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 666.3-127.017:539.217.5

ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕНОГО КОРУНДА С ФАРФОРОВОЙ СВЯЗКОЙ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Получены пористые проницаемые материалы из электроплавленого корунда дисперсностью 2–3 и 0,5 мм со связкой из фарфоровой массы. Соотношения в наполнителе фракций 2–3 и 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 1,9 до 15,3 МПа, открытая пористость от 17 до 26 %, коэффициент газопроницаемости монофракционных составов от 1,19 до 3,27 мкм^2, двухфракционных от 0,21 до 3,01 мкм^2. Полученная пористая проницаемая керамика перспективна для использования в виде фильтров и подложек керамических мембран.

Ключевые слова: *пористая проницаемая керамика, электроплавленый корунд (ЭПК), керамические фильтры, коэффициент газопроницаемости.*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для тонкой очистки жидкостей и газов все больше используют технологии мембранного разделения. Наиболее перспективными являются композиционные мембраны, которые состоят из пористой подложки, придающей необходимую прочность всему материалу, и тонкого поверхностного селективного слоя, обеспечивающего необходимую степень разделения. Пористые керамические материалы широко используют в качестве носителей катализаторов в процессах окисления, гидрирования и дегидрирования при высоких температурах, переработки сырья в коррозионно-агрессивных условиях, при эндо- и экзотермических реакциях. Для этого часто используют различные корундовые материалы, которые обладают высокой химической инертностью. Регулирование пористой структуры определяет пригодность этих керамических материалов для различных применений [1–5].

В статье [6] приведены результаты исследования влияния соотношения двух фракций (2–3 и 0,5 мм) электроплавленого корунда (ЭПК) с постоянным содержанием фарфоровой связки из массы ПФЛ-1 (5 %) на свойства пористой керамики. Цель настоящей работы — получение пористой проницаемой керамики на основе ЭПК с высокой газопроницаемостью. Для использования в качестве фильтрующих элементов наиболее пригодны пористые материалы с узким распределением пор по размерам и их средним размером 10–120 мкм [7].

✉
А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали форму и размеры образцов, составы и методики, описанные в статье [6]. В качестве наполнителя брали ЭПК F20 (0,5 мм) и F100 (2–3 мм), в качестве связки — порошок фарфоровой массы (гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ — полуфарфор литейный [8]). Химический состав ПФЛ-1, мас. %: SiO_2 67,0, Al_2O_3 21,8, Fe_2O_3 0,47, TiO_2 0,5, CaO 0,45, MgO 0,3, K_2O 1,7, Na_2O 0,9; $\Delta m_{прк}$ 6,8. По сравнению с ЭПК размер частиц в массе намного меньше, остаток на сите с размером ячейки 63 мкм не более 2,0 %. Общая усадка после сушки и обжига не превышает 13,0 %. Рекомендуемая температура обжига 1200–1220 °С.

Для получения пористых проницаемых керамических изделий с достаточной для условий эксплуатации прочностью и высокими фильтрующими свойствами выбирали соотношение зерен наполнителя крупной и мелкой фракции (2–3 и 0,5 мм) 0/95, 35/60, 40/55, 45/50, 50/45 и 95/0. В ходе эксперимента давление прессования образцов составляло 25, 50 и 100 МПа (для составов 0/95 и 95/0 применяли давление 25 и 50 МПа), максимальная температура обжига керамических заготовок 1350 и 1450 °С. Образцы были изготовлены в форме балочек размерами 40×7×6,5 мм и дисков диаметром 20 и толщиной 5,5 мм. На образцах изучали открытую пористость, плотность, механическую прочность, коэффициент газопроницаемости и пористость по известным методикам [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Коэффициент газопроницаемости K, открытая пористость $П_{отк}$, средний радиус пор $R_{пор}$ и предел прочности при изгибе $σ_{изг}$ однофракционных образцов (составы 0/95 и 95/0), обожженных при 1350 и 1450 °С, показаны на рис. 1. Максимальная газопроницаемость (3,3 мкм^2) у образцов из ЭПК дисперсностью 0,5 мм, спрессованных при 25 МПа и обожженных при 1450 °С. При этом их открытая пористость составила 28 %, а предел прочности при изгибе 3,7 МПа. У образцов из крупнозернистого состава ЭПК (2–3 мм) лучшее значение коэффициента газопроницаемости составляло 1,7 мкм^2 у образцов, спрессованных при 25 МПа и обожженных при 1450 °С. Их открытая пористость 18 %, средний радиус пор 3,5 мкм, предел прочности при изгибе 3,9 МПа. При увеличении давления прессования от 25 до 50 МПа у всех составов $R_{пор}$ обычно уменьшался из-за уплотнения заготовки (см. рис. 1, *b*). Повышение температуры обжига, напротив, приводило к увеличению $R_{пор}$. Это можно объяснить перемещением жидкой фазы, образующейся из фарфора, из менее плотных областей в более плотные. В результате в менее плотных областях размер пор будет возрастать, что приведет к увеличению $R_{пор}$.

При одинаковых давлении прессования и температуре обжига $R_{пор}$ в массах крупнозернистого состава (2–3 мм) оказался ниже, но ненамного, чем у мелкозернистого (0,5 мм). Особенно незначительно это различие в образцах, отпрессованных при 50 МПа. Количество контактов больше, а силы трения выше при прессовании масс с мелкозернистым наполнителем. При столь малой высоте одноосно прессуемых образцов это мало сказывается на среднем размере пор. Тем не менее увеличение давления прессования до 50 МПа приводило к уплотнению и уменьшало различие $R_{пор}$ образцов из масс обоих составов. При низком давлении прессования значения $R_{пор}$ возрастали и увеличивалось их различие между собой в массах обоих составов. При повышении температуры обжига от 1350 до 1450 °С перераспределение жидкой фазы между более плотными и менее плотными областями дополнительно увеличивало различие $R_{пор}$. Наиболее приемлемый комплекс свойств показали образцы из массы мелкозернистого состава, отпрессованные под давлением 50 МПа и обожженные при 1450 °С: их открытая пористость 26 %, газопроницаемость 2,1 мкм^2, средний радиус пор 3,3 мкм, предел прочности при изгибе 7,4 МПа.

Для улучшения комплекса свойств образцов из однофракционных наполнителей перешли на двухфракционные. Свойства образцов из двухфракционных порошков ЭПК, обожженных при 1350 °С, показаны на рис. 2. При давлении прес-

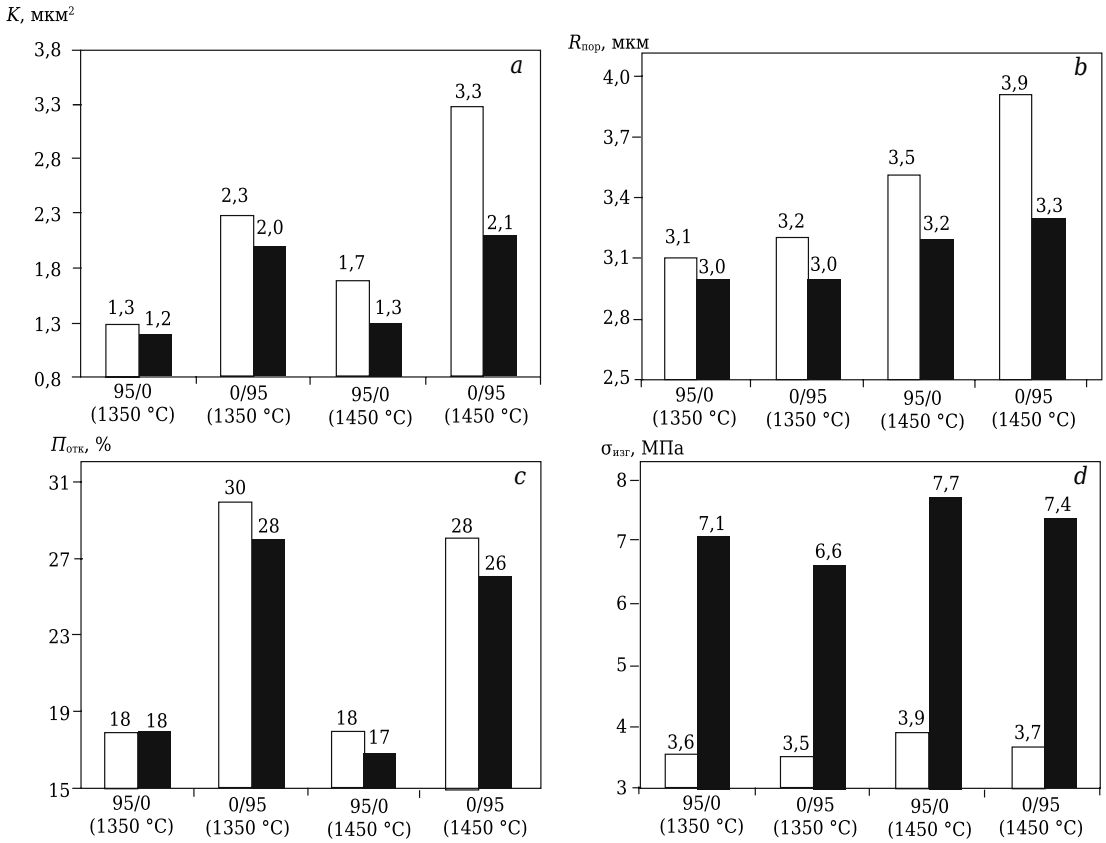

Рис. 1. Свойства образцов, полученных при давлении прессования (составы 0/95 и 95/0) 25 (□) и 50 МПа (■) и обожженных при 1350 и 1450 °С, от соотношения фракций ЭПК: *a* — коэффициент газопроницаемости; *b* — средний радиус пор, *c* — открытая пористость; *d* — предел прочности при изгибе

сования 25 МПа образцы состава 40/55 имели самые высокие значения коэффициента газопроницаемости (3,0 мкм^2) и среднего радиуса пор (4,1 мкм), открытую пористость 24 % и небольшой предел прочности при изгибе (2,4 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава 35/60, отпрессованные при давлении 50 МПа. У них была такая же открытая пористость (24 %), но ниже коэффициент газопроницаемости (2,7 мкм^2) и средний радиус пор (3,8 мкм). При этом предел прочности при изгибе выше в 2,7 раза (6,6 МПа), чем у предыдущих образцов. С уменьшением содержания фракции ЭПК 0,5 мм у образцов, спрессованных при 50 МПа, все показатели, связанные с пористостью, уменьшались: коэффициент газопроницаемости от 2,7 до 0,9 мкм^2, средний размер пор от 3,8 до 2,4 мкм, открытая пористость от 24 до 20 %. Однако предел прочности при изгибе образцов возрос от 6,6 до 11,5 МПа.

С уменьшением содержания фракции ЭПК 0,5 мм у образцов, спрессованных при 100 МПа, закономерности изменения открытой пористости и прочности подобны отмеченным у образцов, отпрессованных при 25 и 50 МПа. Их открытая пористость уменьшалась от 23 до 17 %, а предел прочности при изгибе увеличивался от 9,8 до 13,5 МПа. Монотонное уменьшение значений коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор нарушалось: при переходе от соотношения 35/60 к 40/55 и от 45/50 к 50/45 эти показатели уменьшались, а от 40/55 к 50/45 — увеличивались. Повышение давления прессования образцов от 25 до 100 МПа во всех случаях приводило к ухудшению свойств, зависящих от пористости, и увеличивало предел прочности при изгибе.

Свойства образцов из двухфракционных порошков ЭПК, обожженных при 1450 °С, показаны на рис. 3. При давлении прессования 25 МПа образцы состава 40/55 имели самые высокие значения коэффициента газопроницаемости (2,3 мкм^2) и среднего радиуса пор (3,7 мкм), открытую пористость 22 % и относительно небольшой предел прочности при изгибе (3,8 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава 40/55, отпрессованные при давлении 50 МПа. У них были ниже, чем у предыдущих образцов, коэффициент газопроницаемости (2,1 мкм^2) и средний радиус пор (3,6 мкм), открытая пористость (22 %) и более высокий предел прочности при изгибе (9,7 МПа). Несколько уступая образцам, отпрессованным при 25 МПа, по коэффициенту газопроницаемости и среднему радиусу пор, они были в 2,6 раза прочнее (9,7 против 3,8 МПа). Образцы этого же состава (40/55), отпрессованные при 100 МПа, имели более низкие, чем у предыдущих образцов, коэффициент газопроницаемости (1,4 мкм^2), средний радиус пор (3,0 мкм) и открытую по-

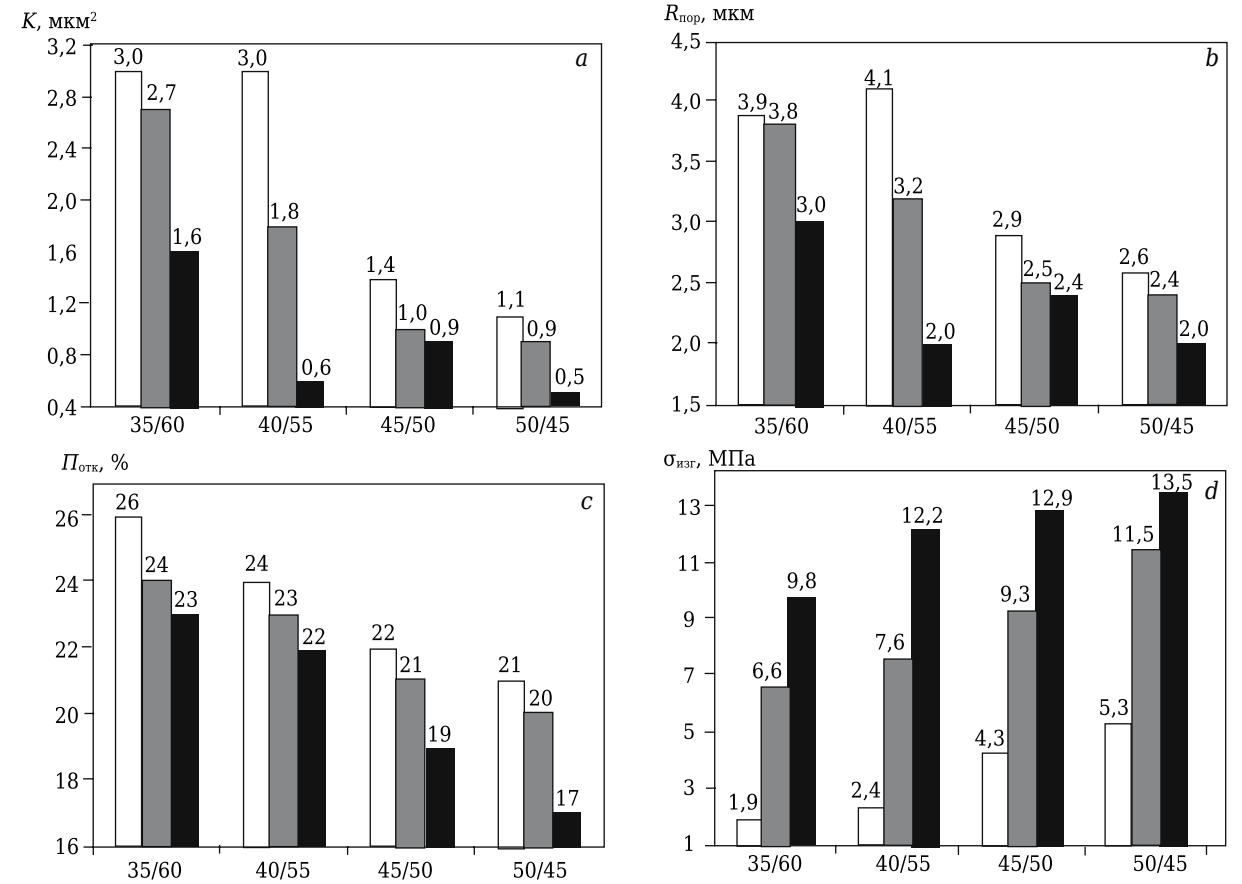

Рис. 2. Свойства образцов, полученных при давлении прессования 25 (□), 50 (■) и 100 МПа (■) и обожженных при 1350 °С, от соотношения фракций ЭПК: *a–d* — то же, что и на рис. 1

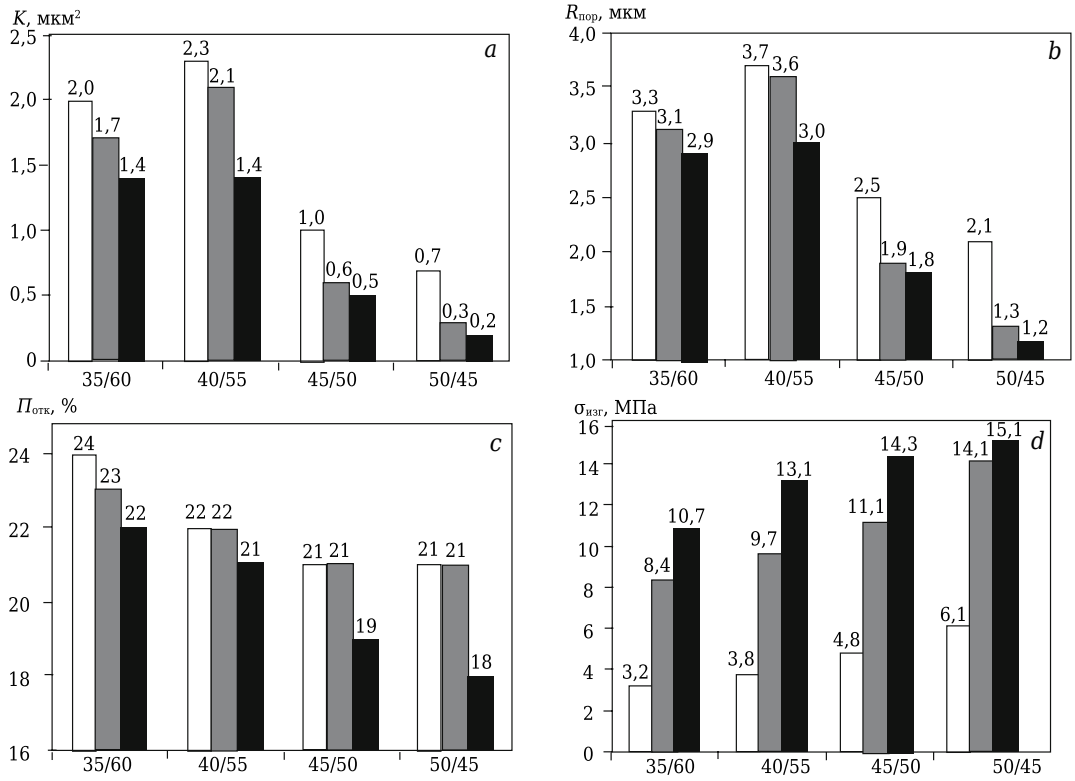

Рис. 3. Свойства образцов, полученных при давлении прессования заготовок 25 (□), 50 (■) и 100 МПа (■) и обожженных при 1450 °С, от соотношения фракций ЭПК: *a–d* — то же, что и на рис. 1 и 2

ристость (21 %), но их предел прочности при изгибе повысился до 13,1 МПа. С увеличением содержания крупной фракции за счет мелкой в образцах составов от 35/60 до 50/45 открытая пористость уменьшалась от 24 до 21 % (для 25 МПа), от 23 до 21 % (для 50 МПа) и от 22 до 18 % (для 100 МПа). Максимальное значение открытой пористости (24 %) показали образцы состава 35/60, спрессованные при 25 МПа и обожженные при 1450 °С. Они имели коэффициент газопроницаемости 2,0 мкм², средний размер пор 3,3 мкм и предел прочности при изгибе 3,2 МПа. При увеличении содержания крупной фракции за счет мелкой в образцах составов от 35/60 до 50/45 предел прочности при изгибе увеличивался от 3,2 до 6,1 МПа (для 25 МПа), от 8,4 до 14,1 МПа (для 50 МПа) и от 10,7 до 15,1 МПа (для 100 МПа). Повышение давления прессования образцов от 25 до 100 МПа повышало их предел прочности при изгибе (см. рис. 3, *d*).

Таким образом, варьируя соотношение фракций ЭПК в ряду 35/60, 40/55, 45/50, 50/45, давление прессования (25, 50 и 100 МПа) и температуру спекания (1350 и 1450 °С), можно влиять на изменение свойств пористого материала в интервалах следующих значений: открытой пористости 17–26 %, предела прочности при изгибе 1,9–15,1 МПа, коэффициента газопроницаемости 0,2–3,0 мкм², среднего радиуса пор 1,2–4,1 мкм.

В образцах состава 35/60 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (от 1350 до 1450 °С) при всех значениях давления прессования уменьшался: при 25 МПа от 3,0 до 2,0 мкм², при 50 МПа от 2,7 до 1,7 мкм², при 100 МПа от 1,6 до 1,4 мкм². При этом предел прочности при изгибе значительно возрастал: при давлении прессования 25 МПа от 1,9 до 3,2 МПа, при 50 МПа от 6,6 до 8,4 МПа, при 100 МПа от 9,8 до 10,7 МПа (см. рис. 2, *a*, *d* и 3, *a*, *d*). В образцах состава 40/55 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига и давления прессования менялся по-разному. При давлении прессования 25 МПа он уменьшался от 3,0 до 2,3 мкм², при 50 МПа возрастал от 1,8 до 2,1 мкм², при 100 МПа от 0,6 до 1,4 мкм². При этом предел прочности при изгибе образцов значительно увеличивался: при давлении прессования 25 МПа от 2,4 до 3,8 МПа, при 50 МПа от 7,6 до 9,7 МПа, при 100 МПа от 12,2 до 13,1 МПа (см. рис. 2, *a*, *d* и 3, *a*, *d*). В образцах состава 45/50 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига при всех значениях давления прессования уменьшался так же, как в образцах состава 35/60: при 25 МПа от 1,4 до 1,0 мкм², при 50 МПа от 1,0 до 0,6 мкм², при 100 МПа от 0,9 до 0,5 мкм². При этом предел прочности при изгибе образцов значительно возрастал: при давлении прессования 25 МПа от 4,3 до 4,8 МПа, при 50 МПа от 9,3 до 11,1 МПа, при 100 МПа от 12,9 до 14,3 МПа (см. рис. 2, *a*, *d* и 3, *a*, *d*). В образцах состава 50/45 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига при всех значениях давления прессова-

ния уменьшался так же, как в образцах составов 35/60 и 45/50: при 25 МПа от 1,1 до 0,7 мкм^2, при 50 МПа от 0,9 до 0,3 мкм^2, при 100 МПа от 0,5 до 0,2 мкм^2. При этом предел прочности при изгибе образцов значительно возрастал при всех значениях давления прессования: при давлении прессования 25 МПа от 5,3 до 6,1 МПа, при 50 МПа от 11,5 до 14,1 МПа, при 100 МПа от 13,5 до 15,1 МПа (см. рис. 2, *a*, *d* и 3, *a*, *d*).

Простой зависимости между пористостью и газопроницаемостью не существует, поскольку последняя определяется не столько пористостью, сколько геометрией поровой структуры материала, так как при одинаковой пористости керамические материалы разного строения могут обладать различной проницаемостью [10].

В формуемых массах из двухфракционных составов (2–3 и 0,5 мм) увеличение содержания крупной фракции облегчает уплотнение каркаса и всей заготовки (см. рис. 2, 3). Это согласуется с данными по массам, состоящим только из мелкой или только из крупной фракций с 5 % фарфоровой связки. Увеличение содержания крупной фракции за счет мелкой способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего повышение прочности и уменьшение пористости керамики [6].

Увеличение содержания крупной фракции за счет уменьшения мелкой в формуемой массе увеличивает уплотнение, поскольку уменьшается трение между частицами и стенками пресс-формы (внешнее трение) и между частицами (внутреннее трение). При этом уменьшается коэффициент газопроницаемости. Максимальное соотношение крупной и мелкой фракций 50/45, что достаточно далеко от соотношения 70/30, принятого для обеспечения плотнейшей упаковки в традиционных огнеупорах. В огнеупорах обычно реализуют ситуацию, когда частицы крупной фракции соприкасаются между собой, а все промежутки между ними занимает тонкая фракция (связка). Это обеспечивает малую усадку огнеупоров при обжиге и службе, а также их достаточно высокие плотность и прочность. Чем меньше соотношение крупной и мелкой фракций по сравнению с соотношением 70/30, тем больше пористость и меньше прочность при температурах обжига 1350 и 1450 °С и исследованных давлениях прессования (25, 50 и 100 МПа). После обжига при 1450 °С повышение коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор проходит через максимум при соотношении 40/55 при всех значениях давления прессования (см. рис. 3, *a* и *b*). После обжига при 1350 °С при уменьшении соотношения крупной и мелкой фракций изменение коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор имеет более сложный характер и зависит от давления прессования (см. рис. 2, *a*, *b*). При давлении прессования 25 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор возрастают с максимумом при соотношении 40/55, а далее уменьшаются. При давлении прессования 50 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор непрерывно возрастают (без перехода через максимум). При давлении прессования 100 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор при уменьшении соотношения от 50/45 к 45/50 возрастают, далее от 45/50 к 40/55 уменьшаются, а от 40/55 к 35/60 снова возрастают (см. рис. 2, *a*, *b*). Во всех исследованных случаях коэффициент газопроницаемости и средний размер пор изменяются симбатно. Переход на двухфракционный состав дает возможность получения достаточно высокой газопроницаемости и одновременно достаточно высокой прочности керамики.

Библиографический список

1. ***Беркман, А. С.*** Пористая проницаемая керамика / *А. С. Беркман.* — М. : Стройиздат, 1969. — 170 с.

2. ***Rice, R. W.*** Porosity of ceramics / *R. W. Rice.* — New York : Marcel Dekker, Inc., 1998. — 539 p.

3. ***Hatsuki, S.*** Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts / *S. Hatsuki, S. Taro, H. Yoshihiro* // Journal of Asian Ceramic Society. — 2013. — Vol. 1. — P. 368–373.

4. ***Toshihiro, I.*** Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores / *I. Toshihiro, K. Yoshikazu, N. Akira* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 53–59.

5. ***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.

6. ***Беляков, А. В.*** Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава в керамике на основе электроплавленого корунда с фарфоровой связкой / *А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 34–37.

Belyakov, A. V. Varying the granulometric composition of an electro-fused corundum based ceramic with a porcelain binder to control its open porosity and strength / *A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min, Kyaw Lwin Oo* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 77–80.

7. ***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.

8. Официальный сайт. Производственно-торговая фирма «Керамика Гжели». [Электронный ресурс]. — http://ceramgzhel.ru/poleznayainfor/markirovkakeramicheskix.html

9. ***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.

10. ***Гузман, И. Я.*** Технология пористых керамических материалов и изделий / *И. Я. Гузман, Э. П. Сысоев.* — Тула : Приокское кн. изд-во, 1975. — 196 с. ■

Получено 18.03.17
© А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, 2017 г.