

На правах рукописи



Йе Аунг Мин

**ПРОЧНАЯ ПОРИСТАЯ
ПРОНИЦАЕМАЯ КЕРАМИКА НА
ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО
КОРУНДА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2018

Диссертационная работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Беляков Алексей Васильевич, заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Надежда Федоровна Косенко, профессор кафедры технологии керамики и наноматериалов Ивановского государственного химико-технологического университета

кандидат технических наук, доцент
Вадим Павлович Тарасовский, доцент кафедры материаловедения Московского политехнического университета

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Ведущая организация:

Защита состоится «18» июня 2018 года в 10 ч 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muotr.ru/author/229/>.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: В настоящее время ощущается дефицит чистой питьевой воды во многих странах мира. Особенно этот дефицит ощущается в тропических странах, где климат благоприятен для развития болезнетворных бактерий. Такой страной является Республика Союз Мьянма. Этот регион является сейсмоопасным и с частыми наводнениями, что приводит к разрушению колодцев и водопроводных систем. В связи с частыми природными катаклизмами актуально иметь как быстровозводимые, так и передвижные станции очистки воды. Задачей данной работы было изготовление фильтров для очистных станций. Технология пористой проницаемой керамики достаточно простая и может быть реализована в Республике Союз Мьянма. Для изготовления керамических фильтров и подложек керамических мембран широко используют пористую проницаемую керамику на основе зернистого наполнителя из электроплавленного корунда (ЭПК), получаемую подбором зерновых составов. ЭПК обеспечивает высокую прочность и химическую стойкость керамике, но для ее спекания требуются высокие температуры обжига. Для снижения температуры обжига керамики обычно применяют связки, соединяющие частицы наполнителя и образующие жидкую фазу при спекании.

Таким образом, работа по созданию фильтров для очистных стационарных и передвижных станций очистки воды в Республике Союз Мьянма, где ощущается дефицит питьевой воды, очень актуальна.

Целью данной работы является изучение параметров технологии прочной пористой проницаемой керамики на основе зернистого наполнителя из ЭПК и фарфоровой связки (в качестве модельной) с достаточной пористостью и газопроницаемостью методом подбора зернового состава наполнителя, а также количества связки, соединяющей частицы ЭПК, чтобы на основании этих исследований выбрать наиболее перспективные составы и параметры технологии и дополнительно повысить прочность и газопроницаемость керамики путем применения легкоудаляемой добавки и более прочной связки. Такая керамика перспективна для фильтров и подложек мембран. Для решения поставленной задачи необходимо было изучить влияние на пористость, механическую прочность и газопроницаемость пористой проницаемой керамики следующих параметров:

- Распределения по размерам зерен наполнителя на основе электроплавленного корунда;

- Составы и количества связки;
- Давления прессования заготовок;
- Температуры обжига заготовок.

Научная новизна работы, посвященной разработке технологии, заключена в установлении конкретных параметров технологии:

1. С позиций изменения структуры заготовок при прессовании, благодаря внутреннему и внешнему трению, приводящим к образованию областей локальных уплотнений и их превращению в непрерывный каркас, их эволюции в процессе последующего спекания предложено объяснение наблюдаемым изменениям структуры и свойств при изменениях соотношения крупной и мелкой фракций, а также количества и вида связки в получаемой пористой керамике.
2. В монофракционных составах из ЭПК со средним размером 0,5 мм с соотношением ЭПК / фарфор: 99/1; 97/3; 95/5; 93/7 и 90/10 увеличение количества глинистых компонентов фарфора при прессовании и содержания жидкой фазы при спекании способствовало перераспределению компонентов фарфора между каркасом из более плотных областей заготовки и окружающими их менее плотными областями. Это приводило к выравниванию структуры керамики и уменьшало влияние давления прессования на пористость и среднюю плотность керамики. Поэтому после обжига при 1450 °С открытая пористость образцов с 7 и 10 % фарфора не зависела от повышения давления прессования от 25 до 50 МПа.
3. В двухфракционных составах с 5 % фарфоровой связки увеличение содержания крупной фракции ЭПК (2 – 3 мм) за счет уменьшения содержания мелкой (0,5 мм) в ряду: 35/60; 40/55; 45/50 и 50/45 не приводило к заметному изменению открытой пористости, но заметно повышало среднюю плотность и, особенно, прочность. Это противоречит известному факту, что повышение прочности керамики обычно сопровождается заметным повышением плотности и уменьшением пористости. В данном случае в формуемых массах из исследованных двухфракционных составов увеличение содержания крупной фракции за счет мелкой облегчает уплотнение, прежде всего, каркаса, что повышает его плотность и прочность. При этом из-за изменения структуры пор общая пористость заготовки уменьшается немного, а прочность, определяемая каркасом, возрастает значительно.

Практическая значимость: Исследованы в широком интервале составы пористой проницаемой керамики для фильтров, позволяющие получать широкий

ассортимент изделий с различными эксплуатационными свойствами и использовать их для решения различных конкретных задач очистки воды и других жидкостей в Республике Союз Мьянма.

Разработана технология пористой проницаемой керамики для фильтров на основе электроплавленного корунда с различными упрочняющими связками, повышенными прочностью при изгибе и коэффициентом газопроницаемости из промышленных исходных материалов, которая, благодаря своей простоте, может быть быстро реализована в промышленном масштабе в Республике Союз Мьянма.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследования керамических свойств и прочности пористых проницаемых материалов на основе моно- и двухфракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора;
- Результаты исследования упрочняющей связки системы SiC – MgO для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда;
- Влияние трехфракционных составов наполнителя на основе ЭПК со связкой системы SiC – MgO на коэффициент газопроницаемости пористой проницаемой корундовой керамики;
- Влияние содержания легкоудаляемой добавки из NH_4HCO_3 на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда с упрочняющей связкой системы SiC – MgO;
- Способ изготовления прочных пористых керамических фильтрующих элементов.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования, в обосновании и выборе объектов, в проведении экспериментов, в интерпретации полученных результатов и подготовке публикаций.

Апробация работы и публикации: Основные результаты работы представлены на следующих конференциях: на Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChт-МКХТ» (г. Москва, 2016), на конференции «Технические науки: научные приоритеты учёных» (г. Пермь, 2016), на конференции «Новшества в области технических наук» (г. Тюмень, 2016), на конференции «Инновационные внедрения в области технических наук» (г. Москва, 2017), на конференции «Перспективы и технологии развития в области технических наук» (г. Нижний Новгород, 2017).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации 149 страниц, включая 35 рисунков, 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Обзор литературы. Обсуждаются структура и свойства пористой керамики, особенности типов пористой структуры, пористость, плотность, прочность, проницаемость, термостойкость и химическая стойкость пористой керамики. Приведены способы изготовления пористой керамики. Проанализированы методы получения и области применения пористых проницаемых керамических материалов.

Глава 2. Экспериментальная часть. Содержит характеристики исходных материалов, способы изготовления керамики и методы исследования ее свойств. Составы применяемых связок приведены в табл. 1.

Таблица. 1. Составы применяемых связок

Связка	Обозначение	Состав связки	Добавки и компоненты, образующие связку, (масс.%)
Алюмосиликатная	ПФЛ-1	$R_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	$SiO_2 - 67,0; Al_2O_3 - 21,8; Fe_2O_3 - 0,47; TiO_2 - 0,5; CaO - 0,45; MgO - 0,3; K_2O - 1,7; Na_2O - 0,9$
Клиноэнстатитовая	КЭ	$MgO - SiO_2$	Смесь дисперсных порошков SiC (размер частиц 3 – 4 мкм) и MgO (размер частиц 1 – 2 мкм) в соотношении по массе 2:1

Выбор связок основывался на их способности образовывать при спекании жидкую фазу, формировать прочные контакты с частицами наполнителя и при этом не снижать химической стойкости материалов. В качестве наполнителей пористой керамики для фильтров и подложек мембран применяли порошки электроплавленного корунда фракций 2 – 3 мм, 0,5 мм, 60 – 80 мкм, 20 – 40 мкм и 10 – 20 мкм. В качестве порообразователя использовали NH_4HCO_3 . Образцы формовали методом одноосного одностороннего полусухого прессования при давлениях 25, 50 и 100 МПа. Обжиг проводили в воздушной среде при скорости нагревания 2 °С/мин при температурах 1350, 1450 и 1500 °С с выдержкой при конечной температуре 2 ч.

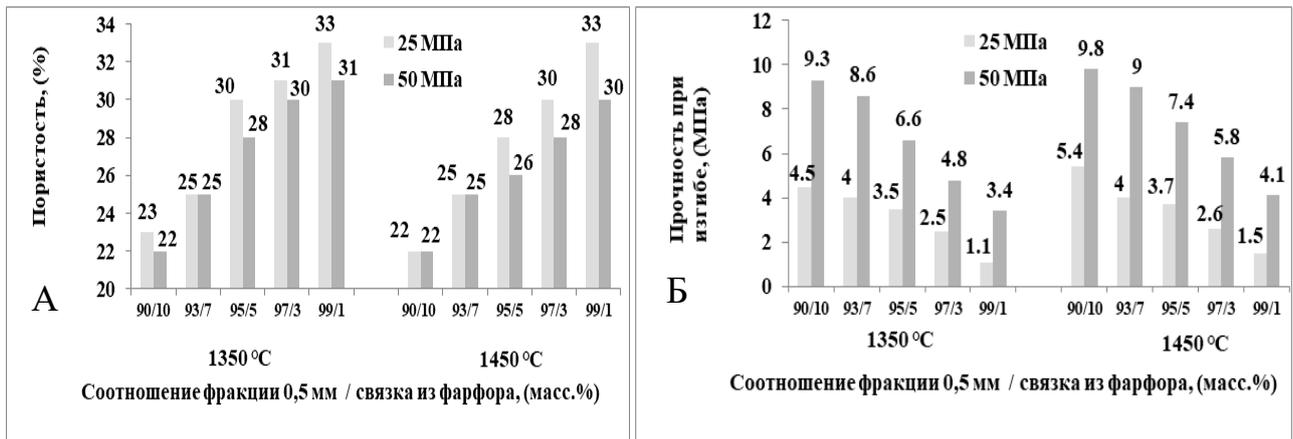
Открытую пористость керамики ($P_{отк}$), среднюю плотность ($\rho_{ср}$), водопоглощение (W), предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$), коэффициент газопроницаемости ($K_{газ}$), средний радиус пор ($R_{пор}$) определяли стандартными методами. Для исследования испытуемых образцов были использованы следующие методы анализа: гранулометрический анализ исходных порошков на лазерном анализаторе «Mastersizer» фирмы «Malvern Instruments»; микроскопическое исследование образца на сканирующем (растровом) электронном микроскопе Vega3 фирмы Tescan с катодом из гексаборида лантана в режиме высокого вакуума; петрографический и рентгенофазовый анализы.

Глава 3. Результаты проведения экспериментов

3.1. Керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости пористых материалов на основе монофракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора

В качестве наполнителя применяли огнеупорные фракции из электрокорунда белого (Россия) 0,5 мм. В качестве упрочняющей связки применяли порошок фарфоровой массы. Были приготовлены составы с соотношением ЭПК (0,5 мм) / фарфор, (*масс.%): 99/1; 97/3; 95/5; 93/7 и 90/10. Давление прессования образцов составляло 25 и 50 МПа, максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450 °С. Влияние соотношения по массе (фракция ЭПК 0,5 мм / связка из фарфора) на открытую пористость и прочность при изгибе образцов, полученных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и температурах обжига 1350 и 1450 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч) представлены на рис. 1.

При увеличении содержания фарфора пористость начинает уменьшаться. В процессе прессования фарфоровая связка может перераспределяться и выдавливаться из каркаса в невходящие в него области. Этому способствуют присутствие ПВС и глинистых компонентов фарфора, снижающие силы трения. При повышении содержания фарфора в формуемой массе от 1 до 5 % открытая пористость образцов отпрессованных при давлении 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 °С снижается в меньшей степени соответственно от 33 до 30 % и от 31 до 28 %, чем при увеличении содержания фарфора от 5 до 10 % соответственно от 30 до 23 % и от 28 до 22 % (см. рис. 1 А, 1350 °С).



*масс.% - массовый процент

Рис. 1. Влияние соотношения по массе (фракция ЭПК 0,5 мм / связка из фарфора) на открытую пористость (А) и прочность при изгибе (Б) образцов, полученных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и температурах обжига 1350 и 1450 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч)

После обжига образцов при 1450 °С увеличение количества жидкой фазы приводит к тому, что эта закономерность слабо просматривается лишь у образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа. Перераспределение жидкой фазы между каркасом и не входящими в него областями выравнивает структуру керамики. Это позволяет объяснить тот факт, что $P_{отк}$ после обжига при 1450 °С образцов с 7 и 10 % фарфора не зависела от увеличения давления прессования с 25 до 50 МПа (см. рис. 1 А, 1450 °С). При увеличении содержания фарфора в формовочной массе от 1 до 5 % $P_{отк}$ уменьшалась от 33 до 28 %, а при увеличении от 5 до 10 % $P_{отк}$ уменьшалась от 28 до 22 %. У образцов, отпрессованных под давлением 50 МПа, зависимость уменьшения $P_{отк}$ от содержания фарфора приближается к линейной (см. рис. 1 А, 1450 °С).

При уменьшении количества фарфоровой связки влияние температуры спекания на исследованные свойства усиливалось, хотя и в меньшей степени, чем влияние давления прессования. У образцов с 1 % фарфора, отпрессованных под давлением 25 МПа, $\sigma_{изг}$ возрос от 1,1 до 1,5 МПа (примерно в 1,4 раза), а у образцов, отпрессованных под давлением 50 МПа, от 3,4 до 4,1 МПа (в 1,2 раза) (см. рис. 1 Б, 1350 и 1450 °С). Появление жидкой фазы при спекании значительно облегчает перераспределение компонентов фарфора. Часть этих компонентов может переместиться из каркаса в окружающие более пористые области. В то же время хорошее смачивание оксидов силикатными расплавами может приводить и к втягиванию расплава в мелкие поры каркаса.

Влияние соотношения по массе (фракция ЭПК 0,5 мм / связка из фарфора) на коэффициент газопроницаемости и средний размер пор образцов, полученных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и температурах обжига 1350 и 1450 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч) представлены на рис. 2.

В формуемых массах из монофракционных составов (0,5 мм) увеличение содержания количества связки из фарфора облегчало уплотнение каркаса и всей заготовки. Увеличение содержания связки за счет наполнителя способствовало образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего повышение прочности керамики и уменьшение пористости. После обжига при 1350 и 1450 °С уменьшение количества связки из фарфора от 10 до 1 % приводило к увеличению коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор (см. рис. 2, А и Б).

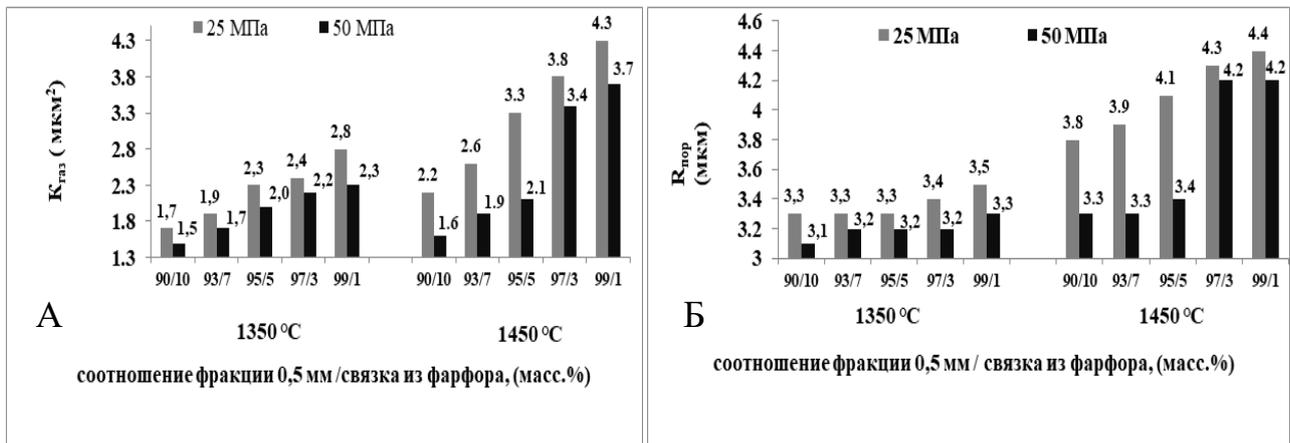


Рис. 2. Влияние соотношения по массе (фракция ЭПК 0,5 мм / связка из фарфора) на коэффициент газопроницаемости (А) и средний размер пор (Б) образцов, полученных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и температурах обжига 1350 и 1450 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч)

Результаты исследований монофракционных керамических материалов показали, что образцы имели достаточно высокие открытую пористость (от 22 до 33 %) и коэффициент газопроницаемости (от 1,5 до 4,3 $\mu\text{км}^2$), но прочность у образцов была низкой и не превышала 10 МПа. Для повышения прочности при сохранении достаточно высокой пористости и проницаемости было решено исследовать двухфракционные составы наполнителя из ЭПК.

3.2. Керамические свойства и коэффициент газопроницаемости пористых материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора

В качестве наполнителя применяли огнеупорные фракции из электрокорунда белого (Россия) 2 – 3 мм и 0,5 мм. В качестве упрочняющей связки применяли порошок фарфоровой массы. Количество зернистого наполнителя составляло 95 % и

количество связки составляло 5 % во всех массах. Соотношение зерен наполнителя крупной и мелкой фракции 2 – 3 мм / 0,5 мм составляло: 35/60; 40/55; 45/50 и 50/45. Давление прессования было 25, 50 и 100 МПа, максимальная температура обжига керамических заготовок – 1350 и 1450 °С.

Влияние соотношения по массе фракций ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на открытую пористость и прочность при изгибе образцов, полученных при давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа и температурах обжига 1350 и 1450 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч) показано на рис. 3.

В формуемых массах из двухфракционных составов (2 – 3 и 0,5 мм) увеличение содержания крупной фракции облегчало уплотнение каркаса и всей заготовки. 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. (см. рис. 3, А и Б).

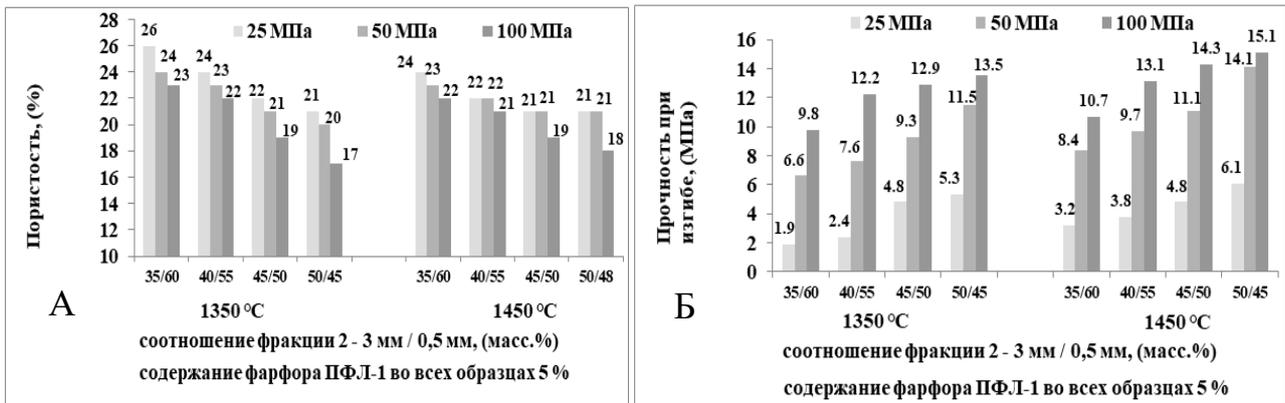


Рис. 3. Влияние соотношения по массе фракций ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на открытую пористость (А) и прочность при изгибе (Б) образцов, полученных при давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа и температурах обжига 1350 и 1450 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч)

Причиной может являться специфика образования 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 определяют прочность спеченных образцов, а

областей, находящихся в его пустотах, преимущественно характеризуют открытую пористость. Высокие плотность и прочность каркаса в заготовке приводят к тому, что прочность спеченного изделия тоже увеличивается (см. рис. 3, а и Б).

Влияние соотношения по массе фракций ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на коэффициент газопроницаемости и средний размер пор образцов, полученных при давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа и температурах обжига 1350 и 1450 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч), представлено на рис. 4.

Увеличение содержания крупной фракции за счет уменьшения мелкой в формуемой массе увеличивает уплотнение всей заготовки, поскольку уменьшается трение между частицами и стенками пресс-формы (внешнее трение) и между частицами (внутреннее трение). При этом уменьшается коэффициент газопроницаемости (см. рис. 4, А и Б).

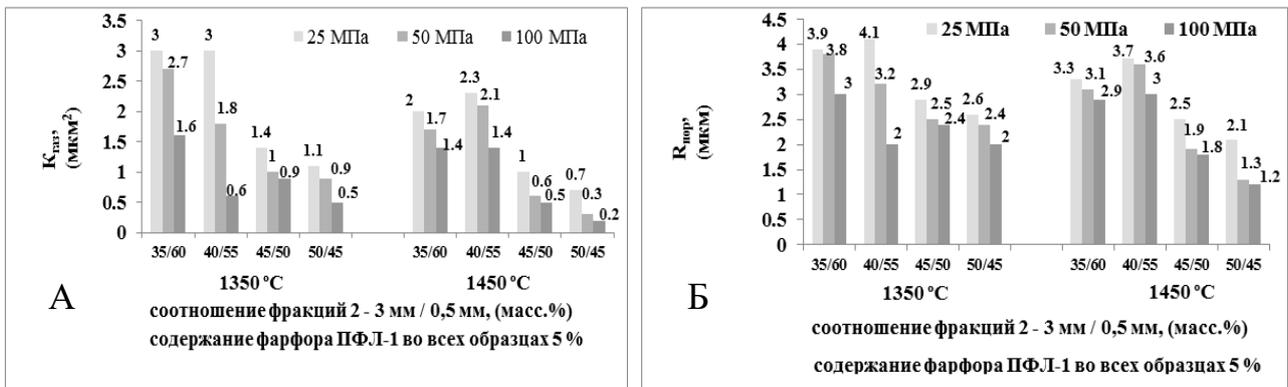


Рис. 4. Влияние соотношения по массе фракций ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на коэффициент газопроницаемости (А) и средний размер пор (Б) образцов, полученных при давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа и температурах обжига 1350 и 1450 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч)

Для двухфракционных составов в качестве крупной фракции были выбраны крупные частицы ЭПК (2–3 мм). При этом открытая пористость и газопроницаемость несколько уменьшились по сравнению с монофракционными порошками, но остались достаточно большими. Прочность заметно повысилась, но не превышала 15 МПа. Причиной этого может быть достаточно большое различие ТКЛР фарфора ($4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) и корунда ($8 \cdot 10^{-6} - 8,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Возникающие при охлаждении спеченных образцов напряжения на границе корунд – фарфор могут приводить к образованию на границе частиц ЭПК с фарфоровой связкой напряжений и микротрещин, понижающих прочность керамики. Полученные результаты и тенденции изменения свойств для наполнителей из ЭПК и фарфоровой связки можно использовать для других наполнителей и связок.

В этом разделе исследовали керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости керамических образцов с наполнителем из двухфракционных порошков ЭПК и фарфоровой связки. При этом открытая пористость и коэффициент газопроницаемости несколько уменьшились, по сравнению с монофракционными порошками, но остались достаточно большими. Прочность заметно повысилась, но не превышала 15 МПа. Поэтому было решено с учетом полученных результатов применить трёхфракционные составы ЭПК и заменить фарфоровую связку на более прочную.

3.3. Керамические свойства и коэффициент газопроницаемости пористых материалов на основе трехфракционных порошков ЭПК с упрочняющей связкой системы SiC – MgO

Исследование двухфракционных составов показало, что 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 и средний радиус пор. Однако мелкая фракция способствует повышению внутреннего и внешнего трения при прессовании образцов. Это способствует образованию в заготовке областей локальных уплотнений, которые объединяются в каркас, воспринимающий на себя усилие прессования. Уменьшение давления прессования способствовало повышению пористости и газопроницаемости. Поэтому было принято решение прессовать заготовки при 25 МПа, а размер крупной фракции ЭПК уменьшить до 60 – 80 мкм. При этом вместо фарфора была использована связка из смеси высокодисперсных порошков SiC и MgO, взятых в соотношении по массе 2:1.

Для двухфракционных составов наибольшая прочность на фарфоровой связке была получена при соотношения крупной фракции наполнителя к мелкой равном 50/45. Было решено изучить состав, с близким к указанному соотношением крупной фракции ЭПК к мелкой и ввести небольшое количество промежуточной фракции. Крупная фракция была значительно уменьшена (до 60 – 80 мкм). Соотношение фракций ЭПК было выбрано следующим: (60 – 80 мкм) 50 %, (20 – 40 мкм) 10 %, (10 – 20 мкм) 40 %. Кроме того, для оценки роли самой мелкой фракции ЭПК 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 реологию массы и способствовать упрочению образующегося каркаса.

Для исследования были изготовлены образцы с наполнителями из трёхфракционных порошков ЭПК с упрочняющей связкой системы SiC – MgO при давлении прессования заготовок 25 МПа и температурах их спекания 1450 и 1500 °С. Содержание связки составляло 3 и 5 % сверх 100 % наполнителя. Связку из системы SiC – MgO готовили смешиванием порошков дисперсного SiC с размером зерен 3 – 4 мкм и MgO с размером зерен 1 – 2 мкм, взятых в соотношении по массе 2:1. Связку вводили сверх 100 % по отношению к наполнителю. Для композиционных составов были выбраны составы трех фракций ЭПК: крупной, средней и мелкой. Содержание обоих видов связки в смесях с трёхфракционными составами ЭПК составляло 3 и 5 %. В таблице 2 приведены исследованные составы, из которых отпрессованы образцы при давлении 25 МПа.

Таблица. 2. Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства образцов из трёхфракционных составов, изготовленных при давлении прессования 25 МПа и обожженных при температурах 1450 и 1500 °С со связкой SiC – MgO (2:1)

Соотношение фракций наполнителя ЭПК: (10 – 20 мкм) / (20 – 40 мкм) / (60 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100 % наполнителя	$K_{\text{газ}}$, (мкм ²)	$P_{\text{отк}}$, (%)	$R_{\text{пор}}$, (мкм)	$\sigma_{\text{изг}}$, (МПа)	T обжига, (°С)
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 5 %	0,96	32	2,05	22,7	1450
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 3 %	1,70	33	2,7	18,3	1450
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5 %	0,94	37	1,9	31,5	1450
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 3 %	1,60	40	2,4	17,6	1450
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 5 %	0,93	28	2,2	33,0	1500
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 3 %	1,08	29	2,3	26,0	1500
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5 %	1,00	30	2,3	36,0	1500
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 3 %	1,07	32	2,2	27,6	1500

Анализ данных, приведенных в таблице 2, показывает что при температуре спекания 1450 и 1500 °С в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50 и 80/15/5) газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлениях прессования 25 МПа, существенно различалась. Максимальную газопроницаемость (1,7 мкм²) показали образцы 40/10/50 с упрочняющей связкой системы SiC – MgO,

обожженные при температуре спекания 1450 °С. Их открытая пористость составила 33 %, однако прочность при изгибе была относительно невелика (18,3 МПа). Более предпочтительны по комплексу свойств образцы 80/15/5 с упрочняющей связкой системы SiC – MgO, обожженные при температуре спекания 1500 °С. Они имели газопроницаемость 1,07 мкм², прочность при изгибе 27,6 МПа и открытую пористость 32 %.

При обжиге образцов со связкой системы SiC – MgO на воздухе SiC окисляется до SiO₂. При этом может частично образовываться и SiO. Прохождению реакции способствует MgO, связывающий образующийся SiO₂. На диаграмме состояния системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370 °С. Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик. Благодаря появлению жидкой фазы спекание происходило интенсивно, что обеспечивало высокую прочность получаемой пористой керамике.

В этом разделе изучали керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости образцов пористой керамики, изготовленной из трёхфракционных порошков ЭПК и связки системы SiC – MgO. Исследования показали, что полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках. Однако коэффициент газопроницаемости трёхфракционных составов оказался ниже, чем при использовании двух и монофракционных составов. Поэтому было решено для повышения пористости и газопроницаемости использовать разлагающиеся добавки.

3.4. Керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости пористых материалов на основе трехфракционных порошков ЭПК с упрочняющей связкой системы SiC – MgO и разлагающейся добавкой NH₄HCO₃

Учитывая результаты анализа образцов, приведенные в таблице 2, был выбран трехфракционный состав 80/15/5, в который вводили 5 % связки системы SiC – MgO сверх 100 % по отношению к наполнителю. В качестве порообразователя использовали гидрокарбонат аммония (NH₄HCO₃), который вводили в количестве 0, 15, 30 и 45 % сверх 100 % по отношению к наполнителю. Заготовки прессовали под давлением 100 МПа и обжигали при температурах 1450 и 1500 °С. Результаты определения открытой пористости, прочности при изгибе и газопроницаемости образцов представлены на таблице 3.

Введение разлагающейся добавки (от 15 до 45 %) привело к увеличению открытой пористости образцов (с 35 до 55 %). При повышении температуры обжига с 1450 до 1500 °С при 15 % NH_4HCO_3 прочность при изгибе увеличивалась от 44 до 45 МПа, при 30 % – от 28 до 30 МПа а при 45 % – от 19 до 21 МПа (см. табл. 3).

Таблица. 3. Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 100 МПа и обожженных при температурах 1450 и 1500 °С со связкой SiC – MgO (2:1) и разлагающейся добавкой NH_4HCO_3

Соотношение фракций наполнителя ЭПК: (10 – 20 мкм) / (20 – 40 мкм) / (60 – 80 мкм)	Разлагающиеся добавки NH_4HCO_3 сверх 100 % наполнителя	$K_{\text{газ}}$, (мкм ²)	$R_{\text{пор}}$, (мкм)	$P_{\text{отк}}$, (%)	$\sigma_{\text{изг}}$, (МПа)	T обжига, (°С)
80/15/5	0 %	0,3	1,3	25	64	1450
80/15/5	15 %	1,7	2,3	45	44	1450
80/15/5	30 %	2,5	2,7	53	28	1450
80/15/5	45 %	2,9	2,8	55	19	1450
80/15/5	0 %	0,2	1,3	19	67	1500
80/15/5	15 %	1,5	2,5	35	45	1500
80/15/5	30 %	2,4	2,9	40	30	1500
80/15/5	45 %	2,7	2,9	48	21	1500

Анализ данных, приведенных в таблице 3, показывает, что при температуре спекания 1450 и 1500 °С в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 80/15/5) газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлении прессования 100 МПа, существенно различалась. При увеличении содержания NH_4HCO_3 от 0 до 45 % коэффициент газопроницаемости и средний радиус пор повышались. Максимальную газопроницаемость (2,9 мкм²) показали образцы 80/15/5 с 45 % NH_4HCO_3 , обожженные при температуре 1450 °С. Их открытая пористость составила 55 %, однако прочность при изгибе была невелика (19 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5 с 30 % NH_4HCO_3 , обожженные при температуре 1500 °С. Они имели газопроницаемость 2,4 мкм², прочность при изгибе 30 МПа и открытую пористость 40 %.

Из трёхфракционных составов с разлагающейся добавкой NH_4HCO_3 образцы получали при давлении прессования 100 МПа. Образцы имели достаточно высокие открытую пористость (от 35 до 55 %), коэффициент газопроницаемости (от 1,5 до 2,9 мкм²), и прочность у образцов была (от 19 до 45 МПа), обжиг проводили на воздухе

при температурах от 1450 до 1500 °С. С повышением содержания разлагающейся добавки понижается количество межчастичных контактов и прочность должна уменьшаться. Применение связки системы SiC – MgO позволило значительно увеличить прочность межчастичных контактов, что привело к повышению прочности пористого изделия. Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.

4. Выводы

1. Изучение пористой керамики с наполнителями различного зернового состава из электроплавленного корунда (ЭПК огнеупорной фракции 2 – 3 и 0,5 мм и марок: F-180 (60 – 80 мкм), F-360 (20 – 40 мкм), F-600 (10 – 20 мкм) с различными видами и содержанием связок (фарфор марки ПФЛ-1 и связки системы SiC – MgO в соотношении по массе 2:1), в том числе, с порообразующей добавкой NH₄HCO₃, отпрессованных при различных давлениях прессования (25, 50 и 100 МПа) и обожженных при температурах (1350, 1450 и 1500 °С) позволило установить закономерности изменения структуры и свойств (открытой пористости, коэффициента газопроницаемости и прочности при изгибе) полученных образцов. Это даст возможность более обоснованно разрабатывать составы зернистых пористых материалов для фильтрования с другими наполнителями и связками.
2. Наиболее приемлемые результаты по пористости и прочности для образцов из монофракционных наполнителей (ЭПК 0,5 мм) с фарфоровой связкой (в качестве модельной) были получены на образцах с 95 % наполнителя ЭПК и 5 % связки, отпрессованных под давлением 50 МПа, обожженных при температуре 1350 °С, которые имели открытую пористость – 28 % и прочность при изгибе – 6,6 МПа. При этом пористость была достаточно высокой, но прочность при изгибе была невысокой.
3. Применение монофракционных составов дает возможность получения достаточно высокой газопроницаемости ($K_{\text{газ}}$ от 1,5 до 4,3 мкм²), но низкой прочности ($\sigma_{\text{изг}}$ от 1,1 до 9,8 МПа), по сравнению с двухфракционными ($K_{\text{газ}}$ от 0,2 до 3,0 мкм² и $\sigma_{\text{изг}}$ от 1,9 до 15,1 МПа) и трехфракционными составами ($K_{\text{газ}}$ от 0,93 до 1,7 мкм² и $\sigma_{\text{изг}}$ от 18,3 до 31,5 МПа). Повышение прочности сопровождалось уменьшением газопроницаемости.
4. Переход на двухфракционные составы позволил получить на фарфоровой связке для образцов состава ЭПК (40 % 2 – 3 мм; 55 % 0,5 мм), отпрессованных под давлением 50 МПа и обожженных при температуре 1450°С, достаточно высокую

газопроницаемость (2,1 мкм²) и одновременно относительно высокую прочность (9,7 МПа).

5. Наиболее приемлемые результаты по открытой пористости (37 %), коэффициенту газопроницаемости (0,94 мкм²) и прочности при изгибе (31,5 МПа) показали образцы трёхфракционных составов с наполнителем из ЭПК (80 % 10 – 20 мкм; 15 % 20 – 40 мкм; 5 % 60 – 80 мкм) с 5 % связки системы SiC – MgO, отпрессованные под давлением 25 МПа и обожженные при температуре 1450 °С.
6. Введение в исходную массу NH₄HCO₃ в качестве порообразующего агента значительно повысило пористость керамики. При введении от 15 до 45 % NH₄HCO₃ (сверх 100 % наполнителя) в образцы со связкой системы SiC – MgO (2:1) открытая пористость повысилась от 45 до 55 %, коэффициент газопроницаемости повысился от 1,5 до 2,9 мкм² и средний радиус пор увеличился от 2,3 до 2,9 мкм, а прочность при изгибе уменьшилась от 45 до 19 МПа.
7. Наиболее приемлемые результаты по открытой пористости (53 %), коэффициенту газопроницаемости (2,5 мкм²) и прочности при изгибе (28 МПа) показали образцы трёхфракционных составов с наполнителем из ЭПК (80 % 10 – 20 мкм; 15 % 20 – 40 мкм; 5 % 60 – 80 мкм) с 5 % связки системы SiC – MgO (2:1) при введении 30 % NH₄HCO₃ (сверх 100 % наполнителя), отпрессованные под давлением 100 МПа и обожженные при температуре 1450 °С.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с фарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. № 2. С. 34 – 37.
2. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки фарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2016. № 11. С. 43 – 47.
3. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин, Каримова В.А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда / А.В. Беляков, Зо Е Мо У, Н.А. Попова // Новые огнеупоры. 2017. № 2. С. 25 – 29.
4. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой корундовой керамики с упрочняющими добавками на основе корунда и системы SiC-MgO // Техника и технология силикатов. 2017. № 1. С. 26 – 29.
5. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из

электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Техника и технология силикатов. 2017. № 2. С. 18 – 22.

6. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с фарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. № 7. С. 39 – 43.
7. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания фарфоровой связки на свойства пористой керамики из электроплавленного корунда // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. № 7. С. 27 – 29.
8. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой керамики с наполнителем различного зернового состава из электроплавленного корунда и фарфоровой связки // сб. науч. тр. Международной научно-практической конференции «Технические науки: научные приоритеты учёных», Федеральный центр науки и образования «ЭВЕНСИС», 25 ноября 2016 г. – Пермь. Вып. 1. № 1. С. 41 – 47.
9. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой проницаемой керамики с различными добавками на основе электроплавленного корунда // сб. науч. тр. Международной научно-практической конференции «Новшества в области технических наук», Федеральный центр науки и образования «ЭВЕНСИС», 25 декабря 2016 г. – Тюмень. Вып. 1. № 1. С. 45 – 48.
10. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин. Влияние коэффициента газопроницаемости пористой проницаемой керамики с фарфоровой связкой на основе электроплавленного корунда // сб. науч. тр. Международной научно-практической конференции «Инновационные внедрения в области технических наук», Федеральный центр науки и образования «ЭВЕНСИС», 25 января 2017 г. – Москва. Вып. 2. № 2. С. 39 – 42.
11. Беляков А.В., Зо Е Мо У, Попова Н.А., Йе Аунг Мин, Кхин Маунг Сое, Аунг Чжо Мое. Исследование влияния содержания выгорающих добавок на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // сб. науч. тр. Международной научно-практической конференции «Перспективы и технологии развития в области технических наук», Федеральный центр науки и образования «ЭВЕНСИС», 25 февраля 2017 г. – Нижний Новгород. Вып. 2. № 2. С. 19 – 23.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева