

На правах рукописи



З О Е М О У

**ПОРИСТАЯ И ВЫСОКОПОРИСТАЯ КЕРАМИКА ИЗ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ**

специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва - 2019

Диссертационная работа выполнена на кафедре химической технологий керамики и огнеупоров Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный консультант: 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
Красный Борис Лазаревич,
генеральный директор общества с ограниченной ответственностью
«Научно-технический центр "Бакор"»

доктор технических наук, профессор
Косенко Надежда Федоровна,
профессор кафедры технологии керамики и наноматериалов
«Ивановский государственный химико-технологический университет»

доктор технических наук
Первислов Сергей Николаевич,
И.о. старший научный сотрудник лаборатории
Кремнийорганических соединений и материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Белгородский
государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова»

Защита состоится «13» мая 2019 г. в 10.00 час 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.muctr.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Н. А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Для многих тропических стран, в которых условия окружающей среды благоприятны для развития и размножения вредоносных (патогенных) бактерий, существует явный дефицит чистой питьевой воды. Одной из таких стран является Республика Союз Мьянма (до 1989 г. называлась Бирмой). Этот регион является сейсмоопасным. В связи с частыми природными катаклизмами актуально сооружать как стационарные, так и мобильной станции очистки воды. Задачей настоящей работы была разработка фильтров для водоочистительных сооружений. В Республике Союз Мьянмы возможна реализация и внедрена технология пористой проницаемой керамики, так как она довольно проста. Проницаемую керамику на основе электроплавленного корунда (ЭПК) повсеместно используют для приготовления керамических фильтров и мембранных подложек путем выбора зерновых композиций. Керамики на основе ЭПК обладают высокой химической стойкостью и прочностью, однако спекание происходит при высоких температурах обжига. Снижение температуры обжига пористой керамики по принципу ЭПК обычно применяют различные добавки, играющие роль высокотемпературной связки, обеспечивающей прочную связь между частицами электроплавленного корунда, что позволяет получать керамику с достаточной высокой прочностью при сохранении высокой пористости пористых и высокопористых ячеистых материалов на основе Al_2O_3 со связкой из полуфарфора и высокопористых ячеистых носителей на основе карбида кремния с добавками муллита, которые необходимо получать в Республике Союз Мьянма.

Выбор упрочняющей добавки эвтектики в системе $MgO-SiO_2$, где SiO_2 в очень активной форме образуется при окислении дисперсного порошка SiC , при совместном применении с гидрокарбонатом аммония, который полностью удаляется при обжиге, существенно повышая пористость керамики, является весьма актуальным в решении непростой задачи получения пористой проницаемой керамики с высокой пористостью и высокой прочностью, что позволяет создавать фильтры с высокой водопроницаемостью и газопроницаемостью. Таким образом, работа по созданию фильтров для различных применений, в первую очередь. Стационарные и мобильные водоочистительные станции в Республике Союз Мьянма, где наблюдается их дефицит, очень актуальна.

Целью данной работы является разработка технологий прочной пористой проницаемой керамики методом подбора зернового состава наполнителя из ЭПК и

полуфарфоровой связки, а также другие виды и количества связки, соединяющей частицы наполнителя, и высокопористой ячеистой керамики методом дублирования полимерной матрицы на основе ЭПК и карбида кремния с открытой пористостью не менее 90%, повышенной механической прочностью, с температурой обжига не более 1550°C. Для решения поставленной задачи необходимо было изучить:

- на пористость, механическую прочность и газопроницаемость пористой проницаемой керамики,
- распределения зерен наполнителя по размерам на основе ЭПК,
- состава и количества связки,
- давления прессования заготовок,
- температуры обжига,
- технологические параметры получения высокопористых ячеистых носителей катализаторов.

Получаемые материалы должны иметь определенные свойства, а именно: быть химически стойкими, обладать высокой проницаемостью и заданной пористостью, создавать низкое гидравлическое сопротивление пропускаемым средам (жидкостям, газам). При этом температура спекания материалов не должна превышать 1550 °С, чтобы обеспечить возможность использовать простые и дешевые печи или нагреватели, а также экономию электроэнергии.

Научная новизна заключается в следующем:

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

1. С позиций изменения структуры заготовок при прессовании в результате внешнего воздействия давления и действия минимального внутреннего трения между частицами, не приводящими к образованию областей локальных уплотнений, а образованию непрерывного каркаса из частиц электроплавленного корунда в процессе последующего спекания, объяснение наблюдаемых изменений структуры и свойств с изменениями отношения крупнозернистых и мелких фракций, а также количества и типа связки в полученной пористой керамике.
2. В соединениях, состоящих из одной фракции - электроплавленного корунда, размер зерна которого составляет 0,5 мм при введении связки из полуфарфора (ПФ) в

количествах 1, 3, 5, 7, и 10 % масс. увеличение количества связки при тщательном перемешивании компонентов способствует равномерному распределению связки, выравниванию элементов структуры керамики, уменьшению влияния давления прессования на величину пористости и средней плотности керамики. Поскольку после обжига при температуре 1450°C, показатель открытой пористости образцов составил с 7 и 10 % ПФ не зависит давления прессования.

3. В двухфракционных композициях снижение содержания мелкой фракции за счет увеличения крупной в сериях 35/60, 40/55, 45/50 и 50/45 не привело к значительному возрастанию или понижению открытой пористости, но значительно увеличило среднюю плотность и, в том числе, прочность. Это опровергает известный факт, что увеличение прочности керамики обычно характеризуется заметным уменьшением пористости. В этом случае в образовавшихся массах из исследованных двухкомпонентных композиций повышение содержания крупной фракции при помощи тонкой облегчает уплотнение, в первую очередь, каркаса во время прессования.
4. Для трехфракционных составов изучено влияние вида, объема связки и различные температуры обжига на керамические характеристики образцов, прочность и газопроницаемость. Для составления шихты использовали ЭПК: 63–80 мкм, 28–40 мкм, 10–14 мкм, в качестве связки смесь SiC—MgO при соотношении 2:1 и дисперсный порошок Al₂O₃ (0,25 % MgO) в различных количествах 1– 5 % масс. температуру обжига изменяли в пределах 1350 – 1550°C. Изучены два состава образцов содержащих 40 % и 80 % масс. самой мелкой фракции ЭПК. Механизмы упрочнения керамики в обжиге при использовании двух видов связок принципиально отличаются. В присутствии связок Al₂O₃ (0,25 % MgO) упрочнение в обжиге определяется степенью взаимодействия частиц глинозема между собой и поверхностью зерен электроплавленного корунда за счёт диффузионного процесса, эффективность которого зависит от дисперсности порошка связки, от дисперсности поверхности частиц глинозема и зерен электроплавленного корунда. При использовании связки SiC—MgO при обжиге SiC окисляется и переходит в очень активный SiO₂, который с MgO образует эвтектический расплав. Этот расплав

хорошо смачивает зерна электроплавленного корунда, при охлаждении кристаллизуется с существенным упрочнением образцов.

5. Применение выгорающей добавки (без добавки, 15, 30 и 45 % (NH_4HCO_3), варьирование давления прессования 50, 75 и 100 МПа, температур обжига 1450, 1500 и 1550°C для смеси фракций электроплавленного корунда: (63–80 мкм) 5 %; (28–40 мкм) 15 %; (10–14 мкм) 80 % со связками из системы SiC–MgO или Al_2O_3 (0,25 % MgO) (5 % сверх 100 % наполнителя) позволило увеличить пористость при неизменной достаточно высокой прочности. Наиболее высокое значение прочности при изгибе (44 МПа) было достигнуто для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из следующего состава наполнителя (электроплавленного корунда): (63–80 мкм) 5 %; (28–40 мкм) 15 %; (10–14 мкм) 80 %, связки (5 % смеси порошков SiC и MgO в соотношении 1 : 2) и 15 % выгорающей добавки NH_4HCO_3 после обжига при температуре 1450°C. Значение открытой пористости составило 45 %. При совместном применении связки SiC–MgO с выгорающей добавкой NH_4HCO_3 обеспечивается достаточно высокая пористость – 45 % и прочность при изгибе до 44 МПа. Это достигается при тщательном последовательном перемешивании компонентов – сначала добавки SiC—MgO с NH_4HCO_3 , затем добавляются фракции электроплавленного корунда мелкая, средняя и затем крупная, что обеспечивает равномерную укладку частиц шихты при прессовании и равномерное удаление выгорающей добавки при обжиге с образованием дополнительной открытой пористости.
6. При получении керамических высокопористых ячеистых материалов дублированием полимерной матрицы из пенополиуретана (ППУ) были изучены технологические параметры ее пропитки шликером, удаления избытка шликера и сушки, позволяющие получать равномерный слой порошка на поверхности пор ППУ, который после подобранных режимов обжига, обеспечивающего удаление ППУ и спекание с получением керамики со структурой, дублирующей с учетом усадки структуру ППУ. Найденные технологические параметры позволили ускорить процесс и повысить его производительность. Впервые установлены закономерности формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе природного алюмосиликатного сырья для Республики Союз Мьянма.

Установлена роль параметров полимерной матрицы (разного диаметра ячейки, направления вспенивания, размеров заготовки) при получении высокопористых проницаемых материалов.

7. Установлено, что увеличение количества связки фарфоровой массы более 50 % приводит к понижению значения прочности высокопористых материалов (от 35 МПа до 1–3 МПа), но обеспечивает работу изделий при высоких температурах (1450°C).
8. Установлено, что применение предварительно синтезированного муллита с добавками Y_2O_3 (1, 3, 5 %) к порошку SiC повышают прочность образцов. Для повышения прочности ВПЯМ перспективно использовать не предварительно синтезированный муллит, а синтезировать его в процессе спекания из исходных оксидов.

Практическая значимость. Исследованы в широком интервале составы пористой проницаемой керамики, получаемые методом варьирования зернового состава, дающие возможность изготавливать широкий ассортимент материалов для фильтрации с различными эксплуатационными свойствами, что позволит более обоснованно их применять в решении конкретных задач водоочистки и очистки других жидкостей в Республике Союз Мьянмы.

Установлены технологические параметры получения пористой проницаемой керамики методом варьирования зернового состава и высокопористой ячеистой керамики методом дублирования матрицы из пенополиуретана, которые, благодаря своей простоте, могут быть быстро реализованы для изготовления фильтров различного назначения 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 с модельной связкой из полуфарфора;
- Результаты исследования упрочняющих связующих системы SiC – MgO для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда;

- Влияние коэффициента газопроницаемости пористой проницаемой корундовой керамики на основе ЭПК с полуфарфоровой связкой ПФЛ-1 и упрочняющей связкой системы SiC – MgO;
- Влияние содержания легкоудаляемой добавки из NH_4HCO_3 на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда с упрочняющей связкой системы SiC – MgO;
- Результаты исследования открытой пористости, газопроницаемости и прочности высокопористых ячеистых носителей на основе Al_2O_3 со связкой из полуфарфора;
- Результаты исследования керамических свойств и прочности высокопористых ячеистых носителей на основе карбида кремния с добавками муллита;

Апробация работы и публикации. Основные положения диссертации докладывались на международных и всероссийских научных конференциях (с опубликованием тезисов), в их числе: На конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва-РХТУ-2016); На конференции «Технические науки: научные приоритеты учёных» (Пермь -2016); На конференции «Новшества в области технических наук» (Тюмень -2016); На конференции «Инновационные внедрения в области технических наук» (Москва -2017); На конференции «Перспективы и технологии развития в области технических наук» (Нижний Новгород -2016) ; На международной конференции «20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements» (Zaragoza, Spain, 2016); На международной конференции «2nd European Organic Chemistry Congress» (Amsterdam, Netherland, 2017); На международной конференции «5th Global Chemistry Congress» (London , United Kingdom, 2017)); На международной congress «5th World Congress on Catalysis and Chemical Engineering» (Tokyo , Japan, 2018), а также другие результаты аспирантской работы представлены на следующих конференциях, в их числе, на конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва-РХТУ-с 2010 по 2011).

Публикации. Всего автором опубликовано 32 работы, в том числе одно учебное пособие и по теме диссертации – 19 работ, из которых 12 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации – 253 страницы, включая 61 рисунок, 38 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения и выносимые на защиту.

В первой главе, представляющей собой аналитический обзор литературы по теме диссертационного исследования, рассмотрены структура и свойства пористой керамики и ее характеристики: пористость, величина и распределение пор по размерам, удельная поверхность пор, проницаемость, некоторые дополнительные характеристики структуры пор, механические и физические свойства, прочность, термостойкость, деформационные свойства, теплопроводность, электропроводность, испаряемость, кислотостойкость, проанализированы области применения и приведены методы получения пористых и высокопористых ячеистых материалов. Рассмотрены применения керамических ВПЯМ (КВПЯМ), обсуждения результатов и выводы из аналитического обзора литературы.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов и методы их изготовления, методы и приборы для исследований структуры пористых и высокопористых материалов. Описаны методики определения коэффициента газопроницаемости (мкм^2) и среднего радиуса пор (мкм) образца (ГОСТ 11573-98), огневой относительной усадки ($\Delta L_{\text{отн}}$), среднегидравлического размера пор, сканирующей электронной микроскопия, определение динамической вязкости ($\text{мПа}\cdot\text{с}$), открытой пористости керамики ($P_{\text{отк}}$), средней плотности ($\rho_{\text{ср}}$), водопоглощения (W), предела ее прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$), предела прочности ($\sigma_{\text{сж}}$) керамических образцов при сжатии, кислотостойкости ($K_{\text{к}}$) и щелочестойкости ($K_{\text{щ}}$). Все определения выполнены в соответствии со стандартными методами. Составы компонентов, образующих связки, приведены в табл. 1 и рис. 1. Выбор связок основывался на их способности 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 огнеупорные фракции (2 – 3 и 0,5 мм), F180, F360, F600. В качестве порообразователя использовали NH_4HCO_3 . Образцы

формовали методом одностороннего полусухого прессования при давлениях 25 – 100 МПа. Обжиг проводили в воздушной среде при скорости нагрева 2°С/мин в интервале температур 1300 – 1550°С с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Для исследования испытуемых образцов были использованы следующие методы анализа: гранулометрический анализ исходных порошков проводили на лазерном анализаторе «Mastersizer» фирмы «Malvern Instruments»; микроскопическое исследование образцов проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе Vega3 фирмы Tescan с катодом из гексаборида лантана (LaB₆) в режиме высокого вакуума.

Таблица 1 – Составы применяемых связок

Связка	Обозначение	Состав Связки	Добавки и компоненты Образующие связку
Алюмосиликатная	ПФЛ-1	R ₂ O – MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂	SiO ₂ – 67,0; Al ₂ O ₃ – 21,8; Fe ₂ O ₃ – 0,47; TiO ₂ – 0,5; СаО – 0,45; MgO – 0,3; K ₂ O – 1,7; Na ₂ O – 0,9, %
Корундовая	-	Al ₂ O ₃	Высокодисперсные порошки корунда (~2 мкм), с легированной добавкой MgO (ГЛМК) 0,25 мас.%
Клиноэстатитовая	КЭ	MgO – SiO ₂	Смесь дисперсных порошков SiC (размер частиц 3-4 мкм) и MgO (размер частиц 1-2 мкм) в соотношении 2:1
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Порообразователь – гидрокарбонат аммония, чда, ГОСТ 3762-78 (ООО «ПРОМХИМКОМПЛЕКТ»). ❖ Временные технологические матрицы – пенополиуретан (ППУ) ретикулированный, ГОСТ 30732-2001. ❖ Временные технологические связки – спирт поливиниловый, ГОСТ 10779-78, (ООО «Русхим.ру» г. Москва). 			



(а)



(б)

Рис.1. СЭМ-изображения частиц наполнителя (а) огнеупорная фракция ЭПК (2 – 3 мм) и (б) огнеупорная фракция ЭПК (0,5 мм)

В третьей главе описана разработка технологии получения пористых корундовых материалов.

3.1. Керамические свойства на основе монофракционных порошков ЭПК со связкой из полуфарфора

Были приготовлены составы с соотношением «ЭПК (0,5 мм) / полуфарфор», мас. %: 1, 3, 5, 7 и 10. В работе эксперимента давление прессования образцов составляло 25 и 50 МПа, максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450°С. Результаты определения ($P_{отк}$) и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) образцов,

спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 и 1450°C, показаны в табл. 2.

При увеличении содержания полуфарфора пористость начинает уменьшаться. В процессе прессования полуфарфоровая связка может перераспределяться и выдавливаться из каркаса в окружающие его области. Этому способствуют присутствие ПВС и глинистых компонентов полуфарфора, а препятствуют силы трения. После обжига образцов при 1350°C повышение содержания полуфарфора в формовочной массе от 1 до 5 % меньше снижает ($P_{отк}$) — от 33 до 30 % (для 25 МПа) и от 31 до 29 % (для 50 МПа), чем при увеличении содержания полуфарфора от 5 до 10 % — от 30 до 22 % (для 25 МПа) и от 29 до 21 % (для 50 МПа). После обжига образцов при 1450°C увеличение количества жидкой фазы приводит к тому, что эта закономерность слабо просматривается лишь у образцов, спрессованных под давлением 25 МПа. Перераспределение жидкой фазы между каркасом и не входящими в него областями выравнивает структуру керамики. Это позволяет объяснить тот факт, что после обжига при 1450°C ($P_{отк}$) образцов с 7 и 10 % полуфарфора не зависела от повышения давления прессования от 25 до 50 МПа. У образцов, спрессованных под давлением 50 МПа, зависимость уменьшения ($P_{отк}$) от содержания полуфарфора приближается к линейной.

Таблица 2 – Влияние соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / добавка полуфарфора) на открытую пористость и механическую прочность образцов

Соотношение ЭПК / полуфарфор, мас. %	Давление прессования, (МПа)	1350°C			1450°C		
		$P_{отк}$, %	$\rho_{ср}$, г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	$P_{отк}$, %	$\rho_{ср}$, г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа
99 / 1	50	31	2,65	3,4	30	2,69	4,1
	25	33	2,59	1,1	33	2,55	1,5
97 / 3	50	30	2,71	4,8	28	2,78	5,8
	25	31	2,62	2,5	30	2,68	2,6
95 / 5	50	28	2,74	6,6	26	2,80	7,4
	25	30	2,67	3,5	28	2,73	3,7
93 / 7	50	25	2,88	8,6	25	2,86	9,0
	25	25	2,85	4,0	25	2,85	4,0
90 / 10	50	22	2,91	9,3	22	2,90	9,8
	25	23	2,91	4,5	22	2,90	5,4

Анализ результатов показывает, что давление прессования способствует формированию каркаса, обеспечивающего прочность образцов после спекания. Области, не входящие в каркас, вносят основной вклад в пористость керамики. Увеличение количества полуфарфора меняет структуру каркаса и окружающих его областей. Присутствие ПВС и глинистых компонентов способствует при прессовании перераспределению компонентов полуфарфора между каркасом и окружающими его областями. При спекании жидкая фаза (ее количество и свойства) также способствует процессам перераспределения компонентов полуфарфора. Это изменяет структуру керамики и понижает влияние давления прессования на пористость и среднюю плотность керамики

3.2. Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов на основе монофракционных порошков ЭПК с полуфарфоровой связкой

Проницаемость является важнейшей характеристикой пористых материалов, применяемых для фильтрования. В этом разделе приведены исследования коэффициента газопроницаемости пористых керамических материалов на основе монофракционных порошков с зависимости от размера наполнителя из ЭПК и содержания полуфарфоровой связки. Результаты определения коэффициента газопроницаемости, среднего радиуса пор образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 и 1450°C, показаны на рис. 2.

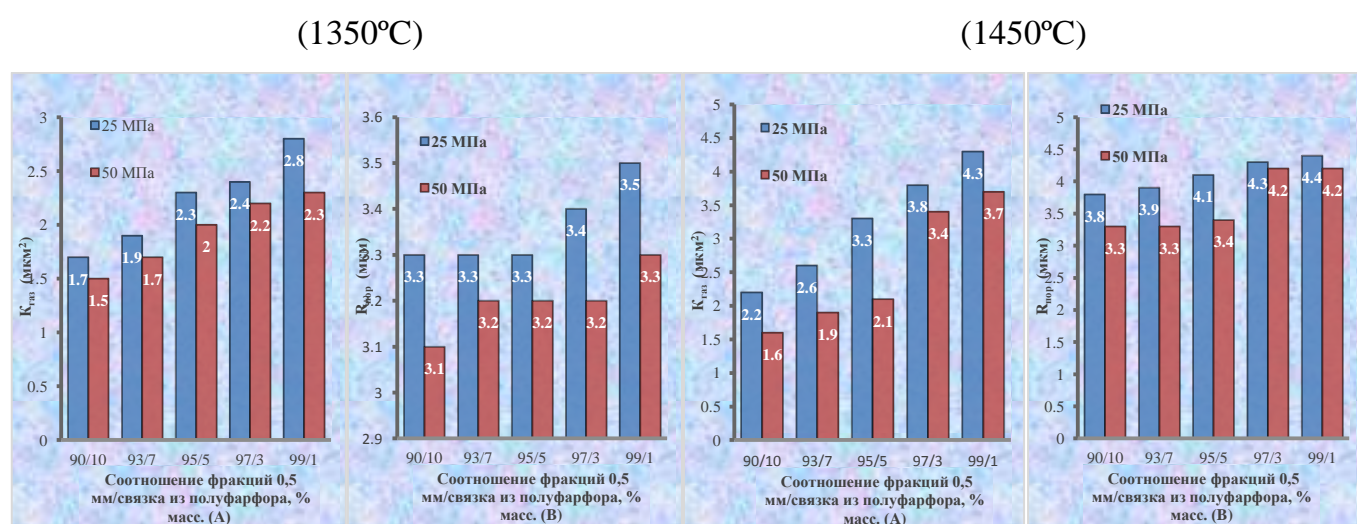
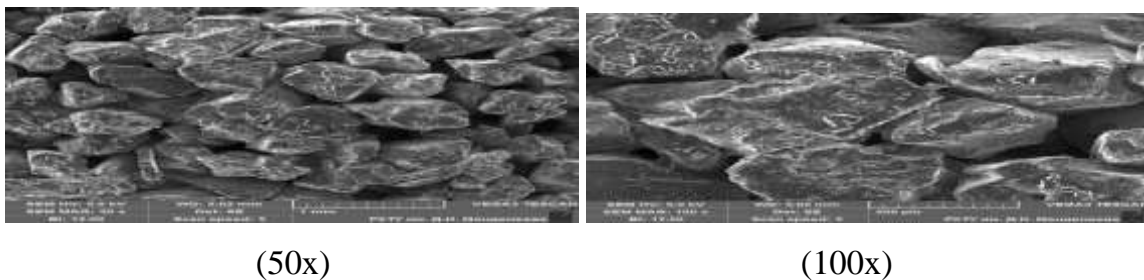


Рис.2. Свойства монофракционных образцов, полученных при давлениях прессования, МПа: 25 и 50: А - коэффициент газопроницаемости; В - средний радиуса пор

В формуемых массах из монофракционных составов (0,5 мм) увеличение содержания количества связки из полуфарфора облегчает уплотнение каркаса и всей заготовки. Увеличение содержания связки за счет наполнители способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего повышение прочности керамики и уменьшению пористости. После обжига при 1350 и 1450°C при уменьшении количества связки из полуфарфора от 10 до 1 %, коэффициент газопроницаемости и средний размера пор увеличиваются (см. рис. 2). Для повышения прочности при сохранении достаточно высокой пористости и проницаемости было решено исследовать двухфракционные составы наполнителя из ЭПК.



(50x)

(100x)

Рис.3. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T - 1350^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд.}} - 25 \text{ МПа}$ из шихты: 95% - ЭПК (огнеупорная фракция 0,5 мм) / 5% - полуфарфор, $P_{\text{отк}} 28\%$, $\sigma_{\text{изг}} 6,6 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 2,0 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 3,2 \text{ мкм}$

Для монофракционного состава (рисунок 3) стекловидная аморфная фаза, которая образуется при жидкофазном спекании добавки полуфарфора, покрывает зерна ЭПК в виде тонких непрерывных пленок толщиной до 5 микрон равномерно по всему объему зерна ЭПК. Во всех исследованных случаях коэффициент газопроницаемости и средний размер пор изменялись симбатно.

3.3. Керамические свойства пористых материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК со связкой из полуфарфора

В качестве наполнителя применяли огнеупорные фракции из электрокорунда белого (Россия) 2 – 3 мм и 0,5 мм. В качестве упрочняющей связок применяли порошок полуфарфоровой массы. Количество зернистого заполнителя во всех массах составляло 95 мас. %, связки – 5 мас.%. 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, максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450°C. Результаты определения ($P_{\text{отк}}$) образцов и

предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$), спрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа и обожженных при 1350 и 1450°C, показаны в 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°C (см. табл. 3).

Таблица 3 – Керамические свойства образцов из двухфракционных составов, обожженных при 1350°C и 1450°C

Содержание в образце* ЭПК фракций 2 – 3 мм / 0,5 мм, (%)	Давление прессования, (МПа)	1350°C			1450°C		
		П _{отк.} %	Р _{ср.} г/см ³	σ _{изг.} МПа	П _{отк.} %	Р _{ср.} г/см ³	σ _{изг.} МПа
35 / 60	100	23	2,97	9,8	22	2,97	10,7
	50	24	2,95	6,6	23	2,87	8,4
	25	26	2,87	1,9	24	2,78	3,2
40 / 55	100	22	3,03	12,2	21	2,99	13,1
	50	23	2,97	7,6	22	2,87	9,7
	25	24	2,94	2,4	22	2,79	3,8
45 / 50	100	19	3,15	12,9	19	3,02	14,3
	50	21	3,04	9,3	21	2,91	11,1
	25	22	3,03	4,8	21	2,90	4,8
50 / 45	100	17	3,18	13,5	18	3,02	15,1
	50	20	3,13	11,5	21	2,92	14,1
	25	21	3,06	5,3	21	2,90	6,1

*Содержание полуфарфора ПФЛ-1 во всех образцах 5 %.

Переход на двухфракционные массы дает возможность оптимизировать получение достаточной открытой пористости и одновременно достаточно высокой прочности. В формуемых массах из двухфракционных составов (2 – 3 и 0,5 мм) увеличение содержания крупной фракции облегчает уплотнение каркаса и всей заготовки (см. табл. 3). Прочность спеченных образцов и их средняя плотность возрастают, что согласуется с описанным выше для табл. 3. В формировании каркаса при прессовании принимают участие мелкая и крупная фракции. Увеличение содержания крупной фракция 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 формовании 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 $\Pi_{отк}$ 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.

3.4. Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК с полуфарфоровой связкой

В этом разделе описаны исследования коэффициента газопроницаемости пористых керамических материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК и полуфарфоровой связки. Результаты определения коэффициента газопроницаемости, среднего радиуса пор образцов, спрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа и обожженных при 1350 и 1450°C, показаны на рис. 4.

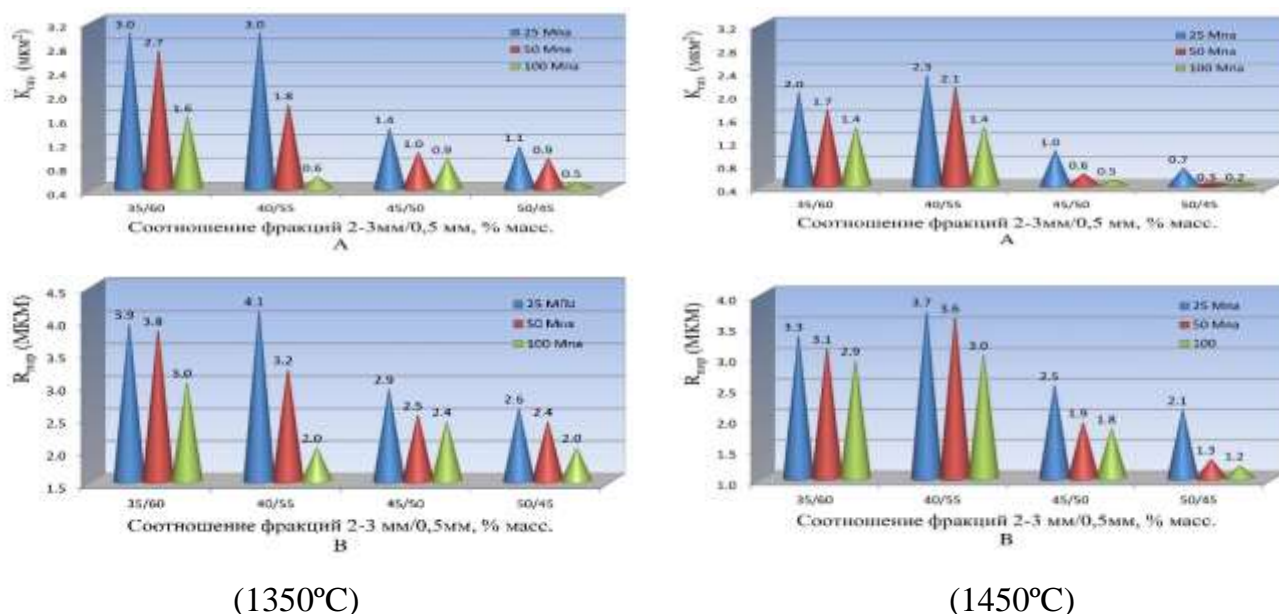
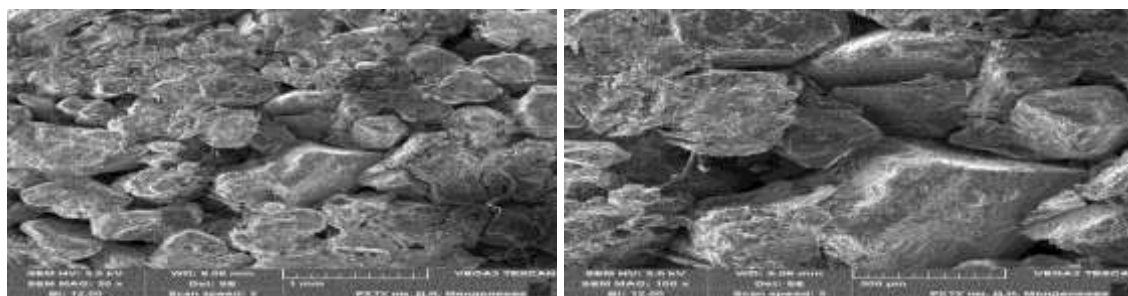


Рис.4. Свойства двухфракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок, МПа: 25, 50 и 100: А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиуса пор

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

Результаты исследовали керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости керамических образцов с наполнителем из двухфракционных порошков ЭПК и полуфарфоровой связки. 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. Поэтому было решено с учетом полученных результатов применить трёхфракционные составы ЭПК.



(50x)

(100x)

Рис.5. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T - 1450^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд}} - 50 \text{ МПа}$ из шихты: 55% - (ЭПК 2 – 3 мм) и 40% - (ЭПК 0,5мм) 5% - полуфарфор. $P_{\text{отк}} 22\%$, $\sigma_{\text{изг}} 2,4 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 2,1 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 3,6 \text{ мкм}$

На приведенных рисунках 5 видно, что трещина, образующая сколы, проходит по полуфарфоровой связке, соединяющей зерна ЭПК. Это указывает на то, что полуфарфоровая связка является менее прочной, чем зерна ЭПК. Кроме того, ТКЛР полуфарфора обычно меньше, чем ТКЛР корунда. В результате при охлаждении в связке возникнут 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 значения ТКЛР корунда.

3.5. Пористая керамика с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющей связкой из полуфарфора

Для двухфракционных составов, наибольшая прочность на полуфарфоровой связке была получена для 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 63 – 80 мкм). Соотношение фракций ЭПК было выбрано следующим: (63 – 80 мкм) 50%, (28 – 40 мкм) 10%, (10 – 14 мкм) 40%. Кроме того, для оценки роли самой мелкой фракции ЭПК был выбран состав, состоящий преимущественно (на 80%) из нее: (63 – 80 мкм) 5%; (28 – 40 мкм) 15%; (10 – 14 мкм) 80%. Присутствие небольшого количества более крупных фракций должно было влиять на реологию массы и способствовать упрочению образующегося каркаса. Высушенную полуфарфоровую массу смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч, соотношение «мелющие шары»: «материал» равно 1:1. Давление прессования заготовок 25 МПа и температурах их спекания 1450 и 1500°C. Содержание связки из полуфарфора составляло 3 и 5% сверх 100% наполнителя.

Таблица 4 – Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 МПа и обожженных при температуре 1450°C и 1500°C со полуфарфоровой связкой

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя	1450°C					1500°C				
		$P_{\text{спр}}$ %	$\rho_{\text{спр}}$ г/см ³	$\sigma_{\text{спр}}$ МПа	$K_{\text{тв}}$ (мм ²)	$R_{\text{пор}}$ (мм)	$P_{\text{спр}}$ %	$\rho_{\text{спр}}$ г/см ³	$\sigma_{\text{спр}}$ МПа	$K_{\text{тв}}$ (мм ²)	$R_{\text{пор}}$ (мм)
40/10/50	Полуфарфор ПФЛ-1 (5%)	43	2,15	8,8	1,12	1,92	39	2,35	9,4	0,91	9,4
40/10/50	Полуфарфор ПФЛ-1 (3%)	44	2,15	8,2	1,45	2,14	40	2,33	8,6	1,26	8,6
80/15/5	Полуфарфор ПФЛ-1 (5%)	44	2,16	14,6	0,85	1,67	39	2,36	18,2	0,81	18,2
80/15/5	Полуфарфор ПФЛ-1 (3%)	45	2,16	10,7	1,02	1,81	41	2,31	13,4	0,91	13,4

*Давление прессования для всех составов – 25 МПа

Свойства образцов из трёхфракционных порошков на основе ЭПК со связкой из полуфарфора, обожженных при температуре обжига 1450 и 1500°C, представлены в таблице 4. Анализ данных, приведенных в таблице 4, показывает, что при температуре обжига 1450 и 1500°C в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50 и 80/15/5 со связкой из полуфарфора) газопроницаемость образцов, отпрессованных под давлением прессования 25 МПа, существенно различно.

Максимальную газопроницаемость (1,45 мкм²) показали образцы 40/10/50 со связкой из полуфарфора 3%, обожженные при температуре обжига 1450°C. Их открытая пористость составила 44%, но прочность при изгибе была невелика (8,2 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5 со связкой из полуфарфора 3%, обожженные при температуре спекания 1500°C. Они имели газопроницаемость 0,91 мкм², прочность при изгибе 13,4 МПа и открытую пористость 41%.

В результате работы для трёхфракционных составов наполнителя из ЭПК установлено, что повышение прочности пористой керамики и снижение температуры обжига возможно с помощью активных к спеканию связок. Для исследованных составов прочность пористой керамики возрастала с увеличением содержания тонких фракций в наполнителе, повышении содержания связки и температуры обжига. Образцы из трёхфракционных составов наполнителя из ЭПК показали наиболее высокую прочность со связкой из полуфарфора. При этом открытая проницаемая пористость образцов находилась в пределах 39 – 45%.

Перспективно введение в фарфоровую массу добавок, повышающих ее прочность и ТКЛР до значения ТКЛР корунда. Но при переходе на трехфракционные составы плотность упаковки частиц возрастает. Это привело к тому, что коэффициент газопроницаемости трёхфракционных составов оказался ниже, чем при использовании двух и монофракционных составов. Поэтому было решено с учетом полученных результатов применить полуфарфоровую связку на более прочные.

3.6. Пористая керамика с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющимсвязующими на основе высокодисперсного корунда и системы SiC – MgO

Для увеличения прочности пористой керамики при сохранении достаточных значений пористости и газопроницаемости были исследованы образцы с наполнителями из

моно и трёхфракционных порошков ЭПК с упрочняющими связками на основе высокодисперсного корунда с добавками MgO (ГЛМК) или системы SiC – MgO при температурах спекания 1450, 1500 и 1550°C. Содержание связки составляло 1, 3 и 5% сверх 100% наполнителя. В качестве упрочняющих добавок использовали связки из порошка дисперсного оксида алюминия (размер зерен ~ 2 мкм), легированного MgO (0,25 масс.%) (Al₂O₃ (MgO)), а также добавку в системе SiC – MgO. Содержание обоих видов связки в смесях с ЭПК составляло 1, 3 и 5%.

Таблица 5 – Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 МПа со связкой SiC – MgO (2:1) и Al₂O₃(MgO)

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя	П _{отк} ,	ρ _{ср} ,	σ _{изг} ,	П _{отк} ,	ρ _{ср} ,	σ _{изг} ,
		(%)	(г/см ³)	(МПа)	(%)	(г/см)	(МПа)
		1450°C/1500 °C			1500°C/1550 °C		
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 5%	32,5	2,50	22,7	28,5	2,60	33,0
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 3%	33,4	2,40	18,3	29,0	2,60	26,0
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 5%	37,0	2,30	31,5	30,0	2,50	36,0
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 3%	40,0	2,20	19,8	32,0	2,50	27,6
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	38,0	2,50	6,2	35,0	2,50	10,8
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 3%	39,0	2,40	5,7	36,0	2,45	10,2
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	42,6	2,32	12,0	41,9	2,30	15,2
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	43,7	2,30	10,4	42,9	2,28	12,6

*Давление прессования для всех составов – 25 МПа

Для наполнителя из электроплавленного корунда связка системы SiC – MgO при массовом соотношении SiC – MgO = 2:1 оказалась значительно более эффективной, чем связка Al₂O₃(MgO). Для монофракционных образцов влияние вида связки было менее значительным, чем для трёхфракционных. Прочность образцов со связкой Al₂O₃(MgO) из

монофракционных составов была в 3 раза меньше, чем для трёхфракционных при давлении прессования 25 Мпа (см. таб. 5). При использовании связки системы SiC – MgO прочность образцов из монофракционных составов была значительно (в 5 раз) меньше, чем для трёхфракционных при давлении прессования. При обжиге образцов со связкой связка системы SiC – MgO на воздухе SiC окисляется до SiO₂. Присутствие второй фазы может понижать химическую стойкость материала в некоторых областях применений. Различие в ТКЛР связки и наполнителя может отрицательно сказаться при использовании материала в условиях изменяющихся температур и, особенно, при термических ударах. Хотя применение связки из Al₂O₃(MgO) позволило получить значительно меньшую прочность, чем при использовании связки системы SiC – MgO, пористая керамика состоит из одной фазы – корунда. Это должно повышать её химическую стойкость. Однофазность керамики будет приводить к тому, что на границах связки с наполнителем при термических ударах не возникнет напряжений, связанных с различием ТКЛР. Это должно повысить её устойчивость в условиях изменяющихся температур и, особенно, при термических ударах. В результате работы для монофракционных и трёхфракционных составов наполнителя из ЭПК установлено, что повышение прочности пористой керамики и снижение температуры обжига возможно с помощью активных к спеканию связок. Образцы из трёхфракционных составов наполнителя из ЭПК показали наиболее высокую прочность. Наибольшее влияние на прочность образцов оказывала связка системы SiC – MgO. При этом открытая проницаемая пористость образцов находилась в пределах 25 – 40%.

3.7. Газопроницаемость пористой керамики из трехфракционных порошков ЭПК с упрочняющими добавками на основе Al₂O₃ и системы SiC – MgO

В этом разделе описаны исследования коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов на основе трёхфракционных порошков ЭПК со упрочняющими связками на основе высокодисперсного корунда с добавками MgO (ГЛМК) или системы SiC – MgO при температурах спекания 1450, 1500 и 1550°C.

В трёхфракционных смесях ЭПК (образцы 40/10/50 со связкой из системы SiC – MgO (3 и 5% сверх 100%)) коэффициент газопроницаемости образцов изменялся от 0,93 до 1,7 мкм². При повышении температуры обжига (с 1450 до 1500°C) значительно возрастала их прочность. При 3% связки прочность при изгибе увеличивалась от 18,3 до 26 МПа, а при

5% от 22,7 до 33 МПа. Для образцов 80/15/5 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига с 1450 до 1500°C изменялся от 0,94 до 1,6 мкм². При этом прочность при изгибе увеличивалась от 31,5 до 36 МПа при 5% связки и от 19,8 до 27,6 МПа при 3% (см. таб. 6).

Таблица 6 – Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 МПа

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя	$K_{\text{газ}}$ (мкм ²)	$\Pi_{\text{отк}}$ (%)	$R_{\text{пор}}$ мкм	$\sigma_{\text{изг}}$ (МПа)	T обжига, °C
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 5%	0,96	33	2,1	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	19,8	1450
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 5%	0,93	29	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
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	0,90	38	1,8	6,2	1500
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 3%	1,35	39	2,2	5,7	1500
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	0,94	43	1,8	12,0	1500
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 3%	1,62	44	2,3	10,4	1500
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	1,11	35	2,1	10,8	1550
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 3%	1,23	36	2,2	10,2	1550
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	0,98	42	1,8	15,2	1550
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 3%	1,40	43	2,2	12,6	1550

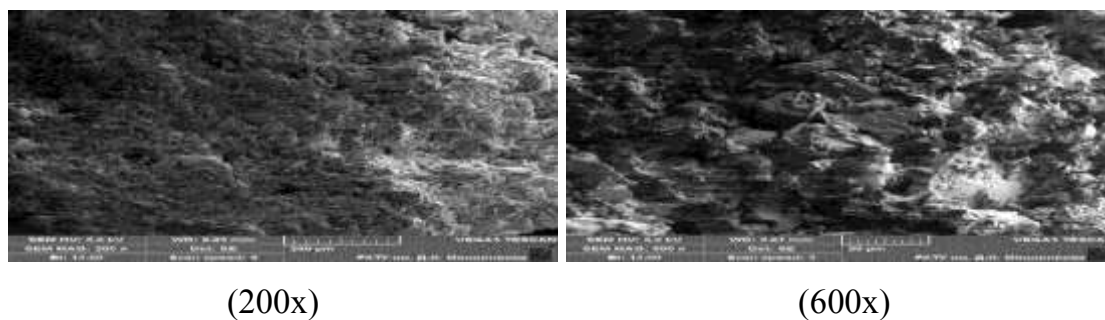


Рис.6. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T - 1450^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд.}} - 25 \text{ МПа}$ из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм - 50%); (28 – 40 мкм - 10%); (10 – 14 мкм - 40%) при 3%, $P_{\text{окры}} 33\%$, $\sigma_{\text{изг}} 18,3 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 1,7 \text{ мкм}^2$ и $R_{\text{пор}} 2,7 \text{ мкм}$

Для смеси трёх составов ЭПК у образцов 80/15/5 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1500 до 1550 $^{\circ}\text{C}$) возрастал с 0,94 до 1,62 мкм 2 . При этом прочность при изгибе увеличивалась от 12 до 15,2 МПа при 5% связки и от 10,4 до 12,6 МПа при 3%. Анализ данных, приведенных в таблицах, показывает, что при повышении температуры спекания с 1450 до 1500 $^{\circ}\text{C}$ газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлении прессования 25 МПа, практически не изменялась. Однако коэффициент газопроницаемости трёхфракционных составов оказался ниже, чем при использовании двух и монофракционных составов. Поэтому было решено для повышения пористости и газопроницаемости использовать выгорающие добавки.

3.8. Пористая керамика из трехфракционных порошков ЭПК со связующими на основе высокодисперсного Al_2O_3 или системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ и выгорающими добавками

Из литературных данных известно, что эффективные способы повышения пористости керамики и получения каналоподобных пор производят с помощью введения порообразующих добавок, в последующем выгорающих при обжиге. Однако, введение порообразующих добавок приводит к понижению механической прочности изделия.

В этом разделе описаны исследования в области получения пористых керамических материалов на основе трёхфракционных порошков ЭПК с упрочняющими связками на основе высокодисперсного корунда с добавкой MgO (ГЛМК) или системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ и выгорающими добавками. В качестве порообразователей использовали гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 .

Таблица 7 – Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 100 МПа и обожженных при температуре 1450°C со связкой SiC – MgO (2:1)/ при температуре 1550°C со связкой Al₂O₃(MgO) и с выгорающими добавками NH₄HCO₃

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм), температура	Содержание связки сверх наполнителя, %	Выгорающие добавки NH ₄ HCO ₃ сверх наполнителя	П _{отк} , (%)	ρ _{ср} , (г/с м ³)	σ _{изг} , (МПа)	K _{газ} , (мкм ²)	R _{пор} , (мкм)
80/15/5, (1450°C)	SiC – MgO(2:1) 5%	0%	25	2,81	64	0,3	1,3
80/15/5, (1450°C)	SiC – MgO(2:1) 5%	15%	45	1,97	44	1,7	2,3
80/15/5, (1450°C)	SiC – MgO(2:1) 5%	30%	53	1,71	28	2,5	2,7
80/15/5, (1450°C)	SiC – MgO(2:1) 5%	45%	55	1,54	19	2,9	2,8
80/15/5, (1550°C)	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	0%	36	2,51	26	0,2	1,0
80/15/5 (1550°C)	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	15%	41	2,22	19	1,8	2,5
80/15/5 (1550°C)	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	30%	48	1,91	17	2,5	2,7
80/15/5 (1550°C)	Al ₂ O ₃ (MgO) 5%	45%	51	1,65	10	3,0	2,9

Для трёхфракционных составов со связкой из системы SiC – MgO (SiC– MgO = 2:1), представленных в табл. 7, самая высокая пористость (55%) была получена на образцах, полученных из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80%, ЭПК (28 – 40 мкм) 15%, ЭПК (63 – 80 мкм) 5%) и связки системы SiC – MgO 5% с 45% выгорающей добавкой. При увеличении содержания выгорающих добавок от 15 до 45%, прочность образцов значительно

уменьшилась для всех составов. Для трёхфракционных составов со связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$, представленных в табл. 11, самая высокая пористость (51%) и его механическая прочность составляла 10 МПа. Фотографии сколов трехфракционных образцов пористой керамики со связкой из системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ (5% сверх 100%) и выгорающей добавкой приведены на рисунке 7.

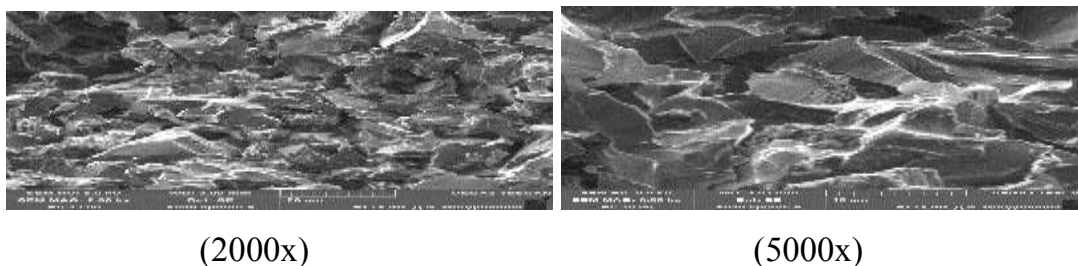


Рис.7. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T=1450^\circ\text{C}$ и $P_{\text{уд}} = 100$ МПа из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм - 5%); (28 – 40 мкм - 15%); (10 – 14 мкм - 80%) при 5 % связкой из системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ и выгорающей добавкой 15%, $P_{\text{окры}} 45\%$, $\sigma_{\text{изг}} 44$ МПа, $K_{\text{газ}} 1,7$ мкм² и $R_{\text{пор}} 2,3$ мкм

Увеличение содержания выгорающих добавок от 0 до 45% коэффициент газопроницаемости и средний радиус пор повышаются. Максимальную газопроницаемость (2,8 мкм²) показали образцы 80/15/5 и связки системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ 5% с 45% выгорающей добавки, обожженные при температуре спекания 1450°C (см. таб. 7). Их открытая пористость составила 55%, однако прочность при изгибе была невелика (19 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5 с выгорающими добавками 30%. С повышением содержания выгорающих добавок понижается количество межчастичных контактов. Прочность керамики можно повысить за счет увеличения количества межчастичных контактов и прочности применяемой связки. Применение связки системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ при массовом соотношении $\text{SiC} - \text{MgO} = 2:1$ оказалось значительно более эффективным, чем связки $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$. При обжиге образцов со связкой системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ на воздухе SiC окисляется до SiO_2 . При этом может частично образовываться и SiO . Прохождению реакции способствует MgO , связывающий образующийся SiO_2 . На диаграмме состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370°C . Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик. Благодаря появлению жидкой фазы спекание происходило интенсивно, что обеспечивало высокую прочность получаемой пористой керамики.

Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.

В четвертой главе описана разработка технологии получения высокопористых материалов.

4.1. Особенности и получения высокопористых корундовых материалов, их структура и свойства

Высокопористые ячеистые материалы изготавливали нанесением керамического шликера на формообразующую подложку, в данном случае из пенополиуретана. Использовали заготовки с размером ячейки 0,3--0,5; 0,8--1 и 3--5 мм (см. рис.8). В перемычках пенополиуретанового образца отсутствуют поры, поэтому уплотнения отливки осуществляется при испарении дисперсной водной среды при сушке, а не за счет удаления ее из шликера при капиллярном всасывании в поры формы. Таким образом, данный метод формования можно считать литьем в непористые полимерные формы. Шихту с Al_2O_3 марки ГН-1 и содержанием полуфарфора, масс. %: 10, 15, 20, 35, 50, 65, 85 и 90 смешивали на валковой мельнице в течение 1,5 ч в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами. В полученную шихту вводили 5%-й водный раствор ПВС, доводя шликер до влажности 24%. Полученным шликером пропитывали заготовки из пенополиуретана (ППУ). Избыток шликера удалялся отжатием заготовки. Образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 100 - 120°C в течение 1,5 часа. При этом образцы переворачивались дважды: впервые после 10 минут от начала сушки, второй раз после 1 часа сушки. Обжиг образцов проводили в печи с нагревателями из хромита лантана на воздухе, при температуре 1450°C.



Рис.8. Пенополиуритановые (ППУ) матрицы: а) диаметр ячейки 3--5 мм; б) диаметр ячейки 0,8--1 мм; в) диаметр ячейки 0,3--0,5 мм

На рисунке 9, представлен образец состава: 90% Al_2O_3 и 10% полуфарфора. Из рисунка видно, что связующий компонент, полуфарфор, равномерно распределился в матрице глинозема.

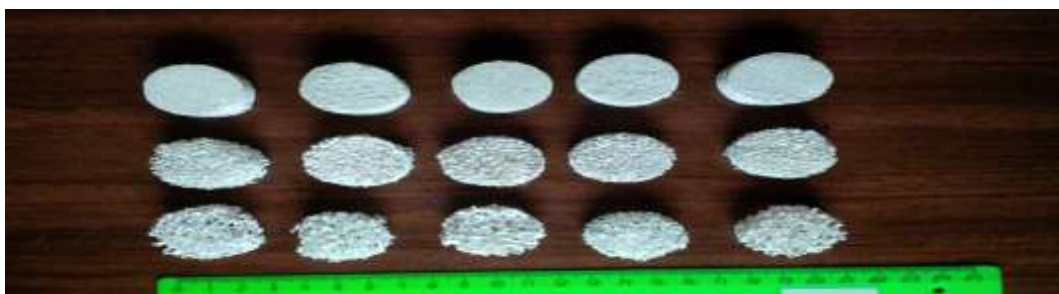


Рис.9. Внешний вид высокопористых ячеистых носителей катализаторов после обжига

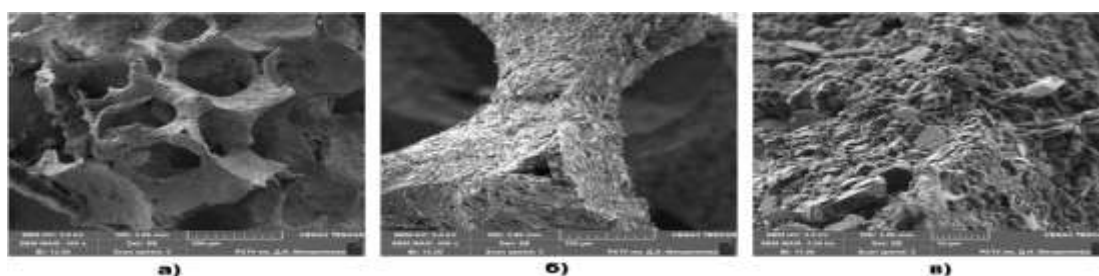


Рис.10. Съемка образцов (состава 90% Al_2O_3 и 10% полуфарфора) на электронном микроскопе при увеличении а) x 100; б) x 500; в) x 3000 при температуре 1450 °С

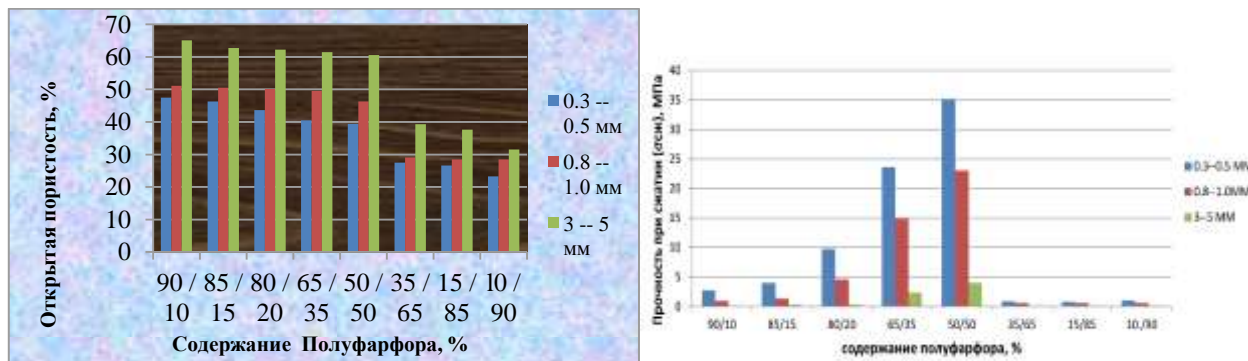


Рис.11. Зависимость открытой пористости перемычек и прочности на сжатие от содержания полуфарфора, и обожженных при температуре 1450°С, 2ч

Из полученных результатов видно, что диаметр ячейки структурного каркаса влияет на прочность при сжатии и с уменьшением размера ячеек. Максимальное значение прочности при температуре обжига 1450°С составило 35 МПа (см. рис. 11). На ухудшение свойств влияет рекристаллизация муллита, а при охлаждении происходила его кристаллизация в виде более крупных кристаллов. Жидкость появляется при 700°С (эвтектика) и ее содержание увеличивается с повышением температуры. Силы поверхностного натяжения расплава сближают зерна, идет усадка и уплотнение.

Одновременно растворяются новые компоненты, увеличивая объем расплава. Если расплава много – начинается пластическая деформация изделий. При обжиге происходит образование муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (наибольшая интенсивность при $1000 \dots 1200^\circ\text{C}$). При высоком содержании Al_2O_3 образуется много игольчатых кристаллов, которые при дальнейшем нагревании растут, приводя к расширению заготовки (уменьшая конечную усадку), разрыхляя структуру керамику и снижая ее прочность. На спекание влияет газовая среда. В восстановительной среде можно снизить температуру обжига (на $100 \dots 120^\circ\text{C}$). Охлаждение изделий после обжига вызывает напряжения в материале при переходе из пиропластического состояния в хрупкое, при модификационных превращениях кварца, при перепадах температур (опасные – $600 \dots 550^\circ\text{C}$ и $240 \dots 180^\circ\text{C}$, а также $1200 \dots 1000^\circ\text{C}$). Пористость перемычек при содержании полуфарфора в количестве от 50% масс. до 90% масс. увеличивается и при этом прочность уменьшается. Это может быть связана с образованием значительного количества стекловидной фазы.

4.2. Высокопористая проницаемая ячеистая керамика из карбида кремния с добавками муллита

Карбид кремния имеет высокую долю ковалентности химических связей, что затрудняет диффузионный массоперенос в твердой фазе и получение плотной прочной керамики твердофазным спеканием. Без использования добавок можно получать прочную керамику реакционным спеканием, но она обычно имеет открытую пористость не менее 15%. В предлагаемой работе в качестве упрочняющего и спекающего компонента, соединяющего частицы SiC , использовали муллит с добавками оксида иттрия (1, 3, 5 %). Муллит с добавками Y_2O_3 синтезировался отдельно. Для получения шликера в полученную смесь вводили 24% водного раствора поливинилового спирта (ПВС). Раствор содержал 7% ПВС. Полученным шликером пропитывали заготовки из пенополиуретана (ППУ Обжиг образцов проводили в печи с нагревателями из хромита лантана на воздухе при температурах 1350°C и 1450°C . Данный режим обжига позволил предотвратить деформацию образцов из-за интенсивного удаления продуктов деструкции пенополиуретана. После обжига были получены керамические образцы с пористостью, приближающейся к пористости ППУ – до 95%. Как видно, с повышением концентрации Y_2O_3 происходит увеличение прочности изделий. Также заметно, что прочность изделий

при температуре обжига 1350⁰С ниже, чем у изделий, обожженных при 1450⁰С (см. табл 8).

Таблица 8 – Свойства ВПЯМ при температурах обжига 1350 и 1450⁰С



Рис.12. Внешний вид полученных ВПЯМ после обжига

Оба эти фактора объясняются возможностью окисления карбида кремния в процессе обжига при

Содержание Y_2O_3 , масс.%, и температура обжига, $^{\circ}C$	ΔL , %	ρ_c , г/см ³	$P_{отк}$, %	$\sigma_{сж}$, МПа
1 %, 1350 ⁰ С	1,08	2,23	34,0	1,1
3 %, 1350 ⁰ С	1,14	2,42	29,0	1,2
5 %, 1350 ⁰ С	1,26	2,40	29,0	1,4
1 %, 1450 ⁰ С	0,96	2,24	34,0	1,1
3 %, 1450 ⁰ С	1,34	2,35	31,0	1,1
5 %, 1450 ⁰ С	1,48	2,42	30,0	1,5

повышенных температурах, а оксид иттрия, свою очередь, предохраняет материал от окисления, благодаря образованию на его поверхности защитной пленки. При спекании изделий при указанных температурах образуется жидкая фаза. Возможно, что дополнительному понижению температуры расплава может способствовать попадание в него SiO, CO и других оксидов с промежуточными степенями окисления, образующиеся при окислении SiC. Несмотря на свою высокую летучесть, они могут некоторое время находиться в расплаве, понижая температуру его плавления и вязкость и способствуя спеканию. Таким образом, применение предварительно синтезированного муллита с добавками Y_2O_3 в качестве связки, скрепляющей частицы SiC, позволило получить высокопористый ячеистый материал из керамики. Материал был получен пропиткой матрицы из пенополиуретана керамическим шликером и последующими сушкой высокотемпературной термообработкой, приводящей к удалению органики и спеканию керамики. В процессе спекания в окислительной среде поверхность SiC окисляется до SiO₂. SiO₂ проникает по границам кристаллов муллита внутрь муллитовой связки. При этом в присутствии добавок Y_2O_3 возможно образование твердых растворов SiO₂ в муллите. Прочность полученного ВПЯМ не превышала 0,15 МПа, что объясняется

высокой пористостью ВПЯМ и недостаточной прочностью перемычек, которая не превышала 1,5 МПа. Необходимо увеличивать прочность перемычек.

4.3. Кислотостойкость и щелочестойкость пористого керамики и высокопористого ячеистого материала

Для проведения оценки кислотостойкости и щелочестойкости керамических материалов используют образцы пористой и высокопористой керамики. В качестве материалов и оборудования используют: муфельную печь, сушильный шкаф, сита, фильтры, серную кислоту марки ХЧ. Так как в нашем случае в качестве носителя выступает плотноспеченный корундовый каркас, то для определения кислотостойкости существующая методика была переработана.

Отбирали образцы по оптимальному результату пористой керамики и высокопористого ячеистого материала ВПЯМ, помещали их в стакан с серной кислотой марки ХЧ, доводили до кипения. Через определенное время (суммарное пребывание образцов блочного ВПЯМ достигало более 24 ч) образцы извлекали, промывали дистиллированной водой, высушивали, прокаливали в лабораторном муфеле при $T = 500^{\circ}\text{C}$, взвешивали на технических весах с погрешностью измерений $\pm 0,01\text{г}$. Все образцы кипятили в H_2SO_4 (ГОСТ 4204-77) в течение 24 часов.

Щелочестойкость, как и кислотостойкость изучали для образцов пористых и высокопористых материалов. В качестве щелочной среды использовали 2н раствор КОН. Образцы кипятились в растворе в течение 24 часов. Каждые 4 ч образцы извлекали из щелочи, промывали дистиллированной водой, высушивали и прокаливали, после чего взвешивали, и рассчитывали коэффициент щелочестойкости.

Анализируя полученные данные можно сказать, что образцы являются устойчивыми к воздействию кислоты ($K_k = 99,2 - 99,6\%$), что является обязательным условием для применения керамики для очистки загрязненной воды. Основные потери по массе выявлены в первые часы испытаний, впрочем, как при всех исследованиях, проводимых с пористыми и ВПЯМ. Коэффициент щелочестойкости $K_{щ}$, (%) составил 98 – 98,8%, что подтверждает утверждение о том, что это позволит в дальнейшем получить керамику для очистки загрязненной воды.

Заключение

1. Наиболее приемлемые результаты в отношении пористости и прочности образцов из монофракционных наполнителей (ЭПК 0,5 мм) с полуфарфоровой связкой (в качестве модели) были получены на образцах с 95%-ным наполнителем ЭПК и 5% связки, прессованных под давлением 50 МПа, обожженных при температуре 1350°C, которые имеют открытую пористость 28% и прочность на изгиб 6,6 МПа. В то же время пористость была достаточно высокой, но прочность на изгиб была низкой.
2. Применение монофракционных соединений дает возможность получения достаточно высокой проницаемости, но в результате появляется низкая прочность по сравнению с двойными фракционными и трехфракционными композициями. Увеличение прочности сопровождалось снижением газопроницаемости.
3. Изменение соотношения фракций показало, что увеличение содержания крупной фракции за счет уменьшения мелкой не привело к заметному изменению открытой пористости, но значительно повлияло на среднюю плотность, особенно на прочность. Это наблюдалось с увеличением давления прессования в диапазоне 25; 50; 100 МПа и с повышением максимальной температуры обжига от 1350 до 1450°C. Как правило, увеличение прочности керамики является следствием пониженной пористости. Причиной противоречия может быть значительное изменение структуры керамики без заметного уменьшения пористости.
4. Переход на двухфракционные составы позволил получить на полуфарфоровой связке для образцов состава ЭПК (40 % 2 – 3 мм; 55 % 0,5 мм), отпрессованных под давлением 50 МПа и обожженных при температуре 1450°C, достаточно высокую газопроницаемость (2,1 мкм²) и одновременно относительно высокую прочность (9,7 МПа).
5. Образцы трехкомпонентных композиций со связкой системы SiC-MgO, обжигаемые при температуре 1500°C, спрессованные под давлением 100 МПа, показали наивысшую прочность ($\sigma_{\text{изг}} = 66,8$ МПа). Прочность образцов со связкой системы SiC-MgO изменялась от 19,8 до 66,8 МПа. При изменении давления прессования заготовки в диапазоне 25; 50; 75 и 100 МПа проницаемая открытая пористость образцов находилась в диапазоне от 19 до 40%.

6. Наибольшую прочность показали образцы из трехкомпонентных наполнителей из ЭПК со связкой в системе ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO}$). Прочность образцов на связке в системе ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO}$) составляла от 5,7 до 26,4 МПа. При давлении прессования в диапазоне 25; 50; 75 и 100 МПа открытая пористость образцов составляла 31 – 44 %
7. Введение NH_4HCO_3 в качестве порообразующего агента в исходную массу значительно увеличивало пористость керамики. С введением 15-45% NH_4HCO_3 (сверх 100% наполнителя) в образцах со связкой в системе SiC-MgO (2 : 1) открытая пористость увеличилась с 45 до 55%, коэффициент газопроницаемости вырос с 1,5 до 2,9 мкм^2 , средний радиус пор повысился с 2,3 до 2,9 мкм , а прочность при изгибе уменьшилась с 45 до 19 МПа.
8. Наиболее приемлемые результаты в отношении прочности на изгиб (28 МПа), коэффициента газопроницаемости (2,5 мкм^2) и открытой пористости (53%) показали образцы трехкомпонентных композиций (80 % 10 – 14 мкм ; 15 % 28 – 40 мкм ; 5 % 63 – 80 мкм) и связки в системе SiC-MgO (2 : 1), полученные при давлении прессования 100 МПа и введении 30% NH_4HCO_3 , которые обжигали при температуре 1450°C.
9. Исследование пористой керамики с различными фракциями наполнителя 2 – 3 и 0,5 мм, 63 – 80 мкм , 28 – 40 мкм , 10 – 14 мкм , видами и содержанием связок, включая порообразующую добавку NH_4HCO_3 , спрессованной при различных давлениях (25; 50 и 100 МПа) прессования и обожженную при температурах (1350, 1450 и 1500°C), позволило установить закономерности изменения структуры и свойств (открытая пористость, коэффициент газопроницаемости и прочность на изгиб) образцов. Это позволит более разумно разрабатывать композиции гранулированных пористых материалов для фильтрации с другими наполнителями и связками.
10. Получены образцы высокопористых материалов с ячеистой структурой на основе глинозема ГН-1, с размером зерна 40 - 60 мкм и упрочняющим компонентом полуфарфора ЛТ-1. Лучший состав – 50 % глинозема и 50 % полуфарфора с размерами ячеек 0,3~0,5 мм и 0,8~1 мм. Лучший режим обжига – при 1450 °С. Газопроницаемость полученных материалов зависит от диаметра ячейки. Коэффициент газопроницаемости для керамики с ячейками 0,5мм составляет 11,74 мкм^2 , с ячейками 1,0 мм – 7,53 мкм^2 , с ячейками 3 – 5 мм – 6,73 мкм^2 , то есть газопроницаемость в зависимости от размера

ячеек в керамике можно регулировать в широких пределах в динамике 1,5 – 2 порядков.

11. Полученные образцы высокопористых материалов с ячеистой структурой на основе зеленого карбида кремния с 5 % добавкой Y_2O_3 показывают наилучшие результаты в плане прочностных характеристик, пористости, линейной усадки. Оптимальный режим обжига – 1350⁰С. Данные образцы имеют пористость 29 – 34 %, прочность на сжатие – 1 – 2 МПа, газопроницаемость имеет достаточно малые значения и не зависит от содержания добавки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Изложено в 32 публикациях, в том числе:

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. (Scopus)
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. (Scopus)
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 // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29. (Scopus)
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. (CAS)
5. **Зо Е Мо У**. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы из корундовой керамики // Техника и технология силикатов. 2017. №1. С. 22 – 25. (CAS)
6. Спешилов И. О., Вартанян М. А., Ваграмян Т. А., Мальянова Т. О., Колесников В. А., **Зо Е Мо У**. Подготовка поверхности керамических материалов для химического серебрения // Стекло и керамика. 2017. №2. С. 29 – 32. (WoS, Scopus)
7. 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. (CAS)
8. 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. (Scopus)
9. Беляков А. В., **Зо Е Мо У**, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Корнилов Р. А. Высокопористая проницаемая ячеистая керамика из карбида кремния с добавками муллита // Новые огнеупоры. 2017. №9. С. 36 – 39. (Scopus)
10. **Зо Е Мо У**. Получение пористой и высокопористой керамики: классификация, изменение зернового состава, золь-гель технология, керамика из волокон, дублирование полимерной матрицы. Часть I // Техника и технология силикатов. 2018. №1. С. 17 – 25. (CAS)
11. **Зо Е Мо У**. Газопроницаемость пористой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда и полуфарфоровой связкой // Техника и технология силикатов. 2018. №2. С. 51 – 55. (CAS)
12. Беляков А. В., **Зо Е Мо У**, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из фарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. С. 24 – 27. (Scopus)
13. Беляков А. В., **Зо Е Мо У**, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания полуфарфоровой связки на свойства пористой керамики из электроплавленного корунда // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Том. XXX №7. М.: РХТУ, 2016, С. 27 – 29.
14. 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 // Технические науки: научные приоритеты учёных. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции, Пермь, 2016, Выпуск 1, №1, С. 41 – 47.
15. Беляков А. В., **Зо Е Мо У**, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой проницаемой керамики с различными добавками на основе электроплавленного корунда // Новшества в области технических наук. Сборник научных трудов по итогам

международной научно-практической конференции, Тюмень, 2016, Выпуск 1, №1, С. 45 – 48.

16. 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 // Инновационные внедрения в области технических наук. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции, Москва, 2017, Выпуск 2, №2, С. 39 – 42.
17. Беляков А. В., **Зо Е Мо У**, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Исследование влияния содержания выгорающих добавок на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Перспективы и технологии развития в области технических наук. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции, Нижний Новгород, 2017, Выпуск 2, №2, С. 19 – 23.

Международные конференции

1. V. Belyakov, **Zaw Ye Maw Oo**, N. A. Popova, Ye Aung Min. Highly and permeable porous filter materials based on oxide ceramics // 20th International Conference On Solid Compounds Of Transition Elements, April 11st – 15th 2016(Zaragoza, Spain).
2. A. V. Belyakov, **Zaw Ye Maw Oo**, N. A. Popova, Ye Aung Min. Influence of additives on the properties of ceramics from electrofusion corundum // 2nd European Organic Chemistry Congress, March 2nd – 3rd 2017(Amsterdam, Netherland).
3. A. V. Belyakov, **Zaw Ye Maw Oo**, N. A. Popova, Ye Aung Min. Regulation of open porosity and strength in ceramics based on electro corundum and porcelain binder // 5th Global Chemistry Congress, September 4th – 6th 2017(London, UK).
4. **Zaw Ye Maw Oo**. Effect of adding porcelain on properties of porous ceramic based on electromelted corundum (EMC) // 5th World Congress on Catalysis and Chemical Engineering, September 5th – 6th 2018(Tokyo, Japan).

Благодарность

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту и наставнику д.х.н., профессору **А. В. Белякову** за свое становление как ученого, за постоянное внимание, всестороннюю поддержку и ценную помощь на всех этапах работы, д.т.н., профессору **Е.С. Лукину** и ст. преп. **Н.А. Поповой** за научные советы и помощь в реализации экспериментальных исследований, послу Республики Союза Мьянма и всем сотрудникам посольства; декану и сотрудникам иностранного факультета; д.т.н., проф. **Н.А. Макарову**; к.т.н., доц. **Д.О. Лемешеву**; к.т.н., доц. **М.А. Вартанян**; к.т.н., доц. **А.И. Захарову**; к.т.н., доц. **Д.В. Андрееву**; асс. **Д.И. Вершинину**; к.т.н. **Н.С. Чернецкой**; к.т.н., **А. О. Меркушкину** за поддержку и помощь в работе; д.т.н., проф. **Ю.Р. Кривобородову** за помощь в опубликовании статей. Также автор выражает благодарность коллегам и соавторам **Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У, Аунг Тазар Наинг, Кхин Маунг Сое.**