

Д. х. н. А. В. Беляков (✉), Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.3-127:549.517.1]:666.368

ПРОНИЦАЕМАЯ КЕРАМИКА С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ ТРЕХФРАКЦИОННОГО ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕНОГО КОРУНДА И СВЯЗКОЙ ИЗ ФАРФОРА

Подбором зернового состава получены пористые проницаемые материалы с наполнителем из электроплавленого корунда со связкой из фарфоровой массы ПФЛ-1. Образцы с улучшенным комплексом свойств были изготовлены при введении в состав 5 мас. % связки из фарфора (сверх 100 % наполнителя) после обжига при 1450 °С. Предел прочности при изгибе образцов 14,6 МПа, открытая пористость 44 %, коэффициент газопроницаемости 0,85 мкм².

Ключевые слова: пористая проницаемая керамика, электроплавленный корунд (ЭПК), связка из фарфора, керамические свойства, газопроницаемость.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых областей техники потребовало создания материалов с высокими эксплуатационными параметрами. Одним из таких материалов является пористая керамика, которая наряду с заданной проницаемостью обладает высокоогнеупорными свойствами. Такая керамика необходима для изготовления высокотемпературных фильтров, диафрагм для электролитических процессов и продувки газами расплавленных сред, матриц для пропитки катализаторами и электролитами для проведения химических и электрохимических реакций, керамических элементов для разделительных устройств и ряда других целей. Применяемая в различных отраслях промышленности высокоогнеупорная проницаемая керамика должна удовлетворять все более возрастающим и усложняющимся требованиям к механической прочности при различных температурах, коррозионной стойкости к кислотным и щелочным средам, расплавленным металлам и солям и, кроме того, должна иметь один или несколько определенных интервалов размеров пор и открытую сообщающуюся пористость [1–3].

Таким возросшим, а часто и противоречивым требованиям не могут в полном объеме удовлетворять те пористые керамические материалы, для получения которых в качестве связки

используют различные виды глин или жидкое стекло. Поэтому возникла потребность в создании пористой керамики из чистых оксидов, не содержащих примесей, ухудшающих свойства основного материала. Существующую пористую керамику на основе чистых оксидов в основном применяют как высокотемпературную теплоизоляцию, и ее структура часто не очень подходит для использования в качестве фильтров [4]. Основной характеристикой пористых материалов для фильтрации является их проницаемость к флюидам. Значение коэффициента проницаемости дает возможность оценить способность пористого керамического тела пропускать флюид при наличии перепада давления; его определяют экспериментально или при помощи эмпирических уравнений [5].

В статьях [6, 7] описаны керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости керамических образцов с наполнителем из двухфракционных порошков ЭПК и фарфоровой связки. При этом открытая пористость и газопроницаемость образцов несколько уменьшались по сравнению с аналогичными показателями образцов с наполнителем из монофракционных порошков, но оставались достаточно высокими; прочность заметно увеличилась, но не превысила 15 МПа. Поэтому с учетом полученных результатов было решено применить трехфракционные составы ЭПК.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для двухфракционных составов наибольшая прочность образцов на фарфоровой связке была получена при соотношении крупной



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

фракции наполнителя к мелкой 50/45 [8]. Однако при этом уменьшались прочность и газопроницаемость. Мелкая фракция способствовала повышению внутреннего и внешнего трения при прессовании образцов. Это приводило к образованию в заготовке областей локальных уплотнений, которые объединялись в каркас, воспринимающий на себя усилие прессования. Уменьшение давления прессования способствовало повышению пористости и газопроницаемости. Поэтому было принято решение изучить состав с близким к указанному в статье [8] соотношением крупной фракции ЭПК к мелкой, прессовать заготовки при 25 МПа, а размер крупной фракции уменьшить до 60–80 мкм. На основании этих соображений соотношение фракций ЭПК было выбрано следующим, мас. %*: фракции 60–80 мкм 50, 20–40 мкм 10, 10–20 мкм 40. Кроме того, для оценки роли самой мелкой фракции ЭПК (10–20 мкм) был выбран состав, состоящий преимущественно (на 80 %) из нее, %: 60–80 мкм 5, 20–40 мкм 15, 10–20 мкм 80. Присутствие небольшого количества более крупных фракций должно было влиять на реологические массы и способствовать упрочнению образующегося каркаса.

Для исследования были изготовлены образцы с наполнителями из трехфракционных порошков ЭПК. В качестве связки использовали порошки фарфоровой массы (гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ — полуфарфор литейный). Химический состав ПФЛ-1, %: SiO₂ 67,0, Al₂O₃ 21,8, Fe₂O₃ 0,47, TiO₂ 0,5, CaO 0,45, MgO 0,3, K₂O 1,7, Na₂O 0,9; Δ_{тпрк} 6,8 % [9]. Высушенную фарфоровую массу смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч, соотношение мелющие шары:материал 1:1. Заготовки прессовали под давлением 25 МПа и обжигали при 1450 и 1500 °С. Содержание связки из фарфора 3 и 5 % сверх 100 % наполнителя. Состав образцов приведен в табл. 1.

Для приготовления формовочной массы в качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5 %). Связку вводили в количестве 7 % от массы шихты. Раствор поливинилового спирта

* Здесь и далее указаны массовые доли, %.

Таблица. 1. Состав опытных образцов

Номер состава	Содержание наполнителя ЭПК, %, фракции, мкм			Содержание связки из фарфора (сверх 100 % наполнителя), %
	10–20	20–40	60–80	
1	40	10	50	5
2	40	10	50	3
3	80	15	5	5
4	80	15	5	3

добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную и тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая через сито № 3. Из полученной формовочной массы методом одноосного полусухого прессования изготавливали балочки размерами 60×15×6,5 мм и диски диаметром 20 и высотой 5 мм. Образцы сушили при 80 °С в течение 24 ч, а затем обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Далее образцы нагревали до 700 °С со скоростью 2 °С/мин и с выдержкой в течение 2 ч при максимальной температуре. У спеченных образцов определяли открытую пористость $P_{отк}$, среднюю плотность $\rho_{ср}$, прочность при трехточечном изгибе $\sigma_{изг}$ и коэффициент газопроницаемости $K_{газ}$ по методикам, описанным в публикации [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения $P_{отк}$, $\rho_{ср}$ и $\sigma_{изг}$ спеченных трехфракционных образцов со связкой из фарфора, обожженных при 1450 и 1500 °С, приведены в табл. 2.

Обжиг при 1450 °С. Самый высокий $\sigma_{изг}$ (14,6 МПа) получен у образцов из смеси фракций ЭПК 10–20, 20–40 и 60–80 мкм в соотношении 80/15/5 с 5 % связки — состав 3 (см. табл. 2). При снижении содержания связки от 5 до 3 % прочность образцов значительно уменьшалась. С увеличением содержания связки от 3 до 5 % у образцов составов 2 и 1 $\sigma_{изг}$ повысился от 8,2 до 8,8 МПа, составов 4 и 3 — от 10,7 до 14,6 МПа. С увеличением содержания связки от 3 до 5 % $P_{отк}$ немного уменьшилась: у образцов составов 2 и 1 от 44 до 43 %, составов 4 и 3 от 45 до 44 %. Максимальное значение $P_{отк}$ (45 %) показали образцы из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 с 3 % связки — состав 4 (см. табл. 2).

Обжиг при 1500 °С. Самый высокий $\sigma_{изг}$ (18,2 МПа) получен у образцов из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 с 5 % связки — состав 3 (см. табл. 2). При снижении содержания связки от 5 до 3 % прочность образцов значительно уменьшилась. С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC–MgO (2:1) от 3 до 5 % $\sigma_{изг}$ повысился у образцов составов 2 и 1 от 8,6 до 9,4 МПа, составов 4 и 3 — от 13,4 до 18,2 МПа (см. табл. 2). Максимальное значение $\sigma_{изг}$ (18,2 МПа) показали образцы из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 с 5 % связки — состав 3 (см. табл. 2).

С увеличением содержания связки от 3 до 5 % у образцов составов 4 и 3 $P_{отк}$ уменьшилась от 41 до 39 %. Максимальное значение $P_{отк}$ (41 %) показали образцы из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 с 3 % связки — состав 4 (см. табл. 2). В образцах из смеси фракций ЭПК в соотношении 40/10/50 с 3 и 5 % связки $P_{отк}$ значительно снизи-

Таблица 2. **Керамические свойства и прочность образцов со связкой из фарфора, обожженных при 1450 и 1500 °С**

Номер состава	Соотношение фракций ЭПК (10–20 мкм) / (20–40 мкм) / (60–80 мкм)	Содержание связки (сверх 100 % наполнителя), %	$P_{отк}$, %	$\rho_{ср}$, г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа
<i>Температура обжига 1450 °С</i>					
1	40 / 10 / 50	5	43	2,15	8,8
2	40 / 10 / 50	3	44	2,15	8,2
3	80 / 15 / 5	5	44	2,16	14,6
4	80 / 15 / 5	3	45	2,16	10,7
<i>Температура обжига 1500 °С</i>					
1	40 / 10 / 50	5	39	2,35	9,4
2	40 / 10 / 50	3	40	2,33	8,6
3	80 / 15 / 5	5	39	2,36	18,2
4	80 / 15 / 5	3	41	2,31	13,4

лась (от 44 до 39 %) при повышении температуры обжига от 1450 до 1500 °С, но при этом значительно возросла их прочность; у образцов из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 также наблюдалось снижение $P_{отк}$ (от 45 до 39 %).

Показатели $K_{газ}$, $P_{отк}$, $R_{пор}$ и $\sigma_{изг}$ образцов из трехфракционных порошков на основе ЭПК со связкой из фарфора, обожженных при 1450 и 1500 °С, приведены в табл. 3. При температуре обжига 1450 и 1500 °С в зависимости от соотношения фракций ЭПК (40/10/50 и 80/15/5) $K_{газ}$ образцов существенно различается. Максимальный $K_{газ}$ (1,45 мкм²) показали образцы состава 40/10/50 с 3 % связки, обожженные при 1450 °С. Их $P_{отк}$ составила 44 %, но $\sigma_{изг}$ невысок (8,2 МПа). Более предпочтительны образцы состава 80/15/5 с 3 % связки, обожженные при 1500 °С. Их $K_{газ}$ 0,91 мкм², $\sigma_{изг}$ 13,4 МПа, $P_{отк}$ 41 %.

В смесях ЭПК (40/10/50) с 3 и 5 % связки при изменении температуры обжига $K_{газ}$ изменился от 0,91 до 1,45 мкм². При повышении температуры спекания от 1450 до 1500 °С значительно возросла прочность. При этом с повышением содержания связки от 3 до 5 % $\sigma_{изг}$ увеличился с ростом температуры обжига от 8,2 до 8,6 МПа и от 8,8 до 9,4 МПа соответственно. У образцов составов 80/15/5 при повышении содержания связки от 3 до 5 % газопроницаемость уменьшалась, а прочность увеличивалась. С повышением содержания связки и температуры спекания $K_{газ}$

образцов изменялся в интервале от 0,81 до 1,02 мкм². При этом $\sigma_{изг}$ с ростом температуры от 1450 до 1500 °С увеличивался от 14,6 до 18,2 МПа (5 % связки) и от 10,7 до 13,4 МПа (3 % связки).

Из табл. 3 видно, что у исследованных трехфракционных составов наполнителя (40/10/50 и 80/15/5) повышение содержания связки от 3 до 5 % и температуры обжига от 1450 до 1500 °С приводило к снижению $K_{газ}$, $P_{отк}$ и повышению $\sigma_{изг}$. Это связано с уплотнением керамики и изменением ее структуры. Однако относительные изменения этих показателей существенно различались в зависимости от состава наполнителя. При этом $K_{газ}$ меняется почти симбатно со средним радиусом пор $R_{пор}$. Понятно, что с увеличением $R_{пор}$ будет повышаться газопроницаемость.

Как и предполагалось, повышенное содержание мелкой фракции приводило к повышению плотности и снижению газопроницаемости. Образцы состава 80/15/5 оказались наиболее структурно-чувствительными по прочности к повышению температуры обжига и содержания связки. Образцы состава 80/15/5 с содержанием связки 5 %, обожженные при 1500 °С, показали максимальный $\sigma_{изг}$ (18 МПа), однако у этих образцов был минимальный $K_{газ}$ (0,81 мкм²). Образцы состава 40/10/50, близкого по соотношению крупной и мелкой фракций к оптимальному для двухфракционных составов,

Таблица 3. **Газопроницаемость, керамические свойства и прочность образцов со связкой из фарфора, обожженных при 1450 и 1500 °С**

Соотношение фракций ЭПК (10–20 мкм) / (20–40 мкм) / (60–80 мкм)	Содержание связки (сверх 100 % наполнителя), %	$K_{газ}$, мкм ²	$P_{отк}$, %	$R_{пор}$, мкм	$\sigma_{изг}$, МПа
<i>Температура обжига 1450 °С</i>					
40 / 10 / 50	5	1,12	43	1,92	8,8
40 / 10 / 50	3	1,45	44	2,14	8,2
80 / 15 / 5	5	0,85	44	1,67	14,6
80 / 15 / 5	3	1,02	45	1,81	10,7
<i>Температура обжига 1500 °С</i>					
40 / 10 / 50	5	0,91	39	1,83	9,4
40 / 10 / 50	3	1,26	40	2,13	8,6
80 / 15 / 5	5	0,81	39	1,78	18,2
80 / 15 / 5	3	0,91	41	1,79	13,4

показали максимальную газопроницаемость (1,46 мкм²) при содержании связки 3 % и обжиге при 1450 °С, однако их $\sigma_{изг}$ составлял 8 МПа. Эти образцы оказались наиболее структурно-чувствительными по коэффициенту газопроницаемости к повышению температуры обжига и содержания связки. Наименее структурно-чувствительным свойством к содержанию связки, температуре обжига и даже зерновому составу наполнителя оказалась открытая пористость; при этом она находилась в пределах 39–45 %.

Фарфоровая связка является менее прочной, чем зерна ЭПК. Кроме того, ТКЛР фарфора обычно меньше, чем у корунда. В результате при охлаждении в связке возникают растягивающие напряжения, уменьшающие ее прочность. Увеличение прочности связки — путь

повышения прочности пористой керамики, состоящей из зерен ЭПК. Перспективно введение в фарфоровую массу добавок, повышающих ее прочность и ТКЛР до ТКЛР корунда. При переходе на трехфракционные составы уплотнение керамики возрастает. Это приводит к тому, что $K_{газ}$ трехфракционных составов ниже, чем при использовании двух- и монофракционных составов.

Применение в качестве наполнителя смеси трех фракций ЭПК позволило изготовить достаточно проницаемую и прочную керамику спеканием на воздухе при 1450–1550 °С с фарфоровой связкой. Полученные виды проницаемой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.

Библиографический список

1. **Rice, R. W.** Porosity of ceramics / R. W. Rice. — New York : Marcel Dekker, Inc., 1998. — 539 p.
2. **Hatsuki, S.** Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts / S. Hatsuki, S. Taro, H. Yoshihiro // Journal of Asian Ceramic Societies. — 2013. — Vol. 1. — P. 368–373.
3. **Toshihiro, I.** Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores / I. Toshihiro, K. Yoshikazu, N. Akira // Journal of the European Ceramic Society. — 2007. — Vol. 27. — P. 53–59.
4. **Moreira, E. A.** The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams / E. A. Moreira, J. R. Coury // Brazilian Journal of Chemical Engineering. — 2004. — Vol. 21. — P. 100–110.
5. **Беркман, А. С.** Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман. — М. : Стройиздат, 1969. — 170 с.
6. **Беляков, А. В.** Влияние добавки фарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 43–47.
7. **Беляков, А. В.** Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с фарфо-

ровой связкой / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 34–37.

Belyakov, A. V. Varying the granulometric composition of an electrofused-corundum-based ceramic with a porcelain binder to control its open porosity and strength / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 77–80.

8. **Беляков, А. В.** Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с фарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 39–43.

Belyakov, A. V. Effect of electrocorundum powder grain size composition with a porcelain binder on porous ceramic gas permeability and strength / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 390–394.

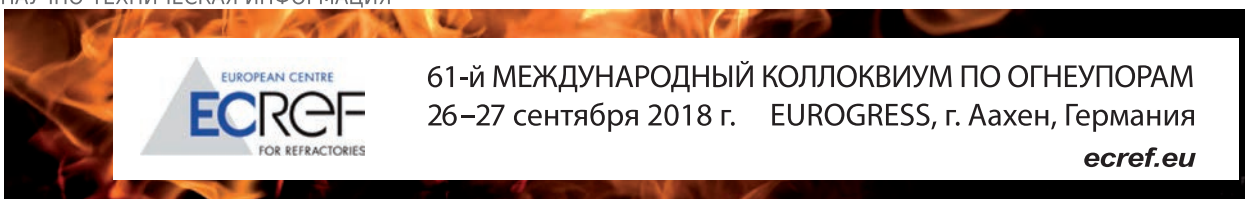
9. "КЕРАМИКА ГЖЕЛИ" [официальный сайт]. URL: <https://ceramgzhel.ru/katalog/keramicheskie-massyi/668.html>.

10. **Андрианов, Н. Т.** Практикум по химической технологии керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с. ■

Получено 26.01.18

© А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



61-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОЛЛОКВИУМ ПО ОГНЕУПОРАМ
26–27 сентября 2018 г. EUROGRESS, г. Аахен, Германия
ecref.eu