

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи



Йе Аунг Мин

**Прочная пористая проницаемая керамика на
основе электроплавленного корунда**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Беляков Алексей Васильевич
доктор химических наук, профессор

Москва - 2017 год

Оглавление

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	5
Введение.....	6
Глава I. Обзор литературы	11
1.1. Структура и свойства пористой керамики	11
1.2. Способы изготовления пористой керамики.....	22
1.2.1. Золь-гель методы при получении пористой керамики	29
1.2.2. Методы получения пористых материалов из волокон.....	30
1.2.3. Метод выгорающих добавок.....	31
1.2.4. Метод пенообразования	40
1.2.5. Порообразование за счет химических реакций	44
1.2.6. Введение в исходную массу пористого наполнителя	45
1.3. Пористые проницаемые керамические материалы, методы получения и области применения.....	46
1.4. Выводы из обзора литературы.....	59
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	61
2.1. Исходные материалы	61
2.2. Методики проведения эксперимента	64
2.2.1. Технологическая схема изготовления пористых проницаемых керамических материалов	64
2.2.2. Гранулометрический анализ исходных порошков	66

2.2.3. Определение линейной усадки образцов	66
2.2.4. Определение пористости, водопоглощения и средней плотности изделия (ГОСТ 2409-80).....	66
2.2.5. Предел прочности при изгибе (ГОСТ 8462-75)	66
2.2.6. Определение коэффициента газопроницаемости образца (ГОСТ 11573-98)	67
2.2.7. Определение среднегидравлического размера пор	68
2.2.8. Сканирующая электронная микроскопия.....	68
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	69
3.1. Керамические свойства и прочность проницаемых пористых материалов на основе монофракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора	69
3.2. Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов на основе монофракционных порошков ЭПК с фарфоровой связкой	81
3.3. Керамические свойства и прочность проницаемых пористых материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора.....	88
3.4. Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК с фарфоровой связкой	98
3.5. Пористая проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющей связкой системы SiC – MgO	109
3.6. Газопроницаемость пористой керамики из трехфракционных порошков ЭПК с упрочняющей связкой системы SiC – MgO	120

3.7. Пористая проницаемая керамика с трехфракционным наполнителем из ЭПК со связкой системы SiC – MgO и разлагающейся добавкой NH ₄ HCO ₃	125
3.8. Общее обсуждение результатов	133
4. Выводы	137
5. Список литературы	139

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ГН – глинозём

ППУ – пенополиуретан

ВПЯМ – высокопористый ячеистый материал

АФС – алюмофосфатная связка

АХФС – алюмохромфосфатная связка

ПВС – поливиниловый спирт

ВТС – временная технологическая связка

ПКФ – пенокерамический фильтр

ПАВ – поверхностно-активное вещество

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

СВ – стекловолокно

ОМ – однослойная мембрана

ДМ – двухслойная мембрана

ТМ – трёхслойная мембрана

LTD – liquid cathode device

ZSM-5 – zeolite socony mobil-5

pH – водородный показатель, potential of hydrogen

ЭПК – электроплавленный корунд

$P_{отк}$ – открытая пористость (%)

$\rho_{ср}$ – средняя плотность (г/см³)

$\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе (МПа)

$\sigma_{сжа}$ – прочность при сжатии (МПа)

$K_{газ}$ – коэффициент газопроницаемости (мкм²)

$R_{пор}$ – средний радиус пор (мкм)

К – кислотостойкость (%)

Щ – щелочестойкость (%)

масс.% – массовый процент

$P_{прес}$ – давление прессования

Введение

Актуальность темы исследования

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.

Разрабатываемые материалы должны обладать достаточной прочностью и химической стойкостью, достаточно высокой проницаемостью и пористостью с узким распределением пор по размерам. Структура материалов должна обеспечивать низкое гидравлическое сопротивление флюидов (жидкость или газ) через пористую керамику. Материалы должны иметь температуру спекания не выше 1500°C для экономии энергетических затрат и применения более дешевых печей и нагревателей.

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°C открытая пористость образцов с 7 и 10% фарфора не зависела от повышения давления прессования от 25 до 50 МПа.
3. В двухфракционных составах 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 электроплавленого 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 конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва-РХТУ-2016); на конференции «Технические науки: научные приоритеты учёных» 2016 г. – Пермь; на конференции «Новшества в области технических наук» 2016 г. – Тюмень; на

конференции «Инновационные внедрения в области технических наук» 2017 г. – Москва; на конференции «Перспективы и технологии развития в области технических наук» 2017 г. – Нижний Новгород.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК. Из них 5 статей входят в базы данных SCOPUS и WoS.

Глава I. Обзор литературы

1.1. Структура и свойства пористой керамики

Структура керамики оказывает сильное влияние на все рабочие характеристики пористых изделий. Под структурой понимают характер геометрического распределения и расположения структурных элементов керамики – зёрен, границ между зёрнами и пор [1, 2]. Основные структурные характеристики пористой керамики включают пористость (открытая, закрытая и общая), проницаемость, проницаемость и их распределение по размерам, средний эффективный диаметр капилляров, удельная поверхность. Пористые керамические материалы разделяют по их структуре на несколько типов.

Ячеистая керамика может иметь беспористые или достаточно плотные перемычки и сферические пустоты со спёкшимся каркасом. Степень сплошности каркаса и соотношение замкнутых и сообщающихся воздушных ячеек влияет на содержание твёрдой фазы, т. е. на истинную пористость тела. При преимущественно замкнутой (закрытой) пористости керамика такого типа обладает высокой пористостью, относительно высокой для такой пористости прочностью, в том числе под нагрузкой при повышенной температуре, повышенной теплопроводностью (для такой пористости), невысокой термической стойкостью, низкой газопроницаемостью, заметно увеличивающейся по мере возникновения разрывов в каркасе и увеличения вследствие этого проницаемой открытой пористости.

Ячеистая керамика может иметь пористые перемычки, окружающие крупные изолированные между собой сферические пустоты (ячейки). Для неё характерны высокая и сверхвысокая пористость, так как усадка в обжиге, определяемая усадкой перемычек, незначительна или вообще отсутствует, невысокая прочность, умеренная проницаемость, пониженная для ячеистой керамики теплопроводность, высокая термостойкость.

В ячеистых керамических типах структуры при значительной сплошности каркаса твердая фаза, включающая изолированные сферические ячейки, является непрерывной, а газовая – прерывистой. Ячеистая структура позволяет получать керамику с пористостью 85 – 90%.

Волокнистые неорганические материалы имеет каркас, состоящий из тонких переплетающихся волокон с точечными контактами. Они обладают довольно высокой проницаемостью при широких возможностях получения необходимой пористости. Можно указать следующие преимущества, по сравнению с порошковыми материалами: ударная вязкость волокнистых материалов намного выше, а относительное удлинение составляет 8 – 20% в широком диапазоне пористости. Недостатком является очень низкая прочность таких материалов. Если создать структуру, в которой волокна прочно соединены между собой, прочность материала несколько возрастает, но она значительно меньше, чем у ячеистой керамики. Кроме того, волокнистые керамические материалы дороже ячеистой керамики.

Зернистая керамика обладает каркасом, созданным относительно крупными частицами заполнителя, сцементированного упрочняющей добавкой (связкой). При этом в керамике образуются преимущественно открытые поры весьма сложной нерегулярной конфигурации. Керамика такого типа имеет структуру с непрерывной газовой и прерывистой – твердой фазой. Открытая пористость таких материалов составляет 20 – 45% [3].

При применении полифракционного наполнителя максимальная пористость составляет не более 25%, при введении монофракционного наполнителя пористость повышается до 35 – 40%, при котором размер пор становится более равномерным [3]. Многообразие областей использования продиктовало необходимость создания материалов с различной макроструктурой. В таблице 1.1 приведена классификация макроструктуры материалов из керамических материалов [4].

Таблица. 1.1. Классификация возможных проницаемых структур в керамических материалах [4]

Группы пористых структур	Наименование пористой структуры	Тип пористой структуры	Основные характеристики пористой структуры	
			$P_{\text{пор}}$, (%)	$R_{\text{пор}}$, (мкм)
Неорганизованная пористая структура	Зернистая		20 – 40	0,1 – 400
	Волокнистая		30 – 90	5 – 200
Организованная пористая структура	Сетчатая		20 – 80	20 – 200
	Ячеистая		75 – 85	200 – 5000

Главные определяющие свойства пористых материалов - пористость и обуславливаемая ею пониженная плотность.

Истинная плотность или удельная масса (удельный вес) является физической константой для индивидуального вещества. Она зависит от строения кристаллов, прежде всего, от плотности упаковки их атомов. Истинную плотность определяют, как соотношение покоящейся массы материала к его объёму без пор. Выражают ее в $\text{кг}/\text{м}^3$ или $\text{г}/\text{см}^3$.

Относительная плотность – это отношение кажущейся плотности к истинной. Выражают относительную плотность в долях единицы либо в процентах. Она представляет собой объёмную долю твёрдого вещества в материале.

Кажущаяся плотность или объёмный вес является отношением массы тела ко всему занятому им объёму, включая поры; выражают её в $\text{кг}/\text{м}^3$ или $\text{г}/\text{см}^3$ [5].

Важнейшей характеристикой керамических материалов является пористость. Она влияет на большинство физических свойств керамики. Размер пор в керамических материалах изменяется от нанометров до нескольких миллиметров. По месту нахождения или так называемой локализации пор, различают внутреннюю пористость зёрен заполнителя, пористость связки, то есть мелких зёрен, и пористость, которая находится между заполнителем и связкой, межчастичную или структурную. По принципу проницаемости поры подразделяют на два типа: открытые (сквозные, капиллярные и тупиковые) и закрытые. Поры в огнеупорах, в свою очередь, подразделяют на [6]:

1. Микропоры диаметром менее $10^{-1} - 10^{-3}$ мкм.
2. Некапиллярные поры диаметром более 1 мм.
3. Капиллярные поры, которые в свою очередь подразделяются на:
 - А.) гравитационные поры диаметром от 10^3 до 10 мкм;
 - Б.) адгезионные поры диаметром от 10 до 10^{-1} мкм.

Капиллярные поры делят на непроницаемые и проницаемые. Непроницаемые поры не участвуют в фильтрации. Капиллярные поры иногда называют «текстурными», в отличие от микропор, которые называют – «структурными». Через сквозные поры диаметром 3 – 5 мкм, которые называют «канальными», способны протекать флюиды (газы и жидкости). К канальным порам относят также некапиллярные, часть адгезионных и гравитационные поры диаметром более 3 – 5 мкм [7].

На строение пористой керамики, получаемой подбором зернового состава наполнителя, большое значение оказывает процесс формования заготовок (полуфабриката), который иногда называют консолидацией. При этом используют различные виды технологических связок, понижающих трение в процессе формования и увеличивающих прочность заготовки для ее извлечения из формы и после сушки. В качестве технологической связки используют удаляемые до или в процессе обжига органические добавки (сульфитная барда, поливиниловый спирт, парафин и др.) или жидкие неорганические системы

(растворимое стекло, алюмо- и хромоалюмофосфаты), которые частично остаются в керамике после обжига. В отличие от технологической связки в пористой керамике, получаемой подбором зернового состава наполнителя, присутствует связка (связующее), скрепляющая зерна зернистого наполнителя в процессе спекания и обеспечивающая изделию прочность. В качестве таких связок используют неорганические связки и высокодисперсные порошки. Однако одновременно они заполняют часть порового пространства [8].

Соотношение между открытой и закрытой пористостями определяется степенью спекания. При спекании порошков поры стремятся остаться на границе зёрен. Сосредоточение на границах средних и мелких пор приводит к их объединению с приобретением удлиненной цилиндрической формы. Крупные поры сосредоточены в местах стыка зёрен. Внутри зёрен поры обычно намного мельче. Поры, которые открыты с обоих концов, а также тупиковые, чаще всего имеют уширения (полости и сужения) и пережимы (горлышки). За счет этого они приобретают бутылкообразную форму [9].

Реальные пористые керамические изделия пронизаны порами, которые ориентированы в разных направлениях, соединены и переплетены между собой, имеют различную форму (близкую к изометрической (трехмерные), плоские (двухмерные), вытянутые в одном направлении (одномерные), образуют каналы сложной формы, пронизывающие все изделие или тупиковые, с меняющимися по форме и размерам сечениями [10]. Созданы виды проницаемой керамики, в которых поры имеют очень близкие размеры и упорядочены по своей ориентации. Такие виды керамики применяют в гетерофазном катализе как носители катализаторов.

Для характеристики пористой проницаемой керамики открытую пористость дополнительно подразделяют на сквозную (эффективную, проницаемую) и несквозную (непроницаемую) пористость. Имеются и другие классификационные признаки открытой пористости – условная, капиллярная,

канальная, неканальная и др., которые определяют лишь в специальных случаях [11].

Основной характеристикой пористых материалов является их проницаемость. Значение коэффициента проницаемости даёт возможность оценить способность пористого керамического тела пропускать флюид при наличии перепада давления. Его определяют экспериментально или при помощи эмпирических уравнений.

Проницаемость очень чувствительна к изменению структуры изделий. Проницаемость огнеупоров в зависимости от размеров зёрен исходных сырьевых материалов (гранулометрического состава наполнителя), может изменяться довольно в больших пределах без существенного изменения открытой пористости. Влияние структуры пор на проницаемость чётко проявляется при сопоставлении образцов керамики на основе ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO и BeO с непрерывной газовой фазой, полученных прессованием зернистых композиций, с ячеистой керамикой того же состава, полученной пенометодом. У первой вся область значений коэффициента проницаемости сдвинута в сторону меньшей пористости [12].

Проницаемость зависит от величины открытой пористости и размеров пор, т. е. определяется геометрией поровой структуры в целом, а также от свойств флюида [12]. Из [5] известно, что среднегидравлический диаметр пор связан с величинами коэффициента проницаемости и открытой пористости. При допущении, что все поровые каналы параллельны друг другу, имеют цилиндрическую форму, постоянное сечение, расположены перпендикулярно поверхности и не извилисты, среднегидравлический диаметр пор можно вычислить по уравнению 1.1:

$$D = 56,6 \times (K_{\text{газ}} / P_{\text{отк}})^{1/2} \text{ (мкм)}, \quad (1.1)$$

где D – среднегидравлический диаметр пор,

$K_{\text{газ}}$ – коэффициент газопроницаемости образца,

$P_{\text{отк}}$ – открытая пористость (%),

Важнейшее свойство пористых материалов – механическая прочность, на которую влияет состав и строение керамики, технологии изготовления образцов, а также условия получения конкретного вида материалов.

В изделии его прочность, обычно, зависит от прочности и количества единичных контактов между кристаллами. Прочность единичного контакта зависит от его химического состава. В керамике, состоящей из поликристаллов, прочность определяется межатомными силами и энергией кристаллической решетки. Прочные связи имеют кристаллы с высокой долей ковалентности химических связей типом связи (нитриды, карбиды, бориды и некоторые оксиды – Al_2O_3 и ZrO_2). С уменьшением среднего размера кристаллов в керамике ее прочность увеличивается, поскольку возрастает площадь контактов между кристаллами. В то же время, с уменьшением размеров кристаллов уменьшается устойчивость керамики к высокотемпературной ползучести и при высокотемпературном применении керамики происходит рост кристаллов, уменьшающий ее прочность [13, 14].

Поры, концентрируя напряжения и уменьшая площадь, занимаемую твердой фазой «живое сечение», снижают прочность материала. Непропорционально резкое снижение прочности при увеличении пористости объясняется не только эффектом уменьшения «живого сечения» пористого тела, но и уменьшением контактной поверхности (сечения) соприкосновения зёрен и концентрацией напряжений вокруг пор, причём с ростом пористости напряжения увеличиваются. Площадь «живого сечения» уменьшается на величину площади пор.

В работе [15] показано, что в пористых зернистых материалах на основе оксида алюминия по сравнению с плотными падает и прочность контакта. Это может быть объяснено деформацией (под действием возникающего напряжения) решетки корунда в области контакта зерен и уменьшением сил упругого взаимодействия. В ещё большей степени возникающее напряжение

зависит от строения материалов (равномерность распределения кристаллов и пор, локализация пор, величина зёрен и др.) и размеров пор.

С другой стороны поры экранируют часть материала, рассеивая и гася часть напряжения. Из исследований, проведенных на плотных материалах известно, что наличие микротрещин и их рост под действием нагрузки приводит к тому, что по мере некоторого увеличения пористости происходит увеличение трещиностойкости материала. Согласно теории Гриффита, это может иметь место в том случае, если острое микротрещины попадает на внутреннюю пору и тем самым затупляется и останавливается. В этом случае плотные материалы с несколько большей открытой пористостью должны иметь напряжение разрушения выше по сравнению с беспористыми, что и подтверждено исследованиями [16].

Для повышения уровня свойств керамических материалов применяют композиционные материалы, в которых керамика может быть дисперсионной средой (матрицей), дисперсной фазой (армирующей фазой) или выполнять сразу обе функции. В последнем случае их называют керамоматричными композитами (КМК). КМК позволяют, например, повысить прочность и трещиностойкость керамических изделий [17, 18]. На границе матрицы и армирующей фазы, которая может иметь вид элементов с близкой к изометрической формой или сильно отличаться от изометрической формы (пластины, иглы, волокна), трещина меняет свое направление или тормозится.

Вид напряженного состояния практически влияет на абсолютные значения прочности. Разрушение происходит по наиболее ослабленному сечению, проходящему через поры, контактные участки, стекловидную фазу. В связи с этим целесообразно увеличивать площадь контактных участков и упрочнять стекловидную фазу.

Характеристики прочности, пористости и проницаемости материалов находят по стандартным методикам и на типовом оборудовании, применяемом для установления аналогичных характеристик непроницаемых материалов.

Для оценки прочности пористых проницаемых керамических изделий используют испытания на разрыв в гидросистеме. При испытаниях по определению давления, при котором наступает разрушение образцов, жидкость насосом подают через насадку внутрь испытываемого образца. Разрушение образца определяют по резкому падению давления в гидросистеме. Максимальное давление в насадке является разрушающим давлением. Прочность при растяжении можно также оценивать по испытаниям на разрушение при сжатии в радиальном направлении [19].

Для характеристики структуры введены такие параметры, как степень анизотропной материала, фактор структуры, определяемый по величине истинной пористости, лабиринтный фактор (стремиться к бесконечности, если все поры проницаемы, и к нулю, если проницаемых пор нет) [3].

Пористая керамика имеет тот же температурный коэффициент изменения теплопроводности, что и плотная твёрдая фаза. Так для большинства видов керамики (например, корундовой и бериллиевой и др.) характерно падение теплопроводности при нагревании, в то время как для циркониевой – рост. Теплопроводность пористой керамики зависит от пористости, размера пор и строения пористого тела. Обычно, чем выше пористость и чем мельче поры, тем ниже теплопроводность. Ячеистая пористая керамика с плотно спёкшимся каркасом при равной пористости обладает значительно большей теплопроводностью (за счет повышенной теплопроводности каркаса), чем однотипные по химической природе материалы с прерывистым каркасом зернистого строения [11].

Термостойкостью керамики называют её способность, не разрушаясь, противостоять термическим напряжениям (термическим ударам). Термические напряжения являются механическими напряжениями, возникающими в твердом теле вследствие неравномерного распределения температуры. Термостойкость часто оценивают по числу теплосмен, которое выдерживает образец до появления трещин или разрушения. Наличие микротрещин и относительная

свобода передвижения зёрен определяют высокую термическую стойкость керамического изделия [20].

Многие виды керамических материалов предназначены для эксплуатации в условиях воздействия той или иной агрессивной среды. Химическая стойкость керамики представляет собой её способность противостоять разрушающему действию различных химических реагентов таких как кислоты, щелочи, соли, расплавы металлов, солей, стекла и агрессивные газы. Химическая (коррозионная) стойкость зависит от плотности и структуры керамики, так как определяющее значение имеет эффективная поверхность, которая подвергается химическому воздействию. Поэтому в пористых материалах коррозия распространяется на весь объём. Так же химическая стойкость зависит от агрессивной окружающей среды и определяется, в первую очередь, природой взаимодействующих фаз, их химическим составом, содержанием и видом примесей, концентрацией реагентов, температурой взаимодействия и другими факторами, подчиняясь законам кинетики гетерогенных процессов.

Для увеличения химической стойкости керамики ее изготавливают из материалов, имеющих высокую химическую стойкость к условиям, в которых она будет применяться. При химическом разрушении керамики необходимо разорвать в ней химические связи, поэтому часто высокой химической стойкостью обладают вещества с повышенной долей ковалентности химических связей, что повышает их прочность. К таким веществам среди оксидов можно отнести, например, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 и Al_2O_3 . При этом керамика из оксидов кислого характера устойчива к кислым агрессивным средам, а из оксидов основного характера – к основным. Так керамика из SiO_2 обладает высокой стойкостью к кислотам. Повышенной химической стойкостью к основным средам, например, растворам щелочей, обладают керамические материалы на основе ZrO_2 и Al_2O_3 [21, 22].

Многообразие вариантов систем «керамика – агрессивная окружающая среда», а также температурных и других режимов эксплуатации, делает условия процессов их физико-химического взаимодействия несравнимыми. Это сильно осложняет выбор универсальной методики определения химической стойкости. Коррозионную стойкость пористых проницаемых материалов определяют на установках, обеспечивающих фильтрацию агрессивной среды в порах материала [19]. В большинстве случаев пористые проницаемые керамические изделия для фильтрования используют в условиях воздействия кислых или щелочных агентов. В соответствии с этим, лабораторные методы определения химической стойкости керамики разделяют на два вида: испытания кислотостойкости и щелочестойкости.

Кислотостойкость – это способность керамического материала противостоять химическому действию кислот. Кислотостойкость по ГОСТу 473.1-81 определяют в процентах как отношение массы керамического материала, растворившегося в кислоте, к его исходной массе до обработки. Определение кислотостойкости проводят в строго определенных условиях на порошках заданной зернистости, чтобы результаты определения были сопоставимы. На процесс также влияние могут оказывать температура, концентрация кислоты и другие факторы.

Кислотостойкость K (%) определяют по уравнению 1.2:

$$K = \left\{ \frac{m_1}{m_0} \right\} * 100 \quad (1.2)$$

где, m_1 и m_0 – массы навесок до и после испытания, г.

Щелочестойкость – это способность керамического материала противостоять действию щелочных растворов и расплавов. Она оценивается в процентах как отношение массы пробы после обработки щелочью к массе исходной пробы (ГОСТ 473.2-81). Щелочестойкость $Щ$ (%) рассчитывают по уравнению 1.3:

$$Щ = \left\{ \frac{m_1}{m_0} \right\} * 100 \quad (1.3)$$

где, m_1 и m_0 – массы навески до и после испытания, г. [5].

1.2. Способы изготовления пористой керамики

Для получения пористой керамики необходимо создать требуемую поровую структуру материала, которая будет соответствовать условиям его применения. Например, для применения в качестве носителей катализаторов керамика должна обладать высокой проницаемостью к флюидам и большой удельной поверхностью.

Для процесса фильтрации эффективны материалы с узким распределением пор по размерам и малой извилистостью канальных пор. Пористую керамику с требуемой структурой получают разными способами. Все их многообразие свести к нескольким основным способам [7]:

1. Подбор зерновых составов наполнителя и керамической связки.
2. Получение материалов из волокон.
3. Использование золь - гель методов.
4. Вовлечение в суспензию или расплав воздуха и закрепление образовавшихся пузырьков (пенометоды).
5. Добавление в формовочную массу добавок, образующих поры после их удаления, например, выжиганием, растворением, возгонкой, испарением.
6. Создание в расплаве или суспензии пузырьков газа благодаря разложению вводимых добавок или их образованию при химической реакции.
7. Введение в исходную массу специального пористого наполнителя природного или искусственно полученного.
8. Образование в процессе обжига новых фаз, приводящих к возрастанию пористости.
9. Термическая обработка формовочной массы или её компонентов для их вспучивания.

Первый способ сводится к использованию керамического порошка, содержащего близкие по размеру частицы в смеси с дисперсной связкой, для

формования изделий. В таких материалах выделяют пористость наполнителя и связки и пористость между наполнителем и связкой.

Установлено, что крупные зёрна в керамических материалах не только играют роль отошителя, но и сами активно участвуют в процессах спекания, особенно при больших удельных давлениях прессования. Экспериментально доказана возможность производства огнеупоров зернистого строения из монофракционных порошков (до 3 мм). При этом особенности взаимодействия зёрен в местах контакта позволяют получать жесткий зерновой каркас в спекшемся изделии, ведущий себя аналогично плотносспекшемуся телу и такие материалы имеют высокую механическую прочность [3].

В первом случае контакт между зёрнами будет осуществляться либо по плоскости (при спекании за счет взаимной структурной подстройки на месте непосредственного контакта), либо по типу игла – плоскость, игла – игла, нож – плоскость, нож – нож (в этих случаях скорость спекания существенно увеличивается). Поверхность контакта зёрен ничтожна по сравнению с общей поверхностью, и, следовательно, давление локализуется в местах контакта и при спекании будет протекать по механизму ползучести, но очень короткий период. Далее будут действовать диффузные механизмы удаления вакансий. При наличии связки можно рассматривать два случая: связки мало, и она, занимая пустоты, не мешает контакту крупных зёрен; связки много, и непосредственный контакт между крупными зёрнами не имеет места.

Во втором случае при повышении температуры происходит образование ячеистой структуры, зависящей от свойств тонкодисперсной связки и характера взаимодействия её частиц между собой и с поверхностью крупных зёрен. По всему объему прессовки возникают мостики из тонкодисперсного компонента, связывающие крупные зёрна.

В процессе спекания при усадке, мелкие частицы связующего вещества подвергаются растягивающим силам, связанные со стремлением частиц связки сблизить между собой крупные зерна, приводит к многочисленным разрывам

мостиков, как в местах их крепления к частицам, так и в точках с ослабленной структурой. Это явление усиливается с увеличением дисперсности связки. В результате образуются характерные вытянутые канальные поры. Таким образом, спекание в присутствии большого количества тонкодисперсной связки характеризуется значительно большей усадкой и снижением механической прочности из-за образования трещин [23].

На свойства пористой керамики, в том числе, проницаемость к флюидам, большое влияние оказывает гранулометрический состав наполнителя. Из теории плотнейших упаковок шаров одинакового размера известно, что объем образующихся между ними пустот зависит от способа их упаковки и не зависит от размера шаров. При плотной ромбоэдрической упаковке пористость небольшая примерно 25%. При плотной кубической упаковке она может возрасти максимально до 50% [7]. Реальные керамические порошки состоят из частиц различного размера. Зачастую при формовании за счет деформации и разрушения исходных зёрен изменяется зерновой состав (возрастает содержание мелких частиц), возможны дефекты упаковки. Сами частицы имеют дефекты, их форма отличается от сферической. При этом отмечают увеличение пористости при укладке угловатых зёрен.

Если заменить плотные зерна наполнителя гранулами с собственной пористостью, пористость керамики может быть значительно повышена. С этой целью можно использовать природные пористые материалы, такие как диатомит, трепел, либо после соответствующей термообработки (вспученные перлит и вермикулит). Кроме того, применяют искусственные пористые гранулы, полученные дроблением и рассевом обожженных пористых брикетов, или специально изготовленные пористые микросферы. Чем больше содержание в пористой керамике крупных зерен и их собственная пористость, тем больше пористость материала [24].

Методом введения пористого заполнителя достигают пористости 50 – 55% при прессовании и 60 – 65% при изготовлении изделий легкой

утрамбовкой или вибрацией. Применение полых микросфер позволяет повысить пористость до 90%.

Монофракционные массы дают меньшую усадку и более высокую пористость при равной удельной поверхности по сравнению с полифракционными массами. При изучении плотности шамота различного гранулометрического состава после утряски было установлено, что при преобладании какой-либо одной фракции получают высокие значения пористости, независимо от того, является ли эта фракция крупно или мелкозернистой [7].

Проницаемость и размер пор в керамике с увеличением размера частиц наполнителя возрастает. Форма пор зависит от зернового состава. В массах неоднородного зернового состава поры отличаются большей округлостью, чем в массах, изготовленных из одной фракции шамота. В массах с мелким шамотом это выражено не так отчетливо.

Отмечено, что механическая прочность обожженных образцов резко увеличивается с ростом удельной поверхности шамота и уменьшается пропорционально диаметру зерен шамота. При введении в массу зёрен меньшего размера, они располагаются в пустотах между крупными зёрнами. Пористость заготовки заметно снижается, уменьшается также размер пор. Соответственно прочность полифракционного шамота выше, но считают, что она практически не зависит от количества фракций.

В работе [25] материалы, полученные по вышеизложенному способу, рассматривали как разновидность композиционных материалов, в которых наполнитель, не вовлекаемый в физико-химический процесс, служит в качестве армирующей фазы, а глинистая связка при переходе в стеклообразное состояние - роль матрицы (непрерывной фазы). Для уменьшения объема, занимаемого матрицей, усиления прочности зернового каркаса, повышения химической активности наполнителя к образованию более прочной адгезионной связи с матрицей требуется увеличение объёмной доли

армирующей фазы. Для этого в массу вводят мелкозернистую фракцию наполнителя, размер зёрен которого должен быть в более чем 16 раз меньше размера зерен основного наполнителя. Путём подбора содержания и соотношения размеров частиц крупнозернистой и мелкозернистой фракций (с учетом их формы) можно повысить прочность керамики при незначительном снижении пористости и размера пор [26].

Следовательно, повышению пористости керамического материала способствуют следующие факторы [27]:

- Монофракционный состав масс;
- Применение масс с возможно большим количеством наполнителя при минимальном содержании тонкодисперсных связующих компонентов;
- Низкое давление при формовании изделий;

Введение в формовочную массу наполнителя с зёрнами, близкими к монофракционным, позволяет получить структуру изделия с непрерывными взаимопроникающими твердой и газовой фазами. Такая керамика обладает близкими по размерам извилистыми порами и высокой открытой пористостью, однако такая структура имеет повышенное гидравлическое сопротивление [28].

Следует также учитывать, что спекание керамических порошков в большинстве случаев невозможно без введения высокодисперсной фракции активно спекающейся связки. Для получения пористых керамических изделий с достаточной для условий эксплуатации прочностью и высокими фильтрующими свойствами важен подбор связующего тонкодисперсного компонента (вид, дисперсность) и соотношение связующего и наполнителя. Обычное соотношение наполнителя и связующего для глинистых шамотных масс 70 и 30%. В качестве связующего компонента, кроме традиционных глинистых связок, можно использовать материал наполнителя, но подготовленный для получения высокопрочной плотноспеченной керамики (с высокой активностью к спеканию). Весьма перспективными считают

комплексные добавки, обычно применяемые для снижения температуры спекания оксидной керамики.

В зависимости от характера взаимодействия с основным оксидом вводимые добавки разделяют на четыре группы [29, 30]:

1. Добавки полностью растворимые в кристаллической решетке основного оксида;
2. Добавки, образующие жидкую фазу при спекании за счёт плавления или взаимодействия с основным оксидом с образованием эвтектического расплава;
3. Добавки, не взаимодействующие с основным оксидом (инертные добавки);
4. Добавки, вступающие во взаимодействие с основным оксидом с образованием нового химического соединения.

Добавки, относящиеся к первой группе и широко применяемые для увеличения скорости твердофазового спекания оксидов, действуют, главным образом, за счёт изменения концентрации вакансий в катионной и анионной подрешётке кристалла.

Введение добавок, растворяющихся в кристаллической решетке основного оксида, за счет чего происходит образование структурных вакансий, может существенно повышать коэффициент диффузии и, следовательно, ускорять спекание. Введением таких добавок в высокодисперсные порошки можно даже изменять механизм удаления пор и создавать благоприятные условия для образования структуры со сросшимися по границам кристаллами. Добавки, которые образуют твёрдый раствор, настолько сильно влияют на процесс уплотнения, что позволяют получать из оксидов полностью беспористые и прозрачные керамические изделия.

Добавки второй группы ускоряют спекание в результате интенсификации диффузии в присутствии жидкой фазы. Добавки третьей группы, которые химически не взаимодействуют с основным оксидом, а образуют эвтектический

расплав, а добавки четвёртой группы могут в зависимости от образующегося нового соединения ускорять или замедлять процессы твердофазового спекания.

Добавки, образующие эвтектический расплав, тем самым создавая благоприятные условия для спекания керамики и ограничения рекристаллизации, находят в последние годы широкое применение [31].

Добавки оксида магния способствуют уплотнению керамики без понижения температуры обжига и задерживают рост кристаллов [32]. Добавки диоксида титана понижают температуру спекания, но способствуют рекристаллизации [33]. Эти две модифицирующие добавки в настоящие годы используют при производстве материалов из корунда в промышленном масштабе.

До настоящего времени ответы на вопросы, какую добавку в каких случаях необходимо вводить и в каких количествах для получения желаемого эффекта, находят опытным путём, что вызвано многообразием явлений, происходящих при введении добавок. Изменяя природу добавки и метод ее введения в основной оксид, можно в широких пределах регулировать степень спекания, микроструктуру и, следовательно, свойства оксидных материалов.

Большое количество работ посвящено изучению влияния добавок на спекание керамики из оксида алюминия. Было установлено, что оксид магния в количестве 0,5 – 1% позволяет получать мелкокристаллический (3 – 5 мкм) и высокопрочный (до 450 МПа) материал. При растворении оксида магния в оксиде алюминия образуются вакансии по кислороду, которые замедляют диффузионный массоперенос и рост кристаллов [34]. В результате при достаточно высокой температуре спекания (1800°C) получают практически беспористую керамику с небольшим размером кристаллов и высокой прочностью. Характер распределения оксида магния зависит от метода его введения. В последующих исследованиях предпочтение стали отдавать двойным добавкам, одной из которых всегда является оксид магния. Но основная роль в формировании структуры остаётся за оксидом магния [35].

В работе [36] изучали влияние ряда титанатов на температуру спекания, фазовый состав, микроструктуру и некоторые свойства корундовой керамики. Считается, что предпочтение надо отдавать активным добавками, которые не образуют с оксидом алюминия продуктов реакции. Шихта состояла из глинозема ГН и титаната магния (2 – 40%), синтезированного в лаборатории. Образцы, полученные прессованием, обжигали при температуре 1300 – 1450°C. Установлено, что содержание добавки выше 4% приводит к ухудшению прочностных характеристик, а ниже 2 не позволяет значительно снизить температуру спекания. Полученный при 1450°C материал обладал плотностью 3,75 г/см³, пористостью 3,3%, прочностью 280 МПа.

В работе [37] проводили исследования по стабилизации титаната алюминия путём создания твёрдых растворов замещения. Керамика на основе титаната алюминия имеет низкий ТКЛР и обладает высокой термостойкостью, но обычно имеет невысокую прочность. В более искаженных октаэдрах с Al³⁺ происходит его замещение на ионы с большим ионным радиусом, например, на Mg²⁺. На стабилизацию также влияли характер катион - анионных связей, характер микроструктуры материала и т.д.

Образование твердого раствора препятствовало росту кристаллов и позволяло материалу сохранять устойчивость при длительной термообработке. Перспективно применение в качестве спекающей добавки смеси в системе MgO – TiO₂, которая позволяет при температуре 1550°C получать керамику со средней плотностью 3,8 г/см³ и пределом прочности на уровне 320 МПа [38].

1.2.1. Золь-гель методы при получении пористой керамики

Применение золь-гель процессов позволяет снижать температуру спекания на 200 – 500°C и получать оксидные пористые материалы с однородной структурой и заданной пористостью. Технологический процесс включает в себя приготовление золя тем или иным способом, формование, гелеобразование, сушку и термообработку. Формование заготовок может осуществляться и после гелеобразования литьём в пластиковые формы,

центрифугированием (для трубчатых элементов) или прессованием гидрогелей с использованием специальных приспособлений для удаления связанной воды. Сегодня наиболее часто используют порошки из измельченного до определенной степени ксерогеля, полученного после сушки геля. Форма и размер изделий могут варьироваться в зависимости от назначения [39, 40]. Однако применение золь - гель метода обычно приводит к большим усадкам при сушке и спекании заготовки и является достаточно дорогостоящим.

1.2.2. Методы получения пористых материалов из волокон

Процесс получения пористых волокнистых изделий состоит в получении собственно волокон, формовании из них различными методами изделий в виде пластин, блоков, труб и стабилизации полученной пористой структуры путем применения разнообразных связующих [19].

Помимо метода прессования используются методы осаждения волокон из суспензии на пористую подложку [41], а также метод спекания свободно насыпанных частиц при формовании волокнистых каркасов. Полученные материалы характеризуются высокими значениями пористости (66 – 90%) и коэффициентами газопроницаемости. Кроме всего прочего, преимущество данного метода получения пористых изделий заключается в том, что при использовании определенных видов связки можно получить относительно прочную композицию [19].

Пористые волоконные изделия определяются сложными системами, которые получают в результате сложного многоступенчатого технологического процесса, включающего получение волокон, их формование и спекание. К проницаемым изделиям из волокон применимо понятие критической толщины, до которой пористая структура определяется нерегулярной. Чем меньше пористость и тоньше волокна, тем меньше критическая толщина. В области регулярной структуры материал характеризует только одну, равновесную величину максимального размера пор, которая определяется и минимально возможной. Увеличение регулярности пористой структуры при повышении

толщины образцов приводит к понижению коэффициента извилистости пор. Наибольшее влияние на проницаемость пористых волоконных изделий оказывает пористость. Прочность и пластичность пористых волоконных изделий (например, из волокон меди, никеля, нихрома и нержавеющей стали) понижаются с повышением пористости. Но прочность пористых волоконистых изделий при срезе зависит в основном от свойств самих волокон. Поведение этих изделий при циклических деформациях носит нелинейный гистерезисный характер, что открывает для них перспективу использования в медицине в качестве имплантируемых в организм материалов [42 – 44].

1.2.3. Метод выгорающих добавок

В методе выгорающих добавок пористую керамику получают путем введения в формовочную массу выгорающих добавок, на месте которых при обжиге возникают поры. Заготовки формируют всеми основными методами формования, принятыми в технологии керамики: полусухим прессованием, формованием пластических масс, литьём из шликеров. Выгорающими добавками являются порошки различных горючих материалов. Чаще всего, ими являются древесные опилки и различные виды угля. Лучшую формовочную способность обеспечивают опилки твёрдых пород деревьев и лигнин [6, 45].

Содержание опилок в формовочной массе не должно превышать 25 – 30%, иначе она перестает формироваться, так как древесные опилки, являясь отошителем, увеличивают ее вязкость и ухудшают формуемость заготовок [6]. Существенным недостатком опилок является нестабильность их свойств и упругое расширение. Эти недостатки можно уменьшить, если применять перегнившие опилки. Положительный эффект дает введение в формовочную массу гипса (до 10 % масс.).

Для формования легковесных огнеупоров из шамота применяют пластическое формование или полусухое прессование. Технологическая схема их получения из карьерной глины включает обычно измельчение в глинорезке, сушку в сушильном барабане и измельчение в дезинтеграторе или центробежной

мельнице. Шамот получают обжигом в шахтной или вращающейся печи и измельчают до тонкого помола. После этого порошки шамота и высушенной глины смешивают в бегунах, мешалке Айриха или лопатном смесителе. Далее формуют заготовки, которые сушат и обжигают. На рисунке 1.1 представлена структурная технологическая схема получения шамотных легковесов [46].



Рис. 1.1. Технологическая схема производства шамотных легковесов способом выгорающих добавок при полусухом прессовании [46]

При полусухом прессовании предпочтительнее использовать добавки угля. Увеличение количества выгорающих добавок в формовочной массе сначала быстро повышают пористость, а затем все менее интенсивно. При этом, в массах с шамотным наполнителем пористость повышается значительно больше, чем без такого наполнителя. Зерновой состав выгорающих добавок также значительно влияет на пористость и структуру пор. Размер зёрен заметно влияет на газопроницаемость керамики и ее прочность, но на величину открытой пористости влияет незначительно. Увеличение размера частиц выгорающей добавки увеличивает проницаемость и размер пор, но уменьшает прочность керамики. Для получения пор одинакового размера применяют

монофракционные порошки выгорающей добавки, чаще всего, кокса. Изменением зернового состава выгорающих добавок и их количества можно регулировать свойства пористой керамики.

Существенное значение имеет зольность выгорающих добавок и состав золы. При наличии в золе щелочных и щёлочноземельных оксидов снижается огнеупорность.

Полученная методом выгорающих добавок пористая керамика, как правило, имеет невысокую прочность, но низкую теплопроводность, высокую стойкость к термоудару, достаточно высокую пористостью и проницаемость. Метод перспективен для получения проницаемой и теплоизоляционной керамики [3, 47].

Влияние режима выжигания органической связки из заготовки (линейного и скачкообразного) на распределение пор по размерам в необожженных и обожженных заготовках исследовали в работе [48]. Связка состояла из смеси стеариновой кислоты, винилацетатного полимера и парафина в соотношении 1:3:7. При содержании органической связки <50 об.% условия ее удаления не оказывали существенного влияния на пористость, но она уменьшалась с уменьшением содержания связки.

Метод дублирования полимерной матрицы с высокопроницаемой ячеистой структурой путем нанесения на поверхность пор керамического порошка и последующего выжигания полимерной матрицы можно отнести к методам с выгорающими добавками. Этим методом получают высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) (открытая пористость 70 – 95%), в том числе керамические, с очень высокой газо- и водопроницаемостью. В качестве высокопористых ячеистых полимеров чаще всего используют различные виды пенополиуретанов (ППУ). Керамические ВПЯМ применяют для носителей катализаторов, теплозащиты, фильтров для расплавов металлов и горячих газов.

Технология получения керамических ВПЯМ включает с себя изготовление керамического шликера, позволяющего наносить равномерный слой порошка с полимерной связкой на внутреннюю поверхность пор заготовки требуемого размера из ППУ с определенной структурой пор, удаление избытка шликера, сушку полуфабриката и обжиг, приводящий к удалению ППУ и спеканию частиц порошка [49]. При этом керамика дублирует структуру полимерной матрицы. Сам метод дублирования полимерной матрицы можно рассматривать не только как модификацию метода выгорающих добавок, но и по способу нанесения, как разновидность метода шликерного литья в неактивную форму. Формы, не способные впитывать воду из шликера, называют неактивными. Заготовки из ППУ перед пропиткой шликером обрабатывают реактивами для растворения перегородок и увеличения проходов между порами (ячейками). Это увеличивает проницаемость матрицы из ППУ и, соответственно, получаемых ее дублированием керамических ВПЯМ.

Выбор ППУ обусловлен его свойствами. Он доступен, обладает достаточно высокой химической стойкостью к различным агрессивным средам, не набухает в водных суспензиях и может ими смачиваться. На рынке можно приобрести ППУ с порами различного размера, причем отдельные марки содержат очень близкие по размеру поры. В то же время, смачиваемость поверхности пор ППУ и адгезия к ней шликера обычно затрудняет получение сплошного и тонкого керамического покрытия. Поэтому поверхность пор ППУ обрабатывают для облегчения смачивания. В шликер тоже добавляют вещества, повышающие его смачивание поверхности пор и приклеивание к ней частиц порошка. В шликер иногда вводят добавки, растворяющие перегородки и увеличивающие проходы между ячейками.

Свойства водных шликеров для пропитки ППУ изменяют клеящими органическими и неорганическими добавками, а также подбором вида и гранулометрического состава порошков, образующих шликер [50]. В шликеры можно вводить поверхностно-активные вещества, регулирующие

реологические свойства, и вещества, растравливающие поверхность пор (например, ортофосфорную кислоту) [51]. Применяемые для пропитки ППУ шликеры по реологическим свойствам относят высоковязким ньютоновским жидкостям или тиксотропным жидкостям. У тиксотропных шликеров различие вязкости между максимальной и минимальной было достаточно большим, что препятствовало его стеканию с произвольно ориентированных поверхностей пор (синерезису). Синерезису ньютоновского шликера мешала его высокая вязкость. Эти свойства шликеров обеспечивали получение сплошного тонкого и равномерного слоя на поверхности пор ППУ. Для регулирования реологических свойств шликеров хорошие результаты дали неорганические добавки золь оксидов кремния и алюминия, жидкого стекла, алюмофосфатной связки (АФС) и алюмохромофосфатной связки (АХФС). Применение добавок неорганических веществ приводит к загрязнению керамики примесями входящих в них металлов и фосфора, которые могут ухудшать свойства керамики для некоторых применений. Например, присутствие фосфора нежелательно при использовании ВПЯМ в качестве носителя для некоторых катализаторов. Органические добавки, удаляемые полностью вместе с материалом матрицы в процессе обжига, для этих целей более приемлемы.

Следует отметить, что применение в шликере поливинилового спирта (ПВС) исключает использование традиционных разжижителей (таких, как кислоты и щёлочи) ввиду отрицательного влияния рН среды на реологические характеристики водного раствора полимера (ПВС может коагулировать и терять свойства клеящей добавки). Необходимость применения тиксотропных шликеров отмечают многие авторы патентов [52]. В процессе формования тиксотропная суспензия на основе технологических связок с ньютоновским или бингамовским характером течения имеет низкую вязкость и высокую текучесть, что позволяет равномерно наносить ее на ППУ. Закрепление керамического слоя на поверхности ППУ происходит за счет повышения вязкости шликера после снятия нагрузки при её отжимании для удаления

избытка шликера. Затем в процессе сушки (удаление большей части дисперсионной среды) происходит возрастание вязкости нанесённого слоя шликера, затем наступает предел текучести, и заготовка приобретает уже некоторую механическую прочность.

Как правило, такие керамические суспензии содержат тугоплавкие химические порошки, которые имеют размер частиц 1 – 5 мкм, порошки плавней и легирующих добавок такого же уровня дисперсности, 40 – 60% дисперсной среды, реологические добавки (чаще бентонит), а также органические клеящие добавки. Большой проблемой остаётся низкая наполненность шликеров твердой фазой и, как следствие, низкая прочность высокопористого материала после обжига, не превышающая 1 МПа для пористости более 85%. Для повышения прочности важен правильный выбор клеящих и реологических добавок и их концентрации для конкретного оксидного состава суспензии и применяемого ППУ. Пропитку проводят опусканием в керамический шликер подготовленного полуфабриката из ППУ. Для интенсификации пропитки применяют вибрацию или циклы сжатие – растяжение при механическом воздействии. К керамическому шликеру предъявляют ряд требований. Он должен обладать седиментационной и агрегативной устойчивостью, высоким содержанием твердой фазы, образовывать сплошной тонкий и равномерный слой на поверхности пор и сохраняться там вплоть до высыхания, обладать к поверхности полимера высокой адгезией. Шликер должен быть тиксотропным и обладать низкой вязкостью при приложении механических нагрузок и деформировании (вибрация, циклы растяжение-сжатие) в процессе пропитки заготовки из ППУ и повышением вязкости для предотвращения синерезиса после прекращения деформирования.

После пропитки шликером полуфабриката удаление его избытка из пористого полимера является весьма сложной задачей. Для этого пропитанные полуфабрикаты из эластичных полимерных матриц прокатывают через валки

или отжимают вручную, а полуфабрикаты из жестких полимеров отжимают центрифугированием [50 – 52]. Во время этих операций необходимо сохранить однородный слой порошка, нанесенный на поверхность пор полимера. Чтобы это успешно реализовать, при использовании ППУ толщина слоя порошка, нанесенного на поверхности пор полуфабриката, должна составлять 0,1 – 0,3 от диаметра ячейки. Необходимо предотвратить синерезис со стенок ППУ и связанное с ним образование утолщенных участков нанесенного слоя и чрезмерно тонких его участков. Деструкция ППУ при нагревании – многоступенчатый процесс, ведущий к появлению большого количества летучих соединений. В интервале 220 – 330°С происходит потеря упругости ППУ. Наиболее интенсивно деструкция протекает в температурном интервале 330 – 420°С, когда наблюдается разрушение полимерного каркаса. При температуре выше 420°С происходит окисление высокоуглеродистого остатка. Процесс потери массы сильно замедляется и практически прекращается при 660°С. Таким образом, до температуры 660°С имеются ещё остатки ППУ, связывающего частицы керамического порошка. При более высоких температурах вплоть до спекания прочность формы сетчато-ячеистого каркаса сохраняется только за счёт адгезии керамических частиц [53].

В процессе термообработки из-за удаления полимера и спекания материала изменяются его удельная поверхность, плотность, прочность и линейные размеры. Тонкие перемычки обладают достаточной прочностью только после спекания керамики. Чрезмерное повышение температуры может приводить к оплавлению и разрушению сетчато-ячеистого каркаса. В большинстве случаев спеченная керамика является копией близкой к исходному пористому полимеру. Перемычки между порами имеют достаточно сложное строение. Внутри перемычки, почти повторяя ее очертание, может сохраниться полость, возникающая после выгорания стенок между порами в органической матрице. Полость соединена с внешней поверхностью перемычки узкими каналами диаметром примерно 0,03 мм, по которым удалялись

продукты деструкции ППУ. Стенки перемычек и каналов достаточно гладкие. В перемычках форма закрытых пор, которые образовались в процессе спекания из-за неплотной упаковки частиц, близка к правильной [54].

Удельная поверхность керамических ВПЯМ в результате спекания понижается до $\sim 0,1$ м²/г. Стоит отметить, что поверхность исходного порошка не влияет на удельную поверхность спеченного материала, а определяется, в основном, строением ППУ. Полученные данные указывают, что, применяя метод дублирования полимерной матрицы (пены), нельзя получить пористую керамику с высокой удельной поверхностью. Данное утверждение справедливо для всех керамических ВПЯМ, получаемых жидкофазным спеканием. Жидкая фаза остаётся потом в керамике в стеклофазном или стеклокристаллическом виде, способствуя уменьшению удельной пористости. Получение керамических ВПЯМ с более высокой удельной поверхностью возможно благодаря интенсивному фазообразованию при термообработке при отсутствии сколько-нибудь значительных количеств жидкой фазы. При использовании керамических ВПЯМ как носителей катализаторов удельной поверхностью необходимо максимально увеличить. Для этого в шликер перед его нанесением на поры полимерной матрицы можно ввести выгорающие добавки. Это после обжига создаст пористые стенки (перемычки) между ячейками. Другим способом является нанесение на обожженный керамический ВПЯМ слоя высокопористого γ -Al₂O₃. Для этого на поверхность пор керамического ВПЯМ наносят различные прекурсоры, например, оксихлорид алюминия, образующие в процессе термообработки γ -Al₂O₃. Температура термообработки зависит от вида прекурсора и обычно составляет 600 – 800°С. При использовании выгорающих добавок значительная часть образовавшихся в перемычках пор закрывается в процессе спекания. Вследствие этого открытая пористость возрастает незначительно, а прочность заметно уменьшается [55]. Поэтому отдельно этот метод применяют редко.

Нанесение на поверхность спеченного керамического ВПЯМ высокопористого слоя используют значительно чаще. В качестве высокопористого слоя используют не только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но и диоксиды кремния, циркония, титана, а также цеолиты [54]. После нанесения слоя масса ВПЯМ возрастает, и, измерив прирост массы, оценивают толщину слоя. Высокопористый слой непрочный и слабо держится на поверхности пор. Поэтому увеличить площадь удельной поверхности за счет увеличения толщины слоя невозможно. Чем толще слой, тем хуже он держится на поверхности крупных пор ВПЯМ. Толстые слои легко осыпаются с поверхности крупных пор [51]. При увеличении размеров ячейки ВПЯМ поверхность крупных пор уменьшается, что негативно сказывается на приросте массы и возрастании удельной поверхности. Обычно при использовании высокопористого слоя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ удельная поверхность ВПЯМ не бывает больше $20 \text{ м}^2/\text{г}$ [54]. Размеры ячеек, получаемых в керамических ВПЯМ определяется усадкой керамического порошка, которая зависит от характеристик порошка и температуры спекания заготовок. В то же время они зависят от среднего диаметра ячейки ППУ и направления вспенивания при его получении [51].

Усадка при изготовлении керамического ВПЯМ начинается при сушке полуфабриката ППУ с нанесенным на поверхность ячеек слоем керамического порошка. Чем меньше размер ячейки ППУ, тем больше усадка при сушке. Например, в полуфабрикате с ячейками 0,6 мм она значительно больше, чем с ячейками 4 мм. Толщину нанесенного слоя контролируют по массе или плотности образцов. Если нанесенный слой и, следовательно, толщина перемычек слишком тонкие, то при обжиге ВПЯМ наблюдают большую усадку. Разумное увеличение толщины слоя и стенки, т.е. плотности полуфабриката, позволяет уменьшить усадку ВПЯМ при обжиге до приемлемых величин. Добавки, образующие жидкую фазу, увеличивают усадку керамических ВПЯМ. Интенсивное фазообразование при твердофазном

спекании и отсутствие сколько-нибудь значительных количеств жидкой фазы приводят к понижению усадки. Усадку можно уменьшить за счёт введения в формовочную массу порошков инертных материалов, например, боя спечённых изделий [55].

1.2.4. Метод пенообразования

Сущность пенометода заключается в смешении суспензии огнеупорного порошка с отдельно приготовленной пеной. Устойчивую пену можно приготовить, например, при интенсивном перемешивании водных растворов, в которые введены определенные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Пену можно получать смешением суспензии с пенообразователем и последующим энергичным механическим перемешиванием или посредством пропускания через смесь сжатого воздуха. В некоторых случаях применяют продувание воздухом расплава огнеупорного материала [3].

Пену можно готовить из разбавленной канифольно-клеевой эмульсии [56]. Полученную пену с плотностью $0,05 \text{ г/см}^3$ смешивают со шликером, имеющим кажущуюся плотность $1,68 - 1,74 \text{ г/см}^3$ и влажностью 26%. Полученную пеномассу с плотностью $0,85 - 0,95 \text{ г/см}^3$ заливают в металлические формы, сушат в камерных сушилах до влажности не более 2% и обжигают. Для придания изделиям точных размеров их подвергают механической обработке. На рисунке 1.2 приведена схема получения пенометодом пористой керамики.

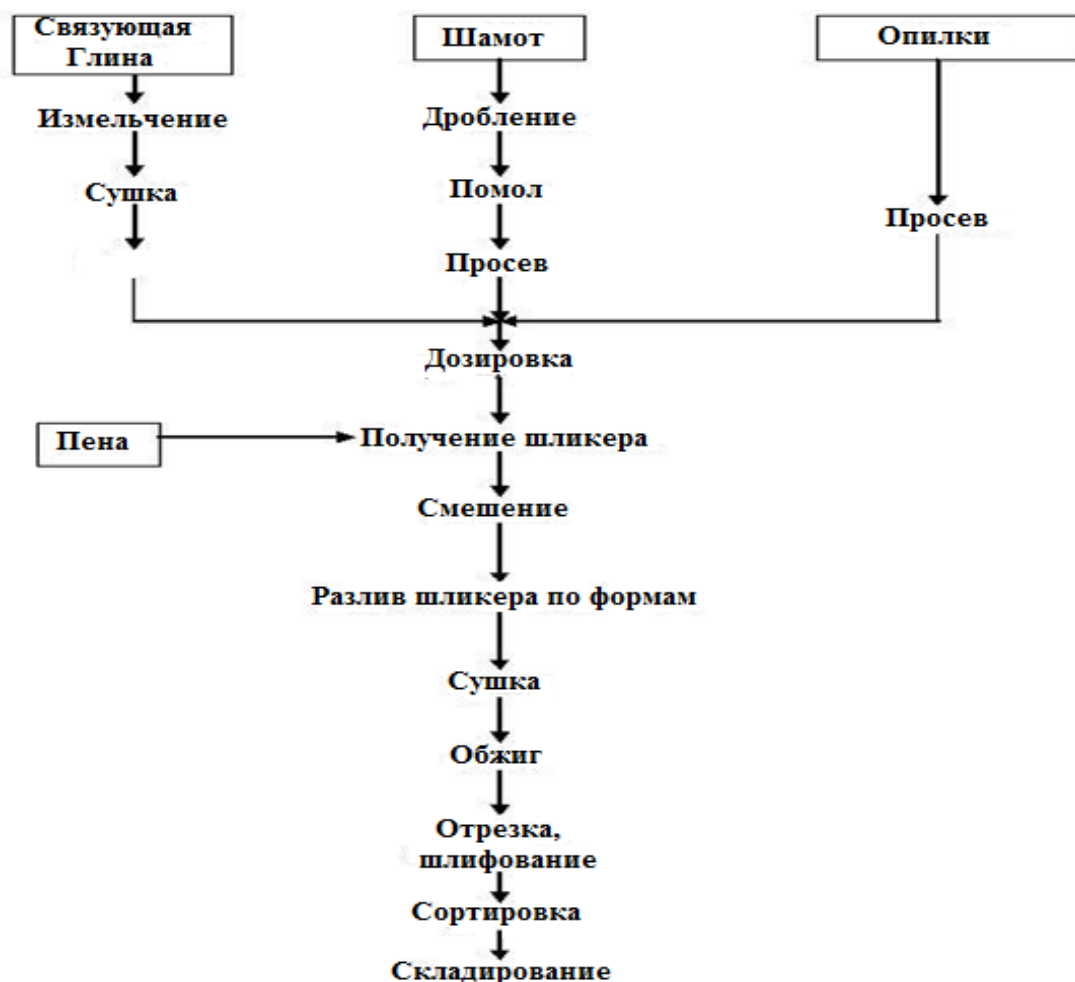


Рис. 1.2. Схема получения пенометодом пористой керамики [46]

Пена представляет собой ячеисто – пленочную дисперсную систему, которая образована из пузырьков воздуха, разделённых тонкими плёнками из воды, в которую введены ПАВ [56]. При этом из пены образуется общий каркас, который обладает некоторой прочностью. За счет сил поверхностного натяжения на границе жидкость-газ пена стремится до минимума уменьшить поверхность раздела между фазами за счет слияния части пузырьков. Эти же силы повышают структурную вязкость поверхностных слоев, обеспечивая устойчивость пены. Устойчивость пены можно увеличить за счет добавок специальных стабилизаторов, которые образуют адсорбированные структурированные слои на поверхности пузырьков воздуха [46].

Веществами, образующими пену (пенообразователями) могут быть различные ПАВ, например, канифольное мыло. Применение в качестве ПАВ

сапонины позволяют получить мелкоячеистую пену с более толстыми стенками между пузырьками воздуха, что повышает прочность спеченной керамики [7]. Добавление в пену частиц твердой фазы увеличивает ее вязкость, затрудняет удаление пузырьков воздуха и способствует повышению устойчивости пены. Однако прочность у необожженных формовочных пеномасс очень низкая. Хотя после сушки прочность пеномассы возрастает, она остается низкой, и с необожженными заготовками необходимо обращаться очень осторожно.

Большое внимание следует уделять подготовке шликера и подбору оптимальных его параметров [57]. Особо важна вязкость суспензии, которая связана с влажностью и значением pH. При образовании трёхфазной пены (жидкость – газ – твердое тело) существенное значение имеют следующие факторы: плотность твёрдой керамической фазы, состояние поверхности частиц (связанное с предысторией материала), дисперсность частиц, количественное соотношение фаз, т.е. влажность исходной суспензии и содержание пены, а также pH суспензии.

Чем больше истинная плотность твёрдой фазы, тем выше должна быть ее дисперсность для получения устойчивой минерализованной пены [56]. Прослеживается чётко выраженная зависимость между плотностью пеномассы и содержанием исходных компонентов. Увеличение содержания газовой фазы ведёт к снижению плотности пеномассы. Эффект от добавления пены постепенно снижается практически до нуля вследствие слияния пузырьков пены, не полностью минерализованных твёрдыми частицами [57]. При недостаточной влажности и высокой вязкости суспензии вообще невозможно получить ячеистую массу низкой плотности независимо от содержания пены, так как часть пузырьков сминается [58]. С повышением содержания воды в исходной суспензии плотность пеномассы снижается, достигая минимума при оптимальном содержании жидкой фазы, затем при дальнейшем увеличении ее содержания плотность увеличивается. Водо-пенное соотношение оказывает влияние на плотность пористой отливки и на её консистенцию, т. е.

формовочные свойства [59]. Консистенция и вязкость пеномассы оказывают влияние на длительность сушки и сроки освобождения заготовки из формы.

Для повышения устойчивости (стабилизации) пены и формовочных пеномасс применяют различные стабилизаторы. Природа стабилизации и ее механизмы могут быть разными. Например, агар-агар, желатин, столярный клей увеличивают вязкость и повышают устойчивость пены за счет замедления стекания воды в стенках между пузырьками воздуха. Опилки, гипс, алюмокалиевые квасцы, пористый шамот способствуют заустеванию массы и ускорению сушки, поглощая воду [7].

Пенообразователи позволяют получать пенокерамику с мелкопористой (мелкоячеистой) структурой. Такую структуру создают в пеномассе и в заготовке, а затем ее упрочняют в процессе сушки и обжига [60]. При удалении технологической связки в процессе сушки и обжига размеры пор заметно уменьшаются по сравнению с величиной газовых ячеек исходной пены. Размер пор в пенокерамике зависит от размера пузырьков воздуха (ячеек) в пене. Размер ячеек пены определяется видом пенообразователя, вязкостью пеномассы, влажностью суспензии и содержанием частиц твердой фазы в пене.

Однородность структуры пенокерамики зависит от влажности суспензии и объема пены, чтобы получить оптимальное соотношение газообразной, жидкой и твердой фаз [61]. Усадка заготовок при сушке и обжиге зависит от степени закрытия пор в оболочках и общей пористости. Для покрытия частицами твердой фазы всех пленок введенной пены, чтобы обеспечить сплошность каркаса из пены, необходимо ввести в пеномассу достаточное количество твердой фазы. Однако это приводит к повышению кажущейся плотности пенокерамики и к увеличению объема закрытых и труднодоступных пор.

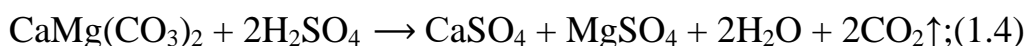
1.2.5. Порообразование за счет химических реакций

Метод основан на вспучивании массы газом, выделяющимся при химических реакциях взаимодействия или разложения присутствующих специально вводимых добавок [3].

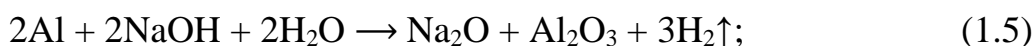
Образование пористой отливки при химическом порообразовании складывается из нескольких последовательных этапов, главными из которых являются химическое взаимодействие с образованием газовых пузырьков, их расширение и перемещение, фиксация ячеистой структуры.

Анализ исследований процессов химического порообразования позволяет сгруппировать эти процессы по типу использованных реакций [7]:

- Карбонатов и кислот с выделением CO_2



- Металлов (Al, Ca, Mg, Zn и др.) с кислотами или основаниями с выделением H_2 ;



Эти методы позволяют получать изделия с пористостью вплоть до 90%.

При получении изделий химическим вспучиванием строение, оцениваемое размером сферических пор, зависит от размера частиц порообразователя, концентрации реагирующих веществ и температуры. Увеличение размера зёрен газообразователя способствует образования более крупных газовых ячеек. При чрезмерно вязкой массе образуются раковины и в целом неравномерное строение. Слишком высокая вязкость ведет к сминанию газовых пузырьков и образованию неудовлетворительной структуры [60, 61].

Способ химического вспучивания позволяет достаточно широко регулировать строение изделий по количеству образующихся пор и их размеру также варьированием дисперсности и содержания газообразующих добавок, однако он не обеспечивает необходимой равномерности строения изделий, чтобы его можно было использовать для получения фильтров [60, 61].

1.2.6. Введение в исходную массу пористого наполнителя

Пористую керамику можно получать путем введения в формовочную массу пористого наполнителя [3]. Пористыми природными наполнителями являются вспученный перлит, диатомит, вермикулит, трепел. Введение Искусственные пористые наполнители получают, например, дроблением спеченных пенокерамических брикетов. Такие пористые наполнители используют для изготовления пеношамота. Применение пористых наполнителей увеличивает как пористость керамических изделий, так и их стойкость к термоудару.

Заготовки, полученные этим методом, можно механически обрабатывать перед обжигом, чтобы после обжига получить требуемую форму изделия [7]. Благодаря введению пористого наполнителя облегчается сушка заготовок. К недостаткам метода можно отнести применение органических составляющих, в период выгорания которых до начала спекания керамики прочность заготовок сильно уменьшается, что может привести к их разрушению и усложняет проведение обжига. При обжиге происходит значительная усадка заготовок, что может приводить к опасным деформациям и даже к возникновению трещин. Для уменьшения негативных последствий описанных процессов в формовочную массу добавляют фосфорную кислоту. При обжиге она образует алюмо- и силикофосфаты, которые повышают прочность при удалении органической связки и уменьшают усадку. Однако введение фосфорной кислоты ухудшает условия труда, усложняет технологию и может ухудшать эксплуатационные свойства керамики [62].

Этот метод применяют для изготовления высокопористых ячеистые материалов, в том числе, с крупными сообщающимися порами различного размера, позволяющими изготавливать керамику с очень высокой проницаемостью для получения эффективных фильтров [63].

1.3. Пористые проницаемые керамические материалы, методы получения и области применения

Пористые проницаемые керамические материалы широко используют для фильтрации кислот, щелочей, горячих газов, расплавов солей и металлов, а также других агрессивных сред при низких и высоких температурах. Их применяют для очистки воздуха и различных горячих газов от твёрдых, радиоактивных и других частиц. Пористые огнеупоры применяют для облицовки стен камер сгорания, которые можно охладить пропусканием газообразного или жидкого агента. Пористые керамические изделия используют для продувки металлов газами и для очистки от газообразных и механических частиц. Пористые керамические матрицы, в порах которых находятся соответствующие электролиты, применяют в электрохимических генераторах [64].

Фильтрующие элементы должны соответствовать следующим требованиям [65]:

- Малое гидравлическое сопротивление при достаточно высокой пропускной способности;
- Возможность обеспечивать необходимую тонкость и полноту фильтрацию, которая будет неизменной в процессе эксплуатации;
- Высокая механическая прочность и стойкость по отношению к очищаемой среде;
- Технологичность, которая позволяет достаточно легко подвергаться обработке, герметизации и соединению с другими элементами;
- Способность выдерживать жесткие условия эксплуатации.

Кроме того, фильтрующий элемент должен иметь определенные свойства, связанные с физико-химическими показателями очищаемого флюида, конструкцией фильтрующего элемента, режимом работы фильтра. Свойства фильтрующих материалов характеризуют фильтрационными (тонкость и полнота фильтрации, гидравлические характеристики, ресурс работы) и

физико-механическими (прочность, пористость, химическая стойкость, регенерируемость, размер пор, воздухопроницаемость и т. д.) показателями [66]. Следует учитывать, что на тонкость фильтрации влияют не только свойства пористой структуры, но и толщина проницаемых изделий. Преимуществом пористых фильтрующих керамических материалов является высокая химическая и термическая стойкость, возможность регулирования пористой структуры и доступность сырья для их изготовления.

При всём многообразии фильтрующие элементы могут быть разделены на два класса: сетчатые (плоские) фильтрующие элементы и объёмные фильтрующие элементы [67]:

Сетчатые фильтры (прессованные и экстрадированные материалы) работают обычно по механизму просеивания. Частицы, с размерами больше диаметра отверстия сетки отделяются. На поверхности сетчатого фильтра накапливаются частицы, в результате чего размер задерживаемых частиц уменьшается. Для рулонных (спиральных) и плоскорамных систем фронтальной фильтрации применяют плоские мембраны.

Объёмные фильтры (пенокерамические фильтры и экстрадированные фильтры) производят фильтрацию по всему объёму. Фильтровальными материалами для них служат хлопчатобумажные волокна, целлюлоза, древесная пульпа и др.

Трубчатые мембраны применяют в установках, использующих тангенциальный принцип фильтрации в виде трубчатых систем (диаметр >5 мм), капилляров (диаметр 0,5 – 5 мм) и полых волокон (диаметр 0,5 мм) [68].

Другим видом пористых проницаемых материалов являются мембраны, состоящие из одной фазы или нескольких фаз. Эти фазы разделяют две различные фазы, которые по своим физическим и химическим свойствам отличаются от фаз мембраны [69]. Керамические мембраны отличаются особенно высокой химической и температурной стойкостью. Мембраны обладают многослойной структурой, состоящей из высокопористой матрицы с

нанесенными на поверхность ее внутренних каналов разделительными слоями. Промежуточный слой — это сцепляющий тонкий слой между приработанным слоем и слоем подшипникового тела для упрочнения сцепления и уменьшения диффузии. Примечание толщина слоя обычно от 0,001 до 0,002 мм. Наиболее важным свойством мембран является селективность. Следует подчеркнуть, что повышение селективности мембраны неизбежно приводит к понижению ее проницаемости, поэтому на практике приходится создавать марки мембран с высокой селективностью и малой проницаемостью и наоборот для различных условий проведения процесса обратного осмоса. Как и в других мембранных процессах, проницаемость изменяется обратно пропорционально толщине мембраны, а селективность не зависит от толщины мембраны. Однако последнее справедливо только для мембран с ненарушенной структурой. По мере того как толщина мембраны уменьшается, становится трудно достичь структурной целостности и поддерживать её [70].

Использование многослойных мембран позволяет уменьшить толщину мембранного покрытия, увеличив тем самым проницаемость, при сохранении необходимой прочности изделия. Надо учитывать, что гидродинамическое сопротивление подложки мембраны должно быть мало по сравнению с гидродинамическим сопротивлением селективного слоя. Если у подложки размер пор слишком большой, то при нанесении рабочего слоя мембраны очень мелкие частицы будут проскакивать в поры подложки. В результате получить однородный бездефектный селективный слой не удастся. Если в подложке размер пор меньше оптимального, то при термической обработке в селективном покрытии могут возникнуть напряжения, приводящие к возникновению крупных пор и даже трещин. Поэтому между подложкой и селективным слоем обычно помещают тонкий промежуточный слой с более мелкими порами, чем у подложки. Керамические мембраны с размером пор менее 1 мкм эффективны для разделения различных смесей жидкостей и газов [71].

Диафрагмой называют пористую перегородку (в том числе из керамики), которая служит для разделения (сепарации) электродных пластин [72]. При электролизе (процессах электроосмоса и электродиализа) диафрагма электрически активна. Для разделения газообразных и твёрдых веществ диафрагма может быть макропористой, она не должна препятствовать диффузии электролита. При получении жидких продуктов электролиза диафрагма должна оказывать большое сопротивление диффузии электролита и малое сопротивление прохождению электрического тока, что вызывает особые требования к характеру пористости. Керамическая диафрагма должна обладать максимальным размером пор порядка одного микрона, открытой пористостью не менее 30% [73].

Керамические ВПЯМ со средним диаметром ячейки 2 – 3 мм и толщиной фильтра не менее 10 диаметров ячейки используют для очистки отходящих газов и расплавов [43]. При фильтрации частицы, превышающие размером ячейки фильтра, оседают на внешней стороне фильтра (ситовая фильтрация), а меньшие – проходят вглубь фильтра и оседают в его извилистых порах (глубинная фильтрация) [65]. Благодаря этому такие фильтры задерживают включения размером в 200 – 300 раз меньше минимального размера ячейки. Особенности структуры керамических ВПЯМ обуславливают высокую степень газопроницаемости, а также, позволяют создать каналы любого, сечения изменяя диаметр ячейки и толщину материала [43].

Тангенциальная фильтрация, по сравнению с фронтальной, позволяет намного продлить срок службы фильтрующих элементов, практически исключая образование осадка на поверхностях элементов и облегчая его регенерацию, а также стабилизировать производительность установки во времени [74].

Технология изготовления пористой керамики, применяемой для фильтрации, зависит от требуемой поровой структуры и назначения фильтров. Для создания подложек мембран и фильтров надо выбирать такой метод,

который обеспечит получение пористой керамики с высокой пористостью и проницаемостью к флюидам, близкими по размерам порами и достаточной для условий службы прочностью [65]. Следует учитывать, что в процессе эксплуатации фильтрующих элементов (в частности мембран) вследствие процессов концентрационной полимеризации и забиваемой пор частицами на поверхности появляется слой геля, существенно меняющий проницаемость и селективность материала [75].

В настоящее время проницаемые керамические элементы изготавливают различными способами, например, экструзией пластичных масс, прессованием керамических гранул в моноблок с развитой системой каналов, плетением нитей пластичного керамического материала, шликерным литьём, пропиткой ППУ керамическим шликером и др. [66]. Для получения плоских подложек обычно используют полусухое прессование [76], методом шликерного литья получают керамические пенофильтры [77, 78].

В работе [79] керамический материал для керамических диафрагм, состава: шамот, глина, каолин, кокс (добавка), получали после измельчения в шаровой мельнице (до остатка на сите 0063 6 – 8%) и процеживания через сетку № 03 формованием на ленточном прессе. Размер 86% пор в керамике составил 0,6 мкм при пористости 37,2%, предел прочности при сжатии 16,2 МПа, кислотостойкость 98,2%.

Методом литья шликера в пластиковые формы можно получить однослойные мембраны. В работе [80] шликер готовили из порошка частично стабилизированного диоксида циркония с добавками ПВС в качестве связки и для предотвращения появления трещин при сушке. Шликер выливали в пластиковые формы, сушили, и спекали при 1000°C.

Корундовые керамические мембраны получали из смеси зольей корунда и бемита в соотношении 10:1 [81]. Заготовки формовали литьём зольей в полимерные формы. При необходимости дополнительно вводили выгорающие добавки. После обжига заготовок при 1100 – 1200°C были получены химически

стойкие и достаточно прочные изделия с открытой пористостью 40 – 60 %, средним диаметром пор 0,5 – 1 мкм, плотностью 1,5 – 2,6 г/см³, газопроницаемостью $0,6 \cdot 10^{-13}$ м².

В настоящее время нашли широкое использование пенокерамические фильтры (ПКФ), особенностью которых является то, что, имея относительно большой размер пор (0,5 – 5 мм) и пористость до 90%, они, благодаря объемной лабиринтной структуре, задерживают путём адсорбции частицы включений микронного размера [82, 83].

Оптимизировать сочетание высоких эксплуатационных свойств фильтрующих материалов на базе тугоплавких неметаллических соединений позволяет использование для их получения исходных компонентов, приемов создания и процессов синтеза порошкообразных ситаллов [84].

Для получения таких фильтров с высоким уровнем эксплуатационных свойств используют закристаллизованные и незакристаллизованные отходы ситаллового производства. Достоинствами технологии их производства являются низкая температура обжига, возможность использования скоростного режима обжига, а также низкая усадка и деформация в процессе обжига.

При получении заготовок применяют различные методы формования: виброуплотнение без применения связок и с органическими связками, например, с кремнийорганическими смолами, экструдирование, литье из горячих органических шликеров под высоким или низким давлением, полусухое прессование [85]. Хорошая проницаемость данных материалов определяется хаотически ветвящейся капиллярной структурой взаимно соединенных пор, поверхность которых гладкая из-за ее покрытия стекловидной фазой.

В работе [86] пористую проницаемую керамику изготавливали из порошков электроплавленного корунда, которые прессовали при различных давлениях (100 – 300 МПа) и обжигали при температуре 1500°С. Наполнитель

был монофракционным и состоял из зерен размером 120, 63, 20 и 5 мкм. В качестве связки использовали смесь порошка карбида кремния с добавками, образующими жидкую фазу при спекании. Полученные образцы содержали непрерывную твердую и газообразную фазы. С уменьшением размера зерен электрокорунда и увеличением давления прессования размер пор снижался с 4,5 до 1 мкм. При этом газопроницаемость керамики уменьшалась до 0,01 мкм² (табл. 1.2).

Табл. 1.2. Некоторые свойства пористой керамики в зависимости от размера зерен наполнителя и давления прессования [86]

Размер зёрен электрокорунда, (мкм)	Давление прессования, (МПа)	П _{отк} , (%)	R _{пор} , (мкм)	K _{газ} , (мкм ²)	σ _{сж} , (МПа)
120	100	34	4,5	0,13	105
63	100	33	3,8	0,10	110
20	100	31	3,1	0,09	125
5	100	19	2,2	0,03	195
5	200	15	1,5	0,02	215
5	300	7	1,1	0,01	235

Пористость материала при одинаковом давлении прессования формовочных масс с наполнителем из электрокорунда с размером зёрен от 20 до 120 мкм мало зависела от ее фракционного состава. Уменьшение размера зёрен наполнителя до 5 мкм приводило к существенному снижению пористости материала. В работе отмечается, что для обеспечения высоких фильтрующих свойств пористой керамики необходимо подбирать соотношение спекающей добавки и наполнителя, фракционный состав наполнителя, а также давление прессования.

Технология изготовления пористой керамики из SiC с добавкой муллита включает смешивание с одновременным помолом в шаровой мельнице порошка SiC (средний размер частиц 0,6 мкм) и 5 – 20% порошка муллита (средний размер частиц 1,4 мкм) [87]. Затем при введении технологической

связки получали формовочную массу, прессовали заготовки, удаляли связку и обжигали заготовки в вакууме при 1970°C в течение 2 ч. После обжига образцы имели средний размер пор 2 мкм и открытую пористость 40 – 55%. Поры возникают из-за выделения при обжиге газообразных SiO и CO, образующихся в результате высокотемпературной химической реакции SiC с SiO₂. Находящийся в муллите Al₂O₃ приводил к образованию жидкой фазы и способствовал спеканию зёрен SiC, в результате чего при пористости 40% прочность материала составила 80 МПа.

Пористую керамику из SiC с добавкой 10 – 30% Si₃N₄ изготавливали путём смешивания с одновременным помолом в шаровой мельнице порошка SiC (средний размер зёрен 0,6 мкм) и порошка Si₃N₄. Из полученной при добавлении связки формовочной массы прессовали заготовки, удаляли связку обжигали в аргоне при 1970°C или в вакууме при 1800°C [88]. Время выдержки при максимальной температуре в обоих случаях составляло 2ч. Спеченные образцы содержали пор со средним размером 1 – 2 мкм и имели открытую пористость 35 – 50%. Образование пористости обусловлено выделением N₂ по реакции Si₃N₄ → 3Si + N₂. У материала с пористостью 40%, прочность при изгибе составила 80 МПа.

Подложку из Si₃N₄ изготавливали методом реакционного спекания из порошков Si в среде азота при температуре 1450°C [89]. Спеченная подложка имела открытую пористость от 75 до 80%, средний размер пор от 58 до 62 мкм и коэффициент газопроницаемости от 7 до 20 мкм². Подрученные подложки из высокопористой нитридкремниевой керамики отличались тем, что на единицу поверхности приходилось много канальных пор.

В работе [90] были получены керамические фильтрующие изделия из керамики на основе шлифпорошков карбида кремния или электроплавленного корунда.

Формовочные массы, состоящие из заполнителя и керамической связки с добавлением декстрина и специального активного жидкого стекла,

повышающего прочность заготовки, прессовали и обжигали при температуре 1250°C. Полученные образцы обладали пористостью 40% и прочностью не ниже 1 МПа. Исследования показали, что такие керамические фильтры достаточно легко восстанавливаются после промывки в растворах для удаления солей, забивающих поры.

Керамические мембраны на основе полностью стабилизированного ZrO_2 для кислородных датчиков имели наноразмерную структуру, состоящую преимущественно из пор размером от 50 до 90 нм (80% от общей пористости, составляющей 5 – 15%) [91]. Заготовки получали из керамических порошков со средним размером частиц от 0,1 до 1 мкм прессованием. Заготовки обжигали при температуре, которая составляла 92 – 97% от температуры, при которой керамика из ZrO_2 спекалась до беспористого состояния.

Для получения керамической мембраны в изопропанолу растворяли смесь алкоксидов – тетраизопропилата титана и $Si(OEt)_4$ (молярное отношение 94:6) [92]. Концентрация компонентов в растворителе составляла >10%. Алкоксиды гидролизовали при pH 11,5 в водном растворе при отношении вода: алкоксид 3, затем сушили, нагревали до 1150°C и получали мембрану для ультраfiltrации толщиной 40 мкм с размером пор 0,3 мкм и пористостью 30%.

В работе [93] рассмотрено получение проницаемого материала, который может быть использован для фильтрации. Материал получают прессованием корундовых волокон без связующего при давлении 10 МПа. Обжиг до 1600°C проводят по специальному режиму до полного синтеза и спекания волокон в местах контактов. Данный материал обладает прочностью при сжатии 3,6 МПа и пористостью до 75%.

В работе [94] исследовано влияние вида выгорающих добавок на пористую керамику. В состав шихты добавляли неорганические и органические волокна: 1) стекловолокна (СВ), 2) целлюлозу, 3) карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), а также добавки высокодисперсных порошков в количестве 10%: 4)

гидрофилизированный графит (размер частиц менее 1 мкм) 5) сажа с размером частиц 2,5 – 3,0 мкм. Полученные после спекания материалы имели следующие показатели свойств: максимальный размер пор, открытая пористость и прочность: 3) 1,4 мкм, 30,8%, 7,3 МПа; 4) 1,8 мкм, 38,5%, 1,6 МПа; 5) 1,4 мкм, 39,1%, 3,4 МПа; без добавок - 1,2 мкм, 16,5%, 4,81 МПа. Объем пор с размером менее 1 мкм составлял до 75% от общего объема пор. Сгорающие добавки значительно разрыхляют структуру керамики благодаря выделению газообразных продуктов.

При обжиге стекловолокно, у которого текучая жидкая фаза образуется при 1100 – 1200°C, обеспечивает жидкофазное спекание. При этом расплав стекла впитывается в матрицу, а на его месте возникает полость. В результате образуются цилиндрические поры. Для системы из четырех компонентов: КМЦ – целлюлоза – графит гидрофилизированный – глина изучали влияние при их совместном введении количества и вида выгорающих добавок.

Исследования показали, что максимальный радиус пор возрастал с повышением содержания органических волокнистых добавок, в то время как он практически не менялся при увеличении содержания частиц графита, форма которого близка к изометрической. Средний радиус пор в материале был от 1,8 до 3,4 мкм. Целлюлоза, у которой температура выгорания более высокая, при увеличении ее количества повышает открытую пористость вплоть до 45%. При использовании нескольких видов удаляемых добавок по сравнению с одной можно более точно и в более широком интервале регулировать поровую структуру в пористой керамике. Некоторые свойства керамики с 10% различных выгорающих добавок в исходной шихте представлены в табл. (1.3).

Табл. 1.3. Некоторые свойства керамики с 10% различных выгорающих добавок на свойства материалов на основе глин

Добавки	П _{отк} , (%)	K _{газ} , (мкм ²)	Максимальный размер пор, (мкм)	σ _{сж} , (МПа)
Сажа	38,5	0,030	1,8	1,6
Гидрофилизированный графит	39,1	0,128	1,4	3,4
Стекловолокно	30,8	0,128	1,4	7,3
Без добавки	16,5	-	1,2	4,8

Для получения пор в керамике применяют гидрофилизированный графит (размер частиц <5 мкм, содержание 5 – 50 масс.%) [95]. Формовочная масса, кроме выгорающей добавки, содержала наполнитель (размер частиц <50 мкм) из корунда, фарфора или шамота, связующее из глины (0,5 - 45 масс. %) и органическую связку (0,1 – 7 масс.%). Изделия из пористой проницаемой керамики имели открытую 23 – 38% и средний размер пор 2,4 – 4,0 мкм.

Для получения пористой проницаемой структуры можно использовать химические реакции между газовой средой и компонентами исходной шихт, а также и фазовые переходы [96]. Весьма эффективно использование разложение бемита ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) и полиморфный переходы образующегося $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$. Суммарно эти процессы приводят к уменьшению объема на ~ 20% и образованию пор. При этом образцы керамики с одинаковой открытой пористостью имеют прочность в 2 – 4 раза больше, чем полученные варьированием зернового состава. Этим методом из смеси порошков $\alpha-Al_2O_3$ и бемита были получены образцы с пористостью выше 30% и повышенной прочностью.

Из коллоидных метастабильных или нестабильных водных суспензий получали однослойные градиентные мембраны [97]. Частицы суспензии имели широкое распределение по размерам (от 0,1 до 10 мкм). Получаемые мембраны

можно использовать для подложек фильтрующих элементов и для микро- и ультрафильтрации.

Керамические двухслойные мембраны (ДМ) со средним размером пор рабочего слоя 2 – 4 мкм были получены осаждением частиц порошка муллита или корунда на керамические пористые подложки [98]. Порошки из суспензии осаждали равномерным слоем на подложки из карбида кремния или корунда с размером пор 15 – 20 мкм. Последующий обжиг приводит к спеканию и припеканию нанесенного слоя к подложке. Полученные мембраны успешно удаляли из воздуха частицы BaSO_4 .

ДМ из корундовой керамики получали из пористой подложки, на которую нанесен рабочий селективный слой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной 1 – 10 мкм [99]. Керамические трехслойные мембраны (ТМ) содержат между крупнопористой подложкой и нанопористого или близкого к нему по размерам рабочего слоя прослойку с порами промежуточного (микронного) размера. Это облегчает нанесение качественного рабочего слоя. В ТМ из оксида алюминия промежуточный слой состоит из микропористого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а рабочий слой – из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рабочий слой получали нанесением частиц бемита размером 30 – 40 нм. на промежуточный слой. После осторожной сушки и обжига ТМ образовывался рабочий слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без трещин и крупных пор. Подложками мембран служили пластины из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с радиусом пор 0,08 – 0,3 мкм, толщиной стенок 2 мм и общей пористостью 32 – 48%. Подложками ТМ служили пористые, со средним радиусом пор 0,4 – 2 мкм, одноканальные трубки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для изготовления рабочего (селективного) слоя керамических мембран используют цеолиты, синтезируемые гидротермальным методом [100]. Размер пор в цеолитах зависит от межатомных расстояний в их кристаллической решётке. Рабочий слой на трубчатой подложке получали гидротермальной обработкой предварительно нанесенного золь. Толщина рабочего слоя покрытия на основе цеолита ZSM-5 составила 30 мкм. При разделении азотно-

водородной смеси селективность рабочего слоя по водороду составила 2,32, а для промежуточного слоя подложки – 3,61.

Для выделения кислорода из воздуха применяют керамические мембраны с плотным рабочим слоем из ZrO_2 , полностью стабилизированного Y_2O_3 , который является твердым электролитом с проводимостью по кислороду [101]. Плотный слой твердого электролита толщиной от 0,5 до 5 мкм получали на пористом промежуточном слое с помощью электрохимического осаждения из паровой фазы. В работе были исследованы проницаемость по кислороду через рабочий слой, морфология осаждаемых частиц и кинетика осаждения. Для осаждения тонких слоев ($\sim 0,5$ мкм) процесс проводят при температурах от 700 до 800°C. Процесс осаждения лимитируется диффузией. Скорость процесса на поверхности раздела возрастает в присутствии паров воды. На производительность получения кислорода влияет градиент давления кислорода, наличие паров воды, толщина и структура рабочего слоя.

Предложен способ получения оксидной полупроницаемой мембраны методом химического осаждения на микропористую ($<1000 \text{ \AA}$) керамическую подложку из пара металлоорганического соединения алюминия, циркония или тетраэтилортосилана при низких температурах 300 – 350°C [102]. Окисление осажденного слоя проводили при 350 – 800°C, преимущественно при 450 – 600°C. Мембраны могут быть использованы для разделения газов при повышенных температурах (300 – 800°C), а также в качестве каталитического мембранного реактора.

1.4. Выводы из обзора литературы

1. Благодаря физическим и химическим свойствам, механической прочности, химической стойкости и низкой теплопроводности, высокой газо- и водопроницаемости пористую керамику широко применяют в промышленности в качестве фильтрующих материалов и тепло- и звукоизоляционных материалов.
2. Ячеистые керамические материалы обладают наиболее высокой пористостью до 95%, но низкой прочностью.
3. Пористая керамика, изготовленная путем подбора зернового состава, может иметь до 40% проницаемой открытой пористости, узкое распределение по размерам открытых пор и относительно высокую прочность.
4. Прочность материала можно повысить введением специальных спекающих (т. е., понижающих температуру спекания) и упрочняющих добавок.
5. Пористая проницаемая керамика на основе оксида алюминия обладает высокой температурой службы, химической и термической стойкостью. Для снижения температуры спекания этих материалов можно использовать специальные добавки, образующие при спекании легкоплавкие эвтектики.
6. Корундовая керамика с открытыми проницаемыми порами перспективна для использования в качестве керамических мембран. Керамические мембраны состоят из тонкого рабочего (селективного) слоя, нанесенного на прочную подложку с более крупными порами и с высокой проницаемостью. Если поры подложки слишком большие, что затрудняет нанесение сплошного селективного слоя, то применяют промежуточный слой с порами меньшего размера. Подложка мембраны должна иметь прочность при изгибе не менее 25 МПа и проницаемую пористость 30 – 45% с канальными порами. Между подложкой и селективным слоем

часто помещают третий промежуточный слой с более мелкими порами, чем у подложки.

7. Для получения прочной керамики с достаточной пористостью и газопроницаемостью весьма перспективен метод подбора зернового состава с более крупными фракциями наполнителя, частицы которых соединены прочной связкой. Поровая структура получаемой керамики и ее прочность определяются распределением по размерам частиц в наполнителе, составом и количеством связки, а также технологическими параметрами получения изделия.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные материалы

В ходе эксперимента были использованы следующие материалы:

Наполнители:

- Огнеупорные фракции электрокорунда белого (Россия) 2 – 3 мм и 0,5 мм, производства Бокситогорского металлургического комбината, содержат Al_2O_3 не менее 99,0%, Fe_2O_3 не более 0,05%, SiO_2 не более 0,5%.
- Порошки промышленных марок электроплавленного корунда марки: F-180: (60 – 80 мкм); F-360: (20 – 40 мкм); F-600: (10 – 20 мкм), производства Бокситогорского металлургического комбината, содержат Al_2O_3 не менее 99,0%, Fe_2O_3 не более 0,05%, SiO_2 не более 0,5%.

Составы упрочняющих связок:

1. Фарфор, Марки ПФЛ-1, производства Гжельского фарфорового завода, Химический состав ПФЛ-1, %: 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; потери при прокаливании – 6,8. По сравнению с ЭПК размер частиц в массе намного меньше, остаток на сите 63 мкм не более 2,0%. Общая усадка после сушки и обжига не превышает 13,0%. Рекомендуемая температура обжига составляет 1200 – 1220°C [103].
2. Шихта: дисперсный карбид кремния (размер частиц 3 – 4 мкм) и оксид магния (размер частиц 1 – 2 мкм) в соотношении 2:1.

Составы применяемых связок приведены в таблице 2.1.

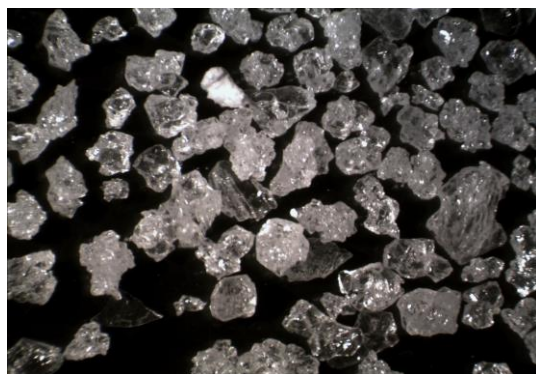
Таблица. 2.1. Составы применяемых связок

Связка	Обозначение	Состав связки	Добавки и компоненты, образующие связку
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 2:1

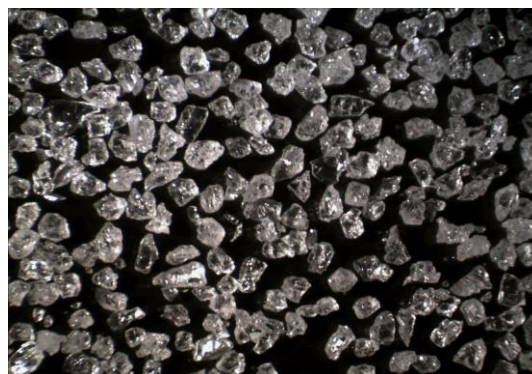
Порообразователь: Гидрокарбонат аммония, чда, ГОСТ 3762-78 (ООО «ПРОМХИМКОМПЛЕКТ»).

Временные технологические связки:

- ❖ Спирт поливиниловый, ГОСТ 10779-78, (ООО «Русхим.ру» г. Москва).



(а)



(б)

Рис. 2.1. СЭМ-изображения частиц наполнителя (а) огнеупорная фракция ЭПК (2 – 3 мм) и (б) огнеупорная фракция ЭПК (0,5 мм)

Частицы крупных фракции ЭПК 2 – 3 и 0,5 мм представлены на рисунке 2.1. Испытуемый прибор показан в разделе 2.3.8.

Распределение частиц по размерам в используемых в работе материалов ЭПК марок F-600, F-360 и F-180 представлены на рис 2.2.

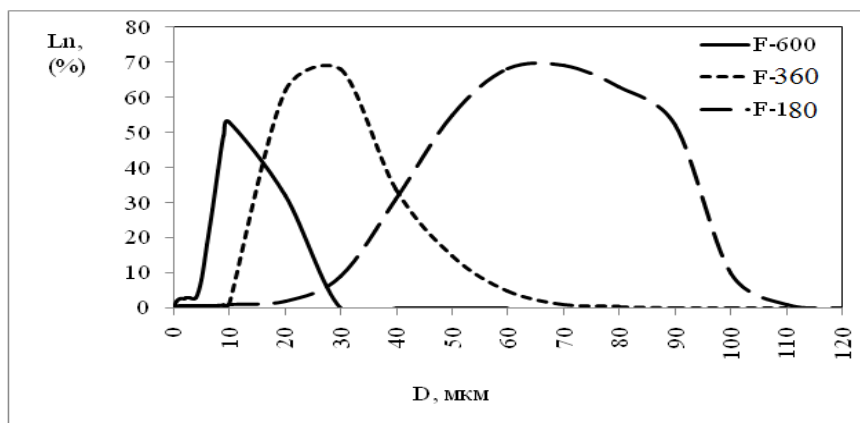


Рис. 2.2. Зерновой состав используемых в работе порошков в качестве наполнителя ЭПК марок: F-600; F-360 и F-180

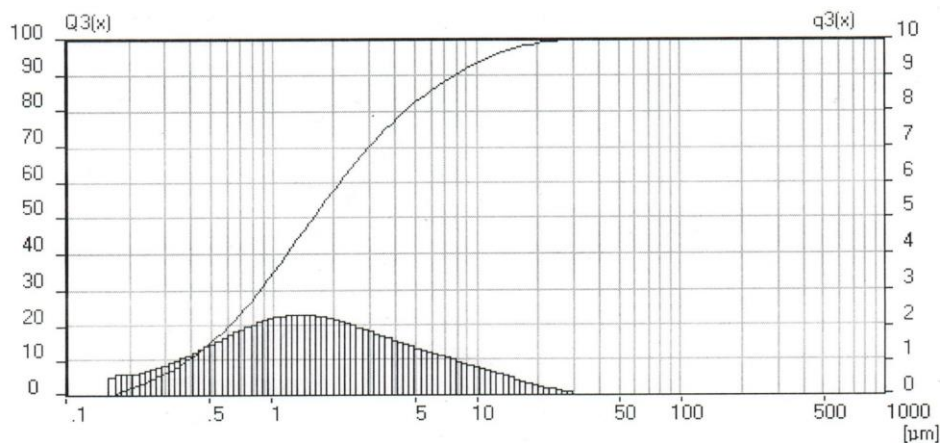


Рис. 2.3. Зерновой состав используемых в работе порошков и в качестве упрочняющей связки системы SiC – MgO

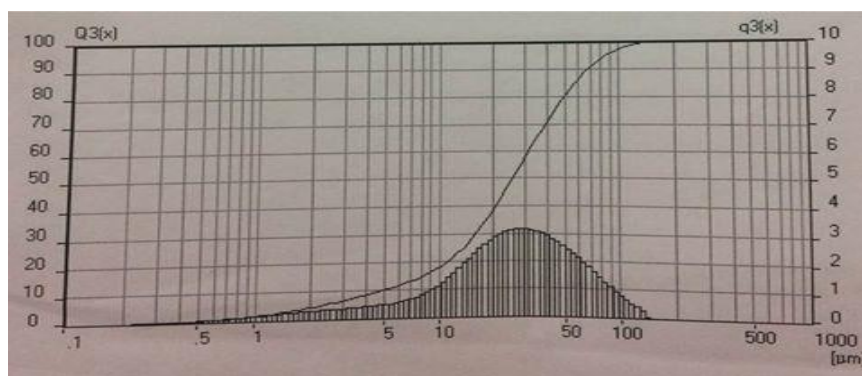


Рис. 2.4. Зерновой состав используемых в работе порошков в качестве упрочняющей связки (связка из фарфора)

Испытуемый прибор показан в разделе 2.2.2.

2.2. Методики проведения эксперимента

В этом разделе описаны материалы для проведения исследований, методы получения пористых проницаемых керамических материалов и способы исследования их структуры и свойств.

2.2.1. Технологическая схема изготовления пористых проницаемых керамических материалов

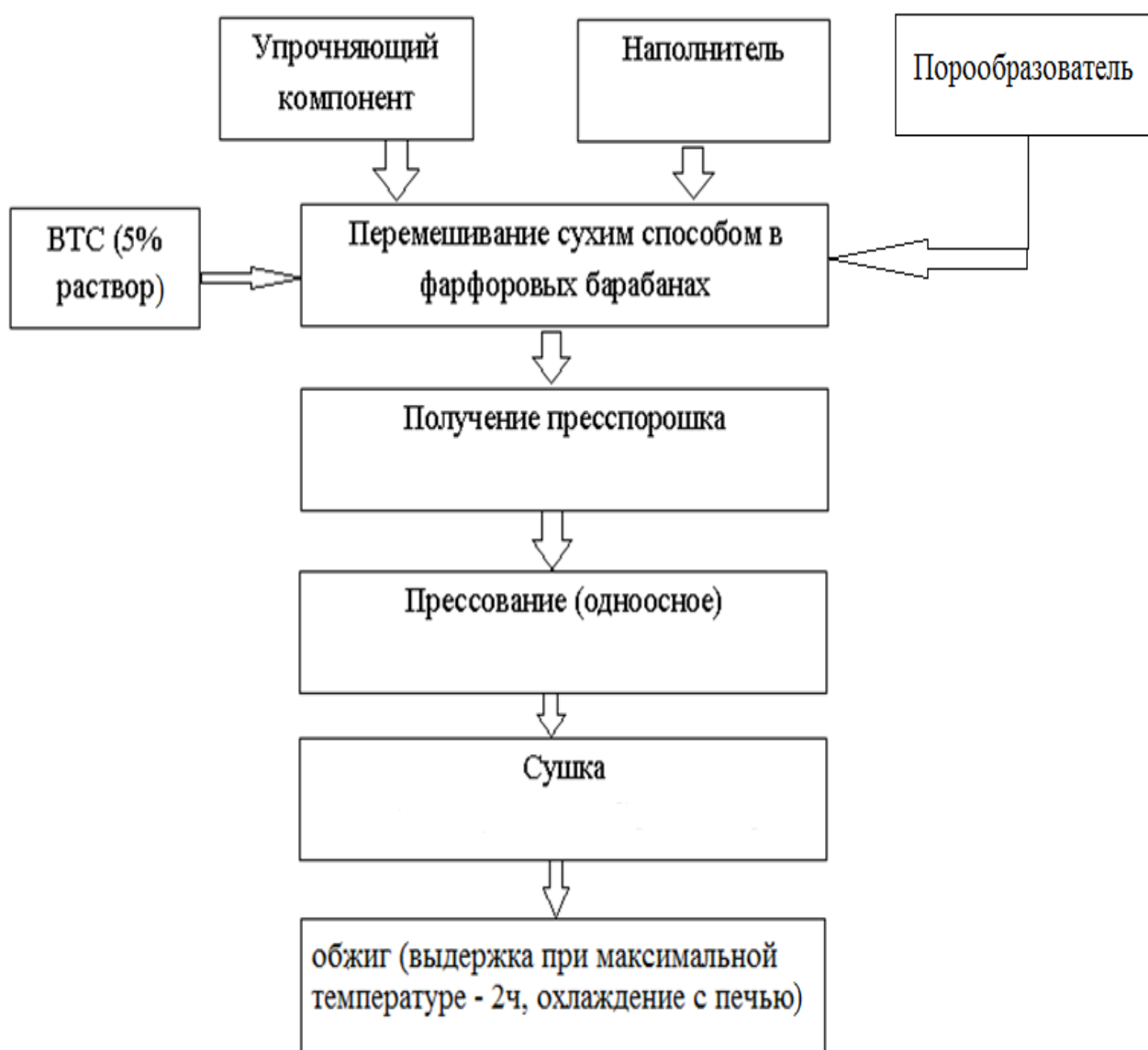


Рис. 2.5. Технологическая схема получения пористой проницаемой керамики на основе ЭПК для фильтрующих элементов

Технологическая схема получения пористой проницаемой керамики на основе ЭПК для фильтрующих элементов приведена на рис. 2.5.

Упрочняющие компоненты смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 часа, соотношение мелющие шары : материал 1:1. После смешивания и введения временной технологической связки получали порошкообразную формовочную массу, из которой прессовали образцы. В качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5 масс.%). Временную технологическую связку вводили в количестве 7% от массы шихты. Из полученных формовочных масс прессовали заготовки при давлении прессования 25 – 100 МПа. Сушку заготовок проводили при температуре не выше 56°C (температура разложения гидрокарбоната аммония) в течение 24 часов. Обжиг образцов проводили в печи с нагревателями из хромита лантана при температурах в интервале 1350 – 1500°C. Температуры обжига зависели от вида формовочной массы. Нагрев образцов осуществляли по режиму, представленному на рис. 2.6.

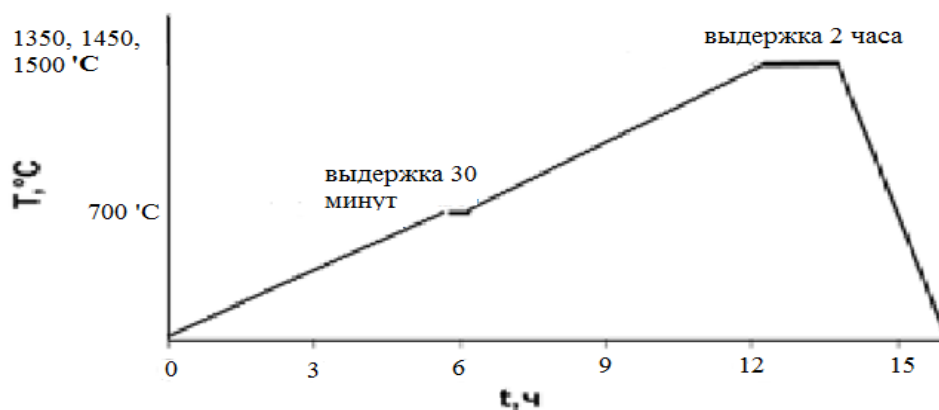


Рис. 2.6. Режим обжига образцов, максимальная температура 1350 / 1450 и 1500°C

Выдержка образцов при максимальной температуре обжига составляла 2 часа. Охлаждение образцов не регулировали и проводили вместе с печью. После спекания проводили исследования свойств и структуры полученных материалов.

2.2.2. Гранулометрический анализ исходных порошков

Гранулометрический анализ исходных порошков проводили на лазерном анализаторе «Mastersizer» фирмы «Malvern Instruments». Принцип действия прибора основан на расшифровке дифракционной картины, образующейся в результате рассеяния лазерного излучения на микрочастицах исследуемых порошков. Внесенные в траекторию лазерного луча частицы приводят к отклонению света за счет дифракции, причем угол дифракции обратно пропорционален размеру частицы. Специальный многоэлементный детектор измеряет угловое рассеяние и соответствующее ему распределение интенсивности по размерам [104].

Компьютерная программа пересчета углового рассеяния в распределение частиц по размерам основана на теории Фраунгофера и теории Ми, что позволяет точно измерять размер частиц в широком диапазоне. Результаты измерений представлены в виде объемного распределения частиц по размерам.

2.2.3. Определение линейной усадки образцов

Определение изменения линейных размеров керамических образцов в ходе обжига проводили с помощью штангенциркуля с погрешностью $\pm 0,25$ мм.

2.2.4. Определение пористости, водопоглощения и средней плотности изделия (ГОСТ 2409-80)

Определение открытой пористости для керамических материалов зернистого строения проводили с помощью гидростатического взвешивания. Определение кажущейся плотности, открытой пористости, водопоглощения, проводили по методикам, описанным в [105].

2.2.5. Предел прочности при изгибе (ГОСТ 8462-75)

Определение предела прочности керамики зернистого строения при изгибе проводили по методике, описанной в работе [105].

2.2.6. Определение коэффициента газопроницаемости образца (ГОСТ 11573-98)

Газопроницаемость, т. е, способность керамических тел пропускать через свои поры газы, оценивают коэффициентом, который показывает, какое количество газа с данной вязкостью в единицу времени протекает через единицу площади и единицу толщины тела при определенной разности давления с обеих сторон испытуемого образца.

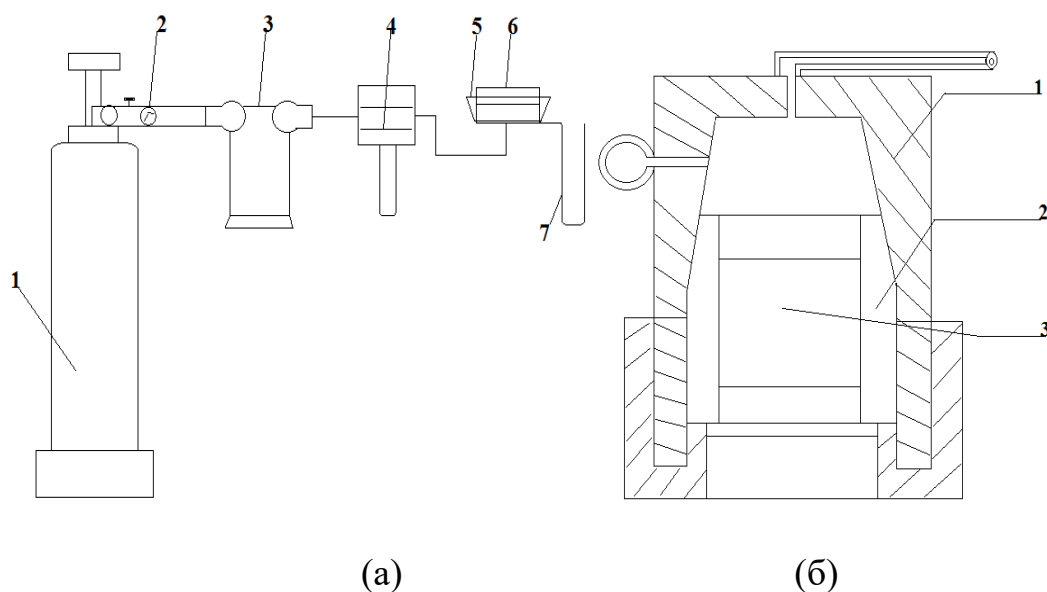


Рис. 2.7. Схема определения коэффициента газопроницаемости [105]
 (а) 1 – баллон, 2 – редуктор, 3 – затвор, 4 – реометр, 5 – ячейка, 6 – образец, 7 – дифференциальный манометр и держателя;
 (б) 1 – корпус, 2 – резиновое уплотнение, 3 – образец.

Коэффициент газопроницаемости K , мкм^2 , определяют по формуле:

$$K_{\text{газ}} = \eta h / S t * V / P_1 - P_2 * 2P / P_1 + P_2 \quad (2.6)$$

где: η – вязкость газа; h – высота образца; S – площадь образца; t – время; P – давление, при котором определяется объем газа; V – объем прошедшего газа; P_1 и P_2 – давление на входе и выходе из образца (обычно $P = P_2$ – атмосферному давлению) [105].

2.2.7. Определение среднегидравлического размера пор

Определение среднегидравлического размера пор по газопроницаемости образца:

$$R = \frac{\sqrt{800\eta \cdot K_{\text{газ}}}}{P_{\text{отк}}} \quad (2.7)$$

где: $K_{\text{газ}}$ - коэффициент газопроницаемости образца, мкм, $P_{\text{отк}}$ – открытая пористость, % [105].

2.2.8. Сканирующая электронная микроскопия

Сущность метода заключается в сканировании поверхности образца сфокусированным пучком электронов с одновременной регистрацией вторичных и/или отражённых электронов, возникающих при взаимодействии электронов пучка с атомами образца.

Микроскопическое исследование образца проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе Vega3 фирмы Tescan с катодом из гексаборида лантана (LaB_6) в режиме высокого вакуума. Предварительно на образец был напылён тонкий слой углерода (до 15 нм) для создания электропроводящего покрытия. Съёмку проводили с использованием детектора Эверхарта-Торнли для вторичных электронов (SE), позволяющего получить топографически контрастные («рельефные») изображения. Ускоряющее напряжение при съёмке составляло 5 кВ [106].

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

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

Из данных литературы известно, что при введении монофракционных заполнителей открытая пористость получается около 40% и при этом размер пор становится более равномерным. Однако такая керамика обладает небольшой прочностью, хотя и хорошей газопроницаемостью [3]. Для изучения влияния зернового состава наполнителя из ЭПК и количества связки на свойства пористой керамики в качестве модельной связки был выбран фарфор. Связка из фарфора является доступной, дешевой и имеет относительно низкую температуру спекания. Не слишком высокая прочность связки позволит яснее выявить влияние структуры материала на свойства пористой керамики. В то же время эту связку тоже можно применять, если нет высоких требований к прочности керамики.

В этом разделе будут описаны исследования в области получения пористых керамических материалов на основе монофракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора.

В качестве наполнителя применяли огнеупорные фракции электрокорунда белого (Россия) 0,5 мм. В качестве связки использовали порошки фарфоровой массы (Гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ – полуфарфор литейный) [103]. Высушенную фарфоровую массу (далее фарфор) смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч, соотношение мелющие шары : материал 1:1. Были приготовлены составы с соотношением ЭПК / 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°C. У спеченных образцов определяли открытую

пористость, плотность и прочность при 3-х точечном изгибе по методикам, описанным в работе [105].

Результаты определения керамических свойств и предела прочности при изгибе образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350°C, представлены в табл. 3.1.

Таблица. 3.1. Керамические свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и обожженных при температуре 1350°C

Соотношение ЭПК / фарфор, (масс.%)	Давление прессования, (МПа)	$P_{отк}$, (%)	$\rho_{ср}$, (г/см ³)	$\sigma_{изг}$, (МПа)
99/1	50	31	2,65	3,4
	25	33	2,59	1,1
97/3	50	30	2,71	4,8
	25	31	2,62	2,5
95/5	50	28	2,74	6,6
	25	30	2,67	3,5
93/7	50	25	2,88	8,6
	25	25	2,85	4,0
90/10	50	22	2,91	9,3
	25	23	2,91	4,5

С увеличением содержания связки из фарфора от 1 до 10% ($P_{отк}$) уменьшалась от 33 до 23% ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 31 до 22% ($P_{прес} = 50$ МПа). Следует отметить, что при повышении содержания фарфора в формовочной массе от 1 до 5% ($P_{отк}$) уменьшалась меньше — от 33 до 30% ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 31 до 28% ($P_{прес} = 50$ МПа), чем при увеличении содержания фарфора от 5 до 10% — от 30 до 23% ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 28 до 22% ($P_{прес} = 50$ МПа). Открытая пористость образцов значительно уменьшалась при содержании добавки в интервале от 5 до 7%.

Результаты определения открытой пористости ($P_{отк}$) образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350°C, показаны на рис. 3.1.

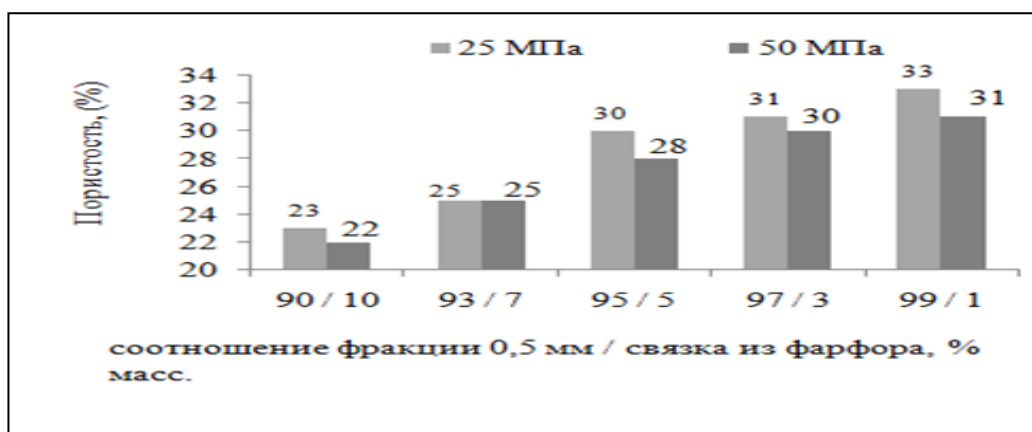


Рис. 3.1. Влияние соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связки из фарфора на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25 и 50 МПа

Результаты определения средней плотности ($\rho_{\text{ср}}$) образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350°C, показаны на рис. 3.2.

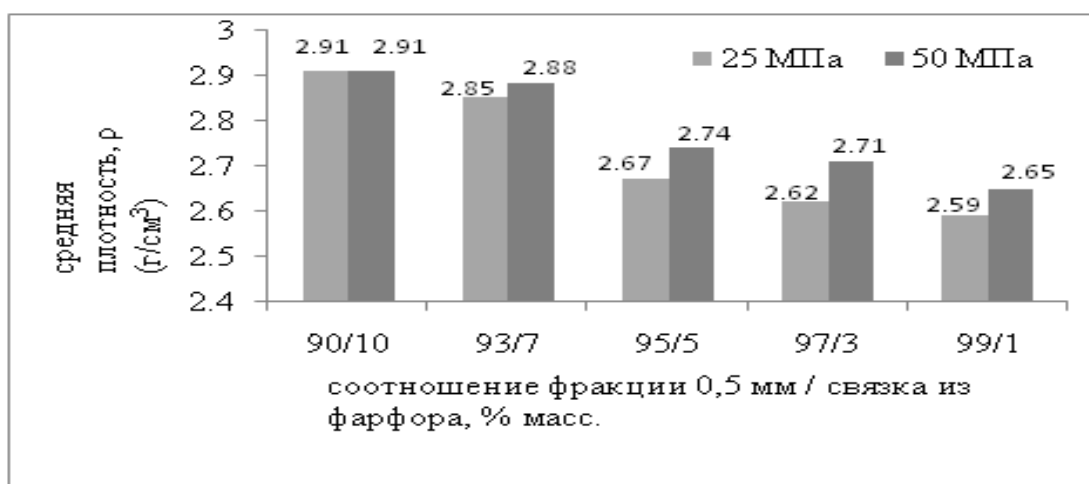


Рис. 3.2. Влияние соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связки из фарфора на среднюю плотность пористых образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25 и 50 МПа

С увеличением содержания связки из фарфора от 1 до 10% ($\rho_{\text{ср}}$) увеличивалась от 2,59 до 2,91 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа) и от 2,65 до 2,91 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа). Как и при изменении пористости, при повышении содержания

фарфора в массе от 1 до 5% ($\rho_{\text{ср}}$) повышалась меньше — от 2,59 до 2,67 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа) и от 2,65 до 2,74 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа), чем при увеличении содержания добавки фарфора от 5 до 10% (от 2,67 до 2,91 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа) и от 2,74 до 2,91 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа). При давлении прессования 25 МПа повышение ($\rho_{\text{ср}}$) при увеличении содержания добавки от 5 до 10% более значительно повышается, что согласуется и изменениями открытой пористости.

Результаты определения предела прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350°C, показаны на рис. 3.3.



Рис. 3.3. Влияние соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связки из фарфора на механическую прочность образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2 ч), полученных при давлениях прессования 25 и 50 МПа

С увеличением содержания связки из фарфора от 1 до 10% ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов увеличивалась от 1,1 до 4,5 МПа ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа) и от 3,4 до 9,3 МПа ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа). У образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа, увеличение содержания фарфора до 5% приводило к росту ($\sigma_{\text{изг}}$) от 1,1 до 3,5 МПа (т. е. в ~ 3,2 раза), а при увеличении от 5 до 10% ($\sigma_{\text{изг}}$) возрос от 3,5 до 4,5 (т.е. в ~ 1,3 раза). У образцов, отпрессованных при 50 МПа, увеличение содержания фарфора от 1 до 5% приводило к росту ($\sigma_{\text{изг}}$) от 3,4 до 6,6 МПа (т. е. в ~ 1,9 раза), а от 5 до 10% — к росту ($\sigma_{\text{изг}}$) от 6,6 до 9,3 МПа (т. е. в ~ 1,4 раза).

Изменение значения ($\sigma_{\text{изг}}$) с увеличением содержания фарфора от 1 до 5% и от 5 до 10% было намного значительнее, чем изменения ($\rho_{\text{ср}}$) и ($\Pi_{\text{отк}}$).

Увеличение давления прессования образцов от 25 до 50 МПа сильно повышало ($\sigma_{\text{изг}}$). При этом ($\sigma_{\text{изг}}$) возрос значительно больше при содержании фарфора 1%, чем при его содержании 10%. В первом случае ($\sigma_{\text{изг}}$) увеличился примерно в 3,1 раза (от 1,1 до 3,4 МПа), во втором — в 2,1 раза (от 4,5 до 9,3 МПа). При повышении содержания фарфора от 1 до 7% ($\sigma_{\text{изг}}$) возрос больше, чем при содержании добавки от 7 до 10%.

Результаты определения керамических свойств и предела прочности при изгибе образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450°C, представлены в табл. 3.2.

Таблица. 3.2. Керамические свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и обожженных при температуре 1450°C

Соотношение ЭПК / фарфор, (масс.%)	Давление прессования, (МПа)	$\Pi_{\text{отк}}$, (%)	$\rho_{\text{ср}}$, (г/см ³)	$\sigma_{\text{изг}}$, (МПа)
99/1	50	30	2,69	4,1
	25	33	2,55	1,5
97/3	50	28	2,78	5,8
	25	30	2,68	2,6
95/5	50	26	2,80	7,4
	25	28	2,73	3,7
93/7	50	25	2,86	9,0
	25	25	2,85	4,0
90/10	50	22	2,90	9,8
	25	22	2,90	5,4

Результаты определения ($\Pi_{\text{отк}}$) образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450°C, показаны на рис. 3.4.

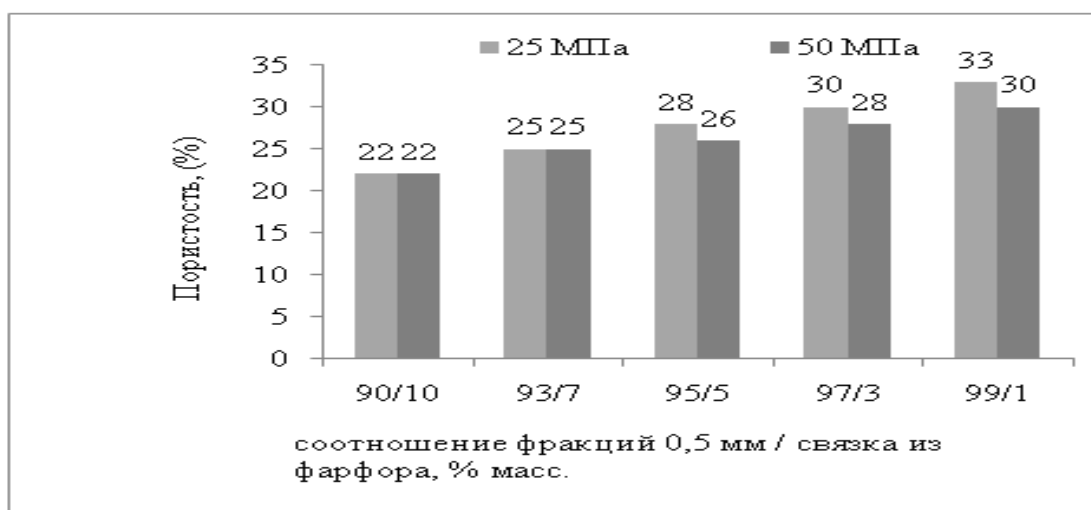


Рис. 3.4. Влияние соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связки из фарфора на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25 и 50 МПа

С увеличением содержания связки из фарфора от 1 до 10% ($P_{отк}$) образцов уменьшилась от 33 до 22% ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 30 до 22% ($P_{прес} = 50$ МПа). В образцах, отпрессованных под давлением 50 МПа, зависимость близка к линейной. При повышении содержания фарфора от 1 до 5% ($P_{отк}$) уменьшилась от 33 до 28% ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 30 до 26% ($P_{прес} = 50$ МПа), а при увеличении содержания фарфора от 5 до 10% — от 28 до 22% ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 26 до 22% ($P_{прес} = 50$ МПа). Однако эти закономерности выражены значительно слабее, чем после обжига при 1350°C. При содержании фарфора 5% давления прессования влияло на ($P_{отк}$), которая начинала уменьшаться. При содержании фарфора 7 и 10% давление прессования не влияло на ($P_{отк}$) образцов. Значения ($P_{отк}$) (22%) при содержании фарфора 10% у образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 и 1450°C, совпали.

Результаты определения ($\rho_{ср}$) образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450°C, показаны на рис. 3.5.

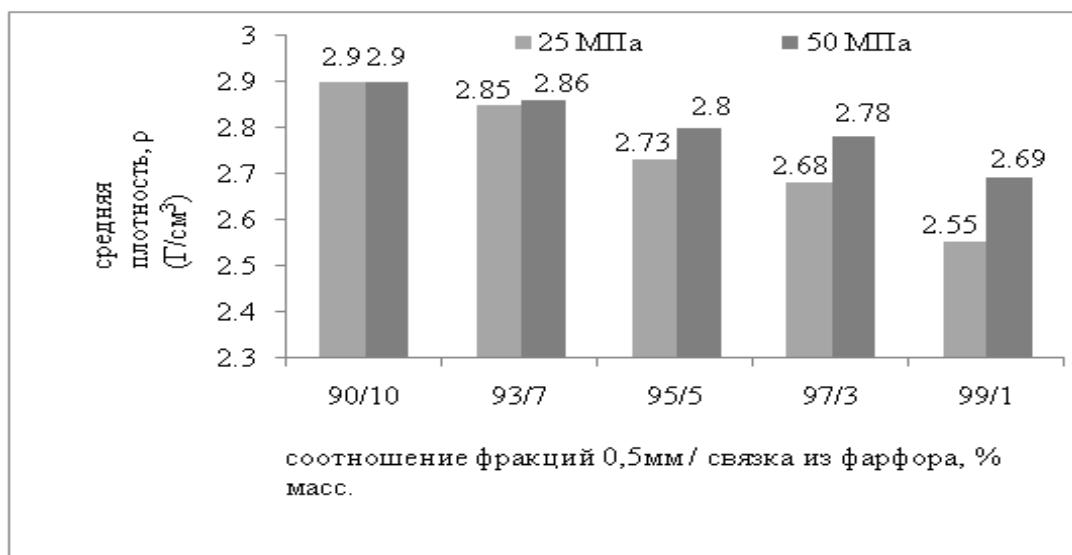


Рис. 3.5. Влияние соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связки из фарфора на среднюю плотность пористых образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25 и 50 МПа

С увеличением содержания связки из фарфора от 1 до 10% ($\rho_{\text{ср}}$) увеличивалась от 2,55 до 2,9 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа) и от 2,69 до 2,9 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа). Как и для ($P_{\text{отк}}$), при содержании фарфора более 5% давления прессования влияло на ($\rho_{\text{ср}}$), которая начинала уменьшаться, и при содержании фарфора 7 и 10% оно не влияло на ($\rho_{\text{ср}}$) образцов. Как и для ($P_{\text{отк}}$), эти закономерности выражены значительно слабее, чем после обжига при 1350°C. Значения ($\rho_{\text{ср}}$) при содержании фарфора 10% у образцов, отпрессованных при давлениях 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 и 1450°C, практически совпали (2,91 – 2,90 г/см³).

Результаты определения ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450°C, показаны на рис. 3.6.

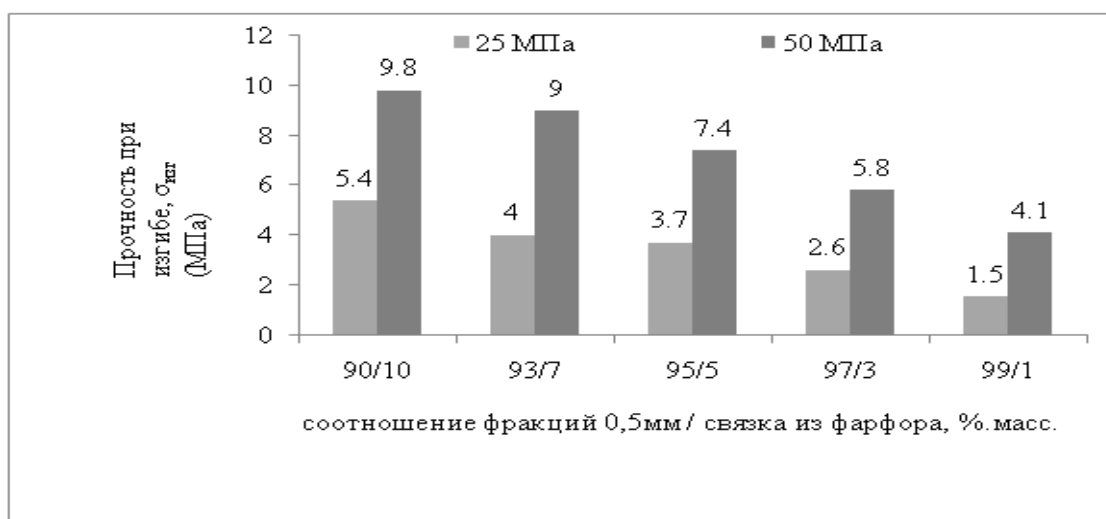


Рис. 3.6. Влияние соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связки из фарфора на механическую прочность образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25 и 50 МПа

Как и после обжига при 1350°C, с увеличением содержания связки из фарфора от 1 до 10% ($\sigma_{изг}$) увеличивался от 1,5 до 5,4 МПа ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 4,1 до 9,8 МПа ($P_{прес} = 50$ МПа). У образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа, увеличение содержания фарфора до 5% приводило к росту ($\sigma_{изг}$) от 1,5 до 3,7 МПа (т. е. в ~ 2,5 раза), а от 5 до 10% — к росту ($\sigma_{изг}$) от 3,7 до 5,4 МПа (т. е. в ~ 1,5 раза). У образцов, отпрессованных под давлением 50 МПа, увеличение содержания фарфора до 5% приводило к росту ($\sigma_{изг}$) от 4,1 до 7,4 МПа (т. е. в ~ 1,8 раза), от 5 до 10% — к росту ($\sigma_{изг}$) от 7,4 до 9,8 МПа (т. е. в ~ 1,3 раза). Как и после обжига при 1350°C, изменение ($\sigma_{изг}$) с увеличением содержания фарфора от 1 до 5% и от 5 до 10% намного значительнее, чем изменение ($\rho_{ср}$) и ($\Pi_{отк}$) образцов.

Повышение давления прессования образцов от 25 до 50 МПа сильно повышало ($\sigma_{изг}$). При этом ($\sigma_{изг}$) увеличивался значительно больше при содержании фарфора 1%, чем при его содержании 10%. В первом случае он возрос примерно в 2,7 раза (от 1,5 до 4,1 МПа), во втором — примерно в 1,8 раза (от 5,4 до 9,8 МПа). Повышение температуры обжига от 1350 до 1450°C привело к росту ($\sigma_{изг}$) образцов. У образцов с 1% фарфора, отпрессованных под

давлением 25 МПа, ($\sigma_{\text{изг}}$) повысился от 1,1 до 1,5 МПа (в $\sim 1,4$ раза), а у образцов с 10% фарфора — от 4,5 до 5,4 МПа (в 1,2 раза). У образцов с 1% фарфора, отпрессованных под давлением 50 МПа, ($\sigma_{\text{изг}}$) возрос от 3,4 до 4,1 МПа (в 1,2 раза), а у образцов с 10% фарфора – от 9,3 до 9,8 МПа (в $\sim 1,1$ раза). Повышение температуры обжига от 1350 до 1450°C сильнее сказывается на увеличении ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов, содержащих небольшое количество фарфоровой связки (1%) и отпрессованных под более низким давлением прессования (25 МПа).

С повышением прилагаемого давления каркас уплотняется и упрочняется, защищая не входящие в него области от уплотнения. Эволюция структуры каркаса происходит таким образом, чтобы максимально передать энергию в окружающую среду (стенки пресс-формы). Структуры, которые позволяют открытым системам эффективно передавать энергию в окружающую среду, называют диссипативными. Энергию, которую заготовка не сможет передать в окружающую среду, открытая система (заготовка) будет вынуждена запастись внутри себя путем создания аккумулирующих структур [107 – 109]. Чаще всего это различные виды дефектов от точечных дефектов структуры и нано- до макропор и трещин. Образующийся при формовании заготовки каркас является диссипативной структурой, а более пористые области, располагающиеся между локальными уплотнениями, можно отнести к аккумулирующим структурам. Это деление достаточно условно, поскольку в зависимости от складывающихся условий диссипативные структуры могут играть роль аккумулирующих и наоборот [107].

Каркас образуют наиболее плотные и прочные области заготовки. Структура каркаса определяется силами трения между частицами формуемой массы (внутреннее трение) и частицами и стенками формы (внешнее трение). При формовании заготовок методом сухого прессования роль внешнего трения очень существенна. Именно каркас сформованной заготовки и его эволюция в течение сушки и спекания вносят основной вклад в прочностные свойства и

заготовки, и спеченного керамического изделия. Площадь сечения каркаса меньше, чем площадь сечения прессуемого образца, поэтому давление прессования на материал, входящий в каркас, будет больше, чем рассчитанное на все сечение образца.

Фарфоровая связка содержит более мелкие частицы порошка (не менее 98% <63 мкм), чем наполнитель из ЭПК (~ 0,5 мм). Увеличение содержания мелких частиц будет увеличивать внешнее и внутреннее трение, способствующее образованию каркаса. В то же время фарфор содержит глинистые компоненты, которые вместе с временной технологической связкой (ПВС) повышают пластичность и понижают трение. Это будет несколько увеличивать деформацию каркаса и площадь сечения входящих в него областей, что приведет к уменьшению давления прессования на материал каркаса. Повышение содержания фарфора способствует выдавливанию частиц фарфора из каркаса в прилегающие менее плотные области. Поэтому при высоком содержании добавки фарфора влияние увеличения количества связки на прочность уменьшается. Этим можно объяснить, что масса с 1% фарфора оказывается значительно более чувствительной к повышению давления прессования, чем масса с 10% фарфора. Повышение давления прессования от 25 до 50 МПа (обжиг при 1350°C) приводит к росту ($\sigma_{изг}$) образцов с 1% фарфора примерно в 3,1 (от 1,1 до 3,4 МПа), а образцов с 10% фарфора — примерно в 2,1 (от 4,5 до 9,3 МПа) раза, хотя абсолютное значение ($\sigma_{изг}$) образцов с 10% фарфора значительно выше. Давление прессования является важнейшим фактором, влияющим на формирование структуры каркаса.

Повышение температуры обжига от 1350 до 1450°C приводит к некоторому перераспределению жидких компонентов фарфора и диффузионному массопереносу между каркасом и прилегающими к нему областями. Тем не менее образующаяся при прессовании образцов структура каркаса (под давлением прессования) оказывает определяющее влияние на их прочностные свойства.

Прочность спеченных образцов не очень высока. Причиной этого может быть 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 напряжений и микротрещин, понижающих прочность керамики. При давлении прессования 50 МПа ($\sigma_{изг}$) образцов с 10% фарфора с повышением температуры обжига возрос лишь от 9,3 до 9,8 МПа (примерно в 1,1 раза). При давлении прессования 25 МПа ($\sigma_{изг}$) образцов с 10% фарфора с повышением температуры обжига также возрос незначительно — от 4,5 до 5,4 МПа (в 1,2 раза). Это подтверждает определяющую роль повышения давления прессования от 25 до 50 МПа на структуру и прочность каркаса.

При уменьшении количества фарфоровой связки влияние температуры спекания усиливалось, хотя и в меньшей степени, чем давления прессования. У образцов с 1% фарфора, спрессованных 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). Появление жидкой фазы при спекании значительно облегчает перемещение 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.

Если в прочность материала основной вклад вносит каркас, то в пористость — области, располагающиеся в пустотах каркаса. При увеличении давления прессования в областях, образующих каркас, плотность возрастает, а пористость уменьшается. В областях, не входящих в каркас, эти процессы происходят значительно менее интенсивно, поскольку их защищает каркас. Именно эти области вносят основной вклад в пористость керамических образцов.

При увеличении содержания фарфора пористость начинает уменьшаться. В процессе прессования фарфоровая связка может перераспределяться и

выдавливаться из каркаса в окружающие его области. Этому способствуют присутствие ПВС и глинистых компонентов фарфора, а препятствуют силы трения. После обжига образцов при 1350°C повышение содержания фарфора в формовочной массе от 1 до 5% меньше снижает ($P_{отк}$) — от 33 до 30% ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 31 до 29% ($P_{прес} = 50$ МПа), чем при увеличении содержания фарфора от 5 до 10% — от 30 до 22% ($P_{прес} = 25$ МПа) и от 29 до 21% ($P_{прес} = 50$ 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% фарфора не зависела от повышения давления прессования от 25 до 50 МПа. 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% — от 28 до 22%. У образцов, отпрессованных под давлением 50 МПа, зависимость уменьшения ($P_{отк}$) от содержания фарфора приближается к линейной.

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 фарфора меняет структуру каркаса и окружающих его областей. Присутствие ПВС и глинистых компонентов способствует при прессовании перераспределению компонентов фарфора между каркасом и окружающими его областями. При спекании жидкая фаза (ее количество и свойства) также способствует процессам перераспределения компонентов фарфора. Это изменяет структуру керамики и понижает влияние давления прессования на пористость и среднюю плотность керамики [110].

3.2. Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов на основе монофракционных порошков ЭПК с фарфоровой 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 фарфоровой связки. Коэффициент проницаемости оценивают по способности пористого керамического материала пропускать жидкость или газ под действием перепада давления [7].

В качестве наполнителя применяли огнеупорные фракции электрокорунда белого (Россия) 0,5 мм. В качестве упрочняющей связки применяли порошки фарфоровой массы (Гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ – полуфарфор литейный) [103].

Для получения пористых проницаемых керамических изделий достаточной для условий эксплуатации прочности и высоких фильтрующих свойств важен подбор соотношения зерен наполнителя крупной и мелкой фракции 0,5 мм / связки из фарфора: 90/10; 93/7; 95/5; 97/3 и 99/1. Давление прессования образцов составляло 25 и 50 МПа, максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450°C. На полученных образцах изучали открытую пористость, плотность, механическую прочность, коэффициент газопроницаемости и пористость материалов по методикам, приведенным в [105].

Свойства образцов из монофракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора, обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис. 3.7.

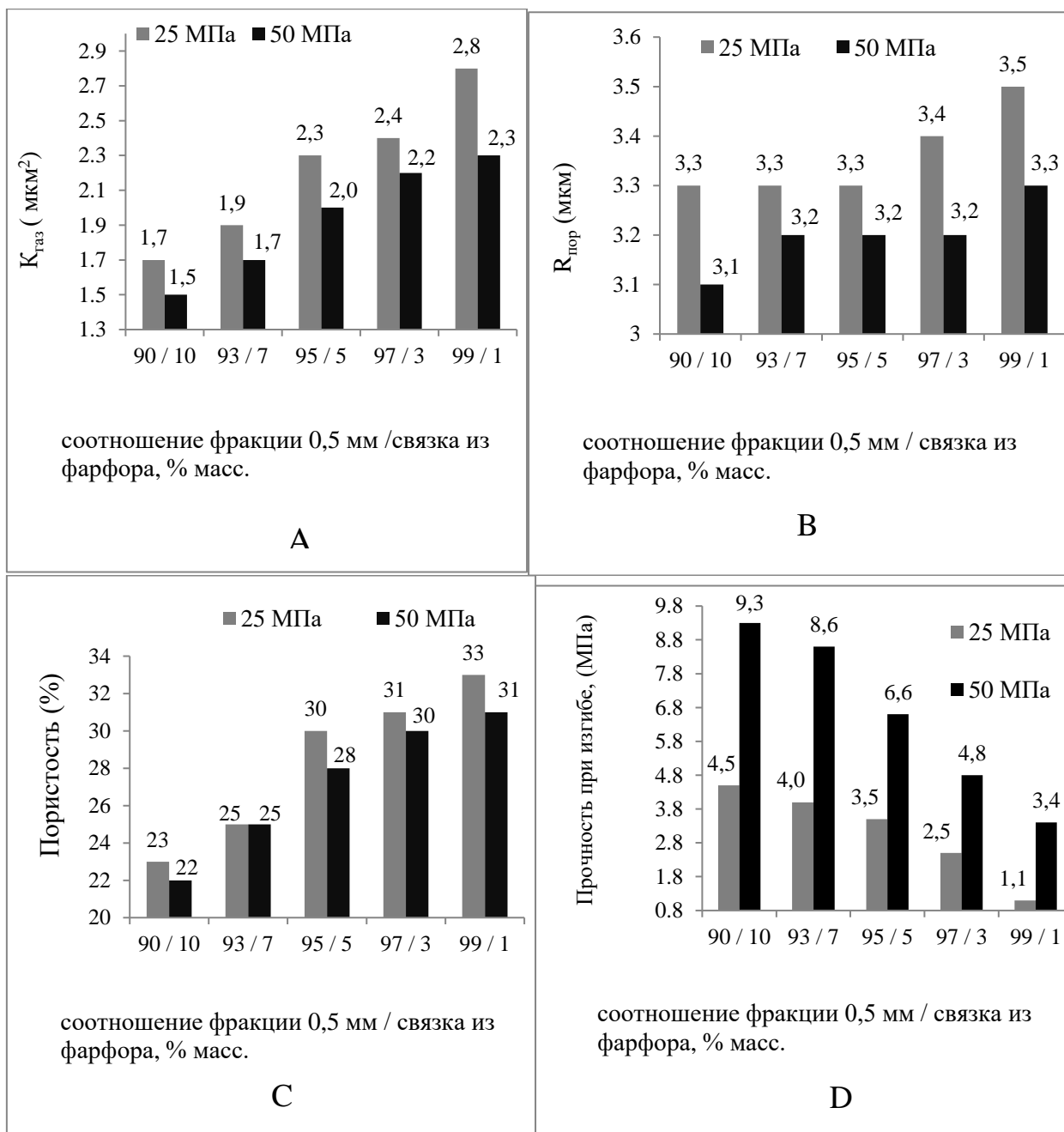


Рис. 3.7. Зависимость свойств монофракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок 25 и 50 МПа и обожженных при температуре 1350°С, 2 ч, от соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связка из фарфора: А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиус пор; С – открытая пористость; Д – прочность при изгибе

При давлении прессования 25 МПа образцы 99/1 имели самое большое значение коэффициента газопроницаемости (2,8 мкм²), среднего радиуса пор (3,5 мкм), открытую пористость 33%, но относительно небольшую прочность

при изгибе (1,1 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава (95/5), отпрессованные при давлении 50 МПа. У них были ниже газопроницаемость (2,0 мкм²) и средний радиус пор (3,2 мкм), открытая пористость (28%), но прочность при изгибе значительно выросла (6,6 МПа). Несколько уступая образцам, отпрессованным при 25 МПа, по газопроницаемости и среднему радиусу пор, они были в 6 раз прочнее (6,6 против 1,1 МПа). С уменьшением содержания связки из фарфора от 10 до 1% в наполнителе ЭПК открытая пористость увеличивается от 23 до 33% ($P_{\text{прес}}$ 25 МПа), от 22 до 31% ($P_{\text{прес}}$ 50 МПа). Максимальное значение открытой пористости 33% показали образцы с соотношением 99/1 ЭПК (0,5мм) и связки из фарфора, отпрессованные под давлением 25 МПа. После обжига при 1350°С среднее значение пористости 28% (см. рис. 3.7, С). С уменьшением содержания связки из фарфора от 10 до 1%, прочность образцов при изгибе уменьшается от 4,5 до 1,1 МПа ($P_{\text{прес}}$ 25 МПа), от 9,3 до 3,4 МПа ($P_{\text{прес}}$ 50 МПа). Повышение давления прессования образцов с 25 до 50 МПа повышало прочность при изгибе (см. рис. 3.7, D).

Свойства образцов из монофракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора, обожженных при температуре 1450°С, представлены на рис. 3.8.

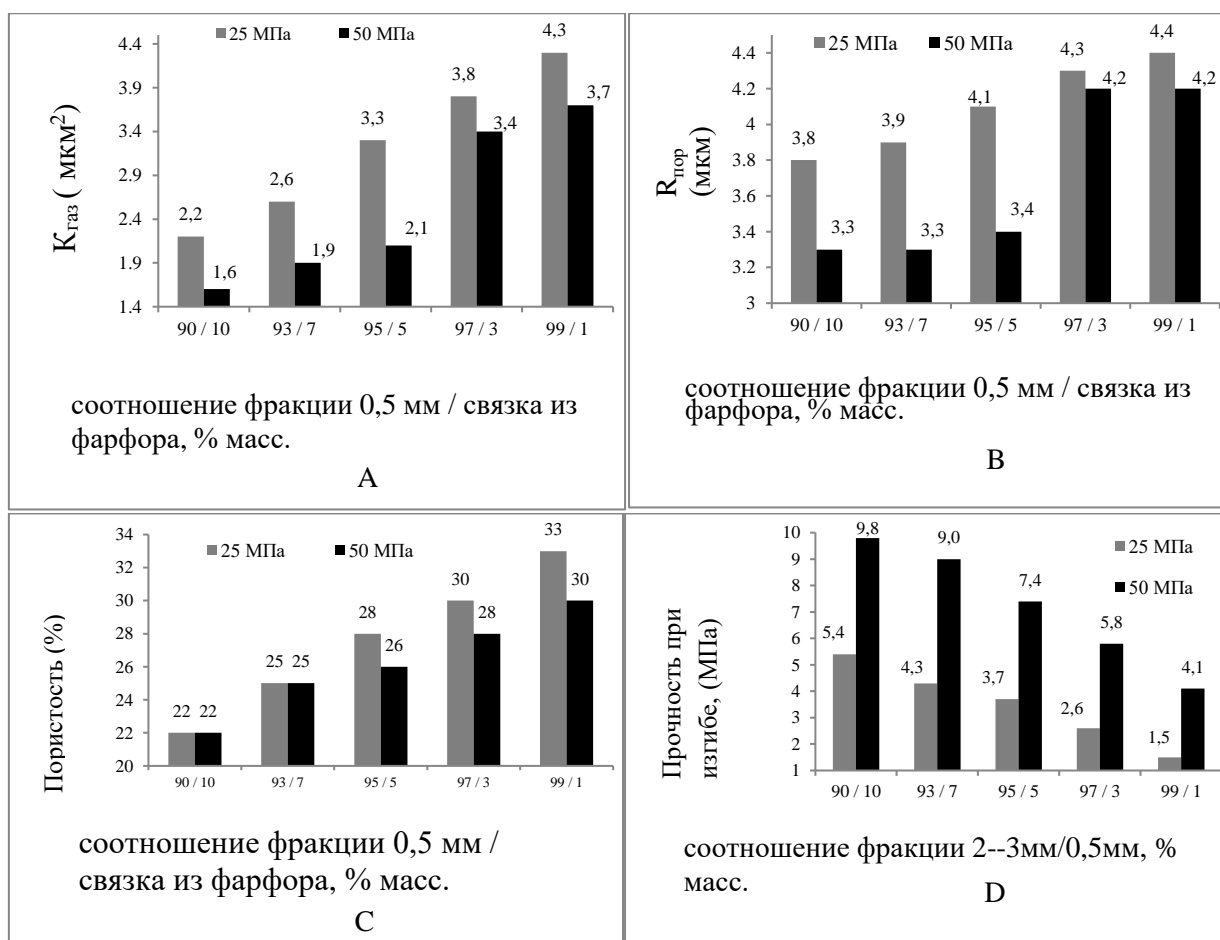


Рис. 3.8. Зависимость свойств монофракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок 25 и 50 МПа и обожженных при температуре 1450°C, 2 ч, от соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связка из фарфора: А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиуса пор; С – открытая пористость; Д – прочность при изгибе

При давлении прессования 25 МПа образцы 99/1 имели самое большое значение коэффициента газопроницаемости ($4,3 \text{ мкм}^2$), и среднего радиуса пор ($4,4 \text{ мкм}$), открытую пористость 33%, но относительно небольшую прочность при изгибе (1,5 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава (95/5), отпрессованные при давлении 50 МПа. У них были ниже газопроницаемость ($2,1 \text{ мкм}^2$) и средний радиус пор ($3,4 \text{ мкм}$), открытая пористость (26%), но прочность при изгибе значительно выросла (7,4 МПа). Несколько уступая образцам, отпрессованным при 25 МПа, по газопроницаемости и среднему радиусу пор, они были в 5 раза прочнее (7,4

против 1,5 МПа). С уменьшением содержания связки из фарфора от 10 до 1% в наполнителе ЭПК открытая пористость увеличивается от 22 до 33% ($P_{\text{прес}}$ 25 МПа), от 22 до 30% ($P_{\text{прес}}$ 50 МПа). Максимальное значение открытой пористости 33% показали образцы с соотношением 99/1 ЭПК (0,5мм) и связки из фарфора, спрессованные под давлением 25 МПа. После обжига при 1450°C среднее значение пористости 27% (см. рис. 3.8, С). С уменьшением содержания связки из фарфора от 10 до 1%, прочность образцов при изгибе уменьшается от 5,4 до 1,5 МПа ($P_{\text{прес}}$ 25 МПа), от 9,8 до 4,1 МПа ($P_{\text{прес}}$ 50 МПа). Повышение давления прессования образцов с 25 до 50 МПа повышало прочность при изгибе (см. рис. 3.8, D).

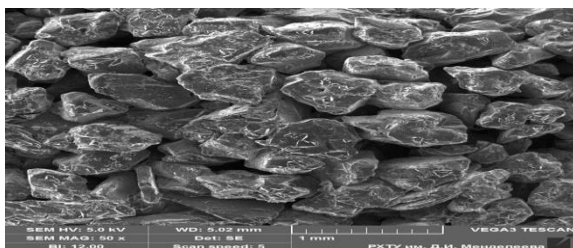
Изучение показало, что варьируя соотношение фракций ЭПК (0,5 мм) / связки из фарфора в ряду: 90/10; 93/7; 95/5; 97/3 и 99/1 давление прессования (25 и 50 МПа), максимальная температура обжига (1350 и 1450°C) можно влиять на изменение свойств пористого материала в следующих интервалах значений: открытая пористость (22 – 33%), прочность при изгибе (1,1 – 9,8 МПа), коэффициент газопроницаемости (1,5 мкм²– 4,3 мкм²), средний радиус пор (3,1 – 4,4 мкм).

В образцах из смеси 90/10 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°C) изменялся от 1,5 до 2,2 мкм², но при этом возрастала их прочность. При давлении прессования 25 МПа прочность при изгибе увеличивалась от 4,5 до 5,4 МПа, при давлении прессования 50 МПа от 9,3 до 9,8 МПа. В образцах из смеси 93/7 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°C) изменялся от 1,7 до 2,6 мкм², но при этом возрастала их прочность. При давлении прессования 25 МПа прочность при изгибе увеличивается от 4,0 до 4,3 МПа, при давлении прессования 50 МПа от 8,6 до 9,0 МПа. В образцах из смеси 95/5 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°C) изменялся от 1,98 до 3,27 мкм², но при этом возрастала их прочность. При давлении прессования 25 МПа прочность

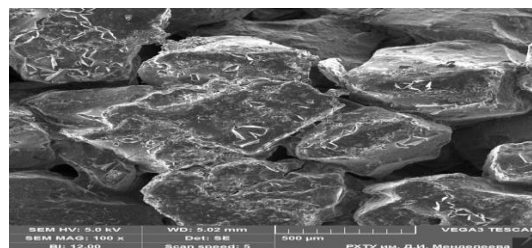
при изгибе увеличивалась от 3,5 до 3,7 МПа, при давлении прессования 50 МПа от 6,6 до 7,4 МПа. В образцах из смеси 93/7 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°С) изменялась от 2,2 до 3,8 мкм², но при этом возрастала их прочность. При давлении прессования 25 МПа прочность при изгибе увеличивалась от 2,5 до 2,6 МПа, при давлении прессования 50 МПа от 4,8 до 5,8 МПа. В образцах из смеси 99/1 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°С) изменялся от 2,3 до 4,3 мкм², но при этом возрастала их прочность. При давлении прессования 25 МПа прочность при изгибе увеличивалась от 1,1 до 1,5 МПа, при давлении прессования 50 МПа от 3,4 до 4,1 МПа.

В формуемых массах из монофракционных составов (0,5 мм) увеличение содержания количества связки из фарфора облегчает уплотнение каркаса и всей заготовки. Увеличение содержания связки за счет наполнителя способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего повышение прочности керамики и уменьшению пористости [110]. После обжига при 1350 и 1450°С при уменьшении количества связки из фарфора от 10 до 1%, коэффициент газопроницаемости и средний размер пор увеличиваются (см. рис. 3.7 и 3.8).

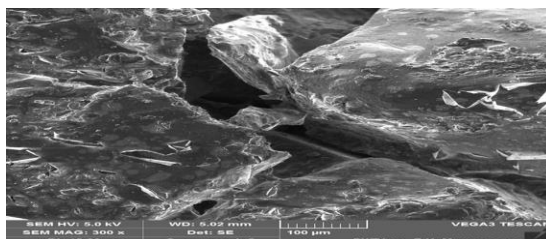
Фотографии сколов образцов пористой керамики приведены на рисунке 3.9 (монофракционный состав ЭПК).



(50x)



(100x)



(300x)

Рис. 3.9. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T = 1350^{\circ}\text{C}$ и полученной при давлении прессования заготовок 50 МПа из шихты: 95% - ЭПК (огнеупорная фракция 0,5 мм) / 5% - фарфор, $P_{\text{отк}} 28\%$, $\sigma_{\text{изг}} 6,6$ МПа, $K_{\text{газ}} 2,0$ мкм², $R_{\text{пор}} 3,2$ мкм

Для монофракционного состава (рисунок 3.9) стекловидная аморфная фаза, которая образуется при жидкофазном спекании добавки фарфора, 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. Переход на монофракционные составы дает возможность получения достаточно высокой газопроницаемости, но низкой прочности чем двухфракционные и трехфракционные составы.

В разделах 3.1 и 3.2 исследовали свойства и коэффициент газопроницаемости образцов, содержащих монофракционные порошки ЭПК. Результаты исследования монофракционных керамических материалов показали, что образцы имели достаточно высокие открытую пористость и коэффициент газопроницаемости, но прочность у образцов была низкой. Для повышения прочности при сохранении достаточно высокой пористости и проницаемости было решено исследовать двухфракционные составы наполнителя из ЭПК.

3.3. Керамические свойства и прочность проницаемых пористых материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора

В этом разделе описаны исследования в области получения пористых керамических материалов на основе наполнителя из двухфракционных порошков ЭПК с фарфоровой связкой. Из литературных данных известно, что при применении полифракционного наполнителя открытая пористость понижалась по сравнению с монофракционным наполнителем, но прочность образцов при этом повышалась.

В качестве наполнителя применяли огнеупорные фракции электрокорунда белого (Россия) 2 – 3 мм и 0,5 мм. В качестве упрочняющей связки применяли порошки фарфоровой массы (Гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ – полуфарфор литейный) [103]. Связка в процессе обжига прочно соединяла между собой зерна ЭПК. Количество зернистого заполнителя во всех массах составляло 95 масс.%, связки – 5 масс.%. Для получения пористых проницаемых керамических изделий с достаточной для условий эксплуатации прочностью и улучшенными фильтрующими свойствами изменяли соотношение зерен заполнителя крупной и мелкой фракции 2 – 3 мм / 0,5 мм: 0/95; 35/60; 40/55; 45/50; 50/45 и 95/0. В ходе эксперимента давление прессования составляло 25, 50 и 100 МПа (для составов 0/95 и 95/0 применяли давление 25 и 50 МПа), максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450°C. На полученных образцах изучали открытую пористость, плотность и механическую прочность в соответствии с методиками, описанными в работе [105].

Результаты определений открытой пористости ($P_{отк}$), средней плотности изделий ($\rho_{ср}$), и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) спеченных образцов приведены в табл. 3.3.

Таблица. 3.3. Керамические свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и обожженных при температурах 1350 и 1450°С

Состав образца		Давление прессования, (МПа)	Температура обжига, (°С)	П _{отк} , (%)	ρ _{ср} , (г/см ³)	σ _{изг} , (МПа)
Компонент	Содержание компонента, (масс.%)					
ЭПК фракции 2 – 3 мм	95	50	1350	18	3,10	7,1
		25	1350	18	3,15	3,6
Фарфор ПФЛ-1	5	50	1450	17	3,21	7,7
		25	1450	18	3,23	3,9
ЭПК фракции 0,5 мм	95	50	1350	28	3,02	6,6
		25	1350	30	3,05	3,5
Фарфор ПФЛ - 1	5	50	1450	26	3,02	7,4
		25	1450	28	3,06	3,7

Для составов, представленных в табл. 3.3, самый высокий показатель ($\sigma_{изг}$) был получен на образцах, отпрессованных под давлением 50 МПа из крупнозернистого порошка (2 – 3 мм), после обжига при 1450°С (7,7 МПа). Предел прочности при изгибе образцов, отпрессованных при давлении 50 МПа из мелкозернистого порошка (0,5 мм), после обжига при 1450°С также был высокий и составил 7,4 МПа. При снижении давления прессования прочность образцов значительно уменьшилась.

Влияние температуры обжига было меньше, чем давления прессования. Для образцов с наполнителем ЭПК фракции 0,5 мм, отпрессованных при 50 МПа, с понижением температуры обжига от 1450 до 1350°С ($\sigma_{изг}$) уменьшился со 7,4 до 6,6 МПа, а с наполнителем крупной фракции (2 – 3 мм) – со 7,7 до 3,9 МПа. Для мелкозернистой массы температура спекания (1350 и 1450°С), в отличие от крупнозернистой, меньше влияла на ($\sigma_{изг}$), 6,6 и 7,4 МПа у образцов, отпрессованных под давлением 50 МПа (см. табл. 3.3).

Результаты определения керамических свойств и предела прочности при изгибе образцов из двухфракционных составов, отпрессованных под давлением

25, 50 и 100 МПа и обожженных при 1350°C, представлены в табл. 3.4, обожженных при 1450°C – в табл. 3.5. Из двухфракционных материалов, спеченных при 1350°C, максимальную открытую пористость 26% и $\sigma_{изг}$ 6,6 МПа показали образцы с соотношением 35/60 крупной и мелкой фракций ЭПК, отпрессованные под давлением 50 МПа (см. табл. 3.4).

Таблица. 3.4. Керамические свойства образцов из двухфракционных составов, обожженных при 1350°C

Содержание в образце* ЭПК фракций 2 – 3 мм / 0,5 мм, (масс.%)	Давление прессования, (МПа)	$P_{отк}$, (%)	$\rho_{ср}$, (г/см ³)	$\sigma_{изг}$, (МПа)
35/60	100	23	2,97	9,8
	50	24	2,95	6,6
	25	26	2,87	1,9
40/55	100	22	3,03	12,2
	50	23	2,97	7,6
	25	24	2,94	2,4
45/50	100	19	3,15	12,9
	50	21	3,04	9,3
	25	22	3,03	4,8
50/45	100	17	3,18	13,5
	50	20	3,13	11,5
	25	21	3,06	5,3

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

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа, обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис. 3.10.

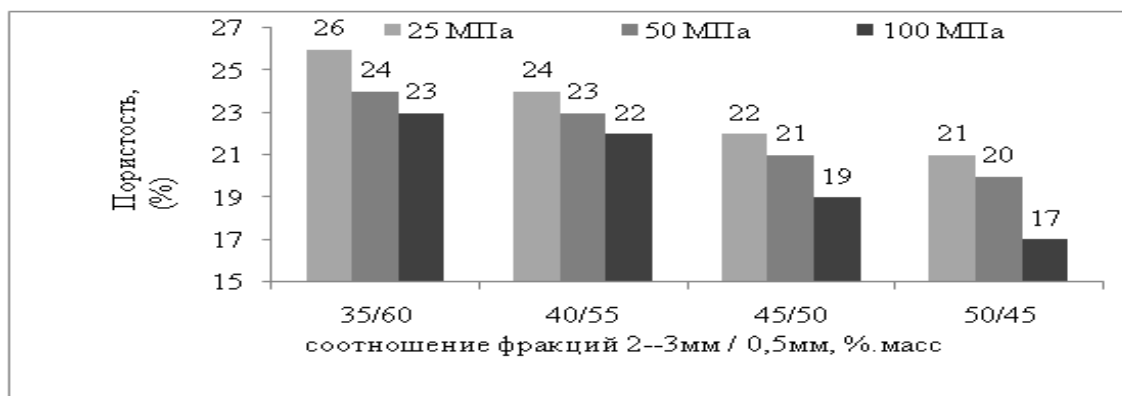


Рис. 3.10. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа

С увеличением содержания фракции 0,5 мм ЭПК открытая пористость увеличивается от 21 до 26% ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа), от 20 до 24% ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа) и от 17 до 23% ($P_{\text{прес}} = 100$ МПа). Максимальное значение открытой пористости 26% показали образцы с соотношением 35/60 крупной и мелкой фракции ЭПК, отпрессованные под давлением 25 МПа. После обжига при 1350°C среднее значение пористости 22%.

Результаты определения средней плотности образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа, обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис 3.11.

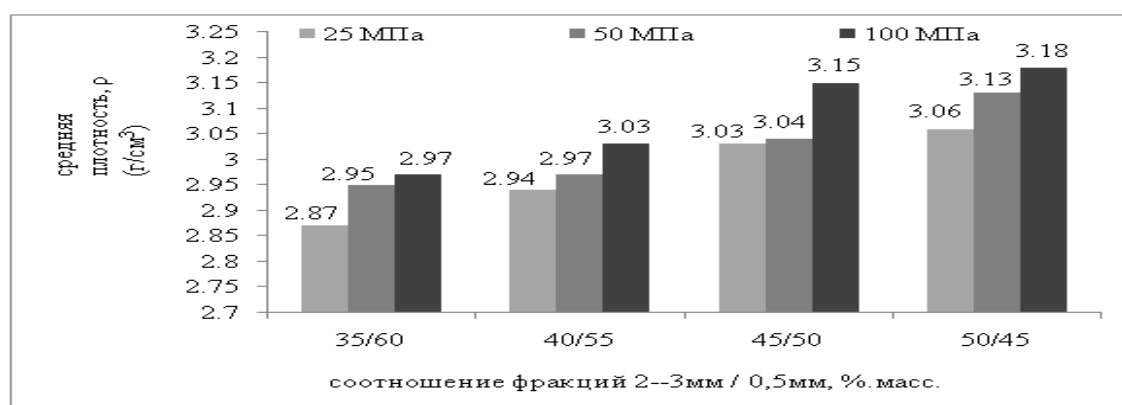


Рис. 3.11. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на среднюю плотность образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа

С увеличением содержания фракции 0,5 мм ЭПК средняя плотность понижается от 3,06 до 2,87 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа), от 3,13 до 2,95 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа) и от 3,18 до 2,97 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 100$ МПа).

Результаты определения прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа и обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис. 3.12.

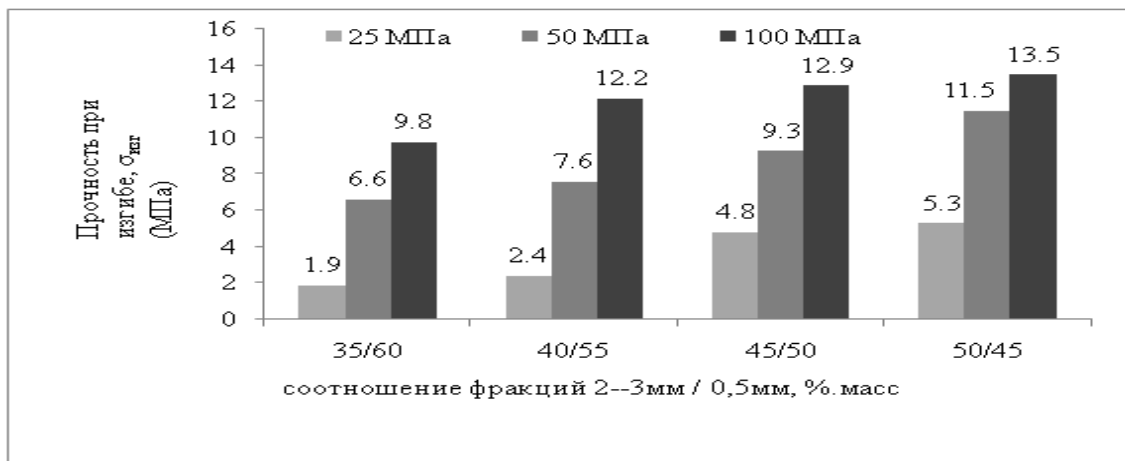


Рис. 3.12. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа

С уменьшением содержания фракции 0,5 мм ЭПК прочность образцов при изгибе увеличивается от 1,9 до 5,3 МПа ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа), от 6,6 до 11,5 МПа ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа) и от 9,8 до 13,5 МПа ($P_{\text{прес}} = 100$ МПа). Повышение давления прессования образцов с 25 до 100 МПа повышало прочность при изгибе.

Анализируя данные табл. 3.5, для образцов из тех же составов, что и в табл. 3.4, но обожженных при 1450°C, можно установить, что при давлении прессования 25 МПа (содержание ЭПК фракции 2 – 3 мм 40%, 0,5 мм 55%) спеченные пористые образцы имеют открытую пористость 21%, но относительно небольшую прочность при изгибе (3,8 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладает состав с соотношением крупной и мелкой фракций ЭПК 40/55, спрессованный под давлением 50 МПа (открытая пористость 22%, но прочность при изгибе 9,7 МПа). Несколько уступая такому

составу, отпрессованному при 25 МПа, он в 2,5 раза прочнее (9,7 против 3,8 МПа) (см. табл. 3.5)

Таблица. 3.5. Керамические свойства образцов из двухфракционных составов, обожженных при 1450°C

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

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

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа, обожженных при температуре 1450°C, представлены на рис 3.13.

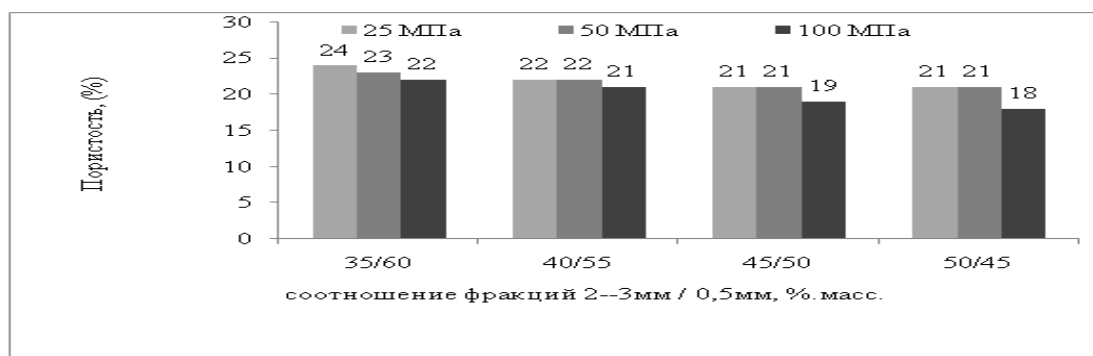


Рис. 3.13. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа

С увеличением содержания фракции 0,5 мм ЭПК открытая пористость увеличивается от 21 до 24% ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа), от 21 до 23% ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа) и от 18 до 22% ($P_{\text{прес}} = 100$ МПа). Максимальное значение открытой пористости 24% показали образцы с соотношением 35/60 крупной и мелкой фракции ЭПК, отпрессованные под давлением 25 МПа. После обжига при 1450°C среднее значение пористости 21%.

Результаты определения средней плотности образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа, обожженных при температуре 1450°C, представлены на рис 3.14.

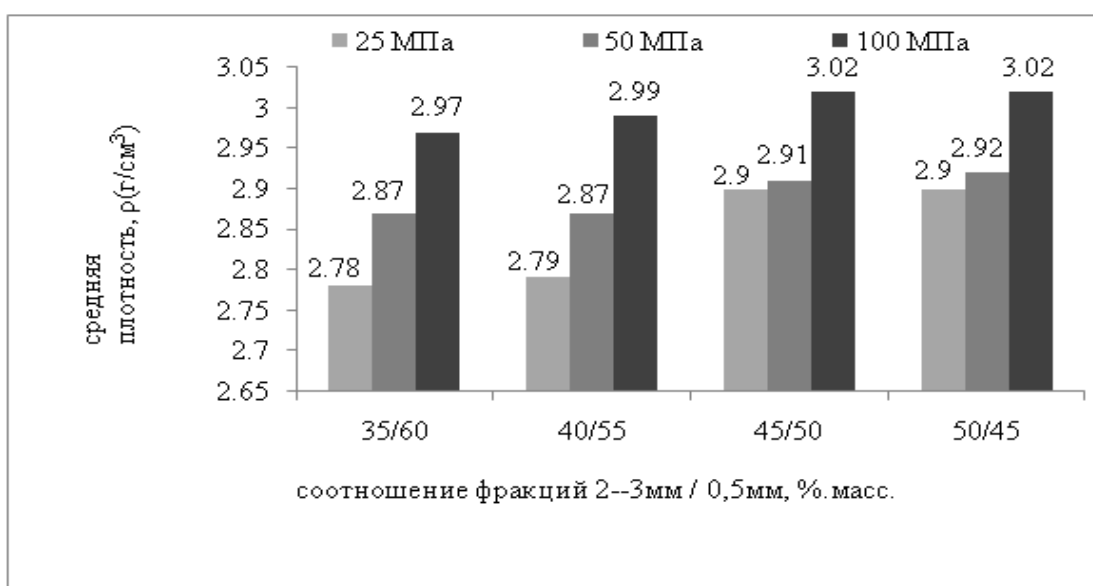


Рис. 3.14. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на среднюю плотность образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа

С увеличением содержания фракции 0,5 мм ЭПК средняя плотность понижается от 2,9 до 2,78 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа), от 2,92 до 2,87 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа) и от 2,97 до 3,02 г/см³ ($P_{\text{прес}} = 100$ МПа).

Результаты определения прочности при изгибе образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа и обожженных при температуре 1450°C, представлены на рис. 3.15.

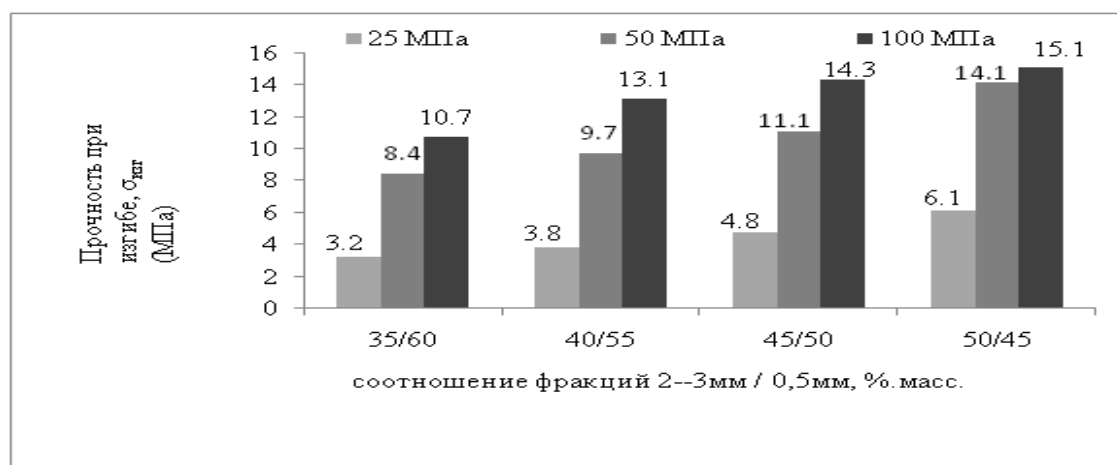


Рис. 3.15. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при различных давлениях прессования 25, 50 и 100 МПа

С уменьшением содержания фракции 0,5 мм ЭПК прочность образцов при изгибе увеличивается от 3,2 до 6,1 МПа ($P_{\text{прес}} = 25$ МПа), от 8,4 до 14,1 МПа ($P_{\text{прес}} = 50$ МПа) и от 10,7 до 15,1 МПа ($P_{\text{прес}} = 100$ МПа). Повышение давления прессования образцов с 25 до 100 МПа повышало прочность при изгибе.

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 и 100 МПа и при повышении максимальной температуры обжига от 1350 до 1450°C (см. табл. 3.4 и 3.5).

При прессовании в соответствии с принципом Ле-Шателье–Брауна керамическая заготовка создает структуры, препятствующие ее сжатию [107, 108]. Наиболее быстрым и эффективным является создание внутри заготовки пространственного каркаса из более плотных областей (локальных уплотнений) [111]. Каркас начинает воспринимать усилие прессования и пытается передать

его стенкам пресс-формы и пуансонам. Именно структура и свойства каркаса после прессования и спекания определяют прочность образцов. В массах с частицами заполнителя размером 2 – 3 и 0,5 мм при увеличении давления прессования от 25 до 50 МПа прочность после обжига при 1350 и 1450°С возрастала в 2,5 и 2 раза соответственно (см. табл. 3.3).

Структура каркаса и не входящих в него областей зависит не только от величины давления прессования, но и от его перераспределения в заготовке, определяемого силами внутреннего (между частицами массы) внешнего (между частицами массы и стенками пресс-формы) трения. В общем случае, чем меньше размер частиц, тем больше силы трения. Кроме того, массы с размером частиц 2 – 3 мм в сечении, перпендикулярном направлению приложения усилия имеют меньше контактов, чем массы с размером частиц 0,5 мм. Это способствует образованию более прочного каркаса и плотной заготовки из крупнозернистой массы. Поэтому средняя плотность спеченных образцов из масс с размером частиц 2 – 3 мм выше, чем из масс с размером 0,5 мм (см. табл. 3.3).

В процессе спекания, особенно в присутствии жидкой фазы, образующейся в фарфоровой связке, происходит изменение структуры каркаса и не входящих в него областей. Поэтому после обжига при 1350°С структура каркаса и не входящих в него областей меняется в большей мере. В результате открытая пористость образцов, спрессованных при 25 и при 50 МПа оказывается одинаковой (см. табл. 3.3). Однако структура пор может быть различной.

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. 3.4 и 3.5). Прочность спеченных образцов и их средняя плотность возрастают, что согласуется с описанным выше для табл.

3.3. В формировании каркаса при прессовании принимают участие мелкая и крупная фракции. Увеличение содержания крупной фракции способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего прочность керамики. Увеличение содержания мелкой фракции способствует повышению открытой пористости прежде всего в областях, не входящих в каркас.

Причиной может являться образование каркаса в результате действия сил внутреннего и внешнего трения при 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 $P_{отк}$ спеченных образцов вносит пористость областей, находящихся в пустотах каркаса. Свойства каркаса и областей, находящихся в его пустотах, определяют изменение открытой пористости и прочности спеченных образцов. Высокие плотность и прочность каркаса в заготовке приводят к тому, что прочность спеченного изделия тоже увеличивается [112]. Это объясняет, почему с увеличением соотношения крупной (2 – 3 мм) и мелкой (0,5 мм) фракций возрастает и пористость, и прочность спеченных пористых изделий. Следует отметить, что это действует в определенном, хотя и достаточно широком, интервале соотношений крупной и мелкой фракций.

Таким образом, меняя соотношение крупной (2 – 3 мм) и мелкой (0,5 мм) фракций электроплавленного корунда можно добиться увеличения прочности пористой керамики при сохранении достаточно высокой открытой пористости. На формирование каркаса влияет после сил внутреннего и внешнего трения при прессовании заготовки. Известно, что на свойства прессуемой керамической заготовки большое влияние оказывает зерновой состав массы, скорость нарастания и конечная величина давления прессования, а также вид и количество временной технологической связки. Эти же факторы влияют на распределение сил трения в прессуемой заготовке, структуру образующегося каркаса и областей, не входящих в каркас [113].

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

В этом разделе описаны исследования коэффициента газопроницаемости пористых керамических материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК и фарфоровой связки.

В качестве наполнителя брали фракции из ЭПК белого (Россия) 2 – 3 мм и 0,5 мм. В качестве связки применяли порошки фарфоровой массы (Гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ – полуфарфор литейный) [103].

Для получения пористых проницаемых керамических изделий достаточной для условий эксплуатации прочности и высоких фильтрующих свойств важен подбор соотношения зерен наполнителя крупной и мелкой фракции 2 – 3 мм / 0,5 мм: 0/95; 35/60; 40/55; 45/50; 50/45 и 95/0. Давление прессования образцов составляло 25, 50 и 100 МПа (для составов 0/95 и 95/0 применяли давление прессования 25 и 50 МПа), максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450°C. Образцы были изготовлены в виде балочек размером 40x7x6,5 мм и дисков диаметром 20 мм и толщиной 5,5 мм. На полученных образцах изучали открытую пористость, плотность, механическую прочность, коэффициент газопроницаемости и пористость материалов по методикам, приведенным в [105].

Коэффициенты газопроницаемости ($K_{\text{газ}}$), открытая пористость ($P_{\text{отк.}}$), средние радиусы пор ($R_{\text{пор}}$) и прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) однофракционных образцов (составы 0/95 и 95/0), обожженных при температуре 1350 и 1450°C, приведены на рис. 3.16.

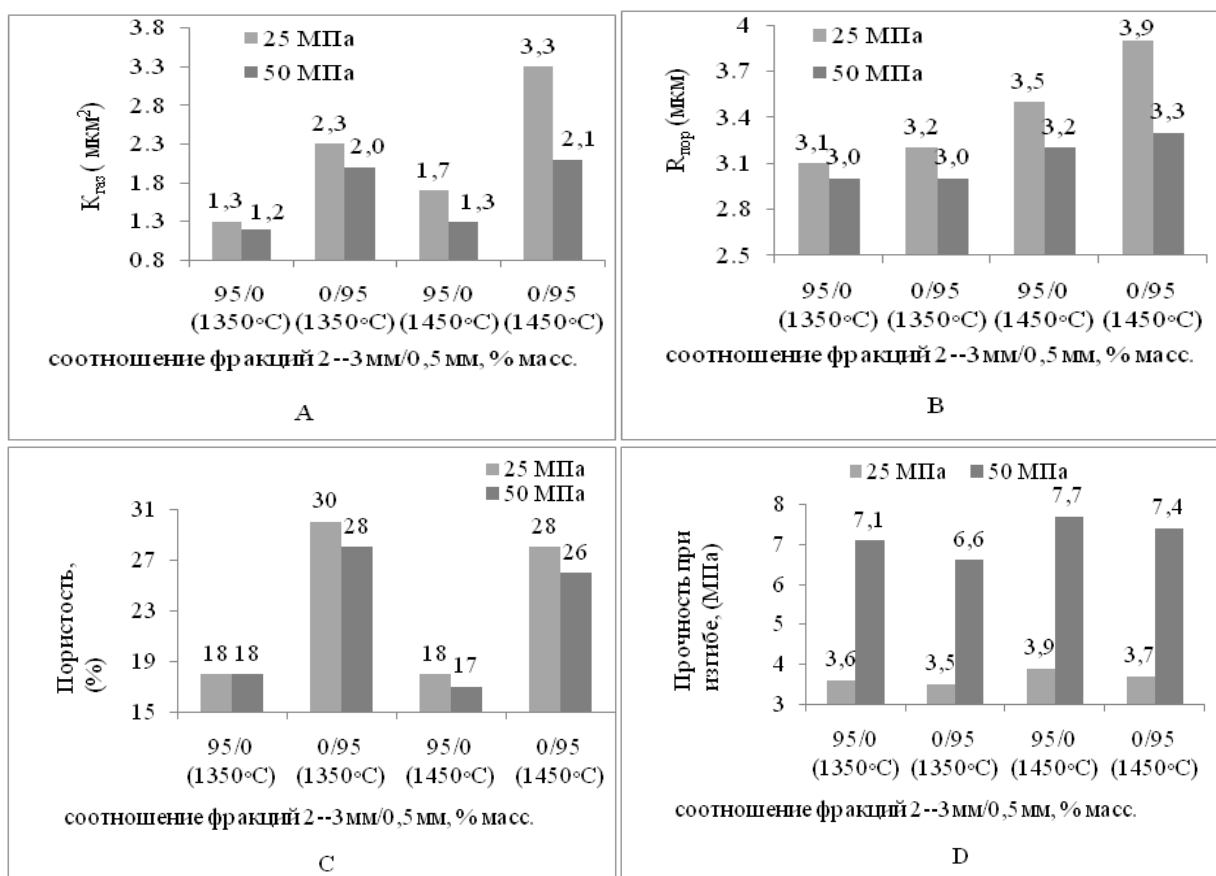


Рис. 3.16. Зависимость свойств монофракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок 25 и 50 МПа и обожженных при температурах 1350 и 1450°C, 2 ч, от соотношения фракции ЭПК 0,5 мм / связка из фарфора: А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиуса пор; С – открытая пористость; D – прочность при изгибе

Максимальное значение коэффициента газопроницаемости (3,3 $\mu\text{км}^2$) имели образцы, состоящие из ЭПК (0,5 мм), спрессованные при 25 МПа и обожженные при 1450°C. При этом их открытая пористость составила 28%, а прочность при изгибе – 3,7 МПа. Для крупнозернистого состава ЭПК (2 – 3 мм) лучшее значение коэффициента газопроницаемости составляло 1,7 $\mu\text{км}^2$, для образцов, спрессованных при 25 МПа и спеченных при 1450°C. При этом они обладали открытой пористостью 18%, средним размером пор (3,5 $\mu\text{км}$) и прочностью при изгибе – 3,9 МПа. При увеличении давления прессования с 25 до 50 МПа для всех составов $R_{\text{пор}}$ обычно уменьшалась из-за уплотнения заготовки (Рис. 3.16 В). Повышение температуры обжига, напротив, приводило

к увеличению $R_{\text{пор}}$. Это можно объяснить перемещением жидкой фазы, образующейся из фарфора, из менее плотных областей в более плотные. В результате в менее плотных областях размер пор будет возрастать, что приведет к увеличению $R_{\text{пор}}$.

При одинаковом давлении прессования и температуре обжига $R_{\text{пор}}$ в массах 2 – 3 мм оказался ниже, но не на много, по сравнению с массами 0,5 мм. Особенно незначительным это различие было в образцах, отпрессованных при 50 МПа. Количество контактов больше, а силы трения выше при прессовании масс с мелкозернистым наполнителем (0,5 мм). При столь малой высоте одноосно прессуемых образцов это мало сказывается на среднем размере пор. Тем не менее, увеличение давление прессования до 50 МПа приводило к уплотнению образцов и уменьшало различие в $R_{\text{пор}}$ у образцов из масс 2 – 3 мм и масс 0,5 мм. При низком давлении прессования $R_{\text{пор}}$ возрастал и возрастало их различие для масс 2 – 3 мм и масс 0,5 мм. При увеличении температуры обжига с 1350 до 1450°C перераспределение жидкой фазы между более плотными и менее плотными областями дополнительно увеличивало различие в $R_{\text{пор}}$ для масс 2 – 3 мм и масс 0,5 мм. Наиболее приемлемый комплекс свойств показали образцы их массы ЭПК 0,5 мм, отпрессованные при давлении прессования 50 МПа и обожженные при 1450°C: открытая пористость 26%, коэффициент газопроницаемости 2,1 мкм², средний радиус пор 3,3 мкм, прочность при изгибе 7,4 МПа.

Для повышения комплекса свойств, полученных на образцах из однофракционных наполнителей, перешли на двухфракционные наполнители.

Свойства образцов из двухфракционных порошков ЭПК, обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис. 3.17.

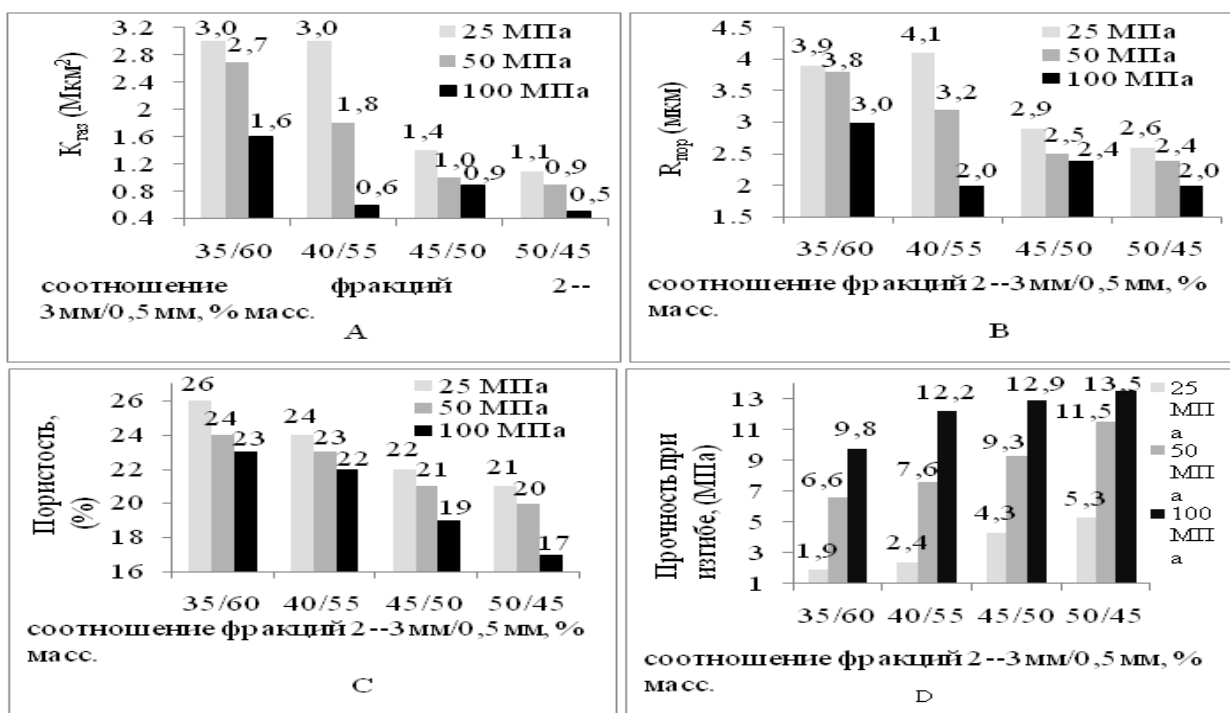


Рис. 3.17. Зависимость свойств двухфракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок 25, 50 и 100 МПа и обожженных при температуре 1350°C, 2 ч, от соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм): А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиус пор; С – открытая пористость; D – прочность при изгибе

При давлении прессования 25 МПа образцы 40/55 имели самое большое значение коэффициента газопроницаемости ($3,0 \mu\text{m}^2$), и среднего радиуса пор (4,1 мкм), открытую пористость 24%, но небольшую прочность при изгибе (2,4 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава (35/60), отпрессованные при давлении 50 МПа. У них была такая же открытая пористость (24%), но ниже газопроницаемость ($2,7 \mu\text{m}^2$) и средний радиус пор (3,8 мкм). При этом прочность при изгибе выросла в 2,7 раза (6,6 МПа). С уменьшением содержания фракции ЭПК 0,5 мм, спрессованных при 50 МПа, все показатели, связанные с пористостью, уменьшались: коэффициент газопроницаемости с 2,7 до 0,9 μm^2 , средний размер пор с 3,8 до 2,4 мкм, открытая пористость с 24 до 20%, а прочность возрастала с 6,6 до 11,5 МПа. С уменьшением содержания фракции ЭПК 0,5 мм у образцов, отпрессованных

при 100 МПа, закономерности изменения открытой пористости и прочности подобны отмеченным для образцов, отпрессованных при 25 и 50 МПа. Открытая пористость уменьшалась с 23 до 17%, а прочность возрастала с 9,8 до 13,5 МПа. Для коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор монотонное уменьшение значений нарушалось. При уменьшении содержания фракции ЭПК 0,5 мм у образцов при переходе от соотношения 35/60 к 40/55 и от 45/50 к 50/45 они уменьшались, а от 40/55 к 50/45 – увеличивались. Повышение давления прессования образцов с 25 до 100 МПа во всех случаях приводило к уменьшению свойств, зависящих от пористости, и увеличивало их прочность при изгибе.

Свойства образцов из двухфракционных порошков ЭПК, обожженных при температуре 1450°C, представлены на рис 3.18.

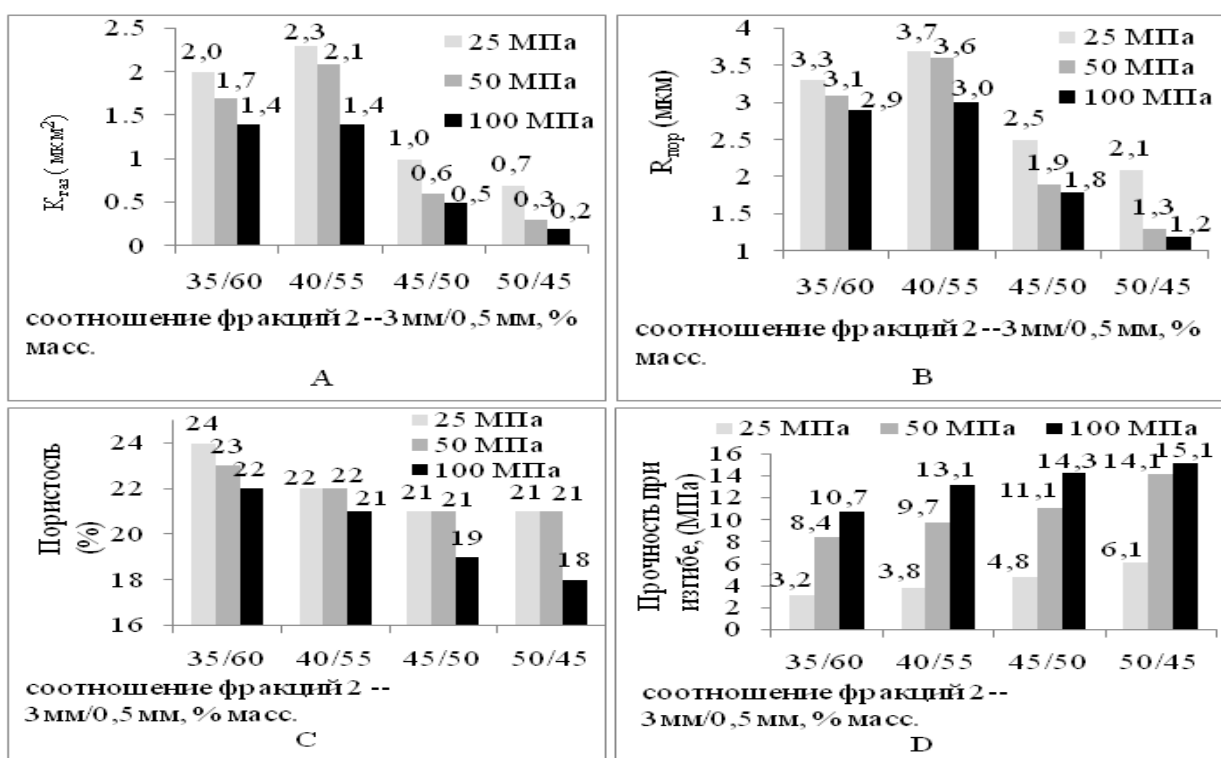


Рис. 3.18. Зависимость свойств двухфракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок 25, 50 и 100 МПа и обожженных при температуре 1450°C, 2 ч, от соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм): А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиус пор; С – открытая пористость; D – прочность при изгибе

При давлении прессования 25 МПа образцы 40/55 имели самое большое значение коэффициента газопроницаемости ($2,3 \text{ мкм}^2$) и среднего радиуса пор ($3,7 \text{ мкм}$), открытую пористость 22%, но относительно небольшую прочность при изгибе (3,8 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава (40/55), отпрессованные при давлении 50 МПа. У них были ниже газопроницаемость ($2,1 \text{ мкм}^2$) и средний радиус пор ($3,6 \text{ мкм}$), открытая пористость (22%), но прочность при изгибе значительно выросла (9,7 МПа). Несколько уступая образцам, отпрессованным при 25 МПа, по газопроницаемости и среднему радиусу пор, они были в 2,6 раза прочнее (9,7 против 3,8 МПа). Образцы этого же состава (40/55), отпрессованные при 100 МПа имели более низкую газопроницаемость ($1,4 \text{ мкм}^2$) и средний радиус пор ($3,0 \text{ мкм}$), открытая пористость (21%), но прочность при изгибе повысилась до 13,1 МПа. С увеличением содержания крупной фракции за счет мелкой в массах от 35/60 до 50/45 открытая пористость уменьшалась от 24 до 21% ($P_{\text{прес}} = 25 \text{ МПа}$), от 23 до 21% ($P_{\text{прес}} = 50 \text{ МПа}$) и от 22 до 18% ($P_{\text{прес}} = 100 \text{ МПа}$). Максимальное значение открытой пористости 24% показали образцы состава 35/60, отпрессованные под давлением 25 МПа и обожженные при 1450°C . Они имели газопроницаемость – $2,0 \text{ мкм}^2$, средний размер пор – $3,3 \text{ мкм}$ и прочность при изгибе – 3,2 МПа. При увеличении содержания крупной фракции за счет мелкой в массах от 35/60 до 50/45 прочность образцов при изгибе увеличивается от 3,2 до 6,1 МПа ($P_{\text{прес}} = 25 \text{ МПа}$), от 8,4 до 14,1 МПа ($P_{\text{прес}} = 50 \text{ МПа}$) и от 10,7 до 15,1 МПа ($P_{\text{прес}} = 100 \text{ МПа}$). Повышение давления прессования образцов с 25 до 100 МПа повышало прочность при изгибе (см. рис. 3.18, D).

Исследование показало, что, варьируя соотношение фракций ЭПК (крупной (2 – 3 мм) / мелкой (0,5 мм)) в ряду: 35/60; 40/55; 45/50 и 50/45, давление прессования (25, 50 и 100 МПа), температуру спекания (1350 и 1450°C), можно влиять на изменение свойств пористых материалов следующих интервалах значений: открытая пористость (17 – 26%), прочность при изгибе

(1,9 – 15,1 МПа), газопроницаемость (0,2 мкм² – 3,0 мкм²), средний радиус пор (1,2 – 4,1 мкм).

В образцах из смеси 35/60 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°С) для всех давлений прессования уменьшался: для давления прессования 25 МПа от 3,0 до 2 мкм², для давления прессования 50 МПа от 2,7 до 1,7 мкм², для давления прессования 100 МПа от 1,6 до 1,4 мкм², при этом прочность при изгибе значительно возрастала: при давлении прессования 25 МПа от 1,9 до 3,2 МПа, при 50 МПа от 6,6 до 8,4 МПа и при 100 МПа от 9,8 до 10,7 МПа.

В образцах из смеси 40/55 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°С) при увеличении давления прессования менялся разнонаправленно. Для давления прессования 25 МПа он уменьшался от 3,0 до 2,3 мкм², а при повышении давления прессования $K_{\text{газ}}$ возрастал для давления прессования 50 МПа от 1,8 до 2,1 мкм², для давления прессования 100 МПа от 0,6 до 1,4 мкм². При этом прочность образцов при изгибе значительно возрастала при всех давлениях прессования: при давлении прессования 25 МПа от 2,4 до 3,8 МПа, при 50 МПа от 7,6 до 9,7 МПа и при 100 МПа от 12,2 до 13,1 МПа.

В образцах из смеси 45/50 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°С) для всех давлений прессования уменьшался подобно соотношению 35/60: для давления прессования 25 МПа он уменьшался от 1,4 до 1,0 мкм², для давления прессования 50 МПа от 1,0 до 0,6 мкм², для давления прессования 100 МПа от 0,9 до 0,5 мкм². При этом прочность образцов значительно возрастала при всех давлениях прессования: при давлении прессования 25 МПа от 4,3 до 4,8 МПа, при 50 МПа от 9,3 до 11,1 МПа и при 100 МПа от 12,9 до 14,3 МПа.

В образцах из смеси 50/45 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1350 до 1450°С) для всех давлений прессования уменьшался подобно соотношению 35/60 и 45/50. Для давления

прессования 25 МПа он уменьшался от 1,1 до 0,7 мкм², для давления прессования 50 МПа от 0,9 до 0,3 мкм², для давления прессования 100 МПа от 0,5 до 0,2 мкм². При этом прочность образцов значительно возрастала при всех давлениях прессования: при давлении прессования 25 МПа от 5,3 до 6,1 МПа, при 50 МПа от 11,5 до 14,1 МПа и при 100 МПа от 13,5 до 15,1 МПа.

В формуемых массах из двухфракционных составов (2 – 3 и 0,5 мм) увеличение содержания крупной фракции облегчает уплотнение каркаса и всей заготовки (см. рис 3.17 и 3.18). Это согласуется с данными по массам, состоящим только из мелкой или только из крупной фракции с 5% фарфоровой связки. Увеличение содержания крупной фракции за счет мелкой способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего повышение прочности керамики и уменьшению пористости [113].

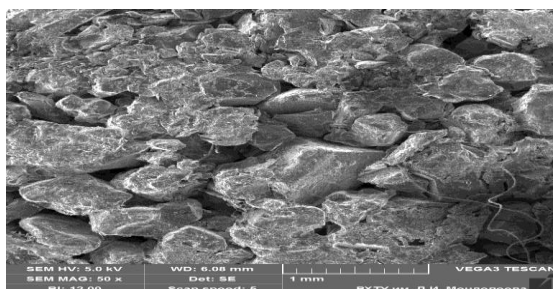
Увеличение содержания крупной фракции за счет уменьшения мелкой в формуемой массе увеличивает уплотнение, поскольку уменьшается трение между частицами и стенками пресс-формы (внешнее трение) и между частицами (внутреннее трение). При этом уменьшается коэффициент газопроницаемости. Максимальное соотношение крупной фракции к мелкой 50/45, что достаточно далеко от 70/30, принятого для обеспечения плотнейшей упаковки в традиционных огнеупорах. В огнеупорах обычно реализуют ситуацию, когда частицы крупной фракции соприкасаются между собой, а все промежутки между ними занимает тонкая фракция (связка). Это обеспечивает малую усадку огнеупоров при обжиге и при службе, а также их достаточно высокую плотность и прочность.

Чем меньше соотношение крупной фракции к мелкой по сравнению с 70/30, тем больше пористость и меньше прочность при температурах обжига 1350 и 1450°С и исследованных давлениях прессования (25, 50 и 100 МПа).

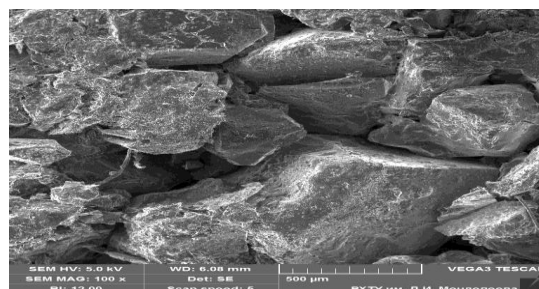
После обжига при 1450°С повышение коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор проходит через максимум при соотношении крупной фракции к мелкой 40/55 для всех давлений прессования (см. рис. 3.18 А и В).

После обжига при 1350°C при уменьшении соотношения крупной фракции к мелкой изменение коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор имеет более сложный характер и зависит от давления прессования (см. рис. 3.17 А и В). При давлении прессования 25 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор возрастают с максимумом при соотношении крупной фракции к мелкой 40/55, а далее уменьшаются. При давлении прессования 50 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор непрерывно возрастают (без перехода через максимум). При давлении прессования 100 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор при уменьшении соотношения крупной фракции к мелкой от 50/45 к 45/50 возрастают, далее от 45/50 к 40/55 уменьшаются, а от 40/55 к 35/60 снова возрастают (см. рис. 3.17 А и В).

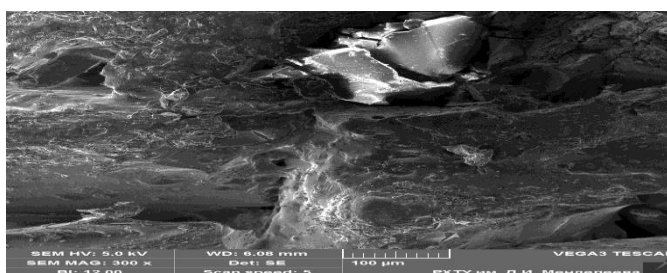
Фотографии сколов образцов пористой керамики приведены на рисунках 3.19 и 3.20 (двухфракционные составы ЭПК).



(50x)



(100x)



(300x)

Рис. 3.19. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T = 1450^{\circ}\text{C}$ и полученной при давлении прессования заготовок 50 МПа из шихты: 55 % - (ЭПК 2 – 3 мм) и 40% - (ЭПК 0,5мм) 5% - фарфор. $P_{\text{отк}} 22\%$, $\sigma_{\text{изг}} 2,4 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 2,1 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 3,6$

МКМ

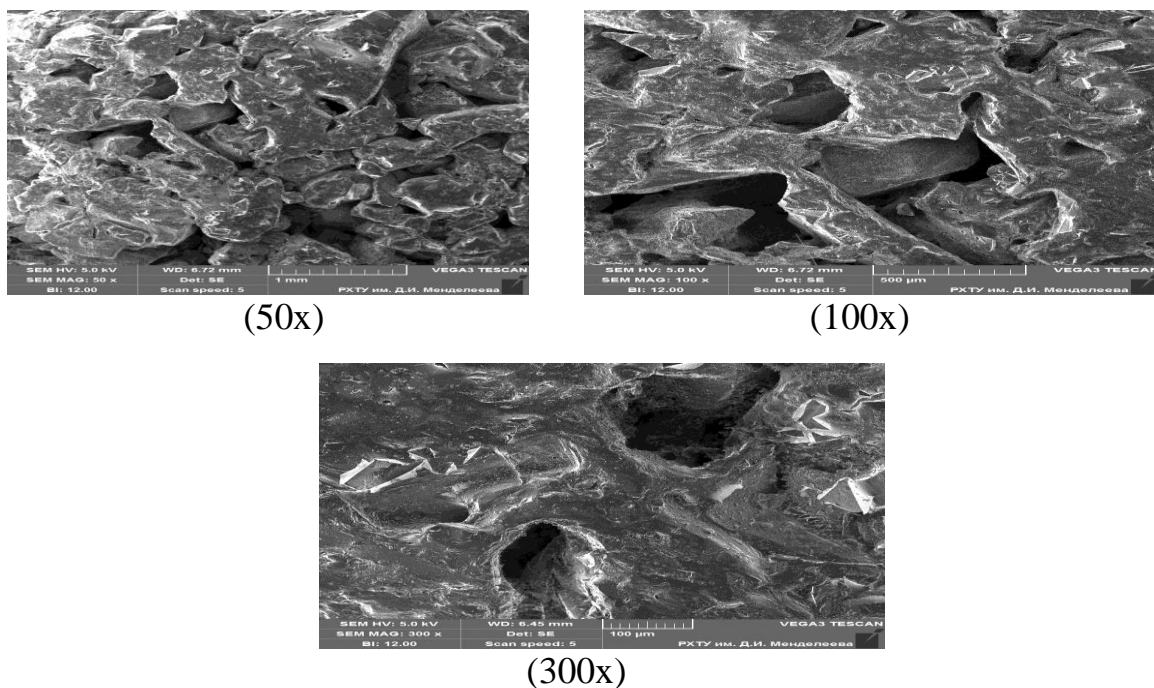


Рис. 3.20. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T = 1350^{\circ}\text{C}$ и полученной при давлении прессования заготовок 25 МПа из шихты: 55% - (ЭПК 2 – 3 мм) и 40% - (ЭПК 0,5мм) 5% - фарфор. $P_{\text{отк}} 24\%$, $\sigma_{\text{изг}} 2,4 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 3,0 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 4,1 \text{ МКМ}$

На приведенных рисунках 3.19 и 3.20 видно, что трещина, образующая сколы, проходит по фарфоровой связке, соединяющей зерна ЭПК. Это указывает на то, что фарфоровая связка является менее прочной, чем зерна ЭПК. Кроме того, ТКЛР фарфора 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.

Для двухфракционных составов (рисунки 3.19 и 3.20) аморфная стекловидная фаза распределяется в объеме, образуя скопления размером до 100 микрон и заполняя поры. Это может быть причиной более низкой газопроницаемости спеченных образцов из двухфракционных составов, по сравнению с монофракционными.

Во всех исследованных случаях коэффициент газопроницаемости и средний размер пор изменялись симбатно. Переход на двухфракционные составы дает возможность получения достаточно высокой газопроницаемости и одновременно достаточно высокой прочности керамики [114].

В разделе 3.3 и 3.4 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.

3.5. Пористая проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного ЭПК и 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 [115], 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 трехфракционными составами ЭПК составляло 3 и 5%. В таблице 3.6 приведены исследованные составы, из которых отпрессованы образцы при давлении 25 МПа.

Таблица. 3.6. Составы исследованных образцов, состоящие из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки системы SiC – MgO

Состав	Наполнитель			Упрочняющие связки сверх 100% наполнителя
	ЭПК (10 – 20 мкм) (масс.%)	ЭПК (20 – 40 мкм) (масс.%)	ЭПК (60 – 80 мкм) (масс.%)	
1	40	10	50	(SiC – MgO) 5%
2	40	10	50	(SiC – MgO) 3%
3	80	15	5	(SiC – MgO) 5%
4	80	15	5	(SiC – MgO) 3%

Для приготовления формовочной массы в качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5%). Временную технологическую связку вводили в количестве 7% от массы шихты. Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через сито №3. Из полученной формовочной массы прессовали методом одноосного полусухого прессования балочки размером 60x15x6,5 мм.

Образцы сушили при температуре 80°C в течение 24 ч. Затем образцы обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Образцы нагревали до 700°C со скоростью 2°C/мин, затем делали выдержку в течение 30 мин. Далее образцы нагревали до максимальной температуры обжига с различными скоростями: до 1350°C со скоростью 140°C/час, до 1450 – 160°C/час, до 1500 – 180°C/час. Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляло 2 ч. Охлаждение образцов проводили вместе с печью. Режимы прессования и обжига образцов приведены в таблице 3.7.

Таблица. 3.7. Режимы прессования и обжига образцов, состоящих из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки системы SiC –

MgO

Со ста в	Наполнитель			Упрочняю щая связка	Содержание связки сверх 100% наполнител я	Т обжига, (°C)
	ЭПК (10 – 20 мкм) (масс.%)	ЭПК (20 – 40 мкм) (масс.%)	ЭПК (60 – 80 мкм) (масс.%)			
1	40	10	50	SiC – MgO	5%	1450, 1500
2	40	10	50	SiC – MgO	3%	1450, 1500
3	80	15	5	SiC – MgO	5%	1450, 1500
4	80	15	5	SiC – MgO	3%	1450, 1500

*Давление прессования во всех образцах 25 МПа

У спеченных образцов определяли открытую пористость, плотность и прочность при 3-х точечном изгибе по методикам, описанным в [105].

Результаты определений открытой пористости ($P_{отк}$), средней плотности изделий ($\rho_{ср}$), и предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) спеченных трёхфракционных образцов с упрочняющей связкой системы SiC – MgO и отпрессованных под давлением 25 МПа и обожженных при температуре 1450°C приведены в табл. 3.8.

Таблица. 3.8. Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 25 МПа и обожженных при температуре 1450°С со связкой SiC – MgO (2:1)

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 20 мкм) / ЭПК (20 – 40 мкм) / ЭПК (60 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя	$P_{отк},$ (%)	$\rho_{ср},$ (г/см ³)	$\sigma_{изг},$ (МПа)
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 5%	32,5	2,50	22,7
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 3%	33,4	2,40	18,3
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	37,0	2,30	31,5
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 3%	40,0	2,20	19,8

*Давление прессования для всех составов – 25 МПа

Для составов, представленных в табл. 3.8, самый высокий показатель прочности при изгибе (31,5 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) с 5% связки системы SiC – MgO после обжига при 1450°С. При снижении содержания добавки от 5 до 3%, прочность образцов значительно уменьшилась для всех составов. Обжиг образцов из этих масс при более низкой температуре (1350°С) привел к резкому уменьшению прочности при изгибе.

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа, обожженных при температуре 1450°С, представлены на рис 3.21.

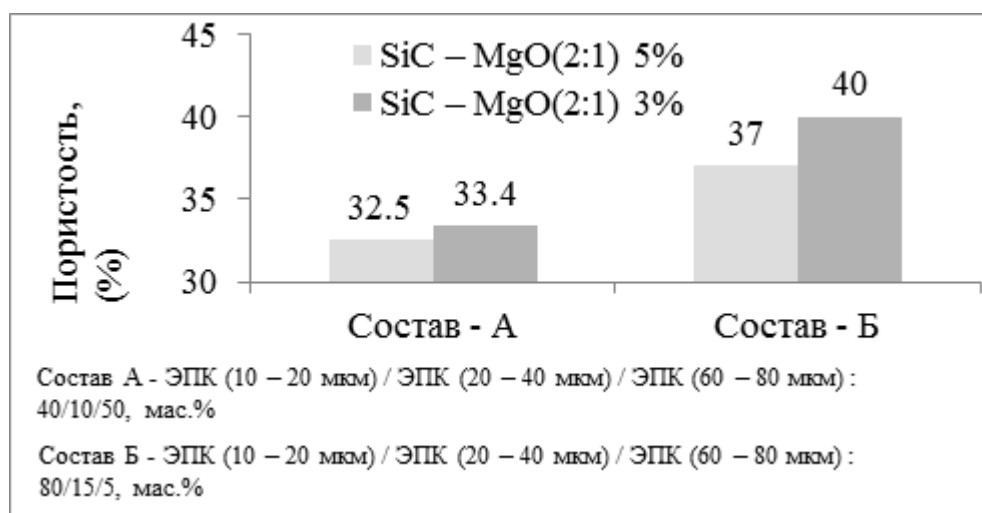


Рис. 3.21. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5% на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при давлении прессования 25 МПа

С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5%, открытая пористость уменьшается от 33,4 до 32,5% для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 40%, ЭПК (20 – 40 мкм) 10%, ЭПК (60 – 80 мкм) 50%). С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5%, открытая пористость уменьшается от 40,0 до 37,0% для образцов из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (40 – 60 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%). Максимальное значение открытой пористости 40% показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) с 3% связки системы SiC – MgO, отпрессованные под давлением 25 МПа.

Результаты определения прочности при изгибе образцов со связкой системы SiC – MgO (2:1), отпрессованных под давлением 25 МПа, обожженных при температуре 1450°C, представлены на рис. 3.22.

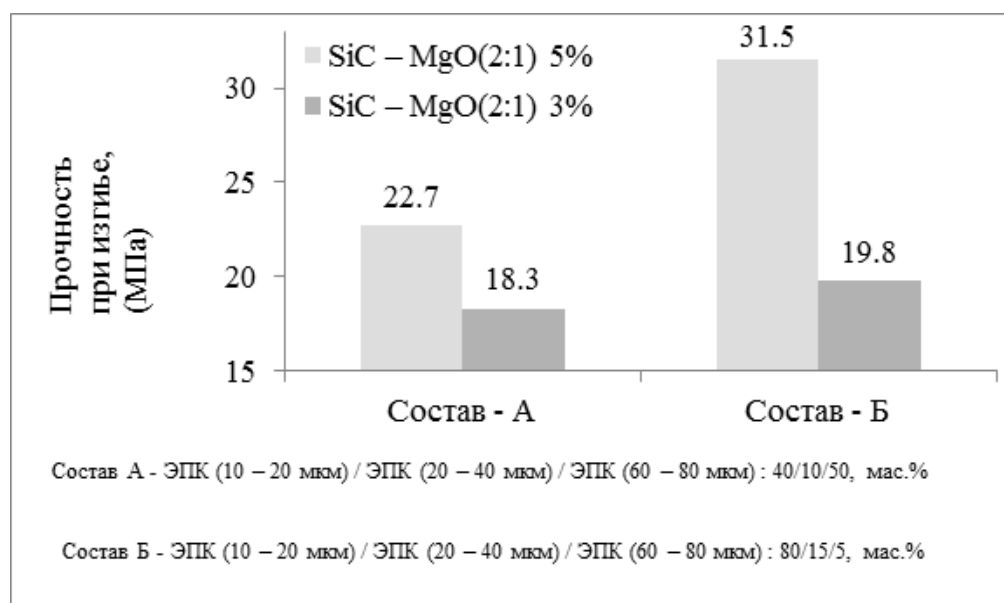


Рис. 3.22. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5% на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при давлении прессования 25 МПа

С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5%, прочность при изгибе повышается от 18,3 до 22,7 МПа для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 40%, ЭПК (20 – 40 мкм) 10%, ЭПК (60 – 80 мкм) 50%). С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5%, прочность при изгибе повышается от 19,8 до 31,5 МПа для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%). Максимальное значение прочность при изгибе 31,5 МПа показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (100 – 120 мкм) 5%) с 5% связки системы SiC – MgO, отпрессованные под давлением 25 МПа.

Результаты определений пористости, средней плотности изделий, и предел прочности при изгибе спеченных трёхфракционных образцов с упрочняющей связкой системы SiC – MgO и отпрессованных под давлением 25 МПа и обожженных при температуре 1500°C приведены в табл. 3.9.

Таблица. 3.9. Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 25 МПа и обожженных при температуре 1500°С со связкой SiC – MgO (2:1)

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 20 мкм) / ЭПК (20 – 40 мкм) / ЭПК (60 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100 % наполнителя	П _{отк} , (%)	ρ _{ср} , (г/см ³)	σ _{изг} , (МПа)
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 5%	28,5	2,60	33,0
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 3%	29,0	2,60	26,0
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	30,0	2,50	36,0
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 3%	32,0	2,50	27,6

*Давление прессования для всех составов – 25 МПа

Для составов, представленных в табл. 3.9, самый высокий показатель прочности при изгибе (36,0 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) с 5% связки системы SiC – MgO после обжига при 1500°С. При снижении содержания добавки от 5 до 3%, прочность образцов значительно уменьшилась для всех составов.

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа, обожженных при температуре 1500°С, представлены на рис. 3.23.

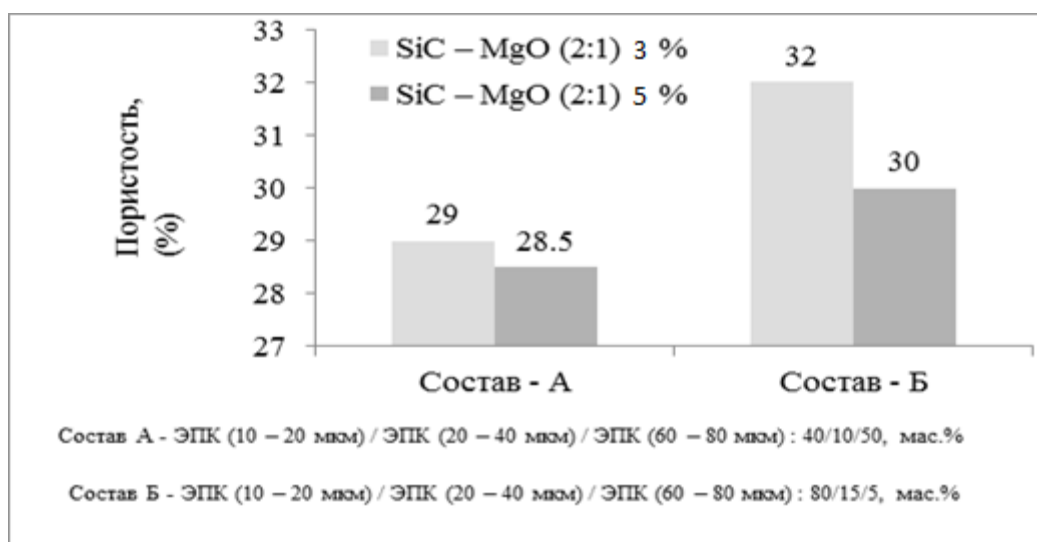


Рис. 3.23. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5% на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1500°C, 2 ч), полученных при давлении прессования 25 МПа

С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5%, открытая пористость уменьшается от 29 до 28,5% для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 40%, ЭПК (20 – 40 мкм) 10%, ЭПК (60 – 80 мкм) 50%). С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5%, открытая пористость уменьшается от 32 до 30% для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%). Максимальное значение открытой пористости 32% показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) с 3% связки системы SiC – MgO, отпрессованные под давлением 25 МПа.

Результаты определения прочности при изгибе образцов со связкой системы SiC – MgO (2:1), отпрессованных под давлением 25 МПа, обожженных при температуре 1500°C, представлены на рис. 3.24.

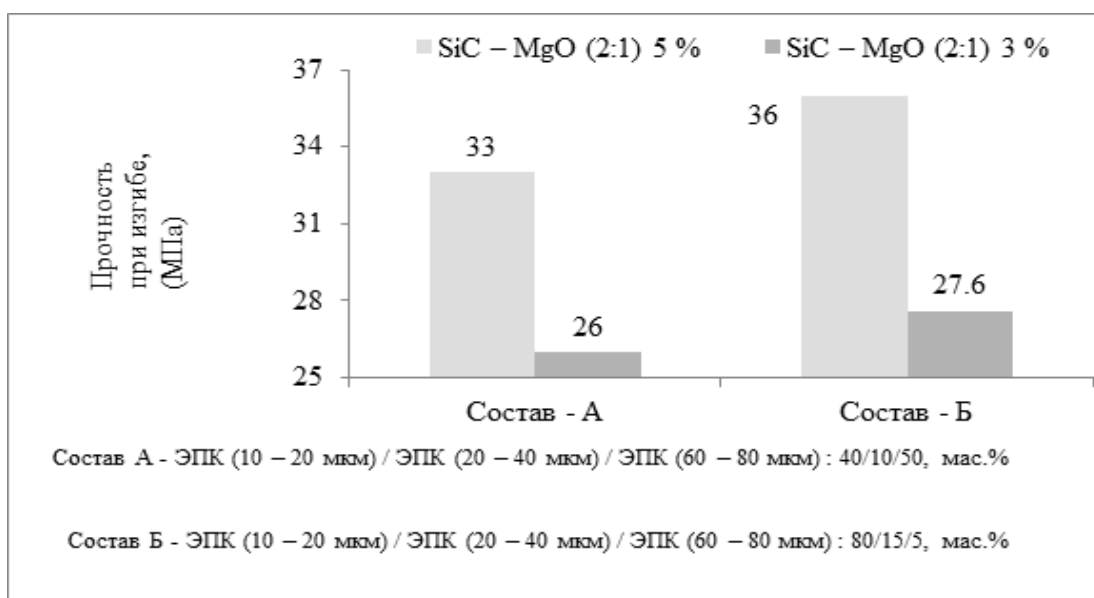


Рис. 3.24. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5% на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1500°C, 2 ч), полученных при давлении прессования 25 МПа

С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5%, прочность при изгибе повышается от 26 до 33 МПа для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 40%, ЭПК (20 – 40 мкм) 10%, ЭПК (60 – 80 мкм) 50%). С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5%, прочность при изгибе повышается от 27,6 до 36,0 МПа для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%). Максимальное значение прочность при изгибе 36 МПа показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) с 5% связки системы SiC – MgO, отпрессованные под давлением 25 МПа.

Применение в качестве наполнителя смеси трех составов ЭПК (F-180; F-360; F-600) позволило изготовить проницаемую прочную керамику спеканием на воздухе при температурах 1450 – 1500°C с добавками уплотняющих связок (3 и 5% сверх 100% по отношению к наполнителю). В смеси трех фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 40%, ЭПК (20 – 40 мкм) 10%, ЭПК (60 – 80 мкм) 50%) со связкой системы SiC – MgO (3 и 5% сверх 100%) открытая проницаемая

пористость образцов значительно снижалась (с 33,4 до 28,5%) при повышении температуры обжига (с 1450 до 1500°C), но при этом значительно возрастала их прочность. При 3% связки прочность при изгибе увеличивалась от 18,3 до 26 МПа, а при 5% от 22,7 до 33,0 МПа. Для смеси трех составов (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%), пористость тоже значительно снижалась (с 40 до 30%) при повышении температуры обжига (с 1450 до 1500°C), а прочность при изгибе увеличивалась от 31,5 до 36 МПа при 5% связки и от 17,6 до 27,6 МПа при 3%.

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°C [115]. Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик. Благодаря появлению жидкой фазы спекание происходило интенсивно, что обеспечивало высокую прочность получаемой пористой керамики. 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.

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 системы SiC – MgO. При этом открытая пористость образцов находилась в пределах 25 – 40%.

Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках [116].

3.6. Газопроницаемость пористой керамики из трехфракционных порошков ЭПК с упрочняющей связкой системы SiC – MgO

В этом разделе описаны исследования коэффициента газопроницаемости пористых керамических изделий на основе трёхфракционных порошков электроплавленного корунда с упрочняющей связкой системы SiC – MgO при температурах обжига 1450 и 1500°C.

В качестве заполнителя использовали ЭПК марок F-180; F-360 и F-600. Упрочняющую добавку в различных количествах смешивали с наполнителями сухим способом в керамическом барабане с керамическим мелющими телами, соотношение мелющие тела : материал составляло 1:1. В качестве упрочняющих компонентов, формирующих при обжиге связку, применяли дисперсный карбид кремния (частицы 3 – 4 мкм) и оксид магния (частицы 1 – 2 мкм) в соотношении 2:1. После смешивания и введения временной технологической связки получали формовочную массу, из которой прессовали образцы в виде балочек и в виде дисков. В качестве временной технологической связки использовали раствор поливинилового спирта с массовой концентрацией 5%. Полученные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 60 – 100°C. У полученных образцов пористой керамики определяли открытую пористость ($P_{отк}$), среднюю плотность ($\rho_{ср}$), прочность при изгибе ($\sigma_{изг}$), коэффициент газопроницаемости ($K_{газ}$) и средний радиус пор ($R_{пор}$) [105].

Составы масс, давление прессования и температуры обжига образцов приведены в таблице 3.10.

Таблица. 3.10. Составы масс, давление прессования и температуры спекания образцов, состоящих из смеси трёх фракций наполнителя из ЭПК, отпрессованных под давлением 25 МПа и связки системы SiC – MgO

Состав	Наполнитель			Обозначение образцов	Упрочняющая связка	Содержание связки сверх 100% наполнителя	Т обжига, (°С)
	ЭПК (10 – 20 мкм) (масс. %)	ЭПК (20 – 40 мкм) (масс. %)	ЭПК (60 – 80 мкм) (масс. %)				
1	40	10	50	40/10/50-S	SiC – MgO	5	1450, 1500
2	40	10	50	40/10/50-S	SiC – MgO	3	1450, 1500
3	80	15	5	80/15/5-S	SiC – MgO	5	1450, 1500
4	80	15	5	80/15/5-S	SiC – MgO	3	1450, 1500

Свойства образцов из трёхфракционных порошков на основе ЭПК со связкой SiC – MgO (2:1), обожженных при температуре обжига 1450 и 1500°С, представлены в таблице 3.11.

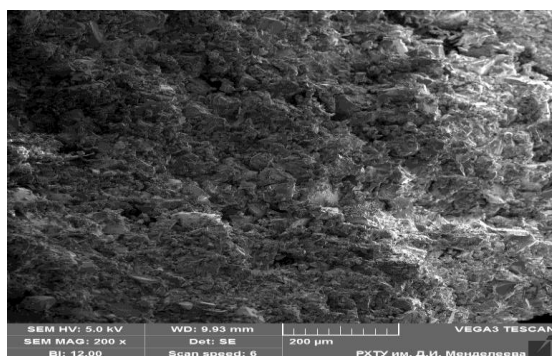
Таблица. 3.11. Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 25 МПа и обожженных при температуре 1450 и 1500°С со связкой SiC – MgO (2:1)

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 20 мкм) / ЭПК (20 – 40 мкм) / ЭПК (60 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя	$K_{\text{газ}}$ (мкм ²)	$P_{\text{отк}}$ (%)	$R_{\text{пор}}$ (мкм)	$\sigma_{\text{изг}}$ (МПа)	Т обжига, (°С)
40/10/50	SiC – MgO (2:1) 5%	0,96	32	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	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	2,2	36,0	1500
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 3%	1,07	32	2,3	27,6	1500

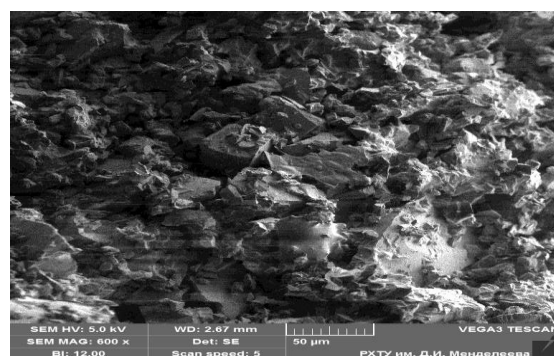
Анализ данных, приведенных в таблице 3.11, показывает, что при температуре обжига 1450 и 1500°C в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50 и 80/15/5 с упрочняющей связкой системы SiC – MgO (2:1)) газопроницаемость образцов, отпрессованных под давлением прессования 25 МПа, существенно различались. Максимальную газопроницаемость (1,70 мкм²) показали образцы 40/10/50 с упрочняющей связкой системы SiC – MgO (2:1), обожженные при температуре обжига 1450°C. Их открытая пористость составила 33%, но прочность при изгибе была невелика (18,3 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5 с упрочняющей связкой системы SiC – MgO (2:1), обожженные при температуре спекания 1500°C. Они имели газопроницаемость 1,07 мкм², прочность при изгибе 27,6 МПа и открытую пористость 32%.

В трёхфракционных смесях ЭПК (образцы 40/10/50 с упрочняющей связкой системы SiC – MgO (2:1)) со связкой системы SiC – MgO (3 и 5% сверх 100%) коэффициент газопроницаемости образцов изменялся от 0,93 до 1,7 мкм². При повышении температуры спекания (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 с упрочняющей связкой системы SiC – MgO коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры спекания 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%.

Фотографии сколов трехфракционных образцов пористой керамики со связкой системы SiC – MgO (3 и 5% сверх 100%) приведены на рисунках 3.25 и 3.26.



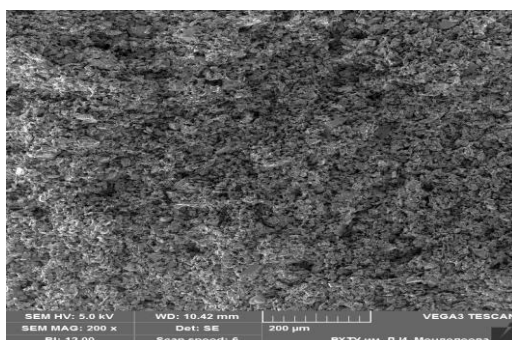
(200x)



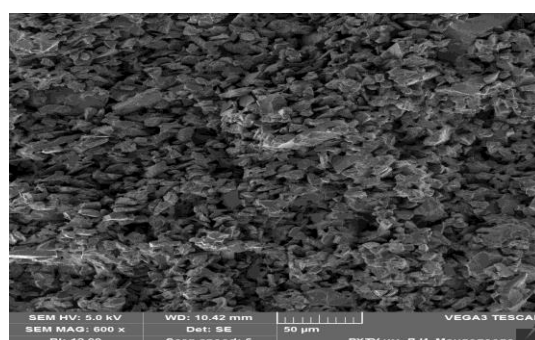
(600x)

Рис. 3.25. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T = 1450^{\circ}\text{C}$ и полученной при давлении прессования заготовок 25 МПа из шихты: ЭПК (60 – 80 мкм - 50%); (20 – 40 мкм - 10%); (10 – 20 мкм - 40%) при 3%, $P_{\text{окры}} 33\%$, $\sigma_{\text{изг}} 18,3 \text{ МПа}$,

$$K_{\text{газ}} 1,7 \text{ мкм}^2 \text{ и } R_{\text{пор}} 2,7 \text{ мкм}$$



(200x)



(600x)

Рис. 3.26. Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T = 1500^{\circ}\text{C}$ и полученной при давлении прессования заготовок 25 МПа из шихты: ЭПК (60 – 80 мкм - 50%); (20 – 40 мкм - 10%); (10 – 20 мкм - 40%) при 5%, $P_{\text{окры}} 30\%$, $\sigma_{\text{изг}} 36 \text{ МПа}$,

$$K_{\text{газ}} 1,0 \text{ мкм}^2 \text{ и } R_{\text{пор}} 2,2 \text{ мкм}$$

По результатам, жидкая фаза смачивала поверхность зерен наполнителя. При охлаждении материала происходила кристаллизация клиноэнстатита в виде сетчатой структуры. Толщина перешейков между зернами наполнителя составляла 3 – 5 мкм, размер кристаллов клиноэнстатита – до 1,5 мкм.

Проведенная работа показала, что пористую проницаемую керамику, перспективную для фильтров и подложек мембран, возможно изготовить спеканием на воздухе при температурах 1450 – 1500°С из смеси трех фракций электроплавленного корунда F-180; F-360 и F-600 (100%) с применением системы SiC – MgO (2:1) (3 и 5 масс.% сверх 100%) [118].

В разделах 3.5 и 3.6 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.

3.7. Пористая проницаемая керамика с трехфракционным наполнителем из ЭПК со связкой системы SiC – MgO и разлагающейся добавкой NH₄HCO₃

Из данных литературы известно, что эффективные способы повышения пористости керамики и получения пор каналоподобной формы обеспечивает введение порообразующих добавок, разлагающихся при обжиге. В то же время введение порообразователей приводит к понижению прочности изделия. В этом разделе описаны исследования в области получения пористых керамических материалов на основе трёхфракционных порошков ЭПК с упрочняющей связкой системы SiC – MgO и разлагающейся добавкой.

В качестве наполнителя использовали порошки электрокорунда (ЭПК) с различными средними размерами зерен: F-180 (60 – 80 мкм), F-360 (20 – 40 мкм), F-600 (10 – 20 мкм). В качестве упрочняющей добавки использовали связку в системе SiC – MgO. Для её получения смешивали порошки дисперсного SiC с размером зерен 3 – 4 мкм и MgO с размером зерен 1 – 2 мкм. Соотношение по массе SiC к MgO составляло 2:1. Связку вводили сверх 100% по отношению к наполнителю. Для композиционных составов были выбраны составы трех фракций ЭПК: крупной, средней и мелкой. Содержание связки в смесях с трехфракционными составами ЭПК составляло 5%. В качестве порообразователей использовали гидрокарбонат аммония NH₄HCO₃. Выбор этого продукта основывается на следующем: бикарбонат аммония полностью разлагается при температуре 55 – 60°C без образования жидкой фазы и зольного остатка. В других экспериментах в качестве порообразователя применяли некоторые органические соединения, такие как ацетат аммония и лимонную кислоту. При сушке полуфабриката эти порообразователи плавилась с образованием жидкой фазы, что приводило к деформации материала под собственным весом, и далее от применения таких соединений отказались. В таблице 3.12 приведены исследованные составы, из которых отпрессованы образцы при давлении 100 МПа.

Таблица. 3.12. Составы исследованных образцов, состоящие из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки системы SiC – MgO с разлагающейся добавкой NH₄HCO₃

Состав	Наполнитель			Упрочняющие связки сверх 100% наполнителя	Добавка NH ₄ HCO ₃ сверх 100% наполнителя
	ЭПК (10 – 20 мкм) (масс.%)	ЭПК (20 – 40 мкм) (масс.%)	ЭПК (60 – 80 мкм) (масс.%)		
1	80	15	5	(SiC – MgO) 5%	0%
2	80	15	5	(SiC – MgO) 5%	15%
3	80	15	5	(SiC – MgO) 5%	30%
4	80	15	5	(SiC – MgO) 5%	45%

Для приготовления формовочной массы в качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5%). Временную технологическую связку вводили в количестве 7% от массы шихты. Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через сито №3. Из полученной формовочной массы прессовали образцы. Из полученных формовочных масс прессовали методом одноосного полусухого прессования балочки размером 60x15x6,5 мм дисков диаметром 20 мм и высотой 5 мм. Для всех составов давление прессования составляло 100 МПа. Образцы обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Образцы нагревали до 700°C со скоростью 2°C/мин, затем делали выдержку в течение 30 мин. Далее образцы нагревали до максимальной температуры обжига с различными скоростями: до 1450 – 160°C/час, до 1500 – 180°C/час. Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляло 2 ч. Охлаждение образцов проводили вместе с печью. Режимы прессования и обжига образцов приведены в таблице 3.13.

Таблица. 3.13. Режимы прессования и обжига образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа, состоящих из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки системы SiC – MgO с разлагающейся добавкой NH₄HCO₃

Со ста в	Наполнитель			Упрочняю щая связка	Содержание связки сверх 100% наполнителя	Разлагающая ся добавка NH ₄ HCO ₃ сверх 100% наполнителя	Т обжига, (°С)
	ЭПК (10 – 20 мкм) (мас с.%)	ЭПК (20 – 40 мкм) (мас с.%)	ЭПК (60 – 80 мкм) (мас с.%)				
1	80	15	5	SiC – MgO	5	0%	1450, 1500
2	80	15	5	SiC – MgO	5	15%	1450, 1500
3	80	15	5	SiC – MgO	5	30%	1450, 1500
4	80	15	5	SiC – MgO	5	45%	1450, 1500

У спеченных образцов определяли открытую пористость, плотность и прочность при 3-х точечном изгибе, коэффициент газопроницаемости и средний радиус пор по методикам, описанным в [105].

Результаты определений пористости ($\Pi_{отк}$), средней плотности изделий ($\rho_{ср}$), и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) спеченных образцов приведены в таблице 3.14.

Таблица. 3.14. Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 100 МПа и обожженных при температуре 1450°С со связкой системы SiC – MgO (2:1) и с разлагающейся добавкой NH₄HCO₃

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 20 мкм) / ЭПК (20 – 40 мкм) / ЭПК (60 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя, %	Разлагающаяся добавка NH ₄ HCO ₃ сверх 100% наполнителя	П _{отк} , (%)	ρ _{ср} , (г/см ³)	σ _{изг} , (МПа)
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	0%	25	2,81	64
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	15%	45	1,97	45
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	30%	53	1,71	28
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	45%	55	1,54	19

Для трёхфракционных составов со связкой системы SiC – MgO (2:1), представленных в табл. 3.14, самая высокая пористость (55%) была получена на образцах, полученных из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) и связки системы SiC – MgO 5% с 45% разлагающейся добавки, при давлении прессования 100 МПа и температуре обжига 1450°С. Его прочность при изгибе составляла 19 МПа. Самый высокий показатель прочности при изгибе (44 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) и связки системы SiC – MgO 5% с 15% разлагающейся добавки после обжига при 1450°С. Его открытая пористость составляла 45%. Для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) с 5% связки системы SiC – MgO и без разлагающейся добавки после обжига при 1450°С был получен самый высокий показатель

прочности при изгибе (64 МПа) с открытой пористостью (25%). При увеличении содержания разлагающейся добавки от 15 до 45%, прочность образцов значительно уменьшилась для всех составов.

Результаты определений пористости, средней плотности изделий, и предел прочности при изгибе спеченных трёхфракционных образцов с упрочняющими связками системы SiC – MgO приведены в табл. 3.15.

Таблица. 3.15. Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 100 МПа и обожженных при температуре 1500°C со связкой системы SiC – MgO и разлагающейся добавкой NH₄HCO₃

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 20 мкм) / ЭПК (20 – 40 мкм) / ЭПК (60 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя	Разлагающаяся добавка NH ₄ HCO ₃ сверх 100% наполнителя	П _{отк} , (%)	ρ _{ср} , (г/см ³)	σ _{изг} , (МПа)
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	0%	19	3,00	67
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	15%	35	2,35	45
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	30%	40	2,11	30
80/15/5	SiC – MgO (2:1) 5%	45%	48	1,90	21

Для трёхфракционных составов со связкой системы SiC – MgO (2:1), самый высокий показатель прочности при изгибе был получен на образцах, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) и связки системы SiC – MgO (2:1) с 15% разлагающейся добавки, после обжига при 1500°C (45 МПа). Его открытая пористость составила 35%. Самый высокий показатель открытой пористости был получен на образцах, отпрессованных под давлением 100 МПа

из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) и связки системы SiC – MgO 5%) с 45% разлагающейся добавки, после обжига при 1500°C (48%) с прочностью при изгибе 21 МПа. При увеличении содержания разлагающейся добавки от 15 до 45%, прочность образцов значительно уменьшилась во всех составах.

Введение разлагающейся добавки 0, 15, 30 и 45% в трёхфракционные составы из ЭПК (F-180; F-360; F-600) позволило изготовить пористую проницаемую керамику спеканием на воздухе при температурах 1450 – 1500°C с разлагающейся добавкой и упрочняющей связки 5% (сверх 100% по отношению к наполнителю). Введение разлагающейся добавки (от 15 до 45%) в смеси трёх фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80%, ЭПК (20 – 40 мкм) 15%, ЭПК (60 – 80 мкм) 5%) со связкой системы SiC – MgO (2:1) (5% сверх 100%) открытая проницаемая пористость образцов значительно выросла (с 35 до 55%). При повышении температуры обжига с 1450 до 1500°C при 15% разлагающейся добавки прочность при изгибе увеличивается от 44 до 45 МПа, при 30% от 28 до 30 МПа а при 45% от 19 до 21 МПа.

Свойства образцов из трёхфракционных порошков ЭПК со связкой системы SiC – MgO (2:1) и выгорающей добавкой NH₄HCO₃, обожженных при температурах 1450 и 1500°C, представлены в таблице 3.16.

Таблица. 3.16. Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 100 МПа и обожженных при температурах 1450 и 1500°C со связкой системы SiC – MgO (2:1) и разлагающейся добавки NH₄HCO₃

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 20 мкм) / ЭПК (20 – 40 мкм) / ЭПК (60 – 80 мкм)	Разлагающаяся добавка NH ₄ HCO ₃ сверх 100% наполнителя	K _{газ} (мкм ²)	R _{пор,} (мкм)	П _{отк,} (%)	σ _{изг,} (МПа)	T Обжига (°C)
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

*Содержание связки сверх 100% наполнителя, SiC – MgO (2:1) 5%

Анализ данных, приведенных в таблице 3.16, показывает, что при температуре спекания 1450 и 1500°C в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 80/15/5) газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлениях прессования 100 МПа, существенно различались. С увеличением содержания разлагающейся добавки от 0 до 45% коэффициент газопроницаемости и средний радиус пор повышаются. Максимальную газопроницаемость (2,9 мкм²) показали образцы 80/15/5 и с разлагающей добавкой 45%, обожженные при температуре 1450°C. Их открытая пористость составила 55%, однако прочность при изгибе была невелика (19 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5 с 30% разлагающейся добавки, обожженные при температуре 1500°C. Они имели газопроницаемость 2,4 мкм², прочность при изгибе 30 МПа и открытую пористость 40%.

С повышением содержания разлагающейся добавки понижается количество межчастичных контактов. Прочность керамики можно повысить за счет увеличения количества межчастичных контактов и прочности применяемой связки. Применение связки системы SiC – MgO при массовом соотношении SiC – MgO (2:1) оказалось значительно эффективнее. 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 SiO₂ и смещающий реакцию в сторону его образования. На диаграмме состояния системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370°C [115]. Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик. Благодаря появлению жидкой фазы спекание происходило интенсивно, что обеспечивало высокую прочность получаемой пористой керамике.

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

3.8. Общее обсуждение результатов

В диссертации в разделах (3.1 и 3.2) исследовали свойства и коэффициент газопроницаемости керамических монофракционных составов с фарфоровой связкой. Связка из фарфора является доступной, дешевой и имеет относительно низкую температуру спекания. Поэтому она была выбрана в качестве модельной связки. Это позволило изучить влияние зерновых составов, количества связки, давления прессования полуфабриката и температуры обжига на свойства керамики. Испытуемые образцы прессовали под давлением 25 и 50 МПа и обжигали при температурах 1350 и 1450°C. В качестве наполнителя выбрали огнеупорную фракцию 0,5 мм ЭПК.

Из данных литературы известно, что при введении монофракционных наполнителей открытая пористость получается около 40%, и при этом размер пор становится более равномерным. Такая керамика обладает достаточно высокой газопроницаемостью, но небольшой прочностью [3].

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 мкм²), но прочность у образцов была низкой и не превышала 10 МПа (в разделе 3.1 и 3.2). Для повышения прочности при сохранении достаточно высокой пористости и проницаемости было решено исследовать двухфракционные составы наполнителя из ЭПК.

В разделе (3.3 и 3.4) исследовали свойства и коэффициент газопроницаемости керамических двухфракционных составов с фарфоровой связкой. Испытуемые образцы прессовали под давлением 25, 50 и 100 МПа и обжигали при температурах 1350 и 1450°C. Для двухфракционных составов в качестве крупной фракции были выбраны крупные частицы ЭПК (2 – 3 мм). В качестве модельной связки применяли фарфор. Содержание связки из фарфора ПФЛ-1 во всех образцах составляло 5 масс.%, потому что наиболее приемлемые результаты для монофракционных образцов с фарфоровой связкой

по пористости и прочности были получены при таком ее количестве. 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 и заменить фарфоровую связку на более прочную. Прочность спеченных образцов со связкой из фарфора не очень высока. 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.

Проведенные исследования с использованием в качестве модельной фарфоровой связки позволили изучить закономерности изменения свойств пористой керамики при изменении содержания связки, зернового состава наполнителя, давления прессования заготовки и температуры ее обжига на открытую пористость, газопроницаемость и прочность получаемой керамики. Эти закономерности можно использовать для получения пористой керамики с другими наполнителями и/или связками. Хотя связка из фарфора с наполнителем из ЭПК не позволила получить изделия с высокой прочностью, для многих применений в качестве фильтров она может быть достаточной.

Увеличение содержания мелкой фракции наполнителя из ЭПК (0,5 мм) за счет уменьшения более крупной (2 – 3 мм) в двухфракционных составах приводило к повышению прочности. Однако при этом уменьшалась пористость и газопроницаемость. 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 были использованы более прочные связки из смеси высокодисперсных порошков SiC и MgO, взятых в соотношении по массе 2:1.

Наибольшая прочность на фарфоровой связке была получена для двухфракционных составов при соотношении крупной фракции наполнителя к мелкой равном 50/45. Поэтому было решено исследовать 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 повышения пористости была использована разлагающаяся добавка из NH_4HCO_3 .

Для наполнителя из электроплавленного корунда связка системы SiC – MgO при массовом соотношении SiC – MgO (2:1) оказалась весьма эффективной. Для сравнения с этой связкой были изготовлены образцы с монофракционными наполнителями из ЭПК размером, мкм: 10 – 20; 20 – 40; 60 – 80. Исследования показали, что полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках. 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 для повышения пористости

и газопроницаемости использовать разлагающуюся добавку из гидрокарбоната аммония (NH_4HCO_3). Выбор NH_4HCO_3 основывался на следующем: бикарбонат аммония полностью разлагается при температуре 55 – 60°C без образования жидкой фазы и зольного остатка. В данной работе в качестве разлагающихся порообразователей были опробованы ацетат аммония и лимонная кислота [7]. При сушке полуфарбриката эти порообразователи плавилась с образованием жидкой фазы, что приводило к деформации материала под собственным весом, так что в дальнейшем от применения таких соединений отказались.

Образцы из трехфракционных составов с добавкой NH_4HCO_3 получали при давлении прессования 100 МПа, которые обжигали на воздухе при температурах от 1450 до 1500°C. С повышением содержания разлагающихся добавок понижается количество межчастичных контактов и прочность должна уменьшаться. Применение связки системы SiC – MgO при массовом соотношении SiC – MgO (2:1) позволило значительно увеличить прочность межчастичных контактов, что привело к повышению прочности пористого изделия. При обжиге образцов со связкой системы SiC – 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 MgO – Al_2O_3 – SiO_2 имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370°C [115]. 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.

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 NH_4HCO_3 , отпрессованных при различных давлениях прессования (25, 50 и 100 МПа) и обожженных при температурах (1350, 1450 и 1500°C) 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°C, 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°C, 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°C.
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%), коэффициента 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°C.

5. Список литературы

1. Fukasawa T., Deng Z.Y., Ando M., et al. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process // Journal of Materials Science. 2001. v. 36. N. 10. P. 2253 – 2527.
2. Rice, R.W. Porosity of ceramics. – М.: Materials engineering. New York, Marcel Dekker, Inc., 1998. – 539 pp.
3. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М.: Metallurgy, 1971. 208 с.
4. Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б. Исследование влияния химического состава алюмосиликатной связки на физико-технические свойства пористой проницаемой керамики // Новые огнеупоры. 2011. № 11. С. 41 – 44.
5. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / под ред. Д.Н. Полубояринова и Попильского Р.Я. М.: Стройиздат, 1972. 346 с.
6. Августиник А.И. Керамика. М.: Стройиздат, 1975. 592 с.
7. Гузман И.Я., Сысоев Э.П. Технология пористых керамических материалов и изделий. М.: Приокское кн. изд-во, Тула. 1975. 196 с.
8. Методы получения пористых структур: [сайт]. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/34TVN415.pdf> (дата обращения: 10.07.2017).
9. Tripkovic D., Radojevic V., Aleksic R. Factors affecting the microstructure of porous ceramics // Journal of the Serbian Chemistry Society. 2006. v. 71. № 3. P. 277 – 284.
10. Lee W.E., Rainforth M. Ceramic Microstructures: Property control by processing. М.: Publisher: Springer Netherlands. 1994. Publisher: Springer Netherlands, P. 590.
11. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. М.: Metallurgy, 1982. 340 с.
12. Беркман А.С., Мельникова И.Г. Пористая проницаемая керамика. М.: Стройиздат, 1969. 170 с.

13. Hasselman D.P. On the porosity dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline refractory materials // J. Am. Ceram. Soc. 1982. v. 45. P. 452 – 453.
14. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996. 159 с.
15. Адушкин Л.Е. Исследование текстуры и её влияния на свойства пористой корундовой керамики. М.: диссертация к. т. н. МХТИ, 1970. 140 с.
16. Бохан Ю.И., Булавин В.А., Клубович В.В. и др. Механические свойства конструкционной керамики на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 1996. № 8. С. 12 – 14.
17. Волоконные композиционные материалы / под ред. Дж. Уитона и Э. Скала. Пер. с англ. М.: Metallurgia, 1978. 239 с.
18. Митин Б.С., Фоменко Г.А., Иванов Д.Л. Разрушение композиционных керамических материалов. М.: Учебное пособие МАТИ им. К.Э. Циолковского, Москва. 1989. 48 с.
19. Белов С.В., Витязь П.А., Шелег В.К. и др. Пористые проницаемые материалы. Справ, изд. [Под ред. С. В. Белова]. М.: Metallurgia, 1987. 335 с.
20. Будников П.П., Полубояринов Д.Н. Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972. 570 с.
21. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В. Расчеты в технологии керамики. М.: Metallurgia, 1984. 198 с.
22. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1968. 200 с.
23. Лемешев В.Г., Петров С.В. Керамика зернистого строения – особый класс огнеупоров // Стекло и керамика. 1996. № 4. С. 30 – 32.
24. Федотов А.Ю. Пористые композиционные материалы фосфатно-кальциевая керамика - биополимер для регенерации костных тканей. – М.: диссертация к. т. н. Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова [РАН]. Москва, 2010. 150 с.

- 25.Голубев А.И. Оптимизация состава грубозернистых керамических масс // Стекло и керамика. 1993. № 11-12. С. 25 – 26.
- 26.Томилина Е.М. Прочная пористая керамика на основе оксида алюминия и карбида кремния для фильтрующих элементов и носителей катализаторов. М.: магистерская диссертация. РХТУ, 2000.
- 27.Анциферов В.Н., Овчинников В.И. Повышение пористости керамических изделий // Стекло и керамика. 2001. № 6. С. 17 – 18.
- 28.Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М.: Металлургия, 1981. 168 с.
- 29.Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.
- 30.Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамика. М.: Наука, 1996. 159 с.
- 31.Лукин Е.С., Андрианов Н.Т., Мамаева П.Б., Попова Н.А., Здвижкова Н.И., Назин А.Н. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой // Стекло и керамика. 1996. № 1. С. 2 – 15.
- 32.Плетнев П.М., Непочатов Ю.К., Маликова Е.В., Багаев А.А. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками // Известия Томского политехнического университета. 2015. № 3. Том 326. С. 40 – 49.
- 33.Борилова Л.П., Лютова Е.С. Влияние добавки оксида титана на биосвойства силикатных материалов // Вестник томского государственного университета. Химия. 2015. № 2. С. 101 – 110.
- 34.Беляков А.В. Химия дефектов и неравновесность при получении беспористой мелкокристаллической оксидной керамики // Стекло и керамика. 1999. № 4. С. 13 – 15.
- 35.Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой // Стекло и керамики. 1996. № 3. С. 2 – 13.

- 36.Орданьян С.С., Самохвалова Т.И., Зайцев Г.П. Корундовая керамика с пониженной температурой спекания // Огнеупоры. 1992. № 4. С. 19 – 21.
- 37.Тарасовский В.П., Лукин Е.С. Беляков А.В. Спекание и микроструктура керамики из титаната алюминия // Огнеупоры. 1984. № 12. С. 18 – 20.
- 38.Гуламова Д.Д., Саркисова М.Х. Влияние особенностей микроструктуры на устойчивость титаната алюминия // Огнеупоры. 1991. № 5. С. 2 – 4.
- 39.Yanping P.G., Charlotte N.S., Louisa J.H.A sol-gel route to synthesize monolithic zinc oxide aerogels // Chemistry of Materials. 2007. v 19(24). С. 6007 – 6011.
- 40.Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига, 2004. 208 с. ISBN 5-94628-168-2.
- 41.Стрелов К.К., Кащеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996. 608 с.
- 42.Gross U., Roggendorf W., Schmitz H-J., Strunz V. Biomechanical and morphometric testing methods for porous surface-reactive biomaterials. In Quantitative Characterisation and Performance of Porous Implants for Hard Tissue Applications (Ed. Lemons J. E.), 1987, Vol. ASTM STP 953, p. 330 – 346 (ASTM, Philadelphia, Pennsylvania).
- 43.Ясенчук Ю.Ф. Структура и свойства пористых сплавов на основе никелина титана. М.: диссертация к. ф-м. н. Томск, 2002. 124 с.
- 44.Galante J., Rostoker W., Lueck R., Ray RD. Sintered fiber metal composites attachment of implants to bone // The Journal of Bone and Joint Surgery. vol. 53-A. № 1 (Jan). 1971. p. 101 – 114.
- 45.Кемпи Е.Г., Зверев В.Б., Гончаров И.В. Оценка возможности применения различных видов выгорающих добавок в производстве стеновых керамических материалов // Сб. докл. 61-й. науч. конф профессоров, преподавателей, науч. работников, инженеров и аспирантов СПб ГАСУ. - СПб., 2004. С.101 – 103.

46. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. М.: Металлургия, Москва. 1978. 376 с.
47. Технология теплоизоляционных материалов: [учеб. для вузов] / Ю. П. Горлов, А.П. Меркин, А.А. Устенко. М.: Стройиздат, 1980. 399 с.
48. Liu D.M., Tseng W.J. Porosity development in ceramic injection moldings via different burnout strategies // J. Mater. Sci. Lett. 1997. v. 16. № 6. p. 482 – 484.
49. Егоров А.А. Высокопористые ячеистые стекловидные и стеклокристаллические материалы для каталитических и массообменных процессов. М.: диссертация к. т. н. РХТУ, Москва. 2008. 157 с.
50. Патент РФ 2294317 С04В 38/00 35/10. Козлов А.И. и др. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий, 2007.
51. Анциферов В.Н., Порозова С.Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. М.: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 1996. 207 с.
52. Анциферов В.Н., Овчиников В.И., Порозова С.В., Федорова И.В. Высокопористые ячеистые керамические материалы // Стекло и керамика. 1986. № 9. С. 18 – 20.
53. Глебов М.Б., Гордеев Л.С., Козлов А.И., Хитров Н.В. Исследование применения высокопористых ячеистых материалов в насадочных ректификационных колоннах // Теоретические основы химической технологии. 2009. Том 43. № 5. С. 567 – 574.
54. Порозова С.Е. Разработка процессов получения и формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе оксидных природных соединений. М.: диссертация д. т. н, Пермь. 2005. 312 с.
55. Заявка 61-222968 Япония, МКИ С04 В 38-00. Пористые керамические изделие и способ его изготовления. Йосида Хитоси, Такэуэти Фкихиса, Мигура Ясуано, Окамото Ясухидэ, Ниппон Дэнсо К.К.
56. Горбунов Г.И., Езерский В.А., Кролевецкий Д.В. Особенности получения высокоэффективных пенокерамических изделий // Достижения

- строительного материаловедения: Сб. Науч. Ст., посвящ. 100-летию П. И. Божениова. СПб., 2004. С. 155 – 159.
57. Немец И.И., Семченко Г.Д. Существующие способы получения пористых керамических материалов // Сб. тр. МИСИ и Белгородского технол. Инст. 1976. Вып. 23. С. 166 – 174.
58. Иванов И.А. Технология легких бетонов. М.: Стройиздат, 1974. 287 с.
59. Баранов И.М. Промышленная тепловая изоляция. Применение и производство // Строительные материалы. 2004. № 5. С. 25.
60. Кузнецов В.Г. Тепловая изоляция. Справочник строителя / В.Г. Кузнецов, В.И. Бельский, В.П. Горбачев и др.: под ред. Г.Ф. Кузнецова. М.: Стройиздат, 1985. 421 с.
61. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов и изделий. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
62. Волочко, А.Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. А.Т. Волочко, К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова. М.: Наука, Минск. 2013. 385 с.
63. Керамика и огнеупоры. Переводы под ред. Будникова П.П. М.: Изд-во иностранная литература, 1963. 157 с.
64. Матвеев М.А., Смирнова К.А. Пористые силикатные изделия. М.: Промстройиздат, 1956. 234 с.
65. Смирнова К.А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации. М.: Госстройиздат, 1968. 171 с.
66. Пористые фильтрующие материалы. Федоров А.А., Ларионов А.И., Ушаков В.И. М.: Справочник сост., 1984. 61 с.
67. Коновалов В.М., Скрицкий В.Я., Рокшевский В.А. Очистка рабочих жидкостей в гидроприводах станков. М.: Машиностроение, 1976. 288 с.
68. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
69. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 514 с.

- 70.Справочник химика 21. Химия и химическая технология. Селективность мембран и мембранных процессов: [сайт]. URL: <http://chem21.info/info/153012/> (дата обращения: 19.09.2017).
- 71.Langer P., Lintner B., Arfsten N., Schnabel P. Composite membranes based on porous glass membranes. Proceedings of the 2nd International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France, July 1-4, 1991, p. 33 – 41.
- 72.Якименко Л.М. Электролизеры с твёрдым катодом. М.: Наука, 1966. 304 с.
- 73.Ротинян А.Л. Оптимизация производства хлора диафрагменный метод. М.: Наука, 1980. 272 с.
- 74.Гармаш Е.П., Крючков Ю.Н., Павликов В.Н. Керамические мембраны для ультра- и микрофльтрации // Стекло и керамика. 1995. № 6. С. 19 – 22.
- 75.Дытнерский Ю.И., Каграманов Г.Г. Моделирование процесса фильтрации с помощью керамических мембран. М.: Учебн. пособие / Рос. хим-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. 2001. 52 с.
- 76.Брык М.Т., Волкова А.П., Клименко А.В. Получение и свойства плоских керамических микрофльтрационных мембран из порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Порошковая металлургия. 1994. № 9. С. 81 – 85.
- 77.Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Никулин Л.В., Макаров А.М., Ляшков Р.В. Влияние материала пенокерамического фильтра на микроструктуру оксида алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. 1997. № 9. С. 11 – 14.
- 78.Pedersen T. Et al. Experience with Saelee open pore form structure as a filter in aluminum continuous rod casting and rolling // Wire journal, 1979. v. 12. № 6. p. 74 – 77.
- 79.Фарсиянс С.Ю., Опалейчук Л.С. Керамические диафрагмы для электролиза минеральных кислот // Стекло и керамика. 1988. № 10. С. 23.
- 80.Jin so Kim, Lin Y.S. Synthesis and characterization of Suspension-Derived Porous Ion-Conducting Ceramic Membranes // J. of the Am. Cer. Sos. 1999. № 10. p. 3567–3571.

81. Пористые порошковые материалы и изделия на их основе для защиты здоровья человека и охраны окружающей среды: получение, свойства, применение / М. В. Тумилович [и др.]. М.: Наука, Беларусь. 2010. 365 с.
82. Староверов Ю.С., Чернов Ю.А. Применение пенокерамических фильтров в литейном и сталеплавильном производствах за рубежом // Огнеупоры. 1992. № 1. С. 38 – 40.
83. Веричев Е.Н., Опалейчук Л.С. Способы изготовления фильтрующей пенокерамики // Открытия. Изобретения, 1987. № 9. С. 123.
84. Hosono H., Abe Y. Porous glass – ceramics composed of a titanium phosphate crystal skeleton (a review). J. Non – Cryst. Solids. 1955. 190. № 3. p. 185 – 197.
85. Будов В.В., Ходаковская Р.Я. Микропористый стеклокристаллический материал // Неорганические материалы. том. 26. № 4. 1991. С. 861 – 864.
86. Лукин Е.С., Горшкова О.В., Логина О.В. и др. Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия // Огнеупоры. 1989. № 10. С. 23 – 25.
87. Miyagawa Naomichi, Shinohara Nobuhiro, Takizawa Hirotsugu, Endo Tadashi. Получение и механические свойства пористой керамики из SiC с использованием муллита в качестве порообразующего агента // Inorg. Mater. (бывш. Sekkotosekkai). 1997. v. 4. № 269. С. 350 – 355. яп.: рез. англ.;
88. Miyagawa Naomichi, Shinohara Nobuhiro, Takizawa Hirotsugu, Endo Tadashi. Получение и механические свойства пористой керамики из SiC с использованием Si₃N₄ в качестве порообразующего агента // Inorg. Mater. (бывш. Sekkotosekkai). 1997. v. 4. № 269. С. 367 – 371. яп.: рез. англ.;
89. Анциферов В.Н., Гилёв В.Г. Керамические мембраны из реакционно-спеченного нитрида кремния на нитридной и оксидной подложках // Огнеупоры и техническая керамика. 1998. № 12. С. 9 – 12.
90. Поляков С.А., Сахарова З.И. Керамические фильтры для очистки питьевой воды // Стекло и керамика. 1997. № 7. С. 17.
91. Пат. 10158074 Япония С04 В 038/00. Sakai, Takenobu. Manufacture of porous ceramic membrane for limiting current type oxygen sensor. 16 Jun. 1998. 6 pp.

92. Заявка Франции 2550953 МКИ В 01 13/04, 12.04.77-103.85, 1985.
93. Соколов В.Н. Новый вид корундовых волокон и самоомоноличивающиеся изделия на их основе // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 6. С.14 – 19.
94. Мосин Ю.М., Воробьева В.В., Костин С.В., Прискокова В.А. Керамические проницаемые материалы на основе глин с регулируемой поровой структурой // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 4. С. 14 – 17.
95. Патент РФ 94040010 С04 В №8/00. Воробьева В.В. и др. Масса для изготовления пористой фильтрующей керамики, 1996.
96. Kwon S., Messinger G.L. Constrained densification in boehmite-alumina mixtures for the fabrication of porous alumina ceramics // J. Mater. Sci. 1998. v. 33. № 4. p. 913 – 921.
97. Darcovich. K., Price. M.E. Preparation at functionally gradient ceramic membrane substrates // Can. Ceram. Q. 1997. V. 66. № 2. p. 146 – 151.
98. Bundschuh, W., Mai, R., Leibold, Schulr, K., Waleh, A. Porous ceramic filter layers for dust removal from hot gases // Fortschrittsber. Otsch. Kerem. Ges. 1995, v 10. № 4. p. 250 – 262.
99. Vuren R.I.V., Bonekamp B.C., Keizer K. Formation of ceramic alumina membranes for gas separation. 6th Int. Meet. Mod. Ceramic Technol. (6th CIMTEC), Milan, 24-28 June, 1986, p. 2235 – 2245.
100. Zhongqiang Xu, Qingling Chen, Guanzhong Lu. Preparation of Zeolite X Membranes on Porous Ceramic Substrates with Zeolite Seeds // Journal of Natural Gas Chemistry. 2002. v. 11. № 3 - 4. P. 171 – 179.
101. Brinkman H.W., Meijerink J., Devries K.J., Burggraaf A.J. Kinetics and morphology of electrochemical vapor deposited thin zirconia / yttria layers on porous substrates // J. Eur. Ceram. Soc., 1996. № 6. p. 587 – 600.
102. Пат. 5415891 США, МПК (6) В 05 Д 5/00, С23С 16/40. Liu Paul K. T., Wu Jeffrey C. Method for forming metal- oxide- modified porous ceramic

- membranes, Media and process Technology Inc. – N179614; Заявл. 10.1.94; Опубл. 16.5.95; НПК 427/243.
103. ООО «КЕРАМИКА ГЖЕЛ». Официальный сайт. Шликер ПФЛ-1 (для литья полуфарфоровых изделий 1200-1230 гр. С): [сайт]. URL: <https://ceramgzhel.ru/katalog/keramicheskie-massyi/668.html> (дата обращения: 01.03.2017).
104. Группа Спектрис (Spectris). Официальный сайт.: [сайт]. URL: <http://spectris.ru/equipment/analiz-materialov/malvern/> (дата обращения: 01.03.2017).
105. Практикум по химической технологии керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беляков [и др.]; под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООРИФ «Стройматериалы». 2005. 336 с.
106. Гусенко И.В. Изучение методов сканирующей зондовой микроскопии. М.: Учебно-методическое пособие. Ростов-н/Д.: ЮФУ, 2008. 30 с.
107. Беляков А.В. Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А.В. Беляков, В.С. Бакунов // Новые огнеупоры. 2006. № 1. С. 56 – 61.
108. Беляков А.В. Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А.В. Беляков, В.С. Бакунов // Новые огнеупоры. 2006. № 2. С. 55 – 62.
109. Беляков А.В. Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 21 – 27.
110. 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.
111. Беляков А.В. Определение локальных уплотнений в прессовках / А.В. Беляков, А.С. Енько // Стекло и керамика. 1999. № 12. С. 19 – 22.
112. Hammel, E. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review / E. Hammel, O.L.-R. Ighodaro, O.I. Okoli // Ceram. Int. 2014. Vol. 40. № 10. P. 15351 – 15370.

113. Бемяков 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.
114. Бемяков 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.
115. Osborn E.F. Phase equilibrium diagrams of oxide systems / E.F. Osborn; ed. A. Muan. – American ceramic society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH, 1960. 204 P.
116. Бемяков 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.
117. Томилина Е.М. Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия / Е.М. Томилина, О.В. Пронина, Е.С. Лукин, Г.Г. Каграманов // Стекло и керамика. 2000. № 6. С. 23 – 24.
118. Бемяков 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.
119. Бемяков 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.