

Д. х. н. **А. В. Беляков** (✉), **Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У**  
 ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет  
 им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.3/7:539.2/6

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ОТКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ И ПРОЧНОСТИ ВАРЬИРОВАНИЕМ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ФАРФОРОВОЙ СВЯЗКОЙ

Изучены образцы прочной пористой керамики на основе зернистых масс из заполнителя — электроплавленного корунда с размером частиц 2–3 и 0,5 мм (95 мас. %) и связующего из фарфора (5 мас. %). Составы зернистых масс готовили при различных соотношениях в заполнителе фракций 2–3 мм / 0,5 мм: 0 / 95, 35 / 60, 40 / 55, 45 / 50, 50 / 45 и 95 / 0. Образцы прессовали под давлением 25, 50 и 100 МПа и обжигали при 1350 и 1450 °С. Предел прочности при изгибе спеченных образцов от 19 до 143 МПа, открытая пористость от 17 до 26 %. Результаты объяснены с позиции образования в заготовке каркаса и областей, не входящих в каркас. Полученная пористая проницаемая керамика перспективна для использования в виде фильтров и подложек керамических мембран.

**Ключевые слова:** керамика, открытая пористость, прочность, зернистые порошки, электроплавленный корунд, керамические фильтры.

**П**ористые материалы широко используют в качестве носителей катализаторов в процессах окисления, гидрирования и дегидрирования при высоких температурах; переработки сырья в агрессивных средах; при эндо- и экзотермических реакциях. В частности, для этой цели используют различного рода корундовые материалы, обладающие высокой химической инертностью. Пористые материалы благодаря высокой пористости и своеобразной структуре обладают специфическими свойствами, резко отличающимися от свойств совпадающих по химическому составу плотных материалов [1–3].

Цель данной работы — получение прочной пористой проницаемой керамики на основе электроплавленного корунда (ЭПК) для фильтров и подложек мембран. Для использования в качестве фильтрующих элементов наиболее пригодны пористые материалы с узким распределением пор по размерам и средним размером пор 4–6 мкм [4].

В качестве заполнителя использовали электроплавленный корунд F20 (0,5 мм) и F100 (2–3 мм), в качестве связки — порошок фарфора (гжельская фарфоровая масса марки ЛТ, далее фарфор ЛТ). Связка в процессе обжига прочно соединяла между собой зерна ЭПК. Количество зернистого заполнителя во всех массах составляло 95 мас. %, связки — 5 мас. %. Для получения пористых проницаемых керамических изделий с достаточной для условий эксплуатации прочностью и улучшенными

фильтрующими свойствами изменяли соотношение зерен заполнителя крупной и мелкой фракции 2–3 мм / 0,5 мм: 0 / 95, 35 / 60, 40 / 55, 45 / 50, 50 / 45 и 95 / 0. В ходе эксперимента давление прессования составляло 25, 50 и 100 МПа (для составов 0 / 95 и 95 / 0 применяли давление 25 и 50 МПа), максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450 °С. На полученных образцах изучали открытую пористость, плотность и механическую прочность в соответствии с методиками, описанными в работе [5].

Высушенную гжельскую фарфоровую массу ЛТ (5 мас. %) смешивали с заполнителем сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение определенного времени, соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1. Суммарное время смешивания шихты составляло 3 ч. После смешивания и введения временной технологической связки получали порошковую формовочную массу, из которой прессовали образцы. В качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5 мас. %). Временную технологическую связку вводили в количестве 10 % от массы шихты.

Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через сито № 3. Из полученных формовочных масс прессовали диски диаметром 20 и высотой 6 мм и обжигали их при 1350 и 1450 °С в печи с нагревателями из хрома лантана на воздухе. Нагрев образцов осуществляли по режиму, представленному на рисунке.

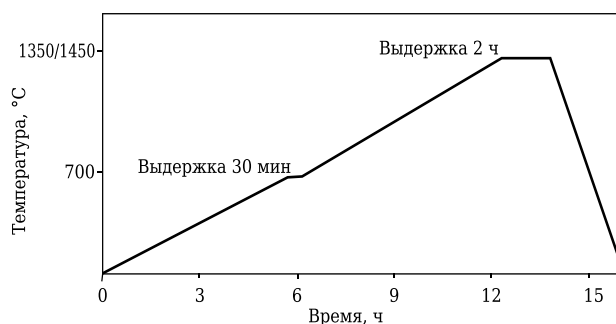


А. В. Беляков  
 E-mail: av\_bel@bk.ru

Результаты определений пористости, средней плотности изделий  $\rho$  и предела прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  спеченных образцов приведены в табл. 1.

Для составов, представленных в табл. 1, самый высокий показатель  $\sigma_{изг}$  был получен на образцах, отпрессованных под давлением 50 МПа из крупнозернистого порошка (2–3 мм), после обжига при 1450 °С (115 МПа). Предел прочности при изгибе образцов, отпрессованных при давлении 50 МПа из мелкозернистого порошка (0,5 мм), после обжига при 1450 °С также был высоким и составил 106 МПа. При снижении давления прессования прочность образцов значительно уменьшилась. Уменьшение давления прессования для мелкозернистой массы (0,5 мм) с 50 до 25 МПа при температуре обжига 1450 °С привело к более значительному падению предела прочности при изгибе — со 106 до 40 МПа, чем для крупнозернистой массы (2–3 мм) — со 125 до 59 МПа. Для отпрессованных под давлением 50 МПа и спеченных при 1450 °С образцов из крупнозернистой массы прочность была несколько выше (115 МПа), чем у образцов из мелкозернистой массы (106 МПа). Однако у этих же образцов, спеченных при 1450 °С  $\sigma_{изг}$  практически совпадали (100 МПа для крупнозернистых и 102 МПа для мелкозернистых).

Обжиг этих масс при более низкой температуре (1350 °С) привел к уменьшению  $\sigma_{изг}$ , хотя влияние температуры обжига было меньше, чем давления прессования. Для образцов с заполнителем ЭПК фракции 0,5 мм, отпрессованных при 50 МПа, с понижением температуры обжига от 1450 до 1350 °С  $\sigma_{изг}$  уменьшился со 106 до 102 МПа, а с заполнителем крупной фракции (2–3 мм) — со 115 до 100 МПа. Для мелкозернистой массы температура спекания (1350 и 1450 °С), в отличие от крупнозернистой, меньше влияла на  $\sigma_{изг}$ : 102 и 106 МПа у образцов, спрессованных под давлением 50 МПа. При давлении прессования 25 МПа повышение температуры не приводило к увеличению предела прочности при изгибе, который составил 40 МПа (см. табл. 1).



Режим обжига образцов, максимальная температура 1350 и 1450 °С

Результаты определения керамических свойств и предела прочности при изгибе образцов из двухфракционных составов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа и обожженных при 1350 °С, представлены в табл. 2, обожженных при 1450 °С — в табл. 3. С увеличением содержания фракции 2–3 мм открытая пористость  $P_{отк}$  уменьшается от 26–23 до 21–17 %. Плотность материала возрастает при увеличении содержания ЭПК фракции 2–3 мм при всех давлениях прессования. После обжига при 1350 °С среднее значение пористости 23 %.

Таблица 1. Керамические свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и обожженных при температурах 1350 и 1450 °С

| Состав образца     |                          | Давление прессования, МПа | Температура обжига, °С | Открытая пористость, % | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\sigma_{изг}$ , МПа |
|--------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|
| компонент          | содержание компонента, % |                           |                        |                        |                            |                      |
| ЭПК фракции 2–3 мм | 95                       | 50                        | 1350                   | 19                     | 3,10                       | 100                  |
|                    |                          | 25                        | 1350                   | 17                     | 3,15                       | 50                   |
| Фарфор ЛТ          | 5                        | 50                        | 1450                   | 17                     | 3,21                       | 115                  |
|                    |                          | 25                        | 1450                   | 17                     | 3,23                       | 59                   |
| ЭПК фракции 0,5 мм | 95                       | 50                        | 1350                   | 23                     | 3,02                       | 102                  |
|                    |                          | 25                        | 1350                   | 21                     | 3,05                       | 40                   |
| Фарфор ЛТ          | 5                        | 50                        | 1450                   | 21                     | 3,02                       | 106                  |
|                    |                          | 25                        | 1450                   | 18                     | 3,06                       | 40                   |

Таблица 2. Керамические свойства образцов из двухфракционных составов, обожженных при 1350 °С

| Содержание в образце* ЭПК фракций 2–3 мм / 0,5 мм, % | Давление прессования, МПа | Открытая пористость, % | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\sigma_{изг}$ , МПа |
|------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|
| 35 / 60                                              | 100                       | 23                     | 2,95                       | 98                   |
|                                                      | 50                        | 26                     | 2,87                       | 66                   |
|                                                      | 25                        | 23                     | 2,97                       | 19                   |
| 40 / 55                                              | 100                       | 23                     | 2,97                       | 122                  |
|                                                      | 50                        | 24                     | 2,94                       | 76                   |
|                                                      | 25                        | 22                     | 3,03                       | 24                   |
| 45 / 50                                              | 100                       | 22                     | 3,03                       | 129                  |
|                                                      | 50                        | 22                     | 3,04                       | 93                   |
|                                                      | 25                        | 19                     | 3,15                       | 48                   |
| 50 / 45                                              | 100                       | 20                     | 3,13                       | 135                  |
|                                                      | 50                        | 21                     | 3,06                       | 115                  |
|                                                      | 25                        | 17                     | 3,18                       | 61                   |

\* Содержание фарфора ЛТ во всех образцах 5 %.

Таблица 3. Керамические свойства образцов из двухфракционных составов, обожженных при 1450 °С

| Содержание в образце* ЭПК фракций 2–3 мм / 0,5 мм, % | Давление прессования, МПа | Открытая пористость, % | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\sigma_{изг}$ , МПа |
|------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|
| 35 / 60                                              | 100                       | 23                     | 2,97                       | 107                  |
|                                                      | 50                        | 24                     | 2,87                       | 84                   |
|                                                      | 25                        | 22                     | 2,78                       | 32                   |
| 40 / 55                                              | 100                       | 22                     | 2,99                       | 131                  |
|                                                      | 50                        | 22                     | 2,87                       | 97                   |
|                                                      | 25                        | 21                     | 2,79                       | 38                   |
| 45 / 50                                              | 100                       | 22                     | 3,02                       | 143                  |
|                                                      | 50                        | 21                     | 2,91                       | 111                  |
|                                                      | 25                        | 19                     | 2,90                       | 43                   |
| 50 / 45                                              | 100                       | 21                     | 3,02                       | 151                  |
|                                                      | 50                        | 21                     | 2,90                       | 141                  |
|                                                      | 25                        | 18                     | 2,92                       | 53                   |

\* Содержание фарфора ЛТ во всех образцах 5 %.

Из двухфракционных материалов, спеченных при 1350 °С, максимальную открытую пористость 26 % с  $\sigma_{изг}$  66 МПа показали образцы с соотношением 35 / 60 крупной и мелкой фракций ЭПК, спрессованные под давлением 50 МПа (см. табл. 2).

Анализируя данные табл. 3 для образцов из тех же составов, что и в табл. 2, но обожженных при 1450 °С, можно установить, что при давлении прессования 25 МПа (содержание ЭПК фракции 2–3 мм 40 %, 0,5 мм 55 %) спеченные пористые образцы имеют открытую пористость 21 %, но относительно небольшую прочность при изгибе (38 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладает состав с соотношением крупной и мелкой фракций ЭПК 40 / 55, спрессованный под давлением 50 МПа (открытая пористость 22 %, но прочность при изгибе 97 МПа). Несколько уступая такому составу, спрессованному при 25 МПа, он в 2,5 раза прочнее (97 против 38 МПа) (см. табл. 3).

Тенденции изменения свойств образцов от соотношения фракций ЭПК 2–3 мм / 0,5 мм в ряду 35 / 60, 40 / 55, 45 / 50 и 50 / 45 показывают, что уменьшение содержания мелкой фракции за счет увеличения содержания крупной не приводило к заметному изменению открытой пористости, но заметно влияло на величину средней плотности и особенно прочности. Это противоречит известному факту, что повышение прочности керамики обычно сопровождается уменьшением пористости. Причем эти явления сохранялись при увеличении давления прессования в ряду 25, 50, 100 МПа и при повышении максимальной температуры обжига от 1350 до 1450 °С (см. табл. 2 и 3).

При прессовании в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна керамическая заготовка создает структуры, препятствующие ее сжатию [6, 7]. Наиболее быстрым и эффективным является создание внутри заготовки пространственного каркаса из более плотных областей (локальных уплотнений) [8]. Каркас начинает воспринимать

усилие прессования и пытается передать его стенкам пресс-формы и пуансонам. Именно структура и свойства каркаса после прессования и спекания определяют прочность образцов. В массах с частицами заполнителя размером 2–3 и 0,5 мм при увеличении давления прессования от 25 до 50 МПа прочность после обжига при 1350 и 1450 °С возрастала в 2,5 и 2 раза соответственно (см. табл. 1). Одновременно каркас препятствует уплотнению областей заготовки, находящихся между плотными элементами каркаса. В результате материал, не входящий в каркас, уплотняется меньше и

вносит основной вклад в величину открытой пористости спеченных образцов. С повышением давления прессования открытая пористость увеличивалась для масс с размером частиц 0,5 мм (см. табл. 1). Для масс с размером частиц 2–3 мм открытая пористость возрастала только после обжига при 1350 °С, после обжига при 1450 °С  $P_{отк}$  не менялась.

Структура каркаса и не входящих в него областей зависит не только от величины давления прессования, но и от его перераспределения в заготовке, определяемого силами внутреннего (между частицами массы) и внешнего (между частицами массы и стенками пресс-формы) трения. В общем случае чем меньше размер частиц, тем больше силы трения. Кроме того, массы с размером частиц 2–3 мм в сечении, перпендикулярном направлению приложения усилия, имеют меньше контактов, чем массы с размером частиц 0,5 мм. Это способствует образованию более прочного каркаса и плотной заготовки из крупнозернистой массы. Поэтому средняя плотность спеченных образцов из масс с размером частиц 2–3 мм выше, чем из масс с размером 0,5 мм (см. табл. 1).

В процессе спекания, особенно в присутствии жидкой фазы, образующейся в фарфоровой связке, происходит изменение структуры каркаса и не входящих в него областей. Чем выше температура обжига, тем больше эти изменения. Для образцов из массы с частицами 2–3 мм при температуре обжига 1350 °С различие в структуре каркаса и не входящих в него областей, созданное при прессовании, сохраняется в большей мере, чем при температуре обжига 1450 °С. Поэтому после обжига при 1350 °С открытая пористость образцов при увеличении давления прессования с 25 до 50 МПа возрастает с 17 до 19 %. После обжига при 1450 °С структура каркаса и не входящих в него областей меняется в большей мере. В результате открытая пористость образцов, спрессованных при 25 и

при 50 МПа, оказывается одинаковой (см. табл. 1). Однако структура пор может быть различной.

В значительно большей мере меняется структура каркаса и не входящих в него областей для масс с частицами 0,5 мм. Из-за увеличения трения между частицами средняя плотность образцов ниже (см. табл. 1). Для образцов, обожженных при обеих температурах, повышение давления прессования приводило к увеличению открытой пористости. Причем, как и для образцов из массы с частицами размером 2–3 мм, при температуре обжига 1350 °С  $P_{отк}$  была выше (от 21 до 23 %), чем при температуре обжига 1450 °С (от 18 до 21 %).

Переход на двухфракционные массы дает возможность оптимизировать получение достаточной открытой пористости и одновременно достаточно высокой прочности. Для применения керамики в качестве фильтров важна высокая газопроницаемость, которая находится в зависимости от открытой пористости [9]. В формуемых массах из двухфракционных составов (2–3 и 0,5 мм) увеличение содержания крупной фракции облегчает уплотнение каркаса и всей заготовки (см. табл. 2 и 3). Прочность спеченных образцов и их средняя плотность возрастают, что согласуется с описанным выше для табл. 1. В формировании каркаса при прессовании принимают участие мелкая и крупная фракции. Увеличение содержания крупной фракции способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего прочность керамики. Увеличение содержания мелкой фракции способствует повышению открытой пористости прежде всего в областях, не входящих в каркас.

Причиной может являться образование каркаса в результате действия сил внутреннего и

внешнего трения при формировании заготовки. При уплотнении пористость областей, входящих в каркас, уменьшается, в то время как открытая пористость областей, не входящих в каркас, снижается значительно меньше. В процессе спекания различие в пористости этих областей может возрастать. Основной вклад в  $P_{отк}$  спеченных образцов вносит пористость областей, находящихся в пустотах каркаса. Свойства каркаса и областей, находящихся в его пустотах, определяют изменение открытой пористости и прочности спеченных образцов. Высокие плотность и прочность каркаса в заготовке приводят к тому, что прочность спеченного изделия тоже увеличивается [10]. Это объясняет, почему с увеличением соотношения крупной (2–3 мм) и мелкой (0,5 мм) фракций возрастает и пористость, и прочность спеченных пористых изделий. Следует отметить, что это действует в определенном, хотя и достаточно широком, интервале соотношений крупной и мелкой фракций.

Таким образом, меняя соотношение крупной (2–3 мм) и мелкой (0,5 мм) фракций электроплавленного корунда, можно добиться увеличения прочности пористой керамики при сохранении достаточно высокой открытой пористости. На формирование каркаса влияет поле сил внутреннего и внешнего трения при прессовании заготовки. Известно, что на свойства прессуемой керамической заготовки большое влияние оказывает зерновой состав массы, скорость нарастания и конечная величина давления прессования, а также вид и количество временной технологической связки. Эти же факторы влияют на распределение сил трения в прессуемой заготовке, структуру образующегося каркаса и областей, не входящих в каркас.

## Библиографический список

1. **Гузман, И. Я.** Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. — М.: Металлургия, 1971. — 283 с.
2. **Беркман, А. С.** Пористая проникаемая керамика / А. С. Беркман. — М.: Стройиздат, 1969. — 170 с.
3. **Андреанов, Н. Т.** Химическая технология керамики: уч. пособие для вузов / Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2011. — 496 с.
4. **Bruno, G.** Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // Mater. Sci. Forum. — 2010. — Vol. 652. — P. 191–196.
5. **Андреанов, Н. Т.** Практикум по химической технологии керамики: уч. пособие для вузов / Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]; под ред. И. Я. Гузмана. — М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.
6. **Беляков, А. В.** Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 1. — С. 56–61.
7. **Belyakov, A. V.** Structural evolution in ceramic technology and processing / A. V. Belyakov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 1. — P. 48–52.
8. **Беляков, А. В.** Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 2. — С. 55–62.

9. **Belyakov, A. V.** Structural evolution in ceramic technology and processing / A. V. Belyakov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 110–115.
10. **Беляков, А. В.** Определение локальных уплотнений в прессовках / А. В. Беляков, А. С. Енько // Стекло и керамика. — 1999. — № 12. — С. 19–22.
11. **Belyakov, A. V.** Identification of Lokal Compactions in Ceramics / A. V. Belyakov, A. S. Yen'ko // Glass and Ceramics. — 2000. — Vol. 56, № 11/12. — P. 389–392.
12. **Лукин, Е. С.** Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия / Е. С. Лукин, О. В. Горшкова, О. В. Логина [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 10. — С. 23–25.
13. **Lukin, E. S.** Strong porous ceramic based on alumina / E. S. Lukin, O. V. Gorshkova, O. V. Logina [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 1989. — Vol. 30, № 9/10. — P. 621–623.
14. **Hammel, E.** Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review / E. Hammel, O. L.-R. Ighodaro, O. I. Okoli // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 10. — P. 15351–15370. ■

Получено 07.01.16

© А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова,  
Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У, 2016 г.