku ścinania i jest charakterystyczny dla przepływów plastycznie tiksotropowych [6].

4. Podsumowanie i wnioski

Szczegółowa charakterystyka wytypowanych do badań materiałów węglowych, stałych nośników węgla oraz spoiw węglowych wykazała, że najbardziej istotnymi parametrami, które mogą być wykorzystane jako kryteria przydatności są dla stałych nośników:

– wysoka zawartość węgla,
– niska zawartość siarki,
– dobra podatność do mielenia,
– niska zawartość popiołu,
– korzystne wzajemne oddziaływanie z materiałem ceramicznym w zawiesinie,
– łatwa dostępność i niska cena,
– stabilność i powtarzalność parametrów,

zaś dla spoiw węglowych:

– wysoka zawartość węgla,
– wysoka wartość liczby koksowania, uzysk węgla po karbonizacji,
– wysoka temperatura mięknienia,
– wysoka zawartość substancji nierozpuszczalnych w toluenie *TI*,
– niska zawartość siarki,
– niska zawartość *b/a/p* i innych kancerogennych *WWA*,
– korzystne wzajemne oddziaływanie z materiałem ceramicznym w zawiesinie,
– stabilność i powtarzalność parametrów.

Reasumując, jako najważniejsze kryteria przydatności materiału węglowego traktowane są właściwości otrzymywanych zawiesin ceramiczno-węglowych w głównym stopniu uzysk węgla po karbonizacji określany przy pomocy metodyki

LK oraz właściwości reologiczne: wartość lepkości w temperaturze 25 °C nie wyżej niż 2,5 Pa·s i tiksotropia określana polem powierzchni pętli histerezy poniżej 25 000 Pa·s^{-1}.

Podziękowania

Praca realizowana jest w ramach Programu INNOTECH w ścieżce programowej IN-TECH finansowanego w latach 2012–2014 przez Narodowe Centrum Nauki i Rozwoju.

Literatura

[1] Muzyka, R., Robak, Z., Lipowska, B.: Źródła węgla w filtrach ceramiczno – węglowych do filtracji stopów metali. *VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna - MATERIAŁY WĘGLOWE i KOMPOZYTY POLIMEROWE*, Ustroń, (2012).
[2] Stránský, K., Bažan, J., Bůžek, Z., Dobrovská, J., Kavička, F.: Zagadnienia związane z przepływem stali przez filtry ceramiczne, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, 11, (2006) 486–490.
[3] Schramm, G.: *Reologia. Podstawy i zastosowanie*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań, (1998).
[4] Ferguson, J., Kembłowski, Z.: *Reologia stosowana płynów*, Wydawnictwo MARCUS s.c., Łódź, (1995).
[5] Partyka, J., Wodnicka, K., Wójcik, Ł.: Parametry reologiczne wodnych zawiesiny kaolinu KOC, *Materiały Ceramiczne*, 62, 2, (2010), 197–202.
[6] Matysiak, H.,Wiśniewski, P., Ferenc-Dominik, J., Michalski, J., Kurzydłowski, K.J.: Badania właściwości reologicznych ceramicznych mas lejnych do odlewania precyzyjnego części turbin lotniczych, *Szkło i ceramika*, 66, (2011), 10–15.
[7] Stępkowska, A., Izak, P., Ogłaza, L.: Właściwości reologiczne zawiesin ceramicznych modyfikowanych krzemianami sodu, potasu i litu, *Materiały Ceramiczne*, 63, 3, (2011), 547–551.

♦

Otrzymano 28 lipca 2013, zaakceptowano 3 września 2013