

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Зо Е Мо У

Пористая и высокопористая керамика из оксида алюминия и карбида кремния

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант
доктор химических наук, профессор
Беляков Алексей Васильевич

Москва - 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.	14
1.1. СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ И ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	14
1.1.1. Структура и свойства пористой керамики и ее характеристики.....	14
1.1.1.1. Пористость.....	18
1.1.1.2. Величина и распределение пор по размерам.....	20
1.1.1.3. Удельная поверхность пор.....	24
1.1.1.4. Проницаемость.....	26
1.1.1.5. Некоторые дополнительные характеристики структуры пор.....	28
1.1.1.6. Механические и физические свойства.....	28
1.1.1.7. Прочность.....	29
1.1.1.8. Термостойкость.....	30
1.1.1.9. Деформационные свойства.....	31
1.1.1.10. Теплопроводность.....	33
1.1.1.11. Электропроводность.....	34
1.1.1.12. Испаряемость.....	35
1.1.1.13. Кислотостойкость.....	35
1.1.1.14. Пористые проницаемые керамические материалы, методы получения и области применения.....	36
1.1.2. Изготовление пористой керамики.....	49
1.1.2.1. Классификация методов изготовления пористой керамики.....	49
1.1.2.2. Получение пористой керамики подбором зерновых составов.....	54
1.1.2.3. Применение золь-гель процессов.....	59
1.1.2.4. Методы получения пористых материалов из волокон.....	60
1.1.2.5. Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) из керамики, получаемые дублированием полимерной матрицы.....	61
1.1.2.6. Перспективы применения керамических ВПЯМ (КВПЯМ).....	67

1.1.2.7. Особенности технологии изготовления пористых материалов на основе полиэфиров и диизацианатов.....	75
1.1.2.8. Влияние основных технологических факторов на поры.....	82
1.1.2.9. Обсуждения результатов и выводы аналитического обзора литературы.....	85
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	88
2.1. Характеристики исходных материалов их изготовление.....	88
2.2. Методы и приборы для исследований структуры пористых и высокопористых материалов.....	93
2.2.1. Определение коэффициента газопроницаемости образца (ГОСТ 11573-98). Определение среднего размера пор и распределение пор по размерам в перемычках между ячейками.....	93
2.2.2. Определение среднегидравлического размера пор.....	94
2.2.3. Определение линейной огневой относительной усадки ($\Delta L_{отн}$).....	94
2.2.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	94
2.2.5. Определение динамической вязкости.....	95
2.2.6. Определение пористости, водопоглощения и средней плотности изделия (ГОСТ 2409-80).....	96
2.2.7. Предел прочности при изгибе (ГОСТ 8462-75).....	98
2.2.8. Предел прочности при сжатии.....	98
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ КОРУНДОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	98
3.1. Керамические свойства и прочность проницаемых пористых материалов на основе монофракционных порошков ЭПК со связкой из полуфарфора.....	99
3.2. Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов на основе монофракционных порошков ЭПК с полуфарфоровой связкой.....	112
3.3. Керамические свойства и прочность проницаемых пористых материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК со связкой из полуфарфора.....	117
3.4 Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК с полуфарфоровой связкой.....	129

3.5. Пористая проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющей связкой из полуфарфора и их коэффициент газопроницаемости.....	141
3.6. Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющей связкой из полуфарфора	150
3.7 Пористая проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющими связующими на основе высокодисперсного корунда и системы SiC – MgO.....	153
3.8 Газопроницаемость пористой керамики из трехфракционных порошков ЭПК с упрочняющими добавками на основе Al ₂ O ₃ и системы SiC – MgO	177
3.9. Пористая проницаемая керамика с трехфракционным наполнителем из ЭПК со связующими на основе высокодисперсного Al ₂ O ₃ или системы SiC – MgO и выгорающими добавками.....	185
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	201
4.1. Особенности и получение высокопористых корундовых материалов, их структура и свойства.....	201
4.1.1. Методика подготовки и обжига образцов.....	202
4.1.2. Структура высокопористой ячеистой керамики	204
4.1.3. Физические и механические свойства высокопористой ячеистой керамики.....	207
4.2. Высокопористая проницаемая ячеистая керамика из карбида кремния с добавками муллита	214
4.2.1. Изготовление ячеистой керамики и обжига образцов.....	214
4.2.2 Определение линейной усадки, пористости, водопоглощения, средней плотности изделия (ГОСТ 2409-80) и предел прочности при изгибе (ГОСТ 8462-75).....	217
4.3. Кислотостойкость пористой керамики и высокопористого ячеистого материала	221

4.3.1. Кислотостойкость.....	221
4.3.2. Щелочестойкость.....	223
ГЛАВА 5. ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ и ИХ ОБСУЖДЕНИЕ....	226
6. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	232
7. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	235

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование различных областей техники потребовало формирования материалов с высоким эксплуатационными характеристиками. Как пример можно представить пористую и высокопористую керамика. Изделия из такой керамики, благодаря высокой пористости и своеобразной структуре, имеют специфические свойства, которые кардинально отличаются от свойств таких же по химическому составу плотных изделий.

Широкое применение данные изделия находят в тех сферах, в которых важны такие качественные показатели как низкая теплопроводность и теплоёмкость, высокая газо- и жидкостная проницаемость, значительная адсорбционная способность.

Благодаря высокой проницаемости, пористые материалы широко применяются в различных областях промышленности. Их широко используют в качестве фильтров для очистки различных жидкостей и газов, расплавленных солей и металлов, и как бактериальные фильтры для удаления микробов из жидкостей. Весьма перспективны пористые проницаемые изделия для изготовления керамических мембран, которые во всех больших масштабах применяют в различных областях техники, и в качестве носителей катализаторов в процессах окисления, гидрирования и дегидрирования при высоких температурах, переработки сырья в коррозионно-агрессивных условиях, при эндо- и экзотермических реакциях, для очистки выхлопных газов автомобилей от соединений свинца и для дожигания монооксида углерода.

Актуальность темы. Для многих тропических стран, в которых условия окружающей среды благоприятны для развития и размножения вредоносных (патогенных) бактерий, существует явный дефицит чистой питьевой воды. Одной из таких стран является Республика Союза Мьянмы (до 1989 г. называлась Бирмой). Этот регион является сейсмоопасным. В связи с частыми природными катаклизмами актуально сооружать как стационарные, так и мобильной станции очистки воды. Задачей настоящей работы была разработка фильтров для водоочистительных сооружений. В Республике Союз Мьянмы возможна реализация и внедрена

технология пористой проницаемой керамики, так как она довольно проста. Проницаемую керамику на основе электроплавленного корунда (ЭПК) повсеместно используют для приготовления керамических фильтров и мембранных подложек путем выбора зерновых композиций. Керамики на основе ЭПК обладают высокой химической стойкостью и прочностью, однако спекание происходит при высоких температурах обжига. Снижение температуры обжига пористой керамики по принципу ЭПК обычно применяют различные добавки, играющие роль высокотемпературной связки, обеспечивающей прочную связь между частицами электроплавленного корунда, что позволяет получать керамику с достаточной высокой прочностью при сохранении высокой пористости.

Выбор упрочняющей добавки эвтектики в системе $MgO-SiO_2$, где SiO_2 в очень активной форме образуется при окислении дисперсного порошка SiC , при совместном применении с гидрокарбонатом аммония, который полностью удаляется при обжиге, существенно повышая пористость керамики, является весьма актуальным в решении непростой задачи получения пористой проницаемой керамики с высокой пористостью и высокой прочностью, что позволяет создавать фильтры с высокой водопроницаемостью и газопроницаемостью.

Таким образом, работа по созданию фильтров для различных применений, в первую очередь. Стационарные и мобильные водоочистительные станции в Республике Союз Мьянма, где наблюдается их дефицит, очень актуальна.

Цель и задачи исследования. Целью настоящего исследования являлись разработка технологий прочной пористой проницаемой керамики методом подбора зернового состава наполнителя из ЭПК, а также выбор вида и количества связки, соединяющей частицы наполнителя, и высокопористой ячеистой керамики методом дублирования полимерной матрицы на основе ЭПК и карбида кремния с открытой пористостью не менее 90 %, повышенной механической прочностью, с температурой обжига не более $1550^{\circ}C$.

Данная керамика востребована для производства фильтров, а также подложек мембран. Для достижения поставленных целей необходимо было исследовать воздействие:

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

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

Научная новизна заключается в следующем:

Разработка технологии и выявление ее конкретных параметров при получении пористой проницаемой керамики варьированием зернового состава наполнителя.

1. С позиций изменения структуры заготовок при прессовании в результате внешнего воздействия давления и действия минимального внутреннего трения между частицами, не приводящими к образованию областей локальных уплотнений, а образованию непрерывного каркаса из частиц электроплавленного корунда в процессе последующего спекания, объяснение наблюдаемых изменений структуры и свойств с изменениями отношения крупнозернистых и мелких фракций, а также количества и типа связки в полученной пористой керамике.

2. В соединениях, состоящих из одной фракции - электроплавленного корунда, размер зерна которого составляет 0,5 мм при введении связки из полуфарфора (ПФ) в количествах 1, 3, 5, 7, и 10 % масс. увеличение количества связки при тщательном перемешивании компонентов способствует равномерному распределению связки, выравниванию элементов структуры керамики, уменьшению влияния давления прессования на величину пористости и средней плотности керамики. Поскольку после обжига при температуре 1450°C, показатель открытой пористости образцов составил с 7 и 10 % ПФ не зависит давления прессования.
3. В двухфракционных композициях снижение содержания мелкой фракции за счет увеличения крупной в сериях 35/60, 40/55, 45/50 и 50/45 не привело к значительному возрастанию или понижению открытой пористости, но значительно увеличило среднюю плотность и, в том числе, прочность. Это опровергает известный факт, что увеличение прочности керамики обычно характеризуется заметным уменьшением пористости. В этом случае в образовавшихся массах из исследованных двухкомпонентных композиций повышение содержания крупной фракции при помощи тонкой облегчает уплотнение, в первую очередь, каркаса во время прессования.
4. Для трехфракционных составов изучено влияние вида, объема связки и различные температуры обжига на керамические характеристики образцов, прочность и газопроницаемость. Для составления шихты использовали ЭПК: 63–80 мкм, 28–40 мкм, 10–14 мкм, в качестве связки смесь SiC—MgO при соотношении 2:1 и дисперсный порошок Al₂O₃ (0,25 % MgO) в различных количествах 1– 5 % масс. температуру обжига изменяли в пределах 1350 – 1550°C. Изучены два состава образцов содержащих 40 % и 80 % масс. самой мелкой фракции ЭПК. Механизмы упрочнения керамики в обжиге при использовании двух видов связок принципиально отличаются. В присутствии связок Al₂O₃ (0,25 % MgO) упрочнение в обжиге определяется степенью взаимодействия частиц глинозема между собой и поверхностью зерен

электроплавленного корунда за счёт диффузионного процесса, эффективность которого зависит от дисперсности порошка связки, от дисперсности поверхности частиц глинозема и зерен электроплавленного корунда. При использовании связки SiC—MgO при обжиге SiC окисляется и переходит в очень активный SiO₂, который с MgO образует эвтектический расплав. Этот расплав хорошо смачивает зерна электроплавленного корунда, при охлаждении кристаллизуется с существенным упрочнением образцов.

5. Применение выгорающей добавки (без добавки, 15, 30 и 45 % (NH₄HCO₃), варьирование давления прессования 50, 75 и 100 МПа, температур обжига 1450, 1500 и 1550°C для смеси фракций электроплавленного корунда: (63–80 мкм) 5 %; (28–40 мкм) 15 %; (10–14 мкм) 80 % со связками из системы SiC—MgO или Al₂O₃ (0,25 % MgO) (5 % сверх 100 % наполнителя) позволило увеличить пористость при неизменной достаточно высокой прочности. Наиболее высокое значение прочности при изгибе (44 МПа) было достигнуто для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из следующего состава наполнителя (электроплавленного корунда): (63–80 мкм) 5 %; (28–40 мкм) 15 %; (10–14 мкм) 80 %, связки (5 % смеси порошков SiC и MgO в соотношении 1 : 2) и 15 % выгорающей добавки NH₄HCO₃ после обжига при температуре 1450°C. Значение открытой пористости составило 45 %. При совместном применении связки SiC—MgO с выгорающей добавкой NH₄HCO₃ обеспечивается достаточно высокая пористость – 45 % и прочность при изгибе до 44 МПа. Это достигается при тщательном последовательном перемешивании компонентов – сначала добавки SiC—MgO с NH₄HCO₃, затем добавляются фракции электроплавленного корунда мелкая, средняя и затем крупная, что обеспечивает равномерную укладку частиц шихты при прессовании и равномерное удаление выгорающей добавки при обжиге с образованием дополнительной открытой пористости.
6. При получении керамических высокопористых ячеистых материалов дублированием полимерной матрицы из пенополиуретана (ППУ) были

изучены технологические параметры ее пропитки шликером, удаления избытка шликера и сушки, позволяющие получать равномерный слой порошка на поверхности пор ППУ, который после подобранных режимов обжига, обеспечивающего удаление ППУ и спекание с получением керамики со структурой, дублирующей с учетом усадки структуру ППУ. Найденные технологические параметры позволили ускорить процесс и повысить его производительность. Впервые установлены закономерности формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе природного алюмосиликатного сырья для Республики Союз Мьянмы. Установлена роль параметров полимерной матрицы (разного диаметра ячейки, направления вспенивания, размеров заготовки) при получении высокопористых проницаемых материалов.

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

Практическая значимости и реализация результатов работы:

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

Установлены технологические параметры получения пористой проницаемой керамики методом варьирования зернового состава и высокопористой ячеистой

керамики методом дублирования матрицы из пенополиуретана, которые, благодаря своей простоте, могут быть быстро реализованы для изготовления фильтров различного назначения в промышленном масштабе в Республике Союз Мьянма.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследования керамических свойств пористых проницаемых материалов на основе моно- и двухфракционных (двухкомпонентных) порошков ЭПК с модельной связкой из полуфарфора;
- Результаты исследования упрочняющих связок системы SiC – MgO для пористой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда;
- Влияние коэффициента газопроницаемости пористой проницаемой корундовой керамики на основе ЭПК со связкой из полуфарфора ПФЛ-1 и упрочняющей связкой системы SiC – MgO;
- Влияние содержания легкоудаляемой добавки из NH_4HCO_3 на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда с упрочняющей связкой системы SiC – MgO;
- Результаты исследования открытой пористости, газопроницаемости и прочности высокопористых ячеистых носителей на основе Al_2O_3 со связкой из полуфарфора;
- Результаты исследования керамических свойств и прочности высокопористых ячеистых носителей на основе карбида кремния с добавками муллита;

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 положения диссертации докладывались на международных и всероссийских научных конференциях (с опубликованием тезисов), в их числе: на конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва-РХТУ-2016); на конференции «Технические науки: научные приоритеты учёных» (Пермь -2016); на конференции «Новшества в области технических наук» (Тюмень -2016); на конференции «Инновационные

внедрения в области технических наук» (Москва -2017); на конференции «Перспективы и технологии развития в области технических наук» (Нижний Новгород -2016); на международной конференции «20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements» (Zaragoza, Spain, 2016); на международной конференции «2nd European Organic Chemistry Congress» (Amsterdam, Netherland, 2017); на международной конференции «5th Global Chemistry Congress» (London, United Kingdom, 2017) а также другие результаты работы представлены на следующих конференциях, в их числе, на конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва-РХТУ-с 2010 по 2011).

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

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и списка литературы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ И ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1.1. Структура и свойства пористой керамики и ее характеристики

Свойства пористой керамики зависят от ее структуры (формы, распределения по размерам и содержания в материале кристаллов, межкристаллической фазы и пор), а также от химического состава. Структура пористого тела может быть описана только статистически [1].

Строение пористой керамики имеет большое значение при решении ряда теоретических и практических вопросов. Свойства пористой керамики зависят не только от химической природы твёрдой фазы, но и от взаимного расположения и количественного соотношения твёрдой фазы и пор [2].

Строение пористых изделий определяется методом их изготовления. По типу структуры пористые материалы можно классифицировать следующим образом:

1. Ячеистая со спекшимся каркасом. Имеются беспористые спекшиеся перемычки и сферические пустоты.
2. Ячеистая, не имеющая спекшегося каркаса; сферические пустоты окружены пористыми перемычками. Ячеистая керамика относится к структурам с непрерывной твёрдой и непрерывной или прерывистой газовой фазами.
3. Зернистая, обладающая каркасом, создаваемым частицами наполнителя, сцементированного керамической связкой. Имеются преимущественно открытые поры весьма сложной нерегулярной конфигурации.

Зернистая керамика относится к структурам с непрерывной газовой и прерывистой твердой фазами.

Пористые материалы, благодаря высокой пористости и своеобразной структуре, обладают специфическими свойствами, резко отличающимися от свойств соответствующих, по химическому составу плотных материалов [3]. Главными определяющими свойствами пористых материалов являются *пористость* и обуславливаемая ею - *плотность*.

Одной из основных характеристик является плотность, а также непосредственно на нее влияющую.

Истинная плотность (удельная масса) – это физическая константа для каждого отдельного вещества, зависящая от структуры кристаллов, в первую очередь, от плотности упаковки в ней атомов. Она обычно определяется как отношение массы покоя материала к его объему беспористого вещества. Выражают её в $г/см^3$.

Кажущаяся, средняя плотность - это отношение массы тела ко всему занятому им объёму, включая поры; Выражается в $г/см^3$, $кг/м^3$.

Относительная плотность определяется как отношение кажущейся плотности к истинной; выражают её в долях единицы либо в процентах. Количественная характеристика, отображающая в материале объемную долю твердого вещества.

Порами называются характерные пустоты, которые несопоставимо меньше размера тела. Их размер колеблется от нанометров до одного миллиметра. Различают поры открытые, которые, в свою очередь, делятся на сквозные и мертвые, и закрытые. По местонахождению поры классифицируют на: внутреннюю пористость зёрен заполнителя; поры находящиеся в связке, т.е. пористость мелких зёрен; и межчастичную (структурную) пористость между заполнителем и связкой.

1. Некапиллярные поры диаметром более 1 мм.
2. Капиллярные поры диаметром от 10^3 до 10^{-1} мкм, в свою очередь подразделяются на:

(А) гравитационные поры диаметром от 10^{-3} до 10 мкм.

(Б) адгезионные поры, имеющие диаметр от 10 до 10^{-1} мкм.

3. Нанопоры, имеющие диаметр $10^{-1} - 10^{-3}$ мкм (1 – 100 нм).

Граница между капиллярными порами и микропорами (приблизительно 10^{-1} мкм) совпадает с границей между ламинарным (в капиллярных порах) и диффузионным течением (в микропорах) газов в порах огнеупорной керамики при комнатной температуре и атмосферном давлении. Капиллярные и некапиллярные поры называются также "текстурными", а микропоры - "структурными". В

"канальных" порах может протекать газ и жидкость. Сквозные поры диаметром менее 3-5 мкм («волосные» поры) используют для протекания газов.

Канальные поры охватывают некапиллярные поры, гравитационные поры, часть адгезионных пор диаметром более 3-5 мкм. В волосных порах, включающих адгезионные поры диаметром менее 3-5 мкм, происходит ламинарное течение газов), а в канальных с диаметром более 3-5 мкм – диффузионное течение газов [4]. У материалов, используемых в качестве носителей катализаторов, важную роль играют не только проницаемые, но и тупиковые открытые поры. Содержание открытых и закрытых пор в материале зависит от многих факторов, влияющих на процессы, происходящие при спекании.

Во время спекания порошка поры имеют тенденцию дислоцироваться на границе зёрен. Скопление как мелких, так и средних пор по границам зерен определяет их удлинённую цилиндрическую форму. А в местах стыка трёх зёрен сосредоточены крупные поры. Внутри зёрен обычно расположены исключительно мелкие, но трудноудаляемые поры.

Поры, открытые с обоих концов, а также тупиковые, чаще всего имеют расширения – полости, а между ними сужения – пережимы (горлышки), поэтому они приобретают бутылкообразную форму. В реальном материале поры пронизывают керамические изделия во всех направлениях, переплетаются и соединяются между собой, образуют каналы очень сложной формы с тупиковыми ответвлениями, расширенными и суженными участками, параллельными протоками различного диаметра и другой формы.

Наиболее универсальным методом определения размеров пор, охватывающим практически весь диапазон размеров пор в огнеупорных материалах, является ртутная порометрия.

Вследствие различных размеров пор и их весьма разнообразной формы поровые каналы имеют сложное строение и переменное сечение по длине. Несмотря на разнообразие форм и размеров пор, имеющих в керамике, их можно распределить на несколько основных групп [4].

Закрытые поры, имеющие преимущественно округлую форму. Эти изолированные поры не учитывают при определении открытой пористости, и они не участвуют в процессе фильтрации жидкостей и газов через пористую керамику.

Каналообразующие открытые с обеих концов поры, создающие поровые каналы, через которые происходит фильтрация.

Тупиковые поры увеличивают значение открытой пористости, но не влияют на проницаемость материала.

Последние две группы пор могут быть различной формы: более или менее прямолинейные, извилистые или червеобразные. Поры также обычно имеют различные расширения (полости) и сужения (пережимы). Предлагают следующую классификацию технологических пор и трещин в огнеупорных материалах, образующиеся на технологических стадиях изготовления керамических изделий [5].

1. Технологические поры, образующиеся главным образом при формовании изделий: а) межчастичные поры – пространства между соприкасающимися частицами; б) сводовые поры – пространства между группами частиц, образующие своды заклинивания; в) перепрессовочные трещины; г) внутривчастичные поры.
2. Технологические поры, образующиеся при термической обработке: а) усадочные трёхмерные трещины; б) термические двумерные трещины; в) «сушильные» трещины; г) поры разрыхления.

Для характеристики пористости предложен ряд показателей: пористость – общая, открытая, закрытая, проницаемая, канальная, капиллярная; средний эффективный размер пор; распределение пор по размерам. Кроме того, проницаемость керамики зависит от лабиринтного фактора пор, коэффициента их извилистости, состояния поверхности пор.

По преобладающим размерам пор различают текстуры монодисперсные, в которых размер большинства пор колеблется в узких пределах, и полидисперсные текстуры.

Ниже будут рассмотрены показатели структуры пористых керамических материалов и методы их определения.

1.1.1.1. Пористость

В настоящее время классификация пористости (по принципу проницаемости) может быть представлена в виде следующей схемы [6]. (r – радиус пор).



Общей или истинной пористостью называют отношение объема всех пор к общему объему образца и выражают в процентах или долях единицы. Наиболее точно общую пористость определяют по величинам истинной плотности (ρ) и кажущейся плотности (γ) по формуле:

$$\Pi_{\text{ист}} = 1 - \frac{\gamma}{\rho} \quad (1.1)$$

Открытой или кажущейся пористостью называют отношение объема всех пор, сообщающихся с атмосферой, к общему объему изделия и выражают в процентах или долях единицы.

Кажущуюся пористость точнее определить по результатам взвешивания образца в двух несмешивающихся жидкостях [7]. Весьма распространен и упрощенный метод определения кажущейся пористости посредством взвешивания сухого и насыщенного водой образца [8]. Кажущуюся пористость определяет также в специально сконструированном приборе – жидкостном пористометре [9]

Применение повышенного давления ($P = 800$ ат.), увеличение времени выдержки под вакуумом до 6 часов и вакуума до 10^{-4} мм.рт.ст для насыщения образца, а также использования жидкостей с меньшим поверхностным натяжением не дало особых преимуществ [10].

Беркман [11] предложил более точные методы определения открытой пористости: метод ртутной порометрии при давлении до 2000 ат. и метод насыщения водой с предварительным паропрогревом. Стрелов [5] исследовал метод ртутной порометрии для определения объема открытых пор и сделал заключение, что, учитывая упругую деформацию стенок пор при вдавливании ртути под большими давлениями, нельзя рекомендовать метод ртутной порометрии в качестве точного метода определения объема открытых пор.

При использовании метода насыщения с предварительным паропрогревом в образец входит больше воды, чем при насыщении по стандартному методу [12].

Оказалось, что разность между объемами пор в керамическом кирпиче, найденными методом ртутной порометрии и по стандартному методу, примерно равна объему пор с радиусом менее 10^{-7} см.

Закрытая пористость определяется как разность между общей и открытой пористостью.

Фильтрация жидкостей и газов происходит через открытые с обоих концов поры при наличии в них перепада давления. Объем открытых пор, по которому могут перемещаться жидкость или газ, называется проницаемой или эффективной пористостью [13]. Иногда проницаемую пористость называют динамической [14]. Величина проницаемой пористости ($\Pi_{\text{пр}}$) рассчитывают, исходя из коэффициента газопроницаемости и эффективного радиуса пор ($r_{\text{эф}}$) по формуле [15].

$$\Pi_{\text{пр}} = \frac{8K}{r_{\text{эф}}^2} \quad (1.2)$$

Стреловым введено понятие канальной пористости и установлено, что она является самостоятельной характеристикой структуры [16-17]. Канальной пористостью называют объем открытых проницаемых пор диаметром более 5 мкм, образующих достаточно прямые каналы. Все другие открытые поры являются неканальными для данного направления. Такого рода поры как "мешки", "мертвые пространства" "карманы", а также все открытые, в число которых входят проницаемые размером менее 5 мкм, относятся к виду неканальных пор.

Для определения канальной пористости Стреловым разработаны два метода.

Первый метод основан на измерении веса образца после вытеснения из него воды воздухом при давлении 450 мм.рт.ст. По второму методу определяется объем воды, вытесненный из образца в мерную бюретку при разрешении ~ 450 мм рт. ст. Отношение канальной пористости ($\Pi_{\text{кан}}$) к общей пористости ($\Pi_{\text{общ}}$) называется "коэффициентом канальности" (k) [16].

$$k = \frac{\Pi_{\text{кан}}}{\Pi_{\text{общ}}} \quad (1.3)$$

Коэффициент канальности, как и лабиринтный фактор показывает через какую часть открытых пор может протекать жидкость или газ, но в отличие от лабиринтного фактора этот коэффициент учитывает только крупные проникаемые поры.

Кроме перечисленных имеются также понятия условной пористости и капиллярной пористости. Условной пористостью называют объем пор, который заполняется водой при полном погружении образца (при 20°C) без кипячения. Капиллярной пористостью называют тот объем пор, который заполняется водой при капиллярном всасывании при погружении образца в воду только на 1-1,5 мм.

В первом случае (условная пористость) воздух, находящийся в порах, остается в них, сжимаясь в объеме под влиянием капиллярного давления. Во втором случае (капиллярная пористость) воздух остается только в тупиковых порах типа "опрокинутая пробирка", а из пор, которые имеют по крайней мере два выхода на поверхность образца, воздух вытесняется водой и выходит. Таким образом, разность между открытой и капиллярной пористостью составляет тупиковую пористость.

В действительности объем тупиковых пор несколько больше, т. к. под влиянием капиллярного давления вода заходит в некоторую часть объема тупиковых пор еще до того момента, когда капиллярное давление не уравновесится давлением сжатого воздуха.

1.1.1.2. Величина и распределение пор по размерам

Размеры пор и занимаемые ими объемы можно определить несколькими

методами, которые подразделяют на две группы: прямые и косвенные.

К первой группе относят методы непосредственного измерения размеров пор при помощи оптического или электронного микроскопов [18, 19].

Однако этими методами определить размеры пор в материалах на основе зернистого наполнителя довольно трудно в связи с разветвленным характером пористости. Данный метод дает хорошие результаты при определении размеров пор в материалах, имеющих замкнутые, сферические поры, например, в пенокерамике [20].

Ко второй группе относится большое число методов. Для исследования мелкопористых тел широко применяют метод капиллярной конденсации [21-22]. Метод основан на определении объема сорбированной жидкости, заполняющей поры определенного размера, и пригоден для оценки размеров пор менее 0,03 мм.

Для определения размеров пор менее 0,05 - 0,07 мм, используют рентгенографический метод, разработанный Порай - Кошицем [23].

Наиболее распространенными способами определения размеров пор являются методы, основанные на использовании капиллярного закона. Этот закон связывает силу поверхностного натяжения, действующего на границе мениска жидкости в капилляре, и вес поднятого столба жидкости.

Из указанного закона равновесия, предполагая, что керамический материал смачивается жидкостью полностью, была получена зависимость радиуса пор от силы поверхностного натяжения (α) и величины давления (P):

$$r = \frac{2\alpha}{P} \quad (1.4)$$

На основе этой закономерности можно определить величину и распределение пор по размерам. Определив максимальную высоту, на которую поднимается смачивающая жидкость по капиллярам, образованным порами, можно рассчитать их размер [24, 25].

При заполнении пор несмачивающей жидкостью, например, ртутью, необходимо прикладывать давление, величина которого соответствует капиллярному давлению [26]. По величине приложенного давления можно

рассчитывать величину пор.

Для указанной цели используют поромеры двух типов: высокого и низкого давлений. На поромерах высокого давления конструкции Ленинградского технологического института и Грозненского института нефти определяют количество и размеры пор от 30 \AA до 5 мкм [27]. На поромере низкого давления конструкции Беркмана - Мельниковой [3, 69] определяют поры от 1 - 5 мкм до 1мм. Стрелов [28] на усовершенствованной конструкции поромера Беркмана определял поры диаметром до 5 мм.

Результаты определения размеров пор на ртутных поромерах обычно изображают в виде как интегральных, так и дифференциальных кривых распределения пор по размерам. Изучены Интегральные кривые, полученные при повышении и понижении давления прессования, формируют своеобразную "петлю гистерезиса", в результате по форме которой можно сделать выводы о форме пор [29].

Если пористое тело насыщено жидкостью, например, водой, то для вытеснения её из пор необходимо приложить давление. Для этого можно использовать либо вторую жидкость [30], которая не смешивается с жидкостью, находящейся в порах образца, либо газ. В обоих случаях по величине приложенного давления можно рассчитать размер пор. Давление можно заменять также применением центробежной силы [31].

Вытеснение жидкости совмещают обычно с определением воздухопроницаемости, что дает возможность определить размеры пор до 0,5 мкм. Этот метод имеет особое преимущество при исследовании явлений пропитки, шлакования, истечения [32]. Размер максимальных пор, имеющих в пористом образце, можно определить, если при использовании для вытеснения жидкости из пор воздухом ограничиваться определением давления, при котором появляется первый пузырёк [33].

Известно несколько вариантов аппаратного оформления способа вытеснения воды сжатым воздухом [33].

Для изучения структуры материалов с крупными размерами пор и

определения суммарного объема пор по их размерам, Фигуровский [34] предложил метод, основанный на пропитывании изучаемого тела органической жидкостью с последующим вытеснением её другой жидкостью с иной плотностью.

Для однозначной характеристики текстуры пористых материалов используют величину среднего эффективного радиуса (диаметра) пор. Расчетная формула выводится на основании закона Пуазейля при допущении, что все капиллярные каналы цилиндрические, параллельные друг другу, имеют постоянное сечение и пронизывают материал перпендикулярно его поверхности [4].

Средний эффективный радиус (r_{cp}) пор рассчитывают по двум экспериментальным структурным характеристикам материала — проницаемости (K) и открытой пористости (Π)

$$r_{cp} = \sqrt{\frac{8 \cdot K}{\Pi_{отк}}} \quad (1.5)$$

Было установлено, что хаотическое распределение пор для проницаемости равноценно системе прямолинейных пор, пересекающихся в трёх взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. средний радиус пор реального пористого материала следует рассчитывать по формуле

$$r_{cp} = \sqrt{\frac{24 \cdot K}{\Pi_{отк}}} \quad (1.6)$$

Таким образом, физический смысл формулы [35] следующий: если на 1 см^2 поверхности материала приходится n поровых каналов постоянного радиуса r_{cp} и равной длины, расположенных в трех взаимно перпендикулярных направлениях, то проницаемость такого условного материала, будет численно совпадать с проницаемостью реального пористого материала.

Агапов [36] разработал принцип методики определения среднего размера капиллярных пор по величине капиллярного давления, однако аппаратное оформление этого метода применительно к пористым материалам не получило распространения из-за экспериментальных трудностей [4].

Стрелов с Лазаревым [5] разработали новый простой аппарат для определения размеров крупных капиллярных пор. Методика основана на измерении

капиллярного давления, которое создается при впитывании пористым образцом воды из замкнутого сосуда. Это давление равно образующемуся разрежению в сосуде.

Для определения размеров тупиковых пор Стреловым сконструирован прибор, в котором вода нагнетается под определенным давлением в пористый образец, поры которого заполнены воздухом [5, 37].

1.1.1.3. Удельная поверхность пор

Удельная поверхность пористого тела устанавливается как площадь внутренних поверхностей пор, приходящихся на единицу объема материала.

Различают полную и проницаемую удельные поверхности. Полная - это площадь всех открытых пор, включая мельчайшие молекулярные щели. Проницаемость – это площадь пор, оказывающих влияние на течение проходящего газа или жидкости.

Среди косвенных методов большое распространение получил адсорбционный метод. Метод разработан Брунауэром, Эмметом и Теллером и его сокращенно называют методом БЭТ. Принцип этого метода заключается в следующем: если Q_m - количество адсорбируемого вещества, покрывающего поверхность плотным молекулярным слоем, ω - площадь, занимаемая одной граммолекулой адсорбированного вещества, V_m - объем газа, пошедший на образование монослоя, N - число Авогадро, то плотность s будет равна:

$$s = Q_m \cdot \omega \cdot N = V_m \cdot \omega \quad (1.7)$$

Методом низкотемпературной адсорбции газов определяют полную удельную поверхность, вплоть до мельчайших молекулярных щелей [38].

Величину удельной поверхности (s) можно определить методом газопроницаемости, используя зависимость величины потока газа (Q) через пористую среду от ее площади [38-40].

$$Q = Q_c + Q_B = A \cdot \frac{\Pi^3 \cdot \Delta P}{\sqrt{\pi M R T} \cdot (1 - \Pi) \cdot s \cdot l} + B \cdot \frac{\Pi^3 \cdot P_{cp} \cdot \Delta P}{(1 - \Pi)^2 \cdot s^2 \cdot l \cdot \eta \cdot R T}; \frac{\text{Мол.}}{\text{сек.см}} \quad (1.8)$$

Где Q_c - поток скольжения; Q_B - вязкий поток; Π - пористость; Δp - перепад давления; P_{cp} - среднее давление в образце; μ - коэффициент вязкости.

Постоянные A и B выражают через структурные параметры, характеризующие пористые среды:

$$A = \frac{8\sqrt{2}}{3} \frac{\delta}{k, b} \quad B = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_0 b} \quad (1.9)$$

Где k = константа Козени ($=5 \pm 0,5$);

k_0 – фактор формы для вязкого течения; δ - параметр, учитывающий характер взаимодействия молекул со стенкой, b - фактор, характеризующий особенности текстуры данной пористой среды.

При измерении удельной проницаемой поверхности в области потока газа, где длина свободного пробега молекул газа (λ) больше размера пор (d), используют выражение для молекулярного потока (Q_c) [40,41]. Если измерения производятся в области потока газа, где $\lambda \ll d$, то используют выражение для вязкого потока (Q_B). Для переходной области используют полное выражение потока газа ($Q_c + Q_B$) [42].

Вычисление $s_{пр}$ из выражения для вязкого потока [43] пригодно только для порошков с размером частиц не менее 3 мкм (т.е. для $s < 1 \text{ м}^2/\text{г}$), т.к. при меньших размерах частиц будет сказываться влияние слоев газа, адсорбированного на поверхности частиц.

Ориентировочно $s_{пр}$ может быть рассчитана по различным элементарным формулам. Так, если пористое тело представить в виде модели цилиндрических капиллярных трубочек, идущих параллельно друг другу по направлению движения газа, то расчетная формула будет иметь следующий вид:

$$S_{пр} = \frac{2\Pi}{r_{cp}}, \text{ см}^2/\text{см}^3 \quad (1.10)$$

Где Π – пористость, доли единицы; r_{cp} – средний радиус открытых пор, см.

Для расчета проницаемой удельной поверхности используют также формулу:

$$S_{пр} = \sqrt{\frac{\Pi^3}{kK}}, \text{ см}^2/\text{г} \quad (1.11)$$

Где Π – пористость, доли единицы; k – фактор Козени $=5 \pm 0,5$; K – коэффициент

газопроницаемости, см^2 .

1.1.1.4. Проницаемость

Проницаемостью называют течение флюида (жидкости или газа) через пористое тело под действием приложенного градиента давления. Степень проницаемости определяется скоростью, с которой газообразные или жидкие флюиды проникают через единицу площади и толщины материала при установленном давлении.

Общепринятый вывод формулы проницаемости следует из допущения, что жидкость по капиллярам протекает по закону Пуазейля. На основании этого закона расход газа, проходящего через образец (V), равен [4].

$$V = \frac{\pi r^4 N}{8} \cdot \frac{st}{\eta h} \cdot \frac{(p_1 - p_2)(p_1 + p_2)}{2P} \quad (1.12)$$

где r – радиус капилляра; N – количество капилляров на 1 см^2 ; s – площадь образца; h – высота образца; t – время; η – вязкость; P – давление при котором определяется объем газа; p_1 и p_2 – давление на входе и выходе капилляра.

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

$$K = \frac{\eta h}{s \cdot t} \cdot \frac{V}{p_1 - p_2} \cdot \frac{2P}{p_1 + p_2} \quad (1.13)$$

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)
При малых перепадах давлений ($p_1 - p_2 \leq 200 \text{ мм вод.ст.}$)

Формула (1.13) может быть упрощена:

$$K = \frac{\eta h}{s \cdot t} \cdot \frac{V}{p_1 - p_2} \quad (1.14)$$

Поскольку расход газа находится в зависимости от его вязкости, абсолютный коэффициент газопроницаемости может быть определен при фильтрации любого

газа.

Беркман [4], используя метод размерностей, установил, что при ламинарном потоке расход флюида зависит от вязкости, но не зависит от плотности, а при турбулентном потоке, наоборот, на величину расхода влияет плотность, но не вязкость флюида. При переходном режиме фильтрации, когда в одних капиллярах материала наблюдается ламинарный поток, а в других – турбулентный, газопроницаемость зависит как от вязкости, так и от плотности проходящего газа. В технике коэффициент проницаемости обычно указывается применительно к определенному флюиду. В этом случае из формулы исключают величину вязкости и коэффициент проницаемости получает наименование, соответствующее тому флюиду, который проходит через образец.

В случае пористой среды трудно определить размер канала. Чаще всего за характерный размер канала принимают средний размер зерна [44].

Из-за того, что в пористом материале поры различаются по размерам, переход ламинарного течения в турбулентное не происходит скачком при достижении некоторого критического значения числа Рейнольдса, как это имеет место в трубах. В случае пористой среды этот переход совершается довольно плавно.

При фильтрации жидкостей через пористые материалы (по сравнению с газами) наблюдают ряд особенностей. Во-первых, нестабильность процесса фильтрации; во-вторых, снижение расхода по сравнению с расходом газа на величину, которая больше, чем ожидается из соотношения их вязкостей, что было отмечено рядом исследователей [45]. Лейбензон [45] указывает, что в процессе обтекания твердого тела вязкой жидкостью при некоторых условиях может произойти отрыв обтекающей жидкости от поверхности тел. За местом отрыва образуется область застойной жидкости, не участвующей в общем течение. Это приводит к некоторому снижению скорости фильтрации.

Беркман [4] связывает явление уменьшения фильтрации жидкости с действием электростатических сил между жидкостью и поверхностью твердой фазы, что вызывает увеличение вязкости полярных жидкостей и также уменьшает скорость фильтрации.

Отмечается также замедление фильтрации жидкости из-за наличия в жидкости газовых пузырьков, которые могут полностью или частично перекрывать проницаемые поры. Замедление движения жидкости в присутствии воздушных пузырьков носит название эффекта Хамэна. Движение смеси жидкости и газа особенно замедляется в поровых каналах с переменным сечением. В этом случае жидкость занимает суженные части капилляров, а газ – расширенные.

1.1.1.5. Некоторые дополнительные характеристики структуры пор

При исследовании структуры пористых тел применяется также ряд дополнительных расчетных характеристик поровой структуры.

Стрелов [46] предложил для характеристики структуры использовать показатель – периметр границ пор. Метод определения границ пор разработан и применяется в металлографии. Найденные значения периметра границ пор у шамотных изделий колеблются от 4,5 до 44 мм/мм² и не зависят общей пористости [47,48].

Для оценки анизотропности строения материала Беркман [4] использовал «фактор анизотропии» (K_a), рассчитываемый как среднее квадратичное отклонение (δ) коэффициентов воздухопроницаемости, в трёх направлениях (K_1, K_2, K_3), отнесённое к среднему значению коэффициента воздухопроницаемости K_c . Чем ниже значение этого фактора, тем меньше степень анизотропии материала. Для изотропного материала он равен нулю.

$$K_a = \delta K_c = \pm \sqrt{K_1 - K_c^2 + K_2 - K_c^2 + K_3 - K_c^2} / 1,73 K_c \quad (1.15)$$

«Фактор анизотропии» определяют также по значениям предела прочности при сжатии или теплопроводности в трёх взаимно перпендикулярных направлениях [5].

1.1.1.6. Механические и физические свойства

Механические и физические свойства пористой керамики определяются прежде всего типом ее структуры, при этом для различных типов структуры показатели свойств могут отличаться в 5-10 раз при одинаковой общей пористости.

Например, весьма четко влияние типа структуры можно проследить на примере теплопроводности [49].

Хотя теоретическая зависимость ряда других свойств от типа структуры не установлена, имеются достаточно многочисленные данные, подтверждающие такую закономерность. Например, предел прочности при сжатии керамики из корунда с общей пористостью 50 %, если она изготовлена методом выгорающих добавок – 50-100, а пенометодом – 400-600 кг/см². [20].

Таким образом, оценку зависимости пористости и размера пор на характеристики пористой керамики необходимо выполнять с учетом типа структуры, что, однако, в большинстве работ не делается.

1.1.1.7. Прочность

Пористость оказывает существенное влияние на прочность материалов, в том числе предназначенных для эксплуатации при высоких температурах. Влияние пористости на прочность проявляется в двух направлениях [50]. Одним из них является эффект ослабления “живого” сечения, связанный с уменьшением объема материала, другим – концентрация напряжений, которая определяется формой, размером и ориентацией пор.

Для количественного определения влияния пористости на прочность материалов (δ) применяют ряд формул. Одна из первых применительно к металлокерамике предложена Бальшиным [51].

$$\delta = \delta_0 (1 - \Pi)^m \quad (1.16)$$

Где Π – пористость; δ_0 – предел прочности беспористого материала; m - эмпирическая константа.

Изучение прочности пористых металлокерамических материалов показало, что константа m изменяется в пределах от 3 до 6, причем максимальные значения прочности, которые возможно получить на пористых образцах соответствуют $m=3$. Указанное уравнение точно удовлетворяет граничным условиям и дает $\delta = \delta_0$ при $\Pi=0$ и $\delta=0$ при $\Pi=1$. Недостатком уравнения Бальшина являются его чисто

эмпирический характер, поэтому для каждого конкретного материала требуется производить определение константы m .

В последнее время предложено еще несколько зависимостей, связывающих прочность с пористостью [50, 52]. Так, в работе [52] на основе предположения, что разрушение происходит в сечении образца, максимально ослабленном сферическими порами, и с учетом неоднородности распределения напряжений, было получено выражение

$$\delta = \delta_0 (1 - 1,5 \Pi + 1,5 \beta \Pi) \quad (1.17)$$

где Π - параметр, определяющий неоднородность распределения напряжений по сечению β . Выражение (1.17) действительно только при пористости 66 %, потому что при $\Pi \geq -23$ значения прочности обращаются в ноль или становятся отрицательными.

В литературе данные о влиянии пористости на прочность пористой проницаемой керамики не позволяют дать количественной зависимости. Причина этого является то, что варьирование пористости и размера пор, обуславливаемое условиями обжига и другими технологическими факторами, обычно сопровождается одновременно изменениями в структуре материала, т. е. размерах кристаллов, содержании стеклофазы, образовании новых фаз, которые также оказывают существенное влияние на прочностные характеристики.

1.1.1.8. Термостойкость

Одним из важнейших показателей пригодности пористых керамических материалов для службы является способность их оказывать сопротивление разрушению при термическом ударе.

Разрушение керамических изделий вследствие термических напряжений протекает как двухстадийный процесс: 1 стадия – возникновение трещин внутри или между частицами (зернами), 2 стадия – развитие трещин. Для обеих стадий применяют расчетные критерии, определяющие возникновение трещин (P , P^1) и их распространение (P^3 , P^4), трещин при термическом разрушении [53].

В работе [54] показано, что необходимо принимать во внимание и критерии сопротивления структуры возникновению трещин, и критерии дальнейшего развития трещин в материале. Причем критерии можно, в принципе, использовать для качественной оценки сопротивления термическому разрушению неоднородных огнеупорных материалов с хаотическим распределением трещин, но они непригодны для материалов с параллельной ориентацией микротрещин в структуре.

Термостойкая структура представляется в виде сетки микротрещин, которые подразделяют материал на отдельные хаотично расположенные элементарные участки оптимального размера, способные при возникновении термических напряжений незначительно сдвигаться один относительно другого без образования дополнительных трещин [55].

Экспериментальные данные подтверждают, что керамические материалы с непрерывной твердой фазой обладают более низкой термостойкостью по сравнению с керамикой зернистого строения, у которой твердая фаза не обладает полной непрерывностью. Так, по данным работы [37] число воздушных теплосмен от 1000 до 20°C корундовой пенокерамики с пористостью 65 % составляет 15, корундовой зернистой керамики при той же пористости – более 40. Влияние величины пористости на термическую стойкость исследовано в работах [56]. По данным [37] термостойкость (число воздушных теплосмен от 1000 до 20°C) корундовой пенокерамики уменьшается от 40 до 5 теплосмен при повышении пористости от 56 до 88 %, а по данным [38] относительное сопротивление термоудару понижается от 1,0 для плотного материала до 0,3 при пористости 50 %.

1.1.1.9. Деформационные свойства

Применение пористой керамики под нагрузкой при высоких температурах вызывает необходимость изучения её деформационных свойств. Для этой цели используют различные методы, включающие: определение величины деформации при постоянной нагрузке при непрерывном подъёме температуры; деформация под нагрузкой при высоких температурах, а также количественное измерение величины

деформации и кинетики её развития во всем промежутке времени при постоянной нагрузке и температуре [57].

Установление температуры деформации при постоянной нагрузке на образцах пористой керамики, предназначенной для использования в качестве высокоогнеупорной теплоизоляции [2]. У пенокорундовых материалов с увеличением пористости от 56 до 83 % температура начала деформации (начало размягчения) под нагрузкой, пропорциональной объёмному весу, снижается от 1750 до 1550°C. У керамики, полученной с применением выгорающих добавок, температура начала деформации (начало размягчения) снижается от 1520 до 1200 °C при увеличении открытой пористости от 50 до 65 % [56].

В советской и зарубежной литературе имеется много данных о деформации огнеупоров при различных нагрузках [58] и др. Однако, однозначно влияние структуры огнеупоров на величину температуры начала деформации выявить практически невозможно из-за изменений, происходящих при испытании в микроструктуре, распределении стеклофазы и т.д. Можно лишь отметить, что у более плотных изделий начало деформации наступает при более высоких температурах. Проведение исследований ползучести керамических материалов позволяет наиболее полно выяснить их поведение под нагрузкой при высоких температурах.

На ползучесть оказывает влияние размер пор, хотя исследований в литературе недостаточно. Вопрос о влиянии пористости на ползучесть керамики зернистого строения практически не изучался. Можно лишь отметить, что в случае, если величина зерна меньше величины пор, то зерна под влиянием напряжений могут выходить в поры, что повышает скорость ползучести [59]. Следует отметить, что ползучесть огнеупорных материалов определяется главным образом наличием жидкой фазы и влияние пористости в этом случае проследить практически невозможно [60]. Применение пористой керамики в ряде новых областей техники требует изучения некоторых её физических свойств. К ним, прежде всего, относят теплопроводность, электропроводность и испаряемость.

1.1.1.10. Теплопроводность

Наиболее широко изучена теплопроводность, что связано с широким применением пористой керамики в качестве теплоизоляции [61-63].

В пористой керамике теплопередача определяется контактной теплопроводностью, которая складывается из теплопроводности через фактический контакт и теплопроводности через газовую прослойку, окружающую контакт [64], а также теплопередачей в порах: теплопроводность газа, конвекция газа и передача тепла излучением (радиацией) между стенками поры [65]. Поэтому для пористой керамики рассматривают эффективную теплопроводность, являющуюся результирующей всех перечисленных ее видов [66].

Влияние величины пористости, формы и размера пор на эффективную теплопроводность рассмотрено в ряде [67]. При небольших температурах (до 500 – 700°C) эффективная теплопроводность пористой керамики определяется контактной теплопроводностью, которая зависит от величины пористости и типа поровой структуры. В этой области температур эффективная теплопроводность керамики линейно уменьшается с увеличением пористости, например, для корундовой пенокерамики с увеличением пористости от 5 до 87 % коэффициент теплопроводности уменьшается с 11,049 до 0,93 Вт/(м·К) при средней температуре 250°C. Для керамики, полученной с выгорающими добавками, с увеличением пористости коэффициент теплопроводности уменьшается с 4,536 до 0,814 Вт/(м·К) [68].

Эффективная теплопроводность пористой керамики снижается при прерывной газовой фазе. Так, например, коэффициент теплопроводности у корундовой пенокерамики при пористости 60 % равен при температуре 250°C – 3.489 Вт/(м·К)), при 1000°C – 1.745 Вт/(м·К), а у легковеса с выгорающими добавками при тех же условиях составляет 1.396 и 0.698 Вт/(м·К) соответственно [69].

В области высоких температур возрастает радиационная составляющая теплопередачи, которая зависит от коэффициента излучения материала и размера пор. При этом с увеличением размера пор радиация возрастает, что особенно заметно при размерах пор более 1 мм [68]. Например, коэффициент

теплопроводности у керамики с выгорающими добавками при общей пористости 70% при температуре 300°C равен 0.756 Вт/(м·К) независимо от размера пор, а при температуре 900°C у этих же образцов коэффициент теплопроводности равен 0.407; 0.465 и 0.582 Вт/(м·К) при размерах пор 0,15; 0,25 и 0,6 мм соответственно [68]. По данным [68, 69]. при увеличении температуры от 200 до 800°C относительная теплопроводность возрастает от 0,5 до 0,52 при размере пор ~0,82 мм и до 0,54 – при размере пор 1,46 мм.

Для теоретического описания зависимости теплопроводности от пористости и размера пор предложен ряд формул. Экспериментальным данным наиболее соответствует уравнение, предложенное в работе [70].

$$\lambda = \lambda_0 (1 - \Pi + \Pi \Pi') \cdot \lambda_0^4 \sigma \epsilon \gamma d T^3 + 1 - \Pi \quad (1.18)$$

Где Π и Π' – общая пористость соответственно в поперечном и продольном направлениях; σ – постоянная излучения; ϵ – поправка на неполную черноту пор; γ – геометрический фактор формы пор; d – диаметр пор; T – средняя абсолютная температура тела.

1.1.1.11. Электропроводность

Электропроводность пористых материалов и её связь со структурой изучалась главным образом для металлокерамики и в меньшей степени для огнеупоров [71]. Электропроводность пористых тел (ρ) может быть оценена по формуле Оделевского:

$$\rho = \rho_0 (1 - 1.5\Pi) \quad (1.19)$$

Где ρ_0 – электропроводность плотного образца; Π – пористость.

Это выражение (1.19) выведено для статистических смесей (хаотическое распределение пор) и применимо лишь при отсутствии поверхностных и контактных явлений.

Так как в отличие от металлов у керамических материалов поверхностная проводимость имеет значительную величину, особенно у пористых проницаемых

материалов, то уравнение (1.19) можно использовать, по-видимому, только для керамики с изолированными порами при величине пористости менее ~66,7 % (при $\Pi \geq 66,7 \%$, $\rho < 0$).

1.1.1.12. Испаряемость

Использование пористой керамики в условиях вакуума при высоких температурах лимитируется её испарением. Испарение пористых керамических материалов происходит не только с наружной поверхности, но и с развитой внутренней поверхности, площадь которой зависит от структуры образца. По данным [72] испарение пористых материалов, оцениваемое условной скоростью испарения, оказалось значительно большим, чем у плотных образцов с такой же внешней поверхностью. При этом испарение образцов, изготовленных пенометодом, меньше чем испарение образцов пористой керамики на основе выгорающих добавок, что объясняется разной эффективной поверхностью испарения. В общем случае скорость испарения керамики (G) определяется выражением:

$$G = \Delta g S_{\text{эф}} \tau \quad (1.20)$$

где Δg – потеря массы у образца, в г; $S_{\text{эф}}$ – эффективная поверхность, см^2 ; τ – продолжительность испарения, сек.

Таким образом, потеря массы образцов пористой керамики определяется эффективной поверхностью, т.е поверхностью, с которой происходит испарение.

1.1.1.13. Кислотостойкость

Пористые материалы, впрочем, как и катализаторы, и носители катализаторов, по мере их использования претерпевают воздействие различных агрессивных сред, таких как: кислоты, щелочи, растворы и расплавы солей и т. п.

В настоящее время определены методы стандартизации кислото- и щелочестойкости керамических материалов. Существуют различные методы определения шлакоустойчивости.

Однако методы установления металлоустойчивости керамики пока отсутствуют. Расплавы металлов, щелочи, кислоты являются самыми встречающимися видами химических реагентов [73].

Кислотостойкость – это характеристика керамического материала противостоять химическому воздействию кислот.

Исходя из [73], кислотостойкость – величина, выражающаяся в процентах и показывающая отношение масс керамического материала, который был обработан кислотой, к массе этого материала до его обработки. Определение кислотостойкости проводят в строго установленных условиях, чтобы результаты определения были сопоставимы. Соблюдение таких условий необходимы, так как на кислотостойкость оказывают воздействие температура, при которой проводят анализ; концентрация кислоты и другие показатели.

Коэффициент кислотостойкости рассчитывается по формуле:

$$K_k = (m_1/m_0) \cdot 100 \% \quad (1.21)$$

где m_1 – начальная масса образца ВПЯМ, m_0 – масса образца ВПЯМ после прокаливании.

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

Пористые проницаемые керамические материалы нашли широкое применение в настоящее время. Их используют и при небольших и при высоких температурах в качестве фильтрации кислот, щелочей, горячих газов, а также расплавов солей и металлов и других агрессивных сред.

Неочевидное на первый взгляд применение их как уловителя радиоактивных веществ, в качестве очистителя воздуха и различных горячих газов от твёрдых частиц. Основное применение огнеупоров это облицовка стенок камер сгорания, которые возможно охладить с помощью пропускания газообразного или жидкого

агента. Сфера применения пористого керамического материала – продувка расплавов металлов, а также в фильтрации газообразных и механических частиц в качестве очистителя. Их применяют также в электрохимических генераторах. Это становится возможным из-за внедрения электролитов в поры керамической матрицы.

Требования, предъявляемые к фильтрующим элементам[74]:

- низкое гидравлическое сопротивление и высокая пропускная способность;
- полнота и тонкость фильтрации при неизменных показателях
- высокая химическая стойкость и механическая прочность;
- легкость в обработке и технологичность, возможность соединения с другими элементами;
- возможность эксплуатации в жёстких условиях.

Важными факторами являются режим эксплуатации и конструкция фильтрующего элемента. Однако, также роль играют физико-химические характеристики очищаемого флюида, под которые должен подстраиваться фильтрующий элемент.

Основные критерии к эксплуатации фильтрующих элементов это наличие высоких фильтрационных (тонкость и полнота фильтрации, гидравлические характеристики, резерв работы) и физико-механических (химическая стойкость, прочность, пористость, регенерируемость и т. д.) характеристик [75]. С другой стороны, на фильтрацию оказывает влияние и толщина проницаемых изделий. Достоинством именно керамического материала является возможность работы при высоких температурах, высокая химическая стойкость, регулирования поровой структуры и доступность сырья для их изготовления.

При всей разнопланности, фильтрующие элементы можно классифицировать:

- плоские (сетчатые) фильтрующие элементы
- объёмные фильтрующие элементы [76]:

Во время прохождения вещества через сетчатый фильтр происходит сепарация, в ходе которой частицы, имеющие больший диаметр, чем отверстие сетки, отделяются.

Накопление на сетчатой поверхности фильтра частиц приводит к уменьшению размера задерживаемых частиц, но одновременно увеличивает гидравлическое сопротивление. Во фронтальной фильтрации (плоскорамная или рулонная система) используют плоские мембраны. В пенокерамических или экструдированных фильтрах, которые называют объёмными фильтрами, фильтрация происходит по всему объёму.

Для тангенциальной фильтрации применяют трубчатые мембраны, изготовленные в виде одноканальных и многоканальных трубчатых систем (диаметр >5 мм), капилляров (диаметр $0,5 - 5$ мм), полых волокон (диаметр $0,5$ мм и менее) [77].

К пористым проницаемым материалам относят керамические мембраны. Мембраны состоят из нескольких слоев с различной пористостью [78]. Керамические мембраны, по сравнению с полимерными, обладают более высокой химической стойкостью и способны работать при значительно более высоких температурах. Трубчатые мембраны обладают многослойной структурой, состоящей из высокопористой достаточно прочной матрицы (подложки) с нанесенными на поверхность ее внутренних каналов разделительными слоями. Тонкий, промежуточный слой одновременно является сцепляющим слоем между рабочим (мембранным, селективным) слоем и несущим слоем (подложка мембраны) для уменьшения вероятности образования дефектов в рабочем слое. Толщина слоя обычно от $0,001$ до $0,002$ мм.

Селективность – основное достоинство мембран. Необходимо заметить, что чем больше селективность, тем ниже проницаемость мембраны. Из-за этого производителям приходится варьировать результаты, приходя к одному решению из решений при использовании мембран в процессе обратного осмоса: высокая селективность и малая проницаемость или наоборот. Селективность не обуславливается толщиной рабочего слоя мембраны, однако будет определяться

размером пор. Но это будет справедливо в том случае если целостность мембраны не нарушена. Ненарушенную структуру становится тяжелее достичь по мере уменьшения толщины мембраны [79].

Выход из ситуации можно найти, используя многослойные мембраны и одновременно уменьшая их толщину, однако увеличивая проницаемость. В том же случае сохраняется прочность изделия, которая необходима. Справедливым будет замечание, что гидравлическое сопротивление подложки должно быть меньше по сравнению с показателями сопротивления селективного слоя.

Однако если размер пор подложки слишком велик, то получить однородную бездефектную пленку очень сложно. При размерах пор подложки меньше оптимального в мембранном (рабочем) слое могут образоваться крупные поры и трещины. Причина в напряжениях, возникающих в мембранном слое в процессе термической обработки.

Исходя из этого между подложкой и селективным слоем зачастую устанавливают тонкий промежуточный слой. Отличительная особенность – меньший размер пор, чем у подложки. Более эффективными показателями будут обладать керамические мембраны, у которых размер пор менее 1 мкм, что является пригодным для разделения смесей жидкостей и газов [80]. В качестве устройства для сепарации электродных пластин используют пористую перегородку – диафрагму, которая также сделана из керамики [81]. Она должна иметь поры с максимальным размером порядка одного микрона и открытой пористостью не менее 30 %. При электролизе, а также в процессах электроосмоса и электродиализа, диафрагма находится в электрически активном состоянии. Диафрагма будет микропористой, если речь идет о разделении газообразных и твердых веществ. Если же получение жидких продуктов электролиза, диафрагма должна иметь невысокие показатели сопротивления электрического тока, с другой стороны, она должна демонстрировать большое сопротивление диффузии электролита [82].

В качестве очистки отходящих газов и расплавов используют керамические ВПЯМ, толщина которых составляет менее 20-30 мм и диаметром ячейки 2 – 3 мм [83].

Частицы небольшого размера проходят вглубь фильтра (глубинная фильтрация), где они и оседают в порах, а частицы большего размера, превышающие ячейки фильтра, переходят на внешние стороны фильтра [84].

Вследствие этого такие фильтры задерживают включения размером в 200 – 300 раз меньше номинального размера ячейки.

Основное достоинство структуры керамических ВПЯМ высокая степень газопроницаемости и возможность создания канала любого сечения, изменяя не только диаметр ячейки, но и толщину материала [83].

Существует возможность увеличения срока эксплуатации фильтрующих элементов – тангенциальная фильтрация вместо фронтальной. Не только минимизируется образование осадка на рабочих поверхностях элементов, но и облегчается регенерация; что позволяет стабилизировать производительность установки во времени [85].

Технологические характеристики пористой керамики для фильтрации определяются их строением и способом изготовления. При изготовлении фильтров и подложек мембран нужно выбирать метод, обеспечивающий им комплекс эксплуатационных свойств: прочность, большую проницаемую пористость, узкое распределение пор по размерам [74,84].

Во время работы на фильтрующих элементах образуется слой геля, который значительно изменяет проницаемость и селективность материала. На это оказывает воздействие и процесс концентрационной полимеризации и забивания пор частицами на поверхности рабочего слоя [86].

Способы изготовления проницаемых керамических элементов различны. Одними из таких является: шликерное литье (керамические пенофильтры), экструзия пластичных масс, прессованием керамических гранул в моноблок с развитой системой каналов и др. [75, 87]. Полусухое прессование обычно используют для изготовления подложек [88, 89, 90].

В исследовании [91] керамический материал для керамических диафрагм, который получали из следующих материалов: шамот, глина, каолин, кокс (выгорающая добавка), проводили измельчение в шаровой мельнице (до остатка на

сите 0063 6 – 8 %) и следующее процеживания с помощью сетки №03. Формование на ленточном прессе. Пores размером 0,6 мкм составили 86 %. При этом пористость керамики достигала 37,2 %, кислотостойкость – 98,2 %, предел прочности при сжатии – 16,2 МПа.

С помощью шликерного литья в пластиковые формы есть возможность получать однослойные мембраны. В работе [92] шликер приготовили из порошка частично стабилизированного ZrO_2 , в качестве связки использовали ПВС, который также позволял предотвратить появление трещин при сушке. Пластиковые формы наполняли шликером, затем высушивали и после производили обжиг при 1000°C.

Проницаемые ультрапористые мембраны на основе корунда (золь корунда и бемита в соотношении 10:1) изготавливают золь - гель методом путем литья в неактивные (пластиковые) формы. При необходимости можно дополнительно вводить выгорающие добавки [93]. Термообработку проводили при 1100 – 1200°C и получали изделия достаточной механической прочности и устойчивости в агрессивных средах. Средний диаметр пор составил 0,5 – 1 мкм, пористость 40 – 60 %, плотность 1,5 – 2,6 г/см³, проницаемость $0,6 \cdot 10^{-13}$ м².

Сейчас нашли широкое применение пенокерамические фильтры (ПКФ), главным достоинством которых является наличие лабиринтовой структуры, с помощью которой задерживаются частицы включений микронного размера. При этом фильтр имел пористость порядка 90 % и относительно большой размер пор (0,5 – 5 мм) [94, 95].

С помощью синтеза порошкообразных ситаллов и использования специальных технологических приемов производства можно получить оптимальные эксплуатационные характеристики тем самым используя при этом тугоплавкие неметаллические соединения [96].

Немаловажным аспектом как технологической стороны производства, так и экономической является то, что фильтры, получаемые по ситалловой технологии возможно производить рационально, используя отходы производства ситаллов. Отходы могут быть стеклообразными или иметь кристаллическую фазу. Применение этих отходов позволило проводить обжиг отформованных заготовок

при пониженной температуре и с большой скоростью. Разработаны температурно-временные режимы обжига, исключая деформацию заготовок и их заметную усадку. Распределение пор хаотическое, а их поверхность гладкая из-за присутствия на ней стеклофазы, что способствует ускорению фильтрации. Для формования заготовок применяют различные методы: экструзию, горячее литье под давлением, виброуплотнение и полусухое прессование. При изготовлении формовочных масс использовали органические или кремнийорганические связки [97].

В работе [98] пористую керамику получали из монофракционных порошков наполнителя (электроплавленный корунд с размером частиц 120, 63, 20 и 5 мкм). Заготовки формовали прессованием при давлениях (100 – 300 МПа) и обжигали при температуре 1500°C. Для интенсификации спекания использовали высокодисперсный порошок карбида кремния с добавками. Полученные образцы содержали взаимопроникающие непрерывные газообразную и твердую фазу.

Установив давление прессования на отметку в 300 МПа и используя наполнитель, размер частиц которого составил 5 мкм, получена керамика с размером пор до 1 мкм. Удалось понизить газопроницаемость, она составила 0,01 мкм² (табл. 1.1)

Таблица 1.1

Влияние зернистости наполнителя и давления прессования на свойства пористой керамики [98]

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

Исходя из данных таблицы 1.1 наблюдается тенденция – при монотонном уменьшении размера зерна наполнителя до 5 мкм происходит существенное уменьшение пористости материала. Однако при одинаковом давлении прессования в диапазоне от 10 до 120 мкм размера зерен значение пористости претерпевала незначительные изменения. Закономерным является вывод, что для достижения более высоких показателей фильтрующих свойств пористого материала необходимо нахождение оптимума соотношения наполнителя и добавки, варьирование давления прессования. Важным аспектом также будет фракционный состав наполнителя.

В работе [99] изучена пористая керамика из SiC и технология его получения. Порошок SiC (средний размер частиц 0,6 мкм) смешивали при помоле с 5 – 20 % муллита (средний размер частиц 1,4 мкм).

Температура спекания полуфабриката составила 1970 °С, выдержка 2 часа под вакуумом. Среднее значение размера пор 2 мкм. Показатели пористости составили 40 – 55 %.

Пористость возникала при высокотемпературной реакции SiO₂ с SiC, в результате которой образовывались газообразные SiO и CO.

Жидкую фазу образовывал Al₂O₃, который находится в составе муллита. Он способствовал спеканию зерен SiC. Показатели прочности составили 80 МПа, а пористость составила 40 %.

Пористую керамику из SiC изготавливали из смеси порошков SiC (средний размер частиц 0,6 мкм) и 10 – 30 % Si₃N₄. Смесь получали при совместном помоле компонентов в шаровой мельнице. Далее прессовали заготовки, которые обжигали в аргоне (1970°С, 2 ч) или в вакууме (1800°С, 2 ч) [100]. Образование пор происходило из-за высокотемпературной реакции разложения Si₃N₄ → 3Si + N₂, приводящей к выделению N₂. У спеченных образцов был зафиксирован средний размер пор 1 – 2 мкм и открытая пористость 35 – 50 %. Образцы с пористостью 40 % показали прочность при изгибе 80 МПа.

В статье [101] методом реакционного спекания в среде азота из порошка кремния при температуре 1450°С получена пористая подложка на основе нитрида кремния. Этот метод позволил получить высокую и достаточно равномерную

плотность мелких канальных пор на единицу поверхности. Средний размер пор составил 58 – 62 мкм, коэффициент газопроницаемости от 7 до 20 мкм², открытая пористость полученной подложки была 75 – 80 %.

Для изготовления пористой керамики как фильтрующего материала использовали шлифпорошки SiC и электроплавленного корунда [102]. Благодаря использованию декстрина и специального активного жидкого стекла, которые увеличивали прочность заготовки, формовочные массы из заполнителя и связки вначале прессовали, а затем обжигали при температуре 1250°C.

Прочность полученных образцов составила не ниже 1 МПа. Пористость достигла отметку на значении 40 %. После проводимых исследований выявлено, что восстановить керамические фильтры оказалось достаточно легко – достаточно было их промыть раствором, после чего поры очищались от солей.

Мембраны для датчиков кислорода были описаны в статье [103]. Мембраны имели проницаемую пористость 5 – 15 %. 80 % пор имело размеры 50 – 90 нм. Заготовки мембран прессовали из порошка ZrO₂, со средним размером частиц 0,1 – 1 мкм. Для получения столь мелких пор в мембране спекание заготовок проводили при температуре, близкой к температуре получения беспористых образцов (92 – 97 % от этой температуры).

Для ультраfiltrации получены керамические мембраны толщиной 40 мкм, с проницаемостью 30 % и средним размером пор 0,3 мкм [104]. Мембраны изготавливали золь-гель методом из смеси Si(OEt)₄ с тетраизопропилатом титана, взятых в молярном отношении 6 : 94. Смесь растворяли в изопропанолу до получения концентрации > 10 %. После этого при соотношении вода: алкоголь равном 3 проводили гидролиз, обеспечивая pH = 11,5. Полученный гель сушили и обжигали при температуре 1150°C.

Рассмотрено получение проницаемого материала в работе [105]. Особенностью является использование корундовых волокон без связующего. Материал, который применяется в фильтрации, был получен при температуре 1600°C, по специальному режиму для полного спекания волокон в местах контакта по всему объему образца, и давлению 10 МПа. Характеристики такого материала

составили: пористость до 80 % и прочностью при сжатии 3,6 МПа.

При получении пористой проницаемой керамики на основе глины было изучено влияние различных добавок в количестве 10 масс.% на поровую структуру материала [106]. Были изучены волокнистые органические и неорганические добавки: целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), стекловолокно (СВ). Кроме того, были исследованы высокодисперсные выгорающие добавки: сажа (размер частиц 2,5 – 3,0 мкм) и гидрофилизированный графит (размер частиц менее 1 мкм).

После обжига образцы пористой керамики имели следующие свойства, представленные в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Влияние вида порообразователя (10 масс.%) на свойства материалов на основе глин

Добавки	$P_{отк}$, (%)	$K_{газ}$, (мкм ²)	Максимальный размер пор, (мкм)	$\sigma_{сж}$, (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

Применение выгорающих добавок приводит к дополнительному разрыхлению структуры за счет газообразования при их выжигании. Добавки, указанные в таблице 2.1, позволили получить керамику с проницаемой пористостью около 75 % и размером 1 - 2 мкм. Добавки стекловолокна при спекании образуют жидкую фазу и обеспечивают жидкофазное спекание. При этом расплав впитывается в керамику, образуя поры, повторяющую форму волокон. Поэтому поры имеют цилиндрическую форму и гладкие остеклованные стенки.

Проведено изучение совместного влияния нескольких добавок. Изучена 4-х

компонентная система, состоящая из глины, с добавками КМЦ, целлюлозы и гидрофилизированного графита. Средний радиус пор после обжига керамики составлял 1,8 – 3,4 мкм. Волокнистые органические добавки из-за активного газовыделения при обжиге увеличивают максимальный размер пор. Частицы графита сгорают медленнее и мало изменяют размер пор.

Если увеличивать содержание целлюлозы в материале, то это будет приводить к возрастанию пористой структуры. Целлюлоза выгорает при более высокой температуре, больше, чем карбоксиметилцеллюлозы (до 45 %). Совместное введение добавок различного вида, в отличие от добавки одного вида, дает возможность в более широких пределах регулировать поровую структуру керамики, чем при использовании добавки одного вида.

Для получения пористой проницаемой керамики использовали формовочную массу, содержащую наполнитель (корунд, шамот и полуфарфор, размер частиц <50 мкм), связку (глина 0,5 – 45 %), временную органическую технологическую связку (0,1 – 7 %), в которую в качестве выгорающей добавки ввели 5 – 50 % гидрофилизированного графита (размер частиц <5 мкм [107]). Полученная после обжига пористая проницаемая керамика, перспективная для фильтрации, имела открытую пористость 23 – 38 % и средний размер пор 2,4 – 4,0 мкм.

Пористые проницаемые структуры можно получать за счет уменьшения объема, происходящего при фазовых переходах [108]. Обжиг при температуре 1200°C керамической заготовки, состоящей из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), позволил получить образцы с открытой пористостью более 30 %. Образованию пор способствовало уменьшение объема на ~20 %, связанное с разложением бемита и фазовым переходом из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Прочность полученной пористой керамики была 2 – 4 раза больше, чем у керамики с такой же пористостью, но изготовленной путем подбора зерновых составов.

Из нестабильной и метастабильной водной суспензии керамических частиц получена мембрана – однослойная и градиентная (с градиентной пористостью) [109]. Для этого использовали нестабильную водную суспензию керамических частиц с размером частиц 0,1 – 10 мкм. Распределение частиц по размерам должно

быть достаточно широким, но контролируемым. Пористая структура формируется в процессе оседания неустойчивой суспензии. Градиентные мембраны применяют непосредственно для микро- или ультрафильтрации или как подложки фильтрующих элементов.

Мембраны со средним размером пор 2 – 4 мкм изготавливали из муллита и корунда методом осаждения соответствующей суспензии [110]. Суспензию наливали на пористые подложки (средний размер пор 15 – 20 мкм) из SiC или Al_2O_3 , затем излишки суспензии сливали так, чтобы получить на подложке слой осадка равномерной толщины. После обжига получали мембраны, которые успешно применяли для очистки воздуха от частиц $BaSO_4$.

Двухслойные мембраны (ДМ) из Al_2O_3 получали путем нанесения на пористую корундовую подложку рабочего слоя из $\gamma-Al_2O_3$ толщиной 1 – 10 мкм [111]. Используя промежуточный разделительный слой из мелкопористого $\alpha-Al_2O_3$, изготавливали трехслойные мембраны (ТМ). ТМ состояли из высокопористой корундовой керамической подложки, разделительного слоя из мелкопористого $\alpha-Al_2O_3$ и рабочего слоя из микрочастиц $\gamma-Al_2O_3$. Рабочий слой в ДМ и ТМ получали нанесением золь бемита (средний диаметр частиц 30 – 40 нм) на подложку или разделительный слой мембраны. После частичного удаления воды золь переходил в гель. Полученный слой геля осторожно сушили и обжигали, чтобы получить рабочий слой из $\gamma-Al_2O_3$ без трещин и других дефектов. Подложками для ДМ служили керамические пористые (пористость 32 – 48 %, средний радиус пор 0,08 – 0,3 мкм) корундовые пластины толщиной 2 мм. Для изготовления ТМ использовали пористые (средний радиус пор 0,4 – 2 мкм) керамические корундовые подложки в форме одноканальных трубок.

Селективный слой керамических мембран можно изготавливать с помощью гидротермального спекания [112]. Если для этой цели использовать цеолиты, то поры в синтезируемом соединении имеют наноразмеры, которые зависят от параметров ячейки его кристаллической решётки. Сначала на поверхность пористой керамической подложки мембраны наносили слой золь, потом его переводили в гель, который в процессе гидротермальной обработки превращался в цеолит и

упрочнялся. Таким способом получили селективное покрытие из цеолита ZSM-5 толщиной 30 мкм. Мембрана показала высокую эффективность при разделении азотно-водородной смеси. Селективность по водороду с цеолитным рабочим слоем составила 3,61, в то время как для керамической подложки без покрытия она составляла 2,32.

Селективные слои на керамические мембраны можно наносить электрохимическими методами. В работе [113] для выделения или определения кислорода получали на пористой керамической подложке плотный тонкий (0,5 – 5 мкм) селективный слой из стабилизированного добавкой Y_2O_3 диоксида циркония (ZrO_2), который является ионным проводником по анионам кислорода. Такая мембрана позволяет получать высокочистый кислород из окружающей газовой среды, содержащей кислород, или определять его содержание в окружающей среде. Плотный селективный слой наносили электрохимическим осаждением из паровой фазы. Скорость проникновения кислорода через этот слой зависела от парциального давления кислорода над слоем, его толщина, морфологии и наличия водяных паров. В работе изучено влияние этих параметров на проницаемость мембраны. Изучение кинетики осаждения слоя на подложку показало, что процесс лимитируется диффузией. Для увеличения потока кислорода через мембрану желательно, чтобы слой был тонким. Изучение кинетики осаждения слоя на подложку показало, что при относительно низких температурах (700 – 800 °С) можно осаждают очень тонкие селективные (~ 0,5 мкм). Водяные пары, присутствующие в окружающей газовой среде, ускоряли процесс осаждения мембранного слоя.

Для получения полупроницаемой мембраны из оксидов рассмотрен способ химического осаждения на микропористую (<1000 Å) керамическую подложку при низких температурах 300 – 350 °С. Использовались пары металлоорганического соединения таких элементов как Al, Zr или тетраэтилортосилана [114]. При температурах преимущественно при 450 – 600 °С происходило окисление осажденного слоя. Одно из основных направлений использования мембраны – разделение газов при нормальных и повышенных температурах до 800 °С. Также мембраны могут быть использованы как каталитический мембранный реактор.

1.1.2. Изготовление пористой керамики

1.1.2.1. Классификация методов изготовления пористой керамики

Существуют многочисленные способы придания материалу пористого строения, которые являются вариациями нескольких основных методов. Керамические пористые материалы изготавливают, главным образом, следующими методами:

- 1 – прессование порошкообразных масс (пресс-порошков), состоящих из грубозернистого непластичного наполнителя и мелкоизмельченной связки, причем связка может иметь одинаковый или различный химический состав с наполнителем;
- 2 – введение выгорающих добавок;
- 3 – вспенивание керамических суспензий или смешивание суспензий с приготовленными пенами;
- 4 – образование газов в результате химических реакций, происходящих в формовочных массах, полуфабрикатах или при обжиге;
- 5 – использование узкофракционных зёрен наполнителя при незначительном содержании керамической связки [115];
- 6 – применение золь-гель процессов;
- 7 – получение волокнистого материала;
- 8 – введение в формовочную массу добавок, удаление которых из полуфабриката выжиганием, растворением, испарением или возгонкой приводит к образованию пор;
- 9 – образование в формовочной массе из шликера или расплава пузырей путем введения в них воздуха;
- 10 – появление внедрений газовых пузырьков в суспензии или расплаве в результате как химической реакции взаимодействия, так и разложения добавок;
- 11 – использование массы специального пористого природного или искусственного наполнителя;
- 12 – неконтролируемое вспучивание в ходе термической обработки всей массы, а также отдельных компонентов;

13 – создание в обжигаемом полуфабрикате пор за счет образования пористых минералов (применяют редко).

Изготовление пористой керамики методом прессования порошкообразных масс заключается в следующем: наполнитель, представляющий собой зерна керамического материала, прошедшие обычно предварительную термическую обработку, создает жесткий каркас за счет контакта зерен между собой или через связку. Связка, располагающаяся как вокруг, так и между зерен наполнителя, спекаясь в процессе обжига, цементирует частицы наполнителя, обеспечивая необходимую механическую прочность. При высоком содержании зерен наполнителя усадка незначительна, поэтому первоначальная пористость, достигнутая при прессовании, сохраняется, либо уменьшается незначительно. Содержание зерен наполнителя в смеси зависит от ряда факторов и обычно колеблется в пределах от 100-90 до 60-50 %.

Зерновой состав наполнителя изменяется от крупных фракций (размер зерна до 1,5 – 3,0 мм) до мелких (0,05 мм и даже менее) и может быть как полидисперсным, так и монодисперсным. Удельное давление прессования обычно составляет 2,5-50 МПа.

Изготовление пористой керамики методом выгорающих добавок заключается в смешении соответствующего огнеупорного материала с твердыми органическими веществами, которые в процессе обжига удаляются и образуют в спекаемом материале поры. Выгорающие добавки вводят в количестве не более 50% по объему. Большее количество их вводить нецелесообразно, поскольку материал сильно разрыхляется, при этом прочность керамических изделий сильно падает. Чтобы предотвратить загрязнение огнеупорного материала вредными примесями, наиболее благоприятны малозольные добавки типа пекового и нефтяного кокса.

Изучению процессов, происходящих при обжиге керамических масс с выгорающими добавками, посвящено много работ [116]. При правильном режиме проведения обжига, учитывающим интервал выгорания добавки и температуру начала спекания материала, растрескивания и вспучивания не происходит. Наиболее важными факторами, влияющими на процесс выгорания добавки, являются толщина

изделия, проницаемость материала, состав и скорость печных газов, вид, содержание и размер зерен выгорающей добавки, химический состав керамической масс, режим обжига.

В огнеупорных и особенно высокоогнеупорных материалах, где при температурах выгорания добавки спекание еще не происходит, с ростом температуры процесс выгорания углерода интенсифицируется вследствие увеличения скорости реакций и ускорения диффузии окисляющих газов в материал. Содержание выгорающих добавок влияет на пористость обжигаемых изделий, а от их формы и размеров зависит структура пор в пористом материале.

Сложность равномерного распределения в шихте зерен выгорающей добавки и нарушение этого распределения в ходе прессования приводит к неравномерности структуры пористой керамики, появлению пор неправильной формы и различных размеров, образованию многочисленных макро и микротрещин.

Изготовление пористой керамики пенометодом заключается в смешении суспензии керамического материала с пеной, образованной при механической обработке некоторых водных растворов поверхностно-активных веществ [117]. При этом уже во влажном состоянии при смешивании суспензии и пены происходит образование ячеистой структуры, закрепляемой последующей сушкой и обжигом. Основной структуры пенокерамики является каркас из соединенных между собой оболочек, содержащих воздушные пустоты сферической формы.

На свойства пеномассы (кажущуюся плотность, пористость, коэффициент выхода, воздушную усадку, строение) оказывают влияние следующие факторы: удельная масса твердой керамической фазы, состояние поверхности частиц, дисперсность частиц керамического материала, влажность суспензии, содержание пены и рН суспензии. Варьированием указанных факторов, особенно влажности суспензии и содержания пены, можно в широких пределах регулировать пористость изделий и в некоторой степени структуру керамики.

В отличие от пенометода изготовление пористой керамики способом химического вспучивания заключается в том, что газовые ячейки образуются непосредственно в керамической суспензии за счет химического взаимодействия

вводимых добавок.

Образование пористой структуры складывается из нескольких элементарных процессов: химической реакции с газовыделением, расширения и перемещения газовых пузырьков, стабилизации полученной ячеистой массы. Кинетика вспучивания зависит от типа, содержания и дисперсности газообразователей; плотности и дисперсности керамического порошка; параметров шликера – его влажности, вязкости и температуры, т.е. является функцией состояний всей системы в целом.

Метод химического порообразования обеспечивает получение высокопористой керамики с достаточно равномерным строением. Недостатком является необходимость введения в формовочную массу газообразующих добавок, что в ряде случаев нежелательно или вообще недопустимо.

Обжиг пенокерамики, полученной как пенометодом, так и химическим вспучиванием, как правило, ведется до спекания ячеистого каркаса. Температура обжига в промышленных печах зависит от вида исходного сырья; термообработка, в отличие от обжига плотных изделий, ведется при небольшой высоте садки слоя полуфабрикатов и по растянутому режиму, чтобы избежать деформации и растрескивания.

Выбор метода изготовления пористой керамики зависит от требуемой пористости и структуры. По характеру распределения твердой фазы и пор различают структуры, в которых непрерывной средой является твердая фаза, содержащая изолированные поры, и структуры, в которых непрерывной средой являются сообщающиеся поры.

Имеется и промежуточный тип структуры, в которой непрерывность одной фазы не отрицает непрерывности другой.

Следует отметить, что, как правило, в реальных пористых материалах не встречаются в чистом виде рассмотренные модельные структуры, а они являются лишь преобладающими в каждом конкретном виде керамики.

Пористая керамика, изготовленная на основе порошкообразных масс, имеет строение, которое может быть отнесено к промежуточному типу структуры. Размер

пор такой керамики определяется размером зерен наполнителя, количеством связки, давлением прессования и некоторыми другими факторами [118].

Изменяя эти технологические факторы, можно изготовить пористую керамику зернистого строения с размером пор от сотен микрон до десятых долей микрона и величиной пористости до 30-40 %.

По методу выгорающих добавок может быть изготовлена пористая керамика как с непрерывной твердой фазой, так и с непрерывной газовой фазой (поры).

Структура с непрерывной твердой фазой и изолированными друг от друга порами, форма и размеры которых соответствуют форме и размерам частиц выгорающей добавки, образуется при введении выгорающей добавки в тонкодисперсный порошок, активно спекающийся в обжиге. Такие тонкодисперсные порошки обычно используют для получения плотной керамики. По этой технологии изготавливают пористую керамику с различной величиной пористости.

При введении выгорающих добавок в зернистые массы образуется структура с ярко выраженной непрерывной газовой фазой (порами). При этом величина пористости может быть увеличена до 60-65 %. Равномерность структуры в большой степени зависит от качества перемешивания выгорающей добавки в массе, поскольку контактирование частиц выгорающей добавки между собой столь же вероятно, как и контактирование зерен керамического материала с частицами выгорающей добавки. При большом содержании выгорающей добавки (50 % и более) практически образуется непрерывный контакт частиц выгорающей добавки и почти отсутствует контакт зерен керамического материала. Такая керамика после обжига имеет незначительную прочность при сжатии ($\sigma_{сж} = 0,5-1$ МПа).

Структура пористой керамики, изготовленной пенометодом или химическим пенообразованием, представляет собой ячеистый каркас, который состоит из соединенных между собой перемычек, окружающих сферические поры того или иного размера. При использовании порошков из хорошо спекающихся материалов образуются беспористые спекшиеся перемычки; такая керамика названа «пористо-спекшейся» или «пустотно-спекшейся». В пористой керамике из

трудноспекающихся порошков (типа карбида кремния, плавленного кварца) образуются неспекшиеся перемишки, т.е. наряду с пустотами, обусловленными введенными или образованным газом, имеются поры также непосредственно внутри перемишек.

Размер сферических пор в пенокерамике зависит от дисперсности пены. При использовании пены на основе клееканифольного пенообразователя, принятого в промышленности пористых огнеупорных материалов, размер ячеек в полуфабрикате варьируется в пределах 0,2-0,6 мм. В керамике, полученной пенометодом, преобладают поры размером 0,1-0,5 мм, однако имеются и более мелкие поры вплоть до 0,02-0,04 мм и весьма крупные поры в 1 мм и даже более, которые называют раковинами.

При использовании пенометода или химического порообразования достигается наиболее высокая пористость – вплоть до 85-90 %. Соотношение полностью замкнутых и сообщающихся воздушных ячеек (пор) зависит от содержания твердой фазы при формовании, т.е. от истинной пористости полуфабриката. Полностью открытая сообщающаяся пористость образуется обычно у пенокерамики с истинной пористостью порядка 70% и более. При этом часть открытых пор является труднодоступной для жидкости, пропитывается ею только при вакуумировании и не участвует в процессах переноса жидкостей и газов.

1.1.2.2. Получение пористой керамики подбором зерновых составов

Размер частиц, используемых для формования исходных веществ, влияет на свойства каждого материала. Мелкозернистые образцы обладают большей пластичностью и высокой прочностью после сушки, однако при этом дают большую усадку из-за мелких размеров частиц и обезвоживаются более медленно.

Грубозернистые материалы имеют малую пластичность и низкую прочность в высушенном состоянии, но быстрее обезвоживаются и имеют малую усадку при сушке.

При использовании узкофракционных зёрен наполнителя реализуют

различные структуры. Первый способ основывается на том, что при произвольной укладке небольших равновеликих шаров пустотность между ними может составлять 30-50 %. Однако реализовать такую модель упаковки практически невозможно, так как керамические зерна не шаровидные и даже при узком фракционировании различаются по размерам. Кроме того, крупные зерна наполнителя спекаются плохо. Для их спекания обычно вводят керамическую связку, стоящую из активных к спеканию высокодисперсных частиц. Частицы связки располагаются в пустотах между зёрнами наполнителя и при обжиге скрепляют их между собой. Пористость также уменьшается при использовании большого давления прессования заготовок. Это происходит потому, что при большом давлении прессования и небольшом количестве связки зерна сближаются и частично разрушаются в местах контакта.

Можно рассмотреть два факта: если связки мало, она занимает пустоты и этим способствует контакту между зёрнами; если связки много, то она препятствует их контакту. При увеличении температуры образуется поровая структура, зависящая от свойств мелкодисперсной связки, и происходит взаимодействие её частиц между собой и с поверхностью крупных зёрен. По всему объёму заготовки образуются мостики из мелкодисперсного материала, которые связывают крупные частицы.

Наличие разрывающих усилий в местах контакта тонких частиц связки при её усадке в процессе спекания, связанное со стремлением частиц связки сблизить между собой крупные зёрна, приводит к многочисленным разрывам мостиков как в местах их крепления к частицам, так и в точках с ослабленной структурой. При увеличении дисперсности связки происходит усиление эффекта. В результате образуются своеобразные серповидные поры вокруг зерен наполнителя, образующие систему вытянутых канальных пор. Таким образом, спекание в присутствии большого количества тонкодисперсной связки характеризуется значительно большей усадкой, но приводит к повышению механической прочности.

Гранулометрический состав наполнителя – один из основных факторов, который в наибольшей степени влияет на физико-технические характеристики пористой керамики, и, в первую очередь, на проницаемость. Если максимально плотно укладывать шары одинакового размера (плотнейшая упаковка), то между

ними возникают поры. При этом объемное содержание пор зависит от способа упаковки шаров и не зависит от их размера. Если использовать ромбоэдрическую плотнейшую упаковку, то объем пор составит около 25 %. При кубической упаковке она значительно выше (47,67 %).

Фактически, керамический порошок обладает спектром частиц разного размера. В процессе прессования, за счет разрушения и деформации происходит изменение зернового состава (количество мелких частиц увеличивается). Форма частиц отличается от модельной, шарообразной формы. При этом возможны дефекты упаковки частиц. Например при укладке угловатых и осколочных частиц увеличивается пористости образцов.

Из сказанного можно заключить, что повышению пористости при сохранении достаточной прочности способствуют следующие факторы: близость формы зёрен к шаровидной, монофракционность и относительно небольшой размер зёрен, минимально допустимое содержание тонких фракций (керамической связки), низкое давление прессования. Применяя монофракционные частицы с 10 % мелкой фракции (связка), получили керамику с пористостью 30 – 40 % и равномерной структурой.

Размер пор зависит от размера частиц наполнителя. Образцы с монофракционными частицами наполнителя характеризуются меньшей усадкой, более высокой пористостью при одинаковом значении удельной поверхности по сравнению с образцами полифракционных составов [4, 119].

С увеличением размера частиц наполнителя происходит увеличение как размера пор, так и проницаемость. При неоднородном зерновом составе формовочных масс поры получают более округлой формы, чем в образцах, полученных из масс, состоящих из одной фракции. Установлено, что прочность обожженных образцов возрастает с увеличением удельной поверхности шамота и изменяется обратно пропорционально действующему диаметру зерен шамота. Зерна меньшего размера находятся в пустотах между крупными зернами. Пористость укладки уменьшается, снижается и размер пор. Прочность образцов из полифракционного шамота больше и она практически не зависит от числа фракций

[120]. Материалы, которые получают данным способом, являются разновидностью композиционных материалов, где наполнитель является армирующей фазой, а глинистая связка играет роль матрицы при её переходе в стеклообразное состояние.

Для уменьшения содержания глинистой связки, усиления прочности зернового скелета, повышения химической активности наполнителя к образованию более прочной адгезионной связи с матрицей, увеличивают объёмную долю армирующей фазы (наполнителя). Для этого дополнительно вводят тонкодисперсную фракцию наполнителя, в котором размер зёрен должен быть в 16 раз меньше размера зерен основного материала.

Путём подбора содержания и соотношения размеров частиц (следует учитывать их форму) крупнозернистой и мелкозернистой фракций можно увеличить значение прочности материала при некотором уменьшении пористости и снижении размера пор. Таким образом, на увеличение пористости керамического материала, получаемого подбором зернового состава, влияют следующие факторы:

- монофракционный состав масс,
- использование масс с максимально большим объёмом наполнителя и тонкодисперсных связующих компонентов,
- не высокое давление прессования образцов.

Методом введения узкофракционных зерен наполнителя можно получить материалы с непрерывной газовой и твердой фазой, характеризующиеся высокой открытой пористостью. При этом распределение пор по размерам становится узким, однако образующиеся поры обладают высокой извилистостью, приводящей к повышению гидравлического сопротивления.

Для активизации упрочнения при спекании керамики, содержащей наполнитель, чаще всего применяют высокодисперсные связки. В таком случае важным фактором является подбор связующего тонкодисперсного компонента, а также вид, дисперсность, без которых невозможно получить керамику с достаточной для условий эксплуатации прочностью и высокими фильтрующими свойствами. Рекомендуемое соотношение наполнителя 70 % и связующего 30 % для того, чтобы получить формовочные массы для более прочных изделий. Связкой

могут быть материалы, которые применяют для получения плотноспеченной керамики: для уменьшения температуры спекания применяют комплексные добавки, обычно используемые в производстве оксидной керамики;

В зависимости от характера взаимодействия добавки делят на четыре группы [121]:

- 1 - добавки, образующие твердые растворы с основным оксидом;
- 2 - добавки, образующие жидкую фазу при спекании за счёт плавления или взаимодействия с основным оксидом с образованием эвтектического расплава;
- 3 - добавки, которые не взаимодействующие с основным оксидом (инертные добавки);
- 4 - добавки, при взаимодействии с основным оксидом образуют новое химическое соединение.

Добавки первой группы образуют твердые растворы с основным оксидом. В результате образования вакансий преимущественно в катионной подрешетке (при разупорядоченности по Шоттки) диффузионный массоперенос усиливается, что способствует спеканию. Увеличение коэффициента диффузии можно добиться путем введения добавок. Особенность этих добавок – растворение в кристаллической решетке основного оксида. Это, в свою очередь, приводит к образованию вакансий. Таким способом ускоряется процесс спекания. Благодаря присутствию таких добавок в высокодисперсных порошках можно изменять механизм удаления пор и создавать наиболее благоприятные условия для образования структуры с прочно сросшимися по границам кристаллами [122].

Добавки второй группы ускоряют процессы спекания в результате интенсификации диффузии в присутствии жидкой фазы.

Добавки, которые с основным оксидом химически не взаимодействуют, а образуют эвтектический расплав при высоких температурах. Добавки третьей группы уменьшают роль поверхностных явлений, а добавки четвертой группы могут в зависимости от образующегося нового соединения ускорять или замедлять процессы твердофазового спекания.

Массоперенос в жидкой фазе усиливается, что ускоряет спекание. В то же время, эвтектические составы подавляют рост кристаллов, что является особенностью кристаллизации эвтектик.

Добавки оксида магния в оксид алюминия способствуют уплотнению материала и задерживают рост кристаллов, но без снижения температуры спекания. Добавки диоксида титана в оксид алюминия облегчают спекание, снижая температуру, но способствуют рекристаллизации. Эти две модифицирующие добавки в настоящее время широко используют при производстве материалов из корунда в промышленном масштабе.

Заметного повышения прочности керамики можно достигнуть применением пористого наполнителя. С этой целью можно использовать непосредственно природные пористые материалы (диатомит, трепел), либо полученные после соответствующей термообработки (вспученные перлит и вермикулит), а также искусственные пористые гранулы, полученные дроблением и рассевом обожженных пористых брикетов, или специально изготовленные пористые микросферы. При этом имеется следующая закономерность: пористость тем выше, чем крупнее размер пористых зёрен, больше их содержание и собственная пористость гранул.

При использовании пористого наполнителя можно заметно увеличить пористость керамики. Прессованием полуфабриката получают керамику пористостью от 60 до 65 %. Если полуфабрикат получать вибрацией или легкой трамбовкой, то пористость керамики можно повысить до 60 – 65 %.

1.1.2.3. Применение золь-гель процессов

Золь-гель процессы (методы) дают возможность изготавливать керамику с заданной пористостью и однородной структурой. Обычно золь-гель процесс состоит из приготовления золя, превращения его в гель, сушки геля и его последующей термообработки.

Формование заготовок может осуществляться и после гелеобразования литьем в пластиковые формы, центрифугированием (для трубчатых элементов) или

прессованием гидрогелей с использованием специальных приспособлений для удаления связанной воды [123].

Можно применять для прессования порошки из измельченного до определенной степени ксерогеля, который получали после сушки геля. Форма и размер изделий могут быть разными.

Золь-гель метод достаточно дорог. Золь-гель методом были получены аэрогели и ксерогели оксида цинка. Они обладали высокой пористостью, малой плотностью (~ 0.04 г/см³) и большой площадью удельной поверхности (>270 г/см³) [124]. Полученный аэрогель состоит из слоистых частиц, образующих структуру в виде цветка. В то же время его аналог – ксерогель - состоит из гексагональных частиц, соединенных друг с другом. Обжиг полученных аэрогелей при температуре 250°C позволяет получить материал с хорошими фотолюминесцентными свойствами при сохранении значительной пористости.

1.1.2.4. Методы получения пористых материалов из волокон

Процесс получения пористых волокнистых материалов состоит из получения собственно волокон, формования из них разными методами изделий в виде пластин, блоков, труб с использованием разнообразных связующих.

Для коротких штапельных волокон применяют метод «сухого» прессования; к штапельному волокну добавляют связку в количестве 3 - 10 % [125]. Используют также методы осаждения волокон из суспензии на пористую подложку, метод спекания насыпанных волокон при изготовлении волокнистых каркасов [126]. Полученные материалы обладают высокой пористостью (65 - 90 %) и высоким коэффициентом газопроницаемости. Преимуществом данного метода получения пористых материалов является то, что при применении определенных типов связующих компонентов можно получать прочную керамику.

1.1.2.5. Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) из керамики, получаемые дублированием полимерной матрицы

Метод дублирования сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы можно отнести к методам использования выгорающих добавок. В этом методе полимерная матрица тоже выгорает, а на ее месте образуются поры. Однако особенностью метода является то, что при выгорании полимерной матрицы получаемая керамика наследует (дублирует) ее макропоровую структуру. Этот метод был изобретен в 1961 году и запатентован в 1963 году [127, 128]. По данному методу могут быть получены керамические материалы с пористостью 70 - 95 %, а поперечник пор от 200 мкм до 3 мм. Данные материалы имеют высокую аэро- и гидропроницаемость.

Часто используют органические полимеры, например, пенополиуретаны (ППУ). Такие высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) применяют для изготовления носителей катализаторов, фильтрации горячих воздушных потоков и расплавов металлов, элементов теплозащиты. Данный метод состоит из приготовления суспензии керамического порошка, нанесения ее на полимерную основу, удаления избытка суспензии, сушки пропитанной заготовки и спекания. Можно рассматривать метод дублирования полимерной матрицы как модификацию метода выгорающих добавок, а по способу нанесения, как разновидность метода шликерного литья в неактивную форму.

Получение полимерных заготовок включает в себя выбор полимера с сетчато-ячеистым каркасом, мероприятия по обеспечению максимальной проницаемости каркаса за счёт удаления перегородок между ячейками и нарезку из полимера требуемых по форме и размерам заготовок.

Важную роль при выборе именно пенополиуретана играет высокая стойкость в агрессивных средах, отсутствие набухания и хорошие адгезионные свойства. Однако адгезия суспензии керамического порошка к поверхности ППУ обычно недостаточна для образования тонкой, сплошной керамической плёнки. Для преодоления этого препятствия в суспензию вводят смачивающие или клеящие добавки, или предварительно обрабатывают ППУ химическими веществами, улучшающими смачиваемость его поверхности [4, 128].

Свойства шликеров для получения заготовок ВПЯМ регулируют подбором гранулометрического состава и природы исходных порошков, введением в состав шликера органических или неорганических клеев. Эти клеи регулируют реологические свойства шликеров, а неорганические – могут дополнительно влиять на процессы при спекании. Для увеличения проницаемости полимерной матрицы и облегчения прилипания шликера к поверхности пор применяют растравливающие вещества, например, ортофосфорную кислоту. Могут быть использованы керамические суспензии двух типов: высоковязкие суспензии с ньютоновским характером течения и тиксотропные суспензии на основе реологических добавок с высоким уровнем разности максимальной и минимальной вязкости [4]. При использовании в качестве основы шликера ньютоновских жидкостей подавления синерезиса (стекания слоёв шликера) достигают путем повышения вязкости, что позволяет создать относительно стабильный слой шликера на произвольно ориентированных элементах структуры органической формообразующей подложки. В этом направлении разработаны составы шликеров, содержащие реологические добавки: алюмофосфатную связку (АФС), золи оксидов алюминия и кремния, алюмохромофосфатную связку (АХФС) и др. [129, 130].

Применение неорганических клеев приводит к тому, что их компоненты (фосфор, хром, щелочные металлы) после обжига остаются в пористой керамике, чаще всего в приповерхностных слоях. Они (прежде всего фосфор) могут быть ядами для катализаторов, что затрудняет использование таких керамических ВПЯМ для носителей катализаторов. Примеси щелочных металлов понижают огнеупорность керамики [130]. Поэтому чаще используют органические клеи, которые выгорают без остатка вместе с полимерной матрицей.

В литературе известно применение для этих целей таких веществ, как декстрин, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт [131]. Следует отметить, что при наличии в жидкой фазе шликера ПВС исключается использование традиционных разжижителей (таких, как кислоты и щёлочи) ввиду отрицательного влияния рН среды на реологические характеристики водного раствора полимера (ПВС может коагулировать и утратить свойства клеящей добавки). Необходимость

использования тиксотропных шликеров отмечается многими авторами патентов [131]. В процесс формования тиксотропная суспензия на основе реологических добавок имеет низкую вязкость и высокую текучесть, что позволяет равномерно наносить ее на структурные элементы сетчато-ячеистой заготовки.

Закрепление керамического слоя на поверхности полимерного формообразователя происходит вследствие повышения вязкости шликера после снятия нагрузки при удалении избытка суспензии. Затем в процессе сушки (удаление большей части дисперсионной среды) происходит возрастание вязкости нанесённого слоя шликера, наступает предел текучести, а в окончательном виде заготовка имеет уже некоторую механическую прочность.

Обычно применяемые суспензии содержат тугоплавкий химический порошок, имеющий размер частиц 1 - 5 мкм, порошки плавней и легирующих добавок такого же уровня дисперсности, 40 - 60 % дисперсионной среды, реологические вещества (чаще бентонит), а также органические клеящие добавки [130]. Однако большой проблемой остаётся низкая наполненность твердой фазой керамических суспензий и, как следствие, низкая прочность высокопористого материала после обжига, обычно не превышающая при сжатии 1 МПа для пористости более 85 %, поэтому важен правильный выбор клеящих и реологических добавок и их концентрации для конкретного оксидного состава суспензии и применяемого ППУ. Пропитка осуществляется погружением заготовки из ППУ в керамический шликер с применением вибрации или механического воздействия (циклы сжатие-растяжение). Для того, чтобы керамический шликер прочно удерживался на произвольно ориентированной поверхности перемычек пенополиуретана вплоть до высыхания, он должен обладать высокой адгезией к поверхности ППУ, должен быть тиксотропен, обладать хорошей текучестью и низкой вязкостью (что позволит пропитать заготовки из пеноматериала с различным диаметром ячейки и толщиной), однородностью и седиментационной устойчивостью, низким содержанием воды [130].

Удаление избытка шликера из пропитанной заготовки является достаточно сложной задачей. При использовании эластичной полимерной матрицы для этой

цели применяют прокатку между валками или ручное отжимание. Если дублирующая матрица состоит из жесткого полимера, то избыток шликера удаляют центрифугированием. Для получения более толстых или более равномерных слоев делают повторные пропитки после сушки [128].

Основным требованием, предъявляемым к данной стадии, является сохранение максимально однородного керамического слоя на поверхности ППУ. Толщина керамического слоя на поверхности структурных элементов полимерной сетчато-ячеистой заготовки должна находиться в пределах 0,1 - 0,3 от диаметра ячейки используемого ППУ, причём крайне нежелательно наличие как утолщенных участков, так и фрагментов материала с чрезмерно тонкими структурными элементами [128]. Для достижения однородности слоя требуется предотвратить синерезис со стенок ППУ после формования.

Разложение ППУ при нагревании является многоступенчатым процессом, приводящим к образованию большого объема различных газов, среди которых есть токсичные. В интервале 220 – 330°C происходит потеря упругости ППУ [128]. Наиболее интенсивно деструкция протекает в температурном интервале 330 – 420°C, когда происходит разрушение полимерного каркаса. При температуре выше 420°C происходит окисление высокоуглеродистого остатка. Процесс сильно замедляется и практически прекращается при 660°C. Таким образом, до температуры 660°C имеются ещё какие-то остатки сетчато-ячеистого каркаса пенополиуретана, поддерживающего керамический порошок. При более высоких температурах вплоть до спекания форма сетчато-ячеистого каркаса, основу которого составляют исходные керамические композиции, участвующие в процессах фазообразования и спекания материала, сохраняется только за счёт адгезии керамических частиц. В процессе термообработки происходит деструкция и удаление полимера, а также спекание материала. При этом изменяется удельная поверхность, плотность, прочность, линейные размеры. Тонкие перемычки приобретают достаточную прочность только после спекания при температурах, близких к температурам плавления керамического материала. Дальнейшее увеличение температуры приводит к оплавлению и разрушению сетчато-ячеистого

каркаса.

В большинстве случаев поверхность перемычек между порами в спеченном материале представляет собой практически беспористую копию поверхности выгоревшей органической матрицы. Перемычка не является сплошной и имеет довольно сложное строение [132]. Внутри перемычки, почти повторяя ее очертание, расположена полость, образуемая после выгорания органической матрицы. Пустота соединена с внешней поверхностью перемычки узкими каналами диаметром примерно 0,03 мм, по которым происходит удаление продуктов деструкции ППУ. Стенки перемычек и каналов гладкие. Форма закрытых пор, образовавшихся в процессе спекания из-за неплотной упаковки частиц, близка к правильной.

Удельная поверхность пористой керамики уменьшается до $\sim 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные данные указывают, что, непосредственно применяя метод дублирования полимерной пены, нельзя получить материал с высокой удельной поверхностью. Данное утверждение справедливо для всех материалов, при спекании которых активную роль играет жидкая фаза, остающаяся потом в готовом материале в виде стеклофазы, которая может быть частично закристаллизованной. Для получения при обжиге керамики с более высокой удельной поверхностью можно использовать образование новых высокодисперсных фаз и отсутствие жидкой фазы, достаточной для реализации жидкофазного спекания. При получении носителей катализаторов из керамических ВПЯМ для увеличения их удельной поверхности часто используют специальные приемы [133]. Можно вводить в шликер легко удаляемые добавки, которые образуют после спекания поры в перемычках между ячейками. Чаще на поверхность пор спеченной керамики наносят слой материала с высокой удельной поверхностью.

При применении порообразующих (выгорающих) добавок увеличивается значение пористости перемычек в материале, но большая часть пор, которая образуется после выгорания добавки в процессе спекания, не участвует в процессе развития поверхности. Получаемые при этом более пористые перемычки между ячейками снижают прочность материалов. Часто для повышения пористости

перемычек используют второй метод – нанесение на стенки оксида алюминия в γ -форме. На поверхности пор создается пористый слой, слабо связанный с основным материалом. Большого прироста прочности нет из-за того, что более толстые слои отличаются большей рыхлостью и легко осыпаются.

При нанесении γ - Al_2O_3 максимальная удельная поверхность обычно не превышает $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Размеры ячеек, получаемых в керамических ВПЯМ, зависят от свойств исходных заготовок из пенополиуретана (среднего размера ячеек, зависящего от технологии получения ППУ, например, направления вспенивания). Кроме того, они зависят от технологических параметров получения ВПЯМ: химического состава и свойств керамического порошка, параметров пропитки, удаления излишков шликера, сушки и температурно-временного режима обжига керамики. Усадка может начинаться уже на этапе сушки заготовок ППУ с нанесенным керамическим порошком.

Фиксирование каких-либо изменений до 600°C не представляется возможным, но чаще всего усадка после 600°C остается такой же, как и непосредственно после сушки. При дальнейшем повышении температуры наблюдается возрастание усадки материала вплоть до деформации сетчато-ячеистого каркаса и плавления образца. Усадка менее 10 % у алюмосиликатных материалов обычно является показателем плохого спекания материала, а при усадке более 20 % происходит деформация и разрыв образцов при спекании. В процессе спекания на высокопористый материал кроме сил, обусловленных процессом спекания и вызывающих усадку материала, действует сила тяжести, увеличивающая усадку материала по высоте, и сила трения материала о подложку, препятствующая линейной усадке материала в горизонтальном направлении. Последнее может приводить к образованию трещин в изделии из ВПЯМ.

В случае совпадения направления вспенивания при получении ППУ с направлением силы тяжести анизотропия образующихся ячеек уменьшается, а в случае несовпадения – увеличивается. В процессе определения прочности при сжатии совпадение направления вспенивания исходных ППУ и направления действия силы тяжести приводит образец из ВПЯМ к разрушению на несколько

кусков [134]. Излом идет по направлению вспенивания и параллелен направлению силы тяжести. В случае несовпадения направлений вспенивания и действия силы тяжести в исходном ППУ излом спеченного образца происходит под углом, прочность снижается на 30-50. Самой большой усадкой характеризуются образцы с диаметром ячейки 0,5 мм, а наименьший показатель у образцов с диаметром ячейки 4 мм. При спекании материала большая усадка наблюдается у образцов, которые имеют малую плотность.

В то же время высокая плотность (увеличение толщины слоя керамического порошка) позволяло уменьшить усадку. Увеличение усадки наблюдали при повышении содержания в шихте легкоплавких компонентов, образующих достаточное количество жидкой фазы для обеспечения жидкофазного спекания. Усадка уменьшалась при отсутствии жидкофазного спекания и при интенсивном фазообразовании с увеличением объема новых фаз. Усадку можно понизить за счет введения в шликер отошителей, например, порошка из боя спечённых изделий.

1.1.2.6. Перспективы применения керамических ВПЯМ (КВПЯМ)

ВПЯМ получают из различных порошков – металлических, керамических, композиционных, например, в системе металл-керамика. Керамические ВПЯМ (КВПЯМ) изготавливают из самых различных керамических порошков. Их применяют в качестве носителей катализаторов для гетерогенного катализа, фильтрации расплавов солей и металлов, сорбции вредных примесей из различных жидких сред. КВПЯМ имеют высокую пористость (до 95 %) и, благодаря большим размерам ячеек, низкое гидравлическое сопротивление потокам флюидов (жидкостей или газов). В процессе прохождения через КВПЯМ, поток разбивается на потоки размером, соизмеримым с размером ячеек. Ячейки имеют форму, приближающуюся к сферической, и соединены между собой не только в направлении движения поступающего потока, но и под разными углами к нему (в интервале от 0 до 180°). Попадая в сферическую ячейку, поток закручивается. Все это приводит к интенсивному перемешиванию флюидов в КВПЯМ.

Причем перемешивание происходит не только вдоль КВПЯМ, но наблюдается и радиальное перемешивание. Это приводит к более равномерному распределению потоков при массо- и теплопереносе в КВПЯМ. Увеличение удельной поверхности КВПЯМ за счет нанесения на поверхность ячеек материалов с высокой удельной поверхностью приводит к некоторому повышению гидравлического сопротивления флюидам, но одновременно несколько возрастает радиальное перемешивание тепло- и массопотоков из-за увеличения времени их пребывания внутри КВПЯМ. Это выгодно при проведении процессов, ограниченных теплообменом, и для контроля селективности в реакциях с малым временем контакта. Особенно катализаторы на КВПЯМ эффективны для реакций, у которых коэффициент эффективности на обычных носителях низкий [135, 136].

Структуры высокопористой керамики делят на два основных типа: с закрытыми изолированными ячейками и с открытыми, сообщающимися между собой ячейками. Для получения изолированных ячеек через расплав массы или через шликер с добавками пенообразователя пропускают воздух, подбирая условия так, чтобы пузыри воздуха были изолированы между собой. Правильно проведенная последующая термообработка позволяет получить высокопористую керамику с закрытыми сферическими порами. Такую керамику используют в качестве эффективной теплоизоляции. В качестве носителей катализаторов используют КВПЯМ, у которых открытые сферические ячейки (поры) связаны между собой. Открытая пористость у них составляет 75 – 90 % и может быть даже больше. На разрезе образца количество пор на прямой линии длиной в один дюйм может составлять от 10 до 100 в зависимости от их размера. Такие структуры имеют низкое сопротивление проходящему через них потоку флюида и создают в нем турбулентный режим [137].

Вначале КВПЯМ успешно использовали в литейном производстве для фильтрования расплава металлов и сплавов. Удаление включений, прежде всего огнеупорных частиц, заметно повышало качество отливок. Затем их стали использовать для рассеивания потока сжигаемого газа, например, в газовых плитах. С их помощью были изготовлены эффективные тепловые пушки. Наибольший

эффект КВПЯМ показали при использовании в качестве носителей катализаторов. Были исследованы применения КВПЯМ для проведения различных химических реакций. Особенно эффективными они оказались для процессов, лимитируемых теплообменом. КВПЯМ, повышая эффективность теплообмена, позволили существенно снизить эксплуатационные расходы и повысить эффективность процессов [138].

Изменяя свойства ППУ, керамического порошка и параметры технологии получения КВПЯМ, можно получить материалы с широким комплексом свойств. Изделия требуемой формы и размеров получают, придавая требуемую форму и размеры заготовкам из ППУ (с учетом усадок при сушке и обжиге) или подвергая размерной обработке спеченные изделия.

Разработанные и разрабатываемые КВПЯМ имеют несколько областей, где их применение бурно расширяется. В первую очередь, это каталитические процессы [139].

1. Каталитические процессы, лимитированные теплопередачей

При проведении процессов, лимитируемых теплопередачей, возникают проблемы с конструированием производительных реакторов. Для надежного отвода тепла от реактора или к реактору через его стенки приходится делать реакторы в виде достаточно тонких длинных труб. Тогда теплопередаче способствует большая поверхность тонких длинных труб и малый путь теплопереноса из-за их малого диаметра. Однако при этом резко увеличивается гидравлическое сопротивление. Попытка его увеличить за счет увеличения размеров гранул катализатора (увеличения размеров пор между ними) не приносит успеха, поскольку снижается эффективность каталитического процесса и требуется большее количество катализатора. Применение КВПЯМ в форме, точно соответствующей размеру реактора, позволило решить эти проблемы. Улучшение радиального теплопереноса, и уменьшение гидравлического сопротивления, присущие КВПЯМ, позволили достигнуть высокой эффективности процесса. Однако для повышения активной

поверхности и эффективности процесса необходимо наносить на поверхность ячеек КВПЯМ высокодисперсный активный компонент, например, γ – Al_2O_3 и регулировать нагрузку на него [140].

2. Каталитические процессы, лимитированные диффузией в порах катализатора

Если катализаторы работают в режимах, лимитированных диффузией в их порах, то гранулы катализатора должны быть маленькими. Это позволяет увеличить соотношение поверхности гранул к их объему. Однако уменьшение размера гранул уменьшает размер пор между гранулами, что увеличивает гидравлическое сопротивление реактора необходимый для его преодоления перепад давления. Применение КВПЯМ позволило получить необходимую каталитическую эффективность при достаточно низком гидравлическом сопротивлении [140].

3. Каталитические процессы с проблемами селективности

В последовательных реакциях скорость процесса лимитируется наиболее медленной стадией. Если образование промежуточного соединения требует много исходного компонента, то требуется большая скорость его протекания через реактор. При этом давление в системе может падать очень низко, но это необходимо для достижения большего количества конечного продукта. Этого можно избежать, если повысить селективность образования промежуточного соединения. Таковую возможность повышения селективности и ограничения протекания побочных реакций предоставляют КВПЯМ [141, 142].

4. Каталитический процесс частичного окисления этилена в оксид этилена

Каталитическое экзотермическое, селективное окисление этилена до оксида этилена проводят на серебряном катализаторе, нанесенном на носитель из α - Al_2O_3 с добавками различных промоторов. Основной проблемой данного процесса является

подавление окисления до CO_2 , поскольку она экзотермическая и сопровождается выделением слишком большого количества тепла. Связанное с этим повышение температуры уменьшает селективность процесса из-за быстрого окисления до CO_2 оксида этилена и этилена. Этому способствует ограниченная диффузия в гранулах, которые являются достаточно крупными. Если к этому добавляется недостаточный контроль за отводом тепла, то температура в отдельных точках (горячих точках) может повыситься до $100\text{-}300^\circ\text{C}$ (рабочая температура составляет $200\text{-}250^\circ\text{C}$). Результатом является снижение селективности и потеря активности (деактивация) катализатора. В типичном реакторе находится до 10000 труб диаметром 3 см и длиной 7,5 м. Температурный осевой профиль в слое катализатора должен быть небольшим и стабильным, чтобы не было его перегрева. Это приводит к необходимости рециркуляции реагентов, которая удорожает производство. В противном случае реактор приходится останавливать на ремонт. В работе [142, 143] проведено компьютерное моделирование существующего процесса и его сравнение с заменой имеющегося катализатора на КВПЯМ. Уравнения скорости процессов были скорректированы, чтобы получить эквивалентные степени преобразования 20%. Моделирование показало, что теплообмен у КВПЯК был намного эффективнее. В этих условиях работа реактора проходила при более низкой максимальной температуре. На существующих установках количество рециклов может быть уменьшено, а конверсия за один проход – увеличена. В новых реакторах будет меньше труб, а диаметр каждой трубы можно увеличить. Повышенный теплообмен понизит вероятность спекания катализатора, а снижение температуры процесса повысит селективность.

5. Каталитический процесс паровой конверсия метана

Каталитический процесс паровой конверсия метана (парового риформинга) представляет собой реакцию природного газа (в основном CH_4) с водяным паром при высокой температуре. В результате образуется синтез-газ (смесь CO_2 , CO и H_2), из которого потом получают CH_3OH , NH_3 , H_2 и немного CO . Реакция CH_4 с водяным

паром является сильно эндотермической. Потому процессы передачи тепла в реактор очень важны [143].



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}}(25\text{ }^\circ\text{C}) = +206 \text{ KJ mol}^{-1} \quad (1.23)$$

Поэтому так же, как и для сильно экзотермических процессов, используют мультитрубчатые реакторы. Последующее взаимодействие CO с H₂O (уравнение (1.24)) является экзотермическим, но тепловой эффект в 5 раз меньше, чем необходимо для предыдущей реакции:



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}}(25\text{ }^\circ\text{C}) = -41 \text{ KJ mol}^{-1} \quad (1.25)$$

Однако, если передача тепла ограничена, то некоторые части трубы реактора могут перегреваться в результате пиролиза углеводородов. Это приводит к образованию углерода на внутренних стенках трубы, что затрудняет теплоперенос и усугубляет проблему. В результате в трубе образуются горячие точки. Математическое моделирование процессов, происходящих в реакторе, и их сравнение с процессами, происходящими при использовании КВПЯМ, показали существенные преимущества последних [137]. При использовании КВПЯМ улучшается теплообмен и повышается эффективность процесса. Моделирование показало, что длину труб реактора можно уменьшить в 2 раза, а из-за понижения гидравлического сопротивления процесс можно проводить при небольшом перепаде давления.

Также к КВПЯМ проявляют большой интерес в последнее десятилетие из-за их потенциального применения в различных процессах. Их свойства, такие как низкий перепад давления, возможности создания высокой площади поверхности, усиливающие массоперенос, а также радиальное смешение в извилистой структуре, улучшающее теплоперенос в сильно эндотермических и экзотермических реакциях, делают их привлекательными во многих областях техники. Они уже были испытаны в различных технологиях, таких как очистка отходов и выхлопных газов [144, 145, 146], сжигание метана и пропана [147, 148], углекислотный реформинг [149], частичное окисление углеводородов при коротких временах контакта [150, 151],

избирательное окисление оксида углерода в атмосфере водорода (PROX) [152, 153, 154] и синтез Фишера-Тропша [155].

Большинство из этих применений включают высокие скорости потока и / или высокие скорости реакции, как правило, при контроле поступающей массы исходных веществ и тепла. Большое количество докладов о применении КВПЯМ в важных реакциях можно разделить на две важные категории: отчеты об использовании КВПЯМ с высокой проницаемостью при высоких скоростях потока, что обеспечивает короткое время контакта в течение последовательных реакций и более высокую избирательность для достижения желаемых промежуточных продуктов, и отчеты, которые имеют дело с ограничениями теплопередачи. Типичным и важным примером решения обеих проблем является паровой реформинг природного газа и легких углеводородов в синтез-газ. Эта ограниченная диффузией реакция, происходящая при температурах до 1000°C, является сильно эндотермической. Необходимый перенос тепла в зону реакции достигается с помощью пучка труб, имеющих небольшие диаметры, которые заполнены гранулами катализатора. Для того, чтобы преодолеть падение давления, размер гранул увеличивают, снижая эффективность реактора. Твиг и Ричардсон [156] сообщают о полезном влиянии пенных катализаторов, имеющих сопоставимый размер и площадь поверхности с обычным носителем катализатора, показывающих повышенную передачу тепла (10 %) и более низкое падение давления (25 %).

Авторы делают вывод, что керамические пены (аналогичны КВПЯМ) прекрасно подходят для реакций с высокой активностью. Производство водорода свободного от CO для топливных элементов приобрело большое значение в последние годы, так как уменьшение зависимости от ископаемых видов топлива и сокращения загрязняющих выбросов и парниковых газов обязательно станут основными проблемами для будущего энергоснабжения во всем мире. Производство водорода из жидких источников является предпочтительной для мобильных систем топливных элементов. Для мобильного каталитического производства водорода предложено использовать метанол или этанол [157].

Сравнение производства водорода с катализатором на основе Ru для

топливных элементов проведено Лигурасом (Liguras) и др. [158]. При этом ряд катализаторов на основе Ru были нанесены на многоканальные кордиеритовые носители, применяемые в качестве дожигателей (сотовые керамические структуры), или гранулы из КВПЯМ, изготовленных из системы $ZrO_2-Al_2O_3$. На поверхности пор носителей перед нанесением катализатора создавали развитую поверхность из слоя $\gamma-Al_2O_3$. Полученные катализаторы опробованы для производства H_2 паровым реформингом этанола. Имея аналогичные площади поверхностей при сравнимых объемных скоростях, КВПЯМ показали наилучшие параметры процесса (высокая активность, высокая селективность к H_2 и CO_2 с самым низким выходом нежелательных побочных продуктов, таких как метан, ацетальдегид и CO), что делает их предпочтительными кандидатами для реализации этого процесса.

Даже при том, что КВПЯМ показывают полезные свойства, которые могут быть использованы в промышленности, они до сих пор не получили широкого применения. В автомобильной промышленности катализаторы на КВПЯМ еще не заменили традиционные катализаторы. Основными факторами, сдерживающими внедрение КВПЯМ для автомобильных катализаторов, являются следующие [159]:

- 1 – технология кордиеритовых сотовых катализаторов является хорошо отработанной, начиная с середины 1970-х годов, в то время как первые попытки применения КВПЯМ в качестве автомобильных катализаторов, имеющих более высокую активность, начались после 1980-х годов;
- 2 – процесс производства КВПЯМ все еще находится в стадии разработки, так как их прочность и долговечность нуждаются в улучшении;
- 3 – КВПЯМ с размерами, сопоставимыми с сотовой структурой, имеют более высокое гидравлическое сопротивление и требуют более высокого перепада давления.

Помимо этого, для того чтобы ввести КВПЯМ в качестве катализатора для массового производства в химической промышленности, где они показывают выгодные характеристики, как было описано выше, стоимость их изготовления должна быть сопоставима с обычными гранулированными катализаторами. До сих пор, затраты выше, в основном, из-за недостаточной автоматизации

производственного процесса. Загрузка исходных веществ в реактор с КВПЯМ также, по-прежнему, проблематична, так как обеспечить проход жидкости через катализатор, не препятствуя передаче тепла к стене, не удастся. Как было описано выше, создание прочной и плотной внешней оболочки на КВПЯМ может частично решить эту проблему, и некоторые производители уже производят КВПЯМ с непрерывной защитной керамической внешней оболочкой [160].

Перед тем, как КВПЯМ смогут заменить некоторые традиционные катализаторы и другие массово применяемые изделия, используемые в промышленности, необходимы дальнейшие исследования. Массо- и теплоперенос, а также проницаемость КВПЯМ являются чрезвычайно важными характеристиками, которые должны быть изучены, чтобы соотнести морфологические характеристики различных КВПЯМ с их тепло- и массообменом, что обеспечит промышленное внедрение и моделирование реакторов.

Падение давления в КВПЯМ с различными геометрическими свойствами изучено различными авторами [161-165]. Несмотря на то, что представленные проницаемости, о которых сообщается ниже во всех случаях, как и следовало ожидать, соответствуют уравнению Форхгеймера для потока через пористые материалы, изменение их значений для перепада давления сильно варьируются в зависимости от автора. Это даже имеет место для КВПЯМ с аналогичным числом пор на линейный дюйм (PPI). Благодаря ячеистой структуре КВПЯМ возможны значительные вариации в их структуре, что может быть связано с производителем, используемой полимерной матрицей и многими другими причинами. Это затрудняет создание универсальной математической модели описания процессов, происходящих при использовании КВПЯМ.

1.1.2.7. Особенности технологии изготовления пористых материалов на основе полиэфиров и диизацианатов

В последнее время большое внимание уделяется синтезу легких пористых органических материалов. Особенно быстрое развитие получило производство

полиуретановых пенопластов, вспенивание которых основно на выделении углекислого газа в результате реакции между изацианатом и карбонильной группой полиэфира или между изацианатом и водой [166].

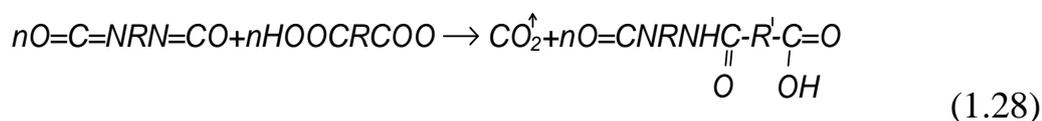


Полиуретанами [167] называют новый класс полимеров, в которых повторяющимся звеном является уретановая группа :



Одним из интересных способов получения последних является способ , в основу котрого положена реакции взаимодействия жирных и ароматических диизацианатов с полиэфирами, содержащими на концах молекулы свободные карбоксильные группы (глицериновый эфир адипиновой кислоты).

Примером может служить реакция (1.28):

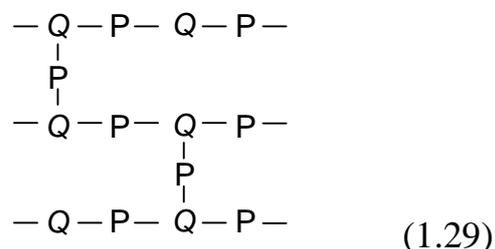


Протекает она с выделением большого количества углекислого газа [168], благодаря чему масса вспучивается, а через некоторое время упрочняется за счет полимеризации. При изучении реакции образования полиуретанов (1.28) из алифатических гидроксид содержащих соединений было установлено, что следы минеральных кислот действуют как слабые инициаторы, причем даже менее 0,1 % минеральных кислот.

Примечание: Класс соединений, получаемый ступенчатой полимеризацией полиизацианатов (бифункциональных или более) и полиоксисоединений, имеющих не менее двух гидроксидных групп в молекуле (например гликоли, простые и сложные полиэфиры и т.п.) влияет на реакционную способность толуилендиизоцианата. Основания катализируют реакцию получения полиуретана;

третичные амины являются одними из лучших катализаторов при его получении.

Структуру глицеринового эфира адипиновой кислоты, имеющего сетчатое строение, можно представить следующим образом:



Где Q – моль глицерина, а P - моль адипиновой кислоты.

Сложные полиэфиры с кислотным числом не менее 30 обычно содержат некоторое количество воды, которая остается после завершения реакции этерификации. В некоторых случаях воду добавляют специально для получения пенопластов низкой плотности, так как способствует дополнительному газовыделению. Чем больше кислотное число полиэфиров, тем более интенсивно протекает процесс порообразования и более низкий объемный вес имеет конечный продукт. Отверждение образцов происходит не только вследствие полимеризации полиуретана по двойным связям, но и за счет взаимодействия с O₂ воздуха. По мере повышения температуры процесс полимеризации начинает ускоряться.

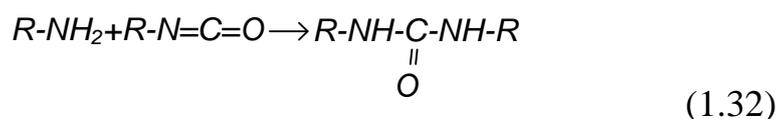
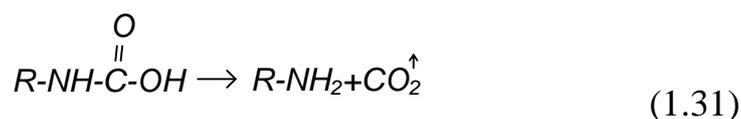
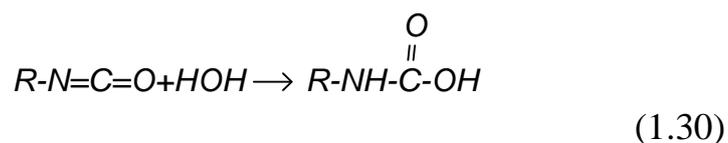
В настоящее время основным сырьем для производства полиуретанов является толуилنديизоцианат – продукт с соотношением изомеров (2,4 толуилنديизоцианата к 2,6 толуилنديизоцианату) равным 80 : 20. Указанная смесь изомеров затвердевает при температуре порядка + 15°C, поэтому перед введением в полиэфир ее необходимо предварительно полностью расплавить и хорошо перемешать. При неполном расплавлении состав расплава будет значительно различаться от заданной исходной смеси, так как эвтектика смесей соответствует 40 % изомера 2,4 и 60 % – 2,6, т.е. совершенно иным соотношением изомеров против указанного выше.

Следует заметить, что 2,6 толуилنديизоцианат обладает меньшей реакционной способностью, чем изомер 2,4. При замещении в толуиленд-

иизоцианате метильной группы хлором, реакционная способность резко увеличивается. Интересно отметить, что уретаны, полученные на основе первичных спиртов, выделяют изоцианат при нагревании до 250°C. Это свойство нашло промышленное применение в Германии, где изоцианаты получают из аддуктов.

Применение таких диизоцианатов, находящихся в виде аддуктов, дешевле и технологичнее, так как последние не теряют своих свойств даже при длительном хранении. Для всех изацианатов характерна исключительно высокая реакционная способность, обуславливающая возможность их широкого использования в органическом синтезе. Так, диизацианаты реагируют с любым химическим соединением, содержащие активные атомы водорода: вода, спирты и фенолы, соединения содержащие аминогруппы и т.п. При изучении реакционной способности диизоцианатов установлено, что первичные спирты реагируют приблизительно в три раза быстрее, чем вторичные, в то время как третичные спирты реагируют очень медленно и склонны к дегидратации. Реакция образования уретанов катализируется основаниями и до некоторой степени ингибируется кислотами.

Реакция изоцианатов с водой должна учитываться во всех проводимых процессах:

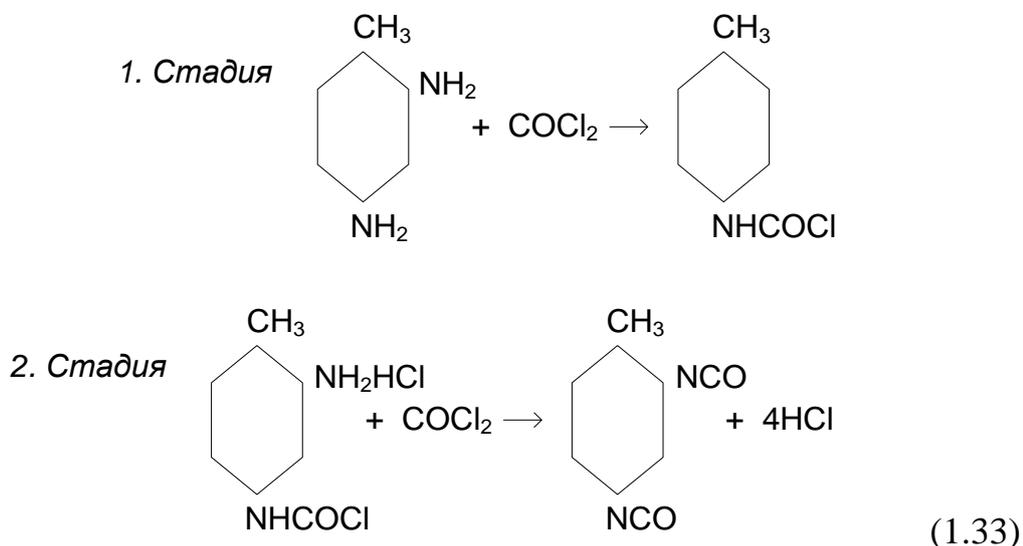


Таким образом, одна молекула воды эквивалентна двум изоцианатным группам, а при наличии определенных катализаторов реакционная способность

воды в 3 раза больше, чем реакционная способность гидроксильных групп.

Диизоцианаты ароматического ряда могут быть получены с высоким выходом по реакции фосгенирования основных аминов, открытой Байером [167].

Реакция протекает в две стадии:



На свойства смол, получаемых при поликонденсации многоатомных спиртов и многоосновных кислот, влияют следующие факторы:

1. Число функциональных групп в кислотах и спиртах,
2. Величина и строение кислот и спиртов,
3. Свойства спиртов и кислот (способность к полимеризации, окислению и т.д.)

При взаимодействии двухосновных кислот с двухатомными спиртами получают смеси полимеров с линейными структурами. Если количества спирта и кислоты одиноковые происходит реакция этерификация, протекающая до конца без образования трехмерных полимеров. Эти смолы термопластичны и вследствие этого при нагревании начинают размятаться. Они не переходят в неплавкое состояние, и пористый материал на их основе при нагревании плавится и растекается. Известно, что если число функциональных групп хотя бы одного компонента превышает два, а другой имеет не менее двух функциональных групп, поликонденсация дает

трехмерные молекулы. Под действием тепла полимеризация трехмерной структуры становится более полной и пластмасса переходит постепенно в неплавкое и нерастворимое состояние (термореактивные смолы). При нагревании заготовки, полученные на основе этих смол, не теряют приданной им формы.

Как было отмечено выше, если смешивать карбоксилсодержащие полиэфиры с жидким диизоцианатом, то при температуре 20°C идет экзотермическая реакция, сопровождающаяся образованием полиуретана с выделением CO₂.

Пористые блоки, благодаря малому объемному весу (0,05 – 0,09 г/см³) [168], хорошей прочностью (предел прочности при сжатии 2 г/см³) и высоким диэлектрическим свойствам, нашли широкое применение.

Материалы с еще более высокой механической прочностью могут быть получены из алкидных смол, для синтеза которых используется адипиновая кислота. «Кислые эфиры», т.е. полученные с избытком кислоты, показывают лучшие результаты по прочности материалов. Обычно, избыточное количество кислоты колеблется от 0,3 до 0,7 моля. Исходя из этого, целесообразно готовить эфиры с соотношением между глицерином и адипиновой кислотой 1 : 1,3, что и использовали в работе. Указанное выше соотношение между глицерином и адипиновой кислотой дает продукт вазелиновой консистенции. Установлено, что процесс пенообразования идет в этом случае лучше, так как полиэфиры такой консистенции смешиваются с жидким диизоцианатом без предварительного подогрева. Для расчета количества изоцианата, требуемого для составления рецептуры обычного пенопласта, необходимо знать количество гидроксильных и карбоксильных групп, а также содержание воды в исходном полиэфире. Содержание гидроксильных и карбоксильных групп обычно выражается числом миллиграммов гидроксида калия, израсходованных на титрование одного грамма вещества. Для того, чтобы рассчитать количество диизоцианата, содержание гидроксильных и карбоксильных групп следует разделить на эквивалентный вес гидроксида калия и умножить на число граммов изоцианата.

$$\frac{(\text{ОН} + \text{СООН}) \times \text{Аэ}}{105,1} \quad (1.34)$$

При недостатке диизоцианата поропласты имеют низкую плотность, причем процесс их образования сопровождается большой усадкой, а полученный материал имеет весьма низкие характеристики (низкая механическая прочность, растекается при нагревании и т.д.

Избыток вспенивателя (диизоцианата) от 50 % до 150 % от теоретического резко увеличивает прочность изделий и скорость полимеризации [168, 169]. Кислотное число полиэфира также оказывает влияние на скорость отверждения массы, причем, чем больше кислотное число, тем выше скорость твердения [168].

Объемная масса изделий находится в обратной зависимости то кислотного числа. Прочность получаемого полиуретана определяется количеством CH_2 -групп, причем, чем меньше метиленовых групп, тем прочность выше. При увеличении этих групп повышается водостойкость полиуретана, Достижение большой прочности образцами в первые часы не является признаком их полной полимеризации. Образцы после одних суток имели при 100°C заметную усадку, прочность образца при этом практически не изменялась, у изделий, не выдержанных 7 суток, усадка не наблюдалась даже при 130°C . Продолжающаяся с течением времени полимеризация сопровождается небольшой потерей в массе (в течение 7 суток до 2,5 %) и уменьшением растворимости изделий.

На свойства и структуру получаемых полиуретанов сильное влияние оказывают пластификаторы. Для природных эфиров процесс порообразования оканчивается обычно в течение 10-20 мин. Введение в количестве пластификаторов гликолей ускоряет реакцию не менее чем в полтора раза, а добавка в массу трикрецифосфата заметно растягивает период вспенивания, снижает хрупкость пористого материала и воспламеняемость. Добавка в массу стеарата цинка улучшает структуру материала. Ячейки блока становятся более мелкими и более равномерно распределены. Работа, проведенная Фирмой «Локхид Айркрафт» [167] показала, что добавление одного грамма стеарата цинка на 30 грамм полиэфира, 20 грамм толуилендиизоцианата и 0,13 % H_2O повышает объем пенопласта с 62 см^3 до 162 см^3 . Пенопласт при этом обладал более равномерным распределением пор и более

мелкими ячейками.

На плотность и структуру пеноблока оказывает заметное влияние и материал форм для вспенивания. Процесс образования полиуретанов является автокаталитическим, т.е. в результате выделения тепла в процессе реакции скорость ее увеличивается, и, если выделяемое тепло не теряется через стенки формы, эффект вспенивания более высок. Полиэфиры хорошо сочетаются с минеральными добавками, что дает возможность изготовить пористый легковес с различными наполнителями, введение которых изменяет в необходимом направлении свойства полимерного материала.

В случае изготовления пористого легковеса из термореактивных смол с одновременным введением минерального наполнителя, органическую основу можно удалить путем пиролиза при нагревании. Получаемый при этом пористый легковес состоит только из минерального вещества. Этот метод получения неорганических легковесов, в том числе и из чистых оксидов, был предложен и опробован в МХТИ им. Менделеева [166]. Проведенные исследования установили возможность получения пористых огнеупоров из Al_2O_3 и ZrO_2 . Однако высокий процент органической составляющей (60 %) настолько усложняет обжиг изделий, что получить образцы больше нескольких кубических сантиметров не удастся. Введение большего количества наполнителя резко повышало вязкость массы, не давая возможность равномерно распределить диизоцианат. Образцы имели очень неравномерную структуру и были слабо вспенены.

1.1.2.8. Влияние основных технологических факторов на поры

Для изготовления пористой керамики, способной пропускать жидкости и газы, целесообразно в основу технологии положить весьма технологичный метод прессования порошкообразных масс, составленных из наполнителя и соответствующего количества связки. Для повышения открытой пористости можно дополнительно вводить в массу частицы выгорающей добавки.

Самым важным технологическим фактором, оказывающим решающее

влияние на структуру пористой керамики, является гранулометрический состав наполнителя. Влиянию размеров зерен наполнителя на пористость керамических материалов было посвящено много работ, как теоретических, так и экспериментальных. Влиянию размеров зерен наполнителя на размер пор посвящено меньшее количество работ.

Во всех рассмотренных случаях размер пор зависит как от величины шаров, так и от типа укладки шаров. При этом размер пор будет с одной стороны определяться тем, что понимается под размером пор, и, с другой стороны, методом определения размера пор.

Так как реальные пористые тела состоят из зерен различных размеров, то мелкие зерна, располагаясь в пустотах, снижают размер пор. В реальных материалах по данным [170-172] размер пор изменяется пропорционально величине зёрен наполнителя, но коэффициент пропорциональности колеблется в разных работах от 0,1 до 0,4. Это связано с количеством связки, давлением прессования и другими технологическими факторами.

При использовании в качестве связки жидкого стекла и различных клеев, которые вводят в количестве 5-10 %, коэффициент пропорциональности наиболее высокий. При введении в качестве связки различных глин, содержание которых может достигать 30-40 %, коэффициент пропорциональности наименьший. Давление прессования также оказывает существенное влияние на коэффициент пропорциональности, который уменьшается с возрастанием применяемого давления.

Гранулометрический состав наполнителя обычно оценивают по величине среднего размера зёрен (D_{cp}). Понятие «средний размер зёрен» зависит от факторов, которые использовали при его вычислении: количество зёрен, длина зёрен, поверхность зёрен, масса и объём зёрен различных размеров.

При изготовлении пористой керамики зернистого строения обычно используют двухфракционные составы с резко различными размерами зёрен, что неизбежно ведёт к уплотнению укладки зёрен и уменьшению размера пор, поскольку частицы тонкой фракции располагаются не на поверхности крупных

зёрен, а между ними [129]. Данные по утряске смесей из двух фракций при большом отношении диаметров (более 16-17) показывают, что наиболее значительное снижение пористости наблюдают при соотношении крупной и мелкой фракций, близком к плотнейшим упаковкам, применяемым в технологии огнеупоров (70:30) [23, 31]. Пористость, полученная после удаления связки из полуфабриката, может значительно уменьшиться в процессе обжига, если формовочная масса содержит достаточно большое количество высокодисперсных частиц.

В работе [129] показано, что возрастание количества тонкодисперсной связки в пористой шамотной керамике изменяет все физико-технические свойства масс. С увеличением содержания связки уменьшаются пористость и размер пор. Указанная закономерность влияния количества связки на структуру пористой керамики проявляется независимо от природы связки, размеров зерен шамота и температуры обжига материала. Аналогичная зависимость установлена и в работе [84], но изучение влияния количества связки проводили в небольшом диапазоне его содержания в массе.

В процессе прессования керамического порошка происходит ряд структурных изменений в прессуемой заготовке. По мере повышения давления прессования происходит перемещение зёрен в направлении усилия с заполнением относительно крупных пустот, имеющих в свободно насыпанном пресс-порошке. Характер перемещения зёрен в этот период включает в себя поперечное раздвигание зёрен вклинивающимися зёрнами, скольжение одних зёрен по поверхности других, различные виды вращения и т.д. В результате такого перемещения достигается устойчивое положение структурных элементов и уменьшение пористости их укладки за счёт устранения сводовых пор. Полученная структура характеризуется наличием прослоек связки между зёрнами наполнителя.

Дальнейшее повышение давления прессования приводит к выталкиванию связки из зоны прослоек между зёрнами наполнителя. В результате толщина прослоек уменьшается вплоть до непосредственного контакта зерен. Из-за малости площади в точках контакта удельные давления в них намного превышают давление прессования, что может приводить к частичному разрушению зерен [173].

Вследствие этого зерна с низким пределом прочности деформируются и даже раздавливаются, что вызывает увеличение плотности и сближение зёрен, т.е. уменьшение размера пор. Поэтому для сохранения высокой пористости и требуемого размера пор при изготовлении пористой керамики методом прессования порошкообразных масс, применяемое прессовое усилие не должно быть слишком большим и вызывать разрушение зёрен наполнителя.

1.1.2.9. Обсуждения результатов и выводы аналитического обзора литературы

На основании рассмотрения найденных в литературе сведений можно сделать следующие выводы.

1. Для изготовления пористой керамики, в том числе и из высокоогнеупорных оксидов, способных пропускать жидкости и газы, целесообразно использовать метод прессования порошкообразных масс, составленных из зернистого по возможности монофракционного наполнителя и соответствующего количества связки. С целью повышения пористости изделий в исходную массу дополнительно вводят частицы выгорающих добавок.
2. В известных пределах имеется возможность регулирования строения керамических материалов этого типа варьированием различных технологических параметров, в частности гранулометрического состава наполнителя, соотношения наполнителя и связки, количества и зернового состава выгорающих добавок, давления прессования и др.
3. Применительно к пористым проницаемым материалам на основе глинистых и т.п. масс достаточно подробно изучены показатели структуры пористых материалов и методы их исследования.
4. Установлено, что различные показатели материалов тесно связаны не только с их пористостью и размером пор, но и типом структуры, которую следует учитывать при оценке свойств изделий.

5. Наиболее подробно теоретически и практически изучена взаимосвязь строения пористых материалов и их проницаемости, однако предложенные теории и методы анализа не позволяют расчетным путем определить зависимость скорости фильтрации от перепада давления и вида газа, а также величину коэффициента проницаемости.
6. Предложены различные аналитические и эмпирические уравнения, связывающие пористость с прочностью и упругими константами керамических материалов с изолированными порами, а также металло-керамических композиционных материалов.
7. Имеются сведения о свойствах высокоогнеупорных материалов, в том числе корундовых, применяемых для теплоизоляции (пенокерамика), однако не исследована взаимосвязь свойств со структурой материалов.
8. Имеющиеся данные о пористых высокоогнеупорных проницаемых материалах и технологиях получения из них изделий не охватывают все многочисленные области их конкретного применения.
9. Благодаря физико-химическим свойствам, высокой химической стойкости, механической прочности и низкой теплопроводности, высокой газо- и водопроницаемости пористую керамику широко используют в промышленности в качестве фильтрующих материалов и тепло- и звукоизоляционных материалов.
10. Наиболее высоким показателем пористости обладают ячеистые керамические материалы (открытая пористость до 95 %), однако из-за этого их прочность является низкой.. Пористые материалы, получаемые подбором зернового состава, обладают достаточно высокой прочностью, открытой проницаемой пористостью до 40 % и могут иметь узкое распределение пор по размерам. Прочность увеличивается, если использовать специальные спекающие добавки (повышающих прочность, снижающих температуру спекания и т.д.)

11. Проницаемая керамика на основе Al_2O_3 имеет перспективный для различных применений комплекс свойств (высокая химическая и абразивная стойкость, высокая температура службы, достаточно высокая прочность и термостойкость, доступность, не слишком высокая стоимость и др.). Для снижения температуры спекания этих материалов можно использовать специальные добавки, образующие при спекании легкоплавкие эвтектики и обеспечивающие жидкофазное спекание.
12. Пористая керамика на основе корунда находит широкое применение для изготовления керамических мембран. Подложка мембраны должна обладать достаточно высокой проницаемой пористостью (30 – 45%), низким гидравлическим сопротивлением и прочностью более 25 МПа. В пространство между подложкой и селективным слоем чаще всего помещают третий промежуточный слой, у которого размер пор меньше, чем у подложки. Если ставится цель получение прочной керамики с более высокими показателями пористости и газопроницаемости, весьма перспективен метод подбора зернового состава с крупными фракциями наполнителя, частицы которых соединены прочной связкой. Поровая структура получаемой керамики и ее прочность обуславливается распределением по размерам частиц в наполнителе. Важную роль играют состав и количество связки, а также технологические параметры изготовления изделия.
13. Учитывая потребность различных областей техники в высокоогнеупорных материалах, обладающих наряду с проницаемостью другими специальными свойствами, представляется актуальным и целесообразным проведение исследования взаимосвязи параметров технологии и свойств материалов этого типа с их структурой, что может способствовать изготовлению проницаемых изделий с заданными свойствами.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Характеристики исходных материалов их изготовление

Корундовая керамика является наиболее широко используемым в промышленности материалом с огнеупорностью 2000°C [174, 175], а пористые изделия из корунда относят к высоко эффективным легковесным высокоогнеупорным материалам [20]. Коэффициент теплопроводности керамических корундовых изделий в отличие от шамотных с ростом температуры уменьшается.

Кроме того, корундовая керамика является наиболее изученной из всех высокоогнеупорных оксидов как в чистом виде, так и в различных композициях с другими оксидами.

В настоящее время получены пористые керамические изделия из Al_2O_3 самыми различными методами и самой различной объемной массы. Поэтому при разработке технологии получения высокопористых керамических корундовых материалов с применением поропластов, представляется возможным сравнивать пористые корундовые материалы, приготовленные различными способами. С этой точки зрения шамотные высокопористые изделия также представляли бы несомненный интерес, однако шамоты имеют разный химический состав, что будет сказываться на параметрах технологии и свойствах получаемых изделий. Поэтому для изучения влияния различных технологических параметров на свойства получаемых изделий целесообразнее использовать корунд, который достаточно доступен и изучен. Полученные закономерности влияния структуры пористой керамики на ее свойства можно перенести на наполнители из других материалов, сделав пересчет через объемные проценты.

Считают, что для чистого оксида алюминия существует две основные формы: низкотемпературная $\gamma-Al_2O_3$ и высокотемпературная $\alpha-Al_2O_3$. Другие формы для существования при обычных условиях стабилизируют за счет введения добавок, например $\beta-Al_2O_3$, представляет собой ряд алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов со следующими общими формулами: $MeO \cdot 6Al_2O_3$, где

MeO – это оксиды кальция, бария, стронция, и $Me_2O \cdot 11Al_2O_3$, где Me₂O – оксиды натрия, калия, лития, а $\delta-Al_2O_3$ – твердый раствор азота в Al_2O_3 .

Удельная масса $\gamma-Al_2O_3$ – 3,56 г/см³ [176]. При высоких температурах $\gamma-Al_2O_3$ необратимо переходит $\alpha-Al_2O_3$. Переход монотропен и связан с уменьшением объема на 14,3 %. Относительно температур перехода $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$, существуют различные мнения. Белянкин [177, 178] полагает, что этот переход наблюдается в области температур 1200°C. Степанов [179] и Лапин [180] утверждают, что полного перехода не происходит и при 1450°C. Среда может оказать влияние на снижение температуры перехода. $\gamma-Al_2O_3$ в отличие от $\alpha-Al_2O_3$ сравнительно легко растворяется в кислотах.

$\alpha-Al_2O_3$ (корунд) – наиболее устойчивая кристаллическая форма Al_2O_3 . При переходе из γ в α - модификацию выделяется 7,8 ккал/моль. Теплоемкость корунда при 20°C равна 0,198, при 800°C – 0,264 кал/г.град [181]. ТКЛР монокристалла корунда перпендикулярно оси С $7,2 - 5,4 \times 10^{-6}$, параллельно оси С $8,2 - 6,7 \times 10^{-6}$. По данным большинства авторов среднее значение ТКЛР спекшейся корундовой керамики в интервале температур 20 – 1000°C находится в пределах $8 - 8,5 \times 10^{-6}$.

Корунд является анизотропным двупреломляющим материалом. Двупреломление слабое и равно $N_o - N_e = 0,008$. По Рышкевичу $N_e = 1,763$, $N_o = 1,7715$. Корунд отличается повышенной химической стойкостью. При повышенной температуре он растворяется только в буре и фосфатах [182]. По отношению к фосфору, сере и их соединениям корунд устойчив до 1000°C [183]. До температур 1800°C корунд отличается высокой стойкостью к действию СО, СО₂. Предел прочности при сжатии корундовых образцов с объемной массой $3,78 - 3,83$ г/см³ равен 1000-1500 МПа. [184, 185, 186].

В настоящее время, используя в качестве связующего алюмофосфатные связки, на основе корунда получают безожиговые высокоогнеупорные материалы и покрытия [187 - 189]. В частности, безожиговые корундовые материалы зернистого строения формируют методом полусухого прессования с количеством алюмофосфата 7-9 %, для набивочных масс его увеличивают от 15 до 20 %, в керамических

покрытиях по металлу количество фосфатной связки составляет 20-40 %.

В данной исследовательской работе были использованы следующие материалы:

Наполнители

- Огнеупорные фракции. Электрокорунд белый, страна-поставщик Россия. Размер частиц 2–3 мм и 0,5 мм производства Бокситогорского металлургического комбината. Содержание Al_2O_3 не менее 99,0 %. Примеси: Fe_2O_3 не более 0,05 %, SiO_2 не более 0,5 %.
- ЭПК промышленных марок: F180: (63 – 80 мкм); F360: (28 – 40 мкм); F600: (10 – 14 мкм).
- Глинозем ГН-1, ГОСТ 6912-84, с размером зерна 40 - 60 мкм.
- Зеленый карбид кремния марки F600, F360, F120, ГОСТ 26327-84.

Составы упрочняющих связок

- Масса из полуфарфора марки ПФЛ-1 производства Гжельского полуфарфорового 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. Если сравнивать размеры частиц ЭПК и размер частиц в массе, то в массе он намного меньше, остаток на сите 63 мкм не более 2,0 %. Показатель усадки после сушки и обжига не превышает 13,0 %. Оптимальная температура обжига составляет 1200 – 1220°C [190].
- Шихта которая на основе высокодисперсного корунда с легированной добавкой MgO (ГЛМК) (в количестве 0,25 масс.%).
- Шихта: дисперсный карбид кремния (р-р частиц 3 – 4 мкм) и оксид магния (р-р частиц 1 – 2 мкм) в соотношении 2:1.
- Гидроксид алюминия ГОСТ 11841-76.
- Диоксид кремния (белая сажа) ГОСТ 18307-78.
- Шестиводный хлорид иттрия поливиниловый спирт ГОСТ 10749-69 [191].

Составы применяемых связок приведены в таблице 2.1.

Составы применяемых связок

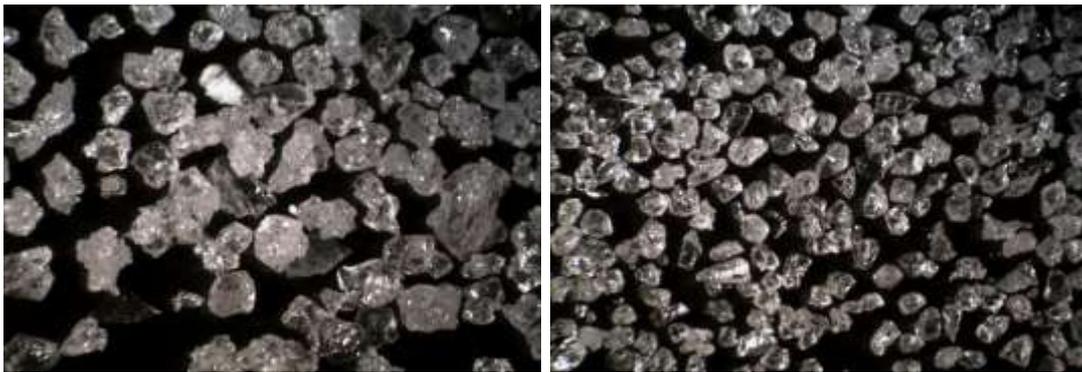
Связка	Обозначение	Состав Связки	Добавки и компоненты, Образующие связку
Алюмосиликатная	ПФЛ-1	$R_2O - MgO -$ $Al_2O_3 - SiO_2$	$SiO_2 - 67,0$; $Al_2O_3 - 21,8$; $Fe_2O_3 - 0,47$; $TiO_2 - 0,5$; $CaO - 0,45$; $MgO - 0,3$; $K_2O - 1,7$; $Na_2O - 0,9$, %
Корундовая	-	Al_2O_3	Высокодисперсные порошки корунда (~2 мкм), с легированной добавкой MgO (ГЛМК) 0,25 масс.%
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»).

Материал полимерной матрицы – Пенополиуретан (ППУ) ретикулированный, ГОСТ 30732-2001

Временные технологические связки –

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



(a)

(б)

Рис. 2.1. СЭМ-изображения частиц наполнителя.

(a) – огнеупорная фракция ЭПК (2 – 3 мм); (б) – огнеупорная фракция ЭПК (0,5 мм)

На рис. 2.1 [192] показана фотография наполнителей из ЭПК (фракции 2 – 3 мм и 0,5 мм).

Распределение частиц по размерам в используемых в работе порошках ЭПК марок F: 600, F: 360 и F: 180 и связок из системы SiC–MgO; Al₂O₃ с добавкой MgO и полуфарфора представлены на рис 2.2.

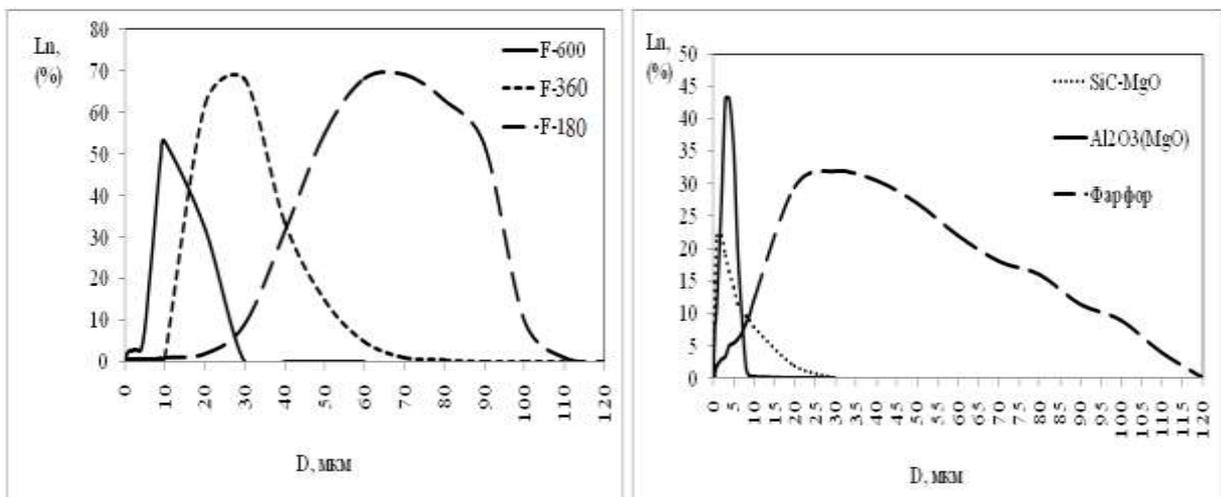


Рис. 2.2. Зерновой состав используемых в работе порошков в качестве наполнителя:

ЭПК марок F: 600, F: 360 и F: 180 и в качестве упрочняющей связки: из полуфарфора, системы SiC – MgO и ГЛМК (порошок Al₂O₃ с добавкой 0,25 масс.% MgO – Al₂O₃(MgO)).

2.2. Методы и приборы для исследований структуры пористых и высокопористых материалов

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

Определение среднего размера пор и распределение пор по размерам в перемычках между ячейками

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.

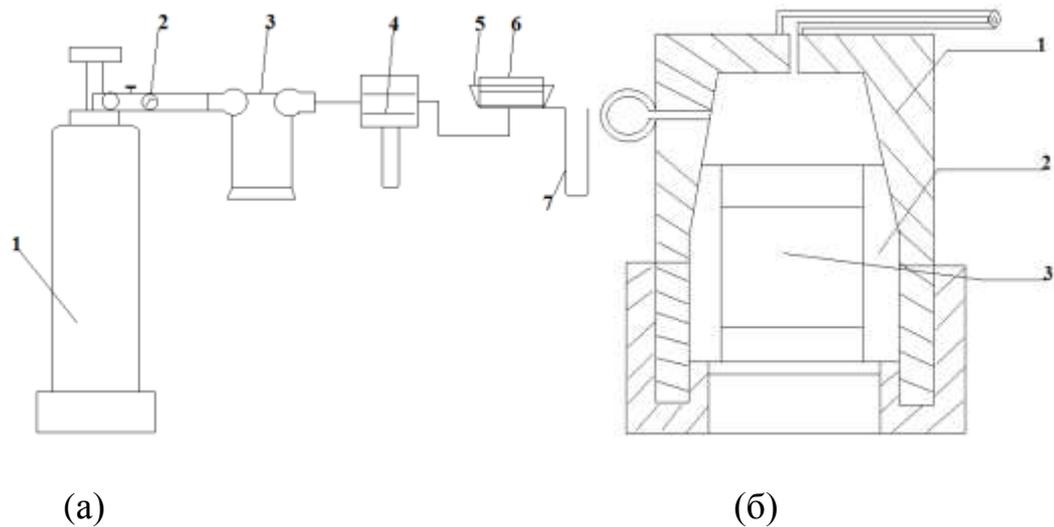


Рис. 2.3. Схема определения коэффициента газопроницаемости [193].

- (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:

$$K_{\text{газ}} = \eta h / S \tau * V / P_1 - P_2 * 2P / P_1 + P_2 \quad (2.1)$$

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) [193].

2.2.2. Определение среднегидравлического размера пор

Определение среднегидравлического размера пор проводят по газопроницаемости образца:

$$R = \frac{\sqrt{800\eta \cdot K_{\text{газ}}}}{P_{\text{отк}}} \quad (2.2)$$

где: $K_{\text{газ}}$ - коэффициент газопроницаемости образца, мкм, $P_{\text{отк}}$ – открытая пористость, % [193].

2.2.3. Определение линейной огневой относительной усадки ($\Delta L_{\text{отн}}$)

Линейную огневую относительную усадку $\Delta l_{\text{ог}}(\%)$ выражают изменением размеров керамического образца в процентах от его начальной длины:

$$\Delta l_{\text{ог}} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где l_1 - длина образца после сушки; l_2 - длина образца после обжига [193].

2.2.4. Сканирующая электронная микроскопия

В этом методе поверхность образца сканируют сфокусированным пучком электронов. В результате взаимодействия потока электронов с веществом образуются вторичные и отраженные электроны. Их регистрируют и преобразуют в изображение.

Например, для микроскопического исследования керамических образцов в режиме высокого вакуума использовали растровый электронный микроскоп Vega3 фирмы Tescan. Для эмиссии электронов применяли катод из гексаборида лантана. Ускоряющее электроны напряжение составляло 5 кВ. Для предотвращения

заряжения поверхности диэлектрика электронами, на нее наносили тонкий (до 15 нм) слой электропроводящего материала (графита или золота). Вторичные электроны регистрировали с помощью детектора Эверхарта-Торнли. Это позволило получить контрастные («рельефные») изображения [194].

2.2.5. Определение динамической вязкости

Вязкость шликеров с наполнителем из ЭПК при различном содержании полуфарфора и относительной влажности 24 % определяли на вибровискозиметре серии SV-10. Прибор измеряет вязкость путём детектирования электрического тока, необходимого для резонанса двух сенсорных пластин при постоянной частоте 30 Гц и амплитуде менее 1 мм. Определение проводили на пробах объемом 35 м.

Определение проводили на вибровискозиметре серии SV 100 на дисплее. Определяется произведение динамической вязкости и плотности образца. Перед отправкой с завода–изготовителя вискозиметр откалиброван с помощью дистиллированной воды при плотности воды равной 1. Плотность образца может быть измерена с помощью комплекта для определения плотности AD -1653 и весов A & D. Для получения значения динамической вязкости (η) значение вязкости, выведенное на дисплей (η_D), делят на величину плотности образца (ρ).

Пример. (1) Измерение образца и запись с дисплея значения вязкости (η_D).

В данном примере $\eta_D = 736 \text{ мПа}\cdot\text{с} \cdot \text{г}/\text{см}^3$.

На дисплее значение размерности МПа.с нужно читать как МПа.с *г/см³.

(2) Расчет плотности образца (ρ), соответствующий температуре, при которой проводили измерения.

В данном примере $\rho = 0.856 \text{ г}/\text{см}^3$.

(3) Для получения динамического значения вязкости (η), поделите значение вязкости (η_D) на расчетное значение плотности (ρ).

В данном примере значение вязкости составляет 860 МПа.с. [195].

$$\eta = \frac{\text{значение вязкости на дисплее } (\eta D)}{\text{плотность образца } (\rho)} = \frac{736}{0.856} \cong 860 \text{ мПа.с} \quad (2.4)$$

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

Водопоглощение, кажущуюся плотность и открытую пористость проницаемой керамики определяли в соответствии с (ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения) по методу гидростатического взвешивания. Методика проведения испытания приведена в ГОСТ [193].

Плотность и пористость являются важнейшими характеристиками керамических материалов и изделий, определяющими их механические, теплофизические и другие свойства.

Пористость керамических изделий – важный показатель, позволяющий установить степень завершенности процесса спекания керамических тел. По величине пористости определяют температуру спекания керамики, интервал спекшегося состояния, которые позволяют сделать заключение о поведении материала при обжиге. От пористости керамики в значительной степени зависит ее устойчивость при воздействии агрессивных сред. Важным фактором при исследовании воздействия агрессивных сред также является водопоглощение.

Различают следующие виды плотности: истинную ρ , среднюю (кажущуюся) ρ_c , насыпную ρ_n , относительную $\rho_{от}$.

Истинная плотность ρ , именуемая обычно плотностью, является физической константой для индивидуального вещества. Для определения истинной плотности массу беспористого материала m делят на его объем V : $\rho = m/V$. Размерность плотности г/см^3 , кг/м^3 .

Средняя (кажущаяся) плотность ρ_c – это отношение массы тела к его объёму V_T , включая поры $\rho_c = m/V_T$ (г/см^3).

Насыпная плотность ρ_n – аналогична средней плотности, но определяется для

характеристики укладки сыпучих материалов (зёрен, гранул и т. п.).

Относительная плотность $\rho_{от}$ – это отношение средней и истинной плотности $\rho_{от} = \rho_c/\rho$, т. е. объёмная доля твёрдого вещества в материале. Размерность относительной плотности – доли единицы или проценты. Различают следующие виды пористости: истинную или общую $\Pi_{и}$, открытую $\Pi_{о}$, и закрытую $\Pi_{з}$.

Истинная пористость $\Pi_{и}$ (%) – это отношение общего объёма всех пор тела $V_{п}$, к его объёму $V_{т}$, включая объём всех пор: $\Pi_{и} = (V_{п}/V_{т}) \cdot 100$.

Открытая пористость $\Pi_{о}$ (%) – это отношение объёма открытых пор тела $V_{о}$ к его объёму $V_{т}$, $\Pi_{о} = (V_{о}/V_{т}) \cdot 100$.

Закрытая пористость $\Pi_{з}$ (%) – это отношение объёма всех закрытых пор тела $V_{з}$ ко всему объёму: $\Pi_{з} = (V_{з}/V_{т}) \cdot 100$.

Так как испытуемый материал обычно не взаимодействует с водой, то насыщение водой проводится при кипячении на воздухе.

При насыщении способом кипячения сухой взвешенный образец помещается в сосуд на решетчатую подставку, установленную на расстоянии 10 мм от дна сосуда, и заливается дистиллированной водой так, чтобы уровень воды был на 20 мм выше верхней поверхности образца. Сосуд с образцом нагревают до кипячения и кипятят 2 ч. Объем образца определяется гидростатическим взвешиванием на специальных весах, оборудованных приспособлением для гидростатического взвешивания. После насыщения образец взвешивают в жидкости, удаляя с его поверхности избыточную жидкость влажной хлопчатобумажной тканью, и взвешивают вновь на воздухе, получая массу образца, насыщенного жидкостью.

Открытую пористость $\Pi_{о}$ вычисляли с погрешностью 0,1 %, а среднюю плотность керамики ρ_c с погрешностью до 0,01 г/см³ по следующим формулам:

$$\Pi_{о} = (m_1 - m_0) / (m_1 - m_2) \cdot 100; \quad (2.5)$$

$$\rho_c = m_0 \rho_{ж} / (m_1 - m_2), \quad (2.6)$$

где m_0 - масса сухого образца, г,

m_1 - масса образца, насыщенного жидкостью, г,

m_2 - масса насыщенного жидкостью образца, взвешенного в жидкости, г,

$\rho_{ж}$ - плотность жидкости, используемой для насыщения и гидростатического взвешивания, г/см³ (берётся из справочных таблиц).

Общую (истинную) пористость $\Pi_{и}$ определяют, если известна плотность испытуемого материала. Закрытую пористость $\Pi_{з}$ рассчитывают как разность между общей и открытой пористостью [193].

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

Определение предела прочности керамики зернистого строения при изгибе проводили согласно в [193].

2.2.8. Предел прочности при сжатии

Максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения.

Прочность при сжатии определяли на образцах, форма и размеры которых установлены соответствующими ГОСТами и технологическими условиями. В качестве образцов используют кубики или цилиндры одинакового диаметра и высоты, их размеры могут колебаться от 10-30 до 40-100 мм. В нашем случае испытуемые образцы имели размеры: диаметр 49-50мм, высота 48-50мм [193].

Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{сж}$ определяли, как величину разрушающей нагрузки, отнесенную к площади поперечного сечения образца:

$$\sigma_{сж} = P/\pi R^2 \quad (2.7)$$

где: P - разрушающая нагрузка, Н;

R - радиус образца, см.

Требования к испытуемым образцам. Образцы должны иметь правильную геометрическую форму. Поверхности, к которым прикладывается давление, должны быть тщательно отшлифованы. Соотношение размеров высоты и ширины должны быть одинаковы. Недопустимы перекосы при установке на испытательном столе [193].

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ КОРУНДОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Из литературных данных 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 [191, 2]. Для изучения влияния зернового состава наполнителя из ЭПК и количества связки на свойства пористой керамики в качестве модельной связки был выбран полуфарфор. Связка из полуфарфора 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 полуфарфора.

В качестве наполнителя применяли огнеупорные фракции из электрокорунда белого (Россия) 0,5 мм.¹ В качестве связки использовали порошок полуфарфоровой массы (гжельская полуфарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ –полуфарфор литейный) [196]).¹

Высушенную полуфарфоровую массу (далее полуфарфор) смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч, соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1.¹

Были приготовлены составы с соотношением «ЭПК / полуфарфор», масс. %: 1,

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

3, 5, 7 и 10.¹

В данной работе давление прессования образцов составляло 25 и 50 МПа, максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450°С.¹ У спеченных образцов определяли открытую пористость, плотность и прочность при 3-х точечном изгибе на пяти образцах по методикам, описанным в [193].

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

Таблица 3.1

Керамические свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и обожженных при температуре 1350°С

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

Результаты определения открытой пористости ($P_{отк}$) образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350°С, показаны на рис. 3.1. С увеличением содержания добавки полуфарфора от 1 до 10 % ($P_{отк}$)

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

уменьшилась от 33 до 23 % (для 25 МПа) и от 31 до 22 % (для 50 МПа).¹ Следует отметить, что при повышении содержания полуфарфора в формовочной массе от 1 до 5 % ($P_{отк}$) уменьшилась меньше — от 33 до 30 % (для 25 МПа) и от 31 до 28 % (для 50 МПа), чем при увеличении содержания полуфарфора от 5 до 10 % — от 30 до 23 % (для 25 МПа) и от 28 до 22 % (для 50 МПа). Причем особенно значительно ($P_{отк}$) образцов уменьшилась при содержании добавки в интервале от 5 до 7 %.¹

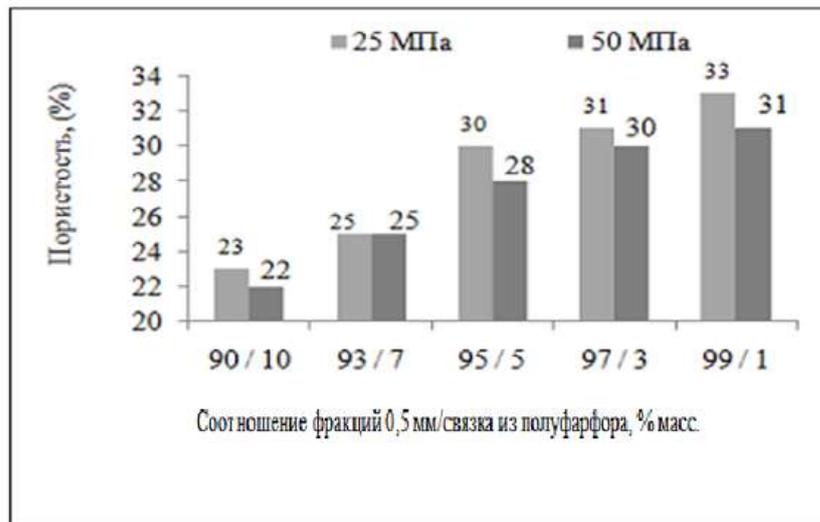


Рис. 3.1. Влияние соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / добавка полуфарфора) на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25 и 50.

Результаты определения средней плотности ($\rho_{ср}$) образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350°C, показаны на рис. 3.2. С увеличением содержания добавки полуфарфора от 1 до 10 % ($\rho_{ср}$) увеличивалась от 2,59 до 2,91 г/см³ (для 25 МПа) и от 2,65 до 2,91 г/см³ (для 50 МПа).¹

Как и при изменении пористости, при повышении содержания полуфарфора в массе от 1 до 5 % ($\rho_{ср}$) повышалась меньше — от 2,59 до 2,67 г/см³ (для 25 МПа) и от 2,65 до 2,74 г/см³ (для 50 МПа), чем при увеличении содержания добавки

¹ Беяков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

полуфарфора от 5 до 10 % (от 2,67 до 2,91 г/см³ (для 25 МПа) и от 2,74 до 2,91 г/см³ (для 50 МПа)).¹ Причем при давлении прессования 25 МПа повышение ($\rho_{\text{ср}}$) при увеличении содержания добавки от 5 до 10 % оказалось более значительным, что согласуется и изменениями открытой пористости.¹

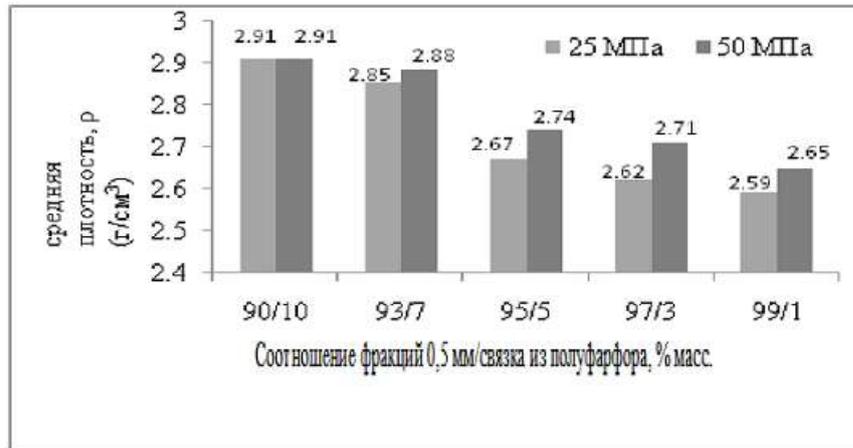


Рис. 3.2. Влияние соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / добавка полуфарфора) на среднюю плотность пористых образцов (обжиг при температуре 1350 °С, 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25 и 50.

Результаты определения предела прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350°С, показаны на рис. 3.3. С увеличением содержания добавки полуфарфора от 1 до 10 % ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов увеличивался от 1,1 до 4,5 МПа (для 25 МПа) и от 3,4 до 9,3 МПа (для 50 МПа).¹ У образцов, спрессованных под давлением 25 МПа, увеличение содержания полуфарфора 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).¹

У образцов, спрессованных при 50 МПа, увеличение содержания полуфарфора 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 ($\sigma_{\text{изг}}$) с увеличением содержания полуфарфора от 1 до 5 % и от 5 до 10 % было намного значительнее,

¹ Беяков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. –С. 43 – 47.

чем изменения ($\rho_{\text{ср}}$) и ($\Pi_{\text{отк}}$).¹

Увеличение давления прессования образцов от 25 до 50 МПа сильно повышало ($\sigma_{\text{изг}}$). При этом ($\sigma_{\text{изг}}$) возрос значительно больше при содержании полуфарфора 1%, чем при его содержании 10%.¹ 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 полуфарфора от 1 до 7 % ($\sigma_{\text{изг}}$) возрос быстрее, чем в интервале содержания добавки от 7 до 10 %.¹

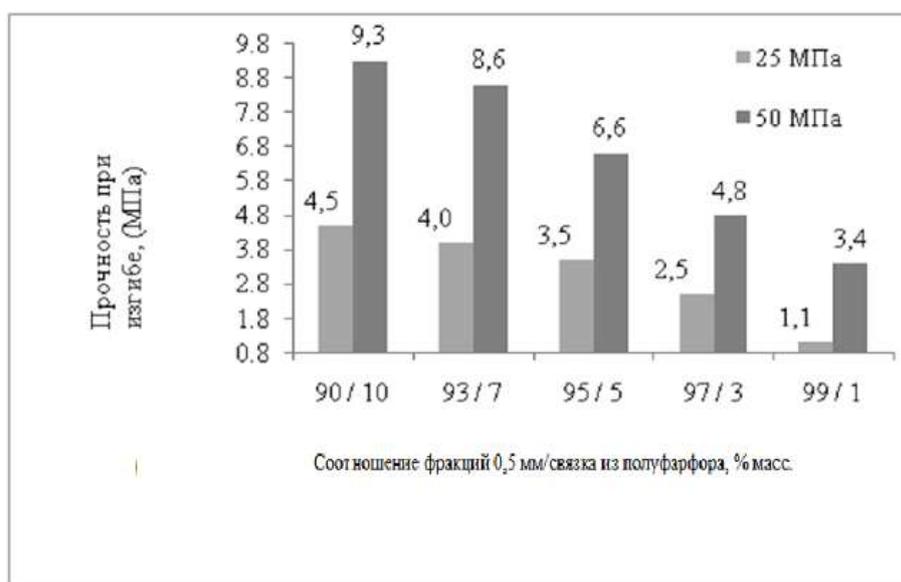


Рис. 3.3. Влияние соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / добавка полуфарфора) на механическую прочность образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2ч), полученных при давлениях прессования 25 и 50 МПа.

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.

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

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

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

Результаты определения ($P_{отк}$) образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450°C, показаны на рис. 3.4. С увеличением содержания добавки полуфарфора от 1 до 10 % ($P_{отк}$) образцов уменьшилась от 33 до 22 % (для 25 МПа) и от 30 до 22 % (для 50 МПа).¹

В образцах, спрессованных под давлением 50 МПа, зависимость близка к линейной.¹ При повышении содержания полуфарфора от 1 до 5 % ($P_{отк}$) уменьшилась от 33 до 28 % (для 25 МПа) и от 30 до 26 % (для 50 МПа), а при увеличении содержания полуфарфора от 5 до 10 % — от 28 до 22 % (для 25 МПа) и

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

от 26 до 22 % (для 50 МПа).¹

Однако эти закономерности выражены значительно слабее, чем после обжига при 1350°C. После содержания полуфарфора 5 % влияние давления прессования на ($P_{отк}$) начинало уменьшаться, и при содержании полуфарфора 7 и 10 % давление прессования не влияло на ($P_{отк}$) образцов.¹ Значения ($P_{отк}$) (22 %) при содержании полуфарфора 10 % у образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 и 1450°C, совпали.¹

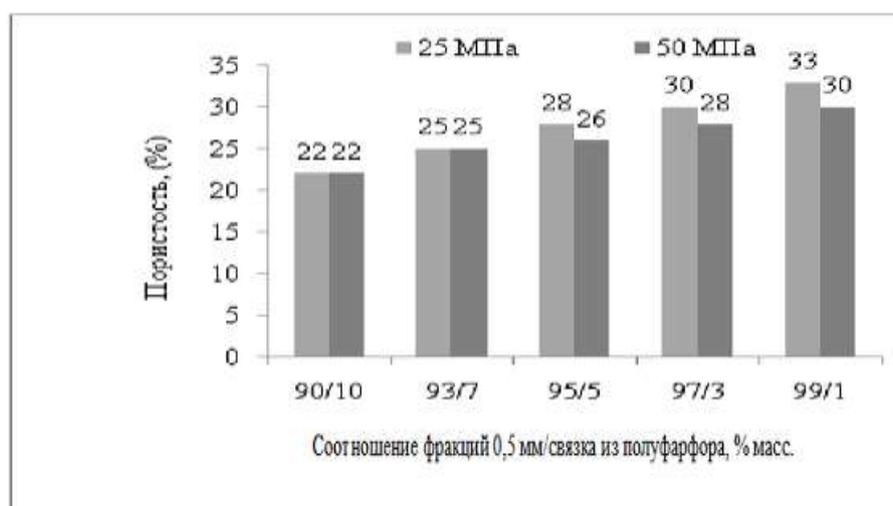


Рис. 3.4. Влияние соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / добавка полуфарфора) на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1450 °С, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25 и 50.

Результаты определения ($\rho_{ср}$) образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450°C, показаны на рис. 3.5. С увеличением содержания добавки полуфарфора от 1 до 10 % ($\rho_{ср}$) увеличивалась от 2,55 до 2,9 г/см³ (для 25 МПа) и от 2,69 до 2,9 г/см³ (для 50 МПа).¹ Как и для ($P_{отк}$), при содержании полуфарфора более 5 % влияние давления прессования на ($\rho_{ср}$) начинало уменьшаться, и при содержании полуфарфора 7 и 10 % оно не влияло на ($\rho_{ср}$) образцов.¹ Как и для ($P_{отк}$), эти закономерности выражены значительно слабее, чем

¹ Беяков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

после обжига при 1350°C.¹ Значения ($\rho_{\text{ср}}$) при содержании полуфарфора 10 % у образцов, спрессованных при 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 и 1450°C, практически совпали (2,91 – 2,90 г/см³).¹

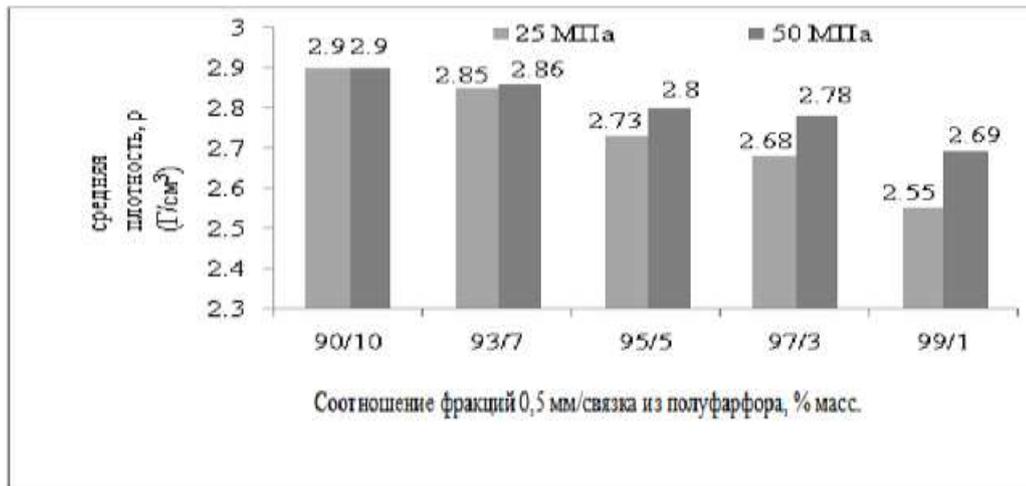


Рис. 3.5. Влияние соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / добавка полуфарфора) на среднюю плотность пористых образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессован, МПа: 25 и 50.

Результаты определения ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов, спрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450°C, показаны на рис. 3.6. Как и после обжига при 1350°C, с увеличением содержания добавки полуфарфора от 1 до 10 % ($\sigma_{\text{изг}}$) увеличивался от 1,5 до 5,4 МПа (для 25 МПа) и от 4,1 до 9,8 МПа (для 50 МПа).¹ У образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа, увеличение содержания полуфарфора до 5 % приводило к росту ($\sigma_{\text{изг}}$) от 1,5 до 3,7 МПа (т. е. в ~ 2,5 раза), а от 5 до 10 % — к росту ($\sigma_{\text{изг}}$) от 3,7 до 5,4 МПа (т. е. в ~ 1,5 раза).¹ У образцов, спрессованных под давлением 50 МПа, увеличение содержания полуфарфора до 5 % приводило к росту ($\sigma_{\text{изг}}$) от 4,1 до 7,4 МПа (т. е. в ~ 1,8 раза), от 5 до 10 % — к росту ($\sigma_{\text{изг}}$) от 7,4 до 9,8 МПа (т. е. в ~ 1,3 раза).¹ Как и после обжига при 1350 °C, изменение ($\sigma_{\text{изг}}$) с увеличением содержания полуфарфора от 1 до 5% и от 5 до 10 %

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

намного значительнее, чем изменение ($\rho_{\text{ср}}$) и ($\Pi_{\text{отк}}$) образцов.¹

Повышение давления прессования образцов от 25 до 50 МПа сильно повышало ($\sigma_{\text{изг}}$). При этом ($\sigma_{\text{изг}}$) увеличивался значительно больше при содержании полуфарфора 1%, чем при его содержании 10%.¹ 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).¹ Повышение температуры обжига от 1350 до 1450°C привело к росту ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов. У образцов с 1 % полуфарфора, спрессованных под давлением 25 МПа, ($\sigma_{\text{изг}}$) повысился от 1,1 до 1,5 МПа (в ~ 1,4 раза), а у образцов с 10 % полуфарфора — от 4,5 до 5,4 МПа (в 1,2 раза).¹ У образцов с 1 % полуфарфора, 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 % полуфарфора — от 9,3 до 9,8 МПа (в ~ 1,1 раза).¹ Повышение температуры обжига от 1350 до 1450°C сильнее сказывается на увеличении ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов, содержащих небольшое количество полуфарфоровой связки (1 %) и отпрессованных под более низким давлением прессования (25 МПа).¹

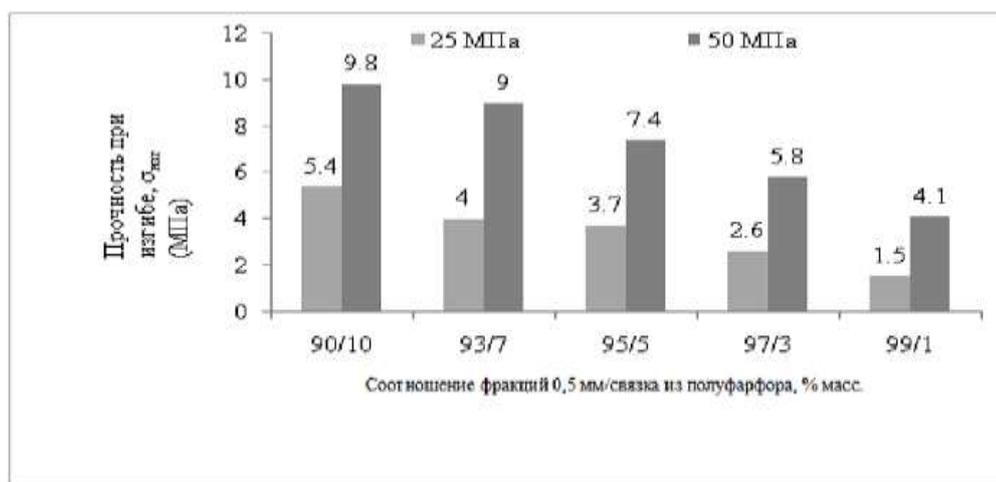


Рис. 3.6. Влияние соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / добавка полуфарфора) на механическую прочность образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25 и 50.

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

С повышением прилагаемого давления каркас уплотняется и упрочняется, защищая не входящие в него области от уплотнения.¹ Эволюция структуры каркаса происходит таким образом, чтобы максимально передать энергию в окружающую среду (стенки пресс-формы).¹ Структуры, которые позволяют открытым системам эффективно передавать энергию в окружающую среду, называют диссипативными.¹ Энергию, которую заготовка не сможет передать в окружающую среду, открытая система (заготовка) будет вынуждена запасать внутри себя путем создания аккумулирующих структур [196 – 198].¹ Чаще всего это различные виды дефектов (от точечных дефектов структуры и нанотрещин до макропор и макротрещин.)¹ Образующийся при формовании заготовки каркас является диссипативной структурой, а более пористые области, располагающиеся между локальными уплотнениями, можно отнести к аккумулирующим структурам.¹ Это деление достаточно условно, поскольку в зависимости от складывающихся условий диссипативные структуры могут играть роль аккумулирующих или диссипативных [196].¹

Каркас образуют наиболее плотные и прочные области заготовки.¹ Структура каркаса определяется силами трения между частицами формуемой массы (внутреннее трение) и частицами и стенками формы (внешнее трение).¹

При формовании заготовок методом сухого прессования роль внешнего трения очень существенна.¹ Именно каркас сформованной заготовки и его эволюция в течение сушки и спекания вносят основной вклад в прочностные свойства и заготовки, и спеченного керамического изделия.¹ Площадь сечения элементов каркаса меньше, чем площадь сечения прессуемого образца, поэтому давление прессования на материал, входящий в каркас, будет больше, чем рассчитанное на все сечение образца.¹ Полуфарфоровая связка содержит более мелкие частицы порошка (не менее 98 % < 0,63 мкм), чем наполнитель из ЭПК

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

($\sim 0,5$ мм).¹ Увеличение содержания мелких частиц будет увеличивать внешнее и внутреннее трение, способствующее образованию каркаса.¹ В то же время полуфарфор содержит глинистые компоненты, которые вместе с временной технологической связкой (ПВС) повышают пластичность и понижают трение.¹ Это будет несколько увеличивать деформацию каркаса и площадь сечения входящих в него областей, что приведет к уменьшению давления прессования на материал каркаса.¹ Повышение содержания полуфарфора способствует выдавливанию частиц полуфарфора из каркаса в прилегающие менее плотные области.¹ Поэтому при высоком содержании добавки полуфарфора влияние увеличения количества связки на прочность уменьшается.¹ Этим можно объяснить, что масса с 1 % полуфарфора оказывается значительно более чувствительной к повышению давления прессования, чем масса с 10 % полуфарфора.¹

Повышение давления от 25 до 50 МПа (обжиг при 1350°C) приводит к росту ($\sigma_{изг}$) образцов с 1 % полуфарфора примерно в 3,1 (от 1,1 до 3,4 МПа), а образцов с 10 % полуфарфора – примерно в 2,1 (от 4,5 до 9,3 МПа) раза, хотя абсолютное значение ($\sigma_{изг}$) образцов с 10 % полуфарфора значительно выше.¹ Давление прессования является важнейшим фактором, влияющим на формирование структуры каркаса.¹

Повышение температуры обжига от 1350 до 1450°C приводит к некоторому перераспределению жидких компонентов полуфарфора и диффузионному массопереносу между каркасом и прилегающими к нему областями.¹ Тем не менее, образующаяся при прессовании образцов структура каркаса (под давлением прессования) оказывает определяющее влияние на их прочностные свойства.¹ Прочность спеченных образцов не очень высока. Причиной этого может быть различие ТКЛР полуфарфора ($4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) и корунда ($8 \cdot 10^{-6} - 8,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹).¹ Возникающие при охлаждении спеченных образцов напряжения на границе корунд – полуфарфор могут приводить к образованию на границе частиц ЭПК напряжений и микротрещин, понижающих прочность керамики.¹ При давлении

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

прессования 50 МПа ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов с 10 % полуфарфора с повышением температуры обжига возрос лишь от 9,3 до 9,8 МПа (примерно в 1,1 раза).¹ При давлении прессования 25 МПа ($\sigma_{\text{изг}}$) образцов с 10 % полуфарфора с повышением температуры обжига также возрос незначительно — от 4,5 до 5,4 МПа (в 1,2 раза).¹ Это подтверждает определяющую роль повышения давления прессования от 25 до 50 МПа на структуру и прочность каркаса.¹

При уменьшении количества полуфарфоровой связки влияние температуры спекания усиливалось, хотя и в меньшей степени, чем давления прессования.¹ У образцов с 1 % полуфарфора, спрессованных под давлением 25 МПа, ($\sigma_{\text{изг}}$) возрос от 1,1 до 1,5 МПа (примерно в 1,4 раза), а у образцов, спрессованных под давлением 50 МПа, от 3,4 до 4,1 МПа (в 1,2 раза).¹ Появление жидкой фазы при спекании значительно облегчает перемещение компонентов полуфарфора.¹ 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.¹

Если в прочность материала основной вклад вносит каркас, то в пористость — области, располагающиеся в пустотах каркаса.¹ При увеличении давления прессования в областях, образующих каркас, плотность возрастает, а пористость уменьшается.¹ 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.¹

При увеличении содержания полуфарфора пористость начинает уменьшаться.¹ В процессе прессования полуфарфоровая связка может перераспределяться и выдавливаться из каркаса в окружающие его области.¹ Этому способствуют присутствие ПВС и глинистых компонентов полуфарфора, а препятствуют силы трения.¹ После обжига образцов при 1350°С повышение содержания полуфарфора в формовочной массе от 1 до 5 % меньше снижает ($P_{\text{отк}}$) — от 33 до 30 % (для 25 МПа) и от 31 до 29 % (для 50 МПа), чем при увеличении содержания полуфарфора от 5 до

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

10 % – от 30 до 22 % (для 25 МПа) и от 29 до 21 % (для 50 МПа).¹

После обжига образцов при 1450°С увеличение количества жидкой фазы приводит к тому, что эта закономерность слабо просматривается лишь у образцов, спрессованных под давлением 25 МПа.¹ Перераспределение жидкой фазы между каркасом и не входящими в него областями выравнивает структуру керамики. Это позволяет объяснить тот факт, что после обжига при 1450°С ($P_{отк}$) образцов с 7 и 10 % полуфарфора не зависела от повышения давления прессования от 25 до 50 МПа.¹ При увеличении содержания полуфарфора 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, спрессованных под давлением 50 МПа, зависимость уменьшения ($P_{отк}$) от содержания полуфарфора приближается к линейной.¹

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.¹ Увеличение количества полуфарфора меняет структуру каркаса и окружающих его областей. Присутствие ПВС и глинистых компонентов способствует при прессовании перераспределению компонентов полуфарфора между каркасом и окружающими его областями.¹ При спекании жидкая фаза (ее количество и свойства) также способствует процессам перераспределения компонентов полуфарфора.¹ Это изменяет структуру керамики и понижает влияние давления прессования на пористость и среднюю плотность керамики [199].

¹ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2016. №11. С. 43 – 47.

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

Ключевым параметром используемых для фильтрования пористых материалов является коэффициент проницаемости, который оценивают по способности материала пропускать жидкость или газ под действием перепада давления [200]. Данный раздел содержит результаты изучения влияния размера наполнителя из ЭПК и содержания полуфарфоровой связки на коэффициент газопроницаемости керамических пористых материалов, полученных из монофракционных порошков.

В качестве упрочняющей связки применяли порошок полуфарфоровой массы (Гжельская полуфарфоровая масса марки ПФЛ – полуфарфор литейный [190]); наполнителем служили огнеупорные фракции электрокорунда белого (Россия) с размером зёрен 0,5 мм.

Достаточная прочность наряду с высокими фильтрующими характеристиками достигается при следующих соотношениях зёрен наполнителя крупной и мелкой фракции 0,5 мм и связки из полуфарфора: 90 / 10, 93 / 7, 95 / 5, 97 / 3 и 99 / 1. Давление прессования образцов составляло 25 и 50 МПа. Максимальная температура обжига – 1350 и 1450°C. У полученных образцов измеряли плотность, механическую прочность, общую и открытую пористость, а также газопроницаемость по методикам [193].

На рис. 3.7 приведены свойства образцов, полученных при 1350°C. Образцы, полученные прессованием при 25 МПа и соотношении (99 / 1) имели наибольшие средний размер пор (3,5 мкм) и коэффициент газопроницаемости (2,8 мкм²), однако сравнительно низкую прочность при изгибе (1,1 МПа). Значительно более прочными оказались образцы состава (95 / 5), отпрессованные при давлении 50 МПа. Их прочность при изгибе выросла в 6 раз и составила 6,6 МПа, в то время как газопроницаемость, открытая пористость и средний радиус пор несколько снизились (до 2,0 мкм², 28% и 3,2 мкм соответственно). Снижение содержания связки из полуфарфора с 10 до 1% приводило к росту открытой пористости с 23 до 33% и с 22 до 31% (образцы, отпрессованные при 25 и 50 МПа соответственно). Наибольшей открытой пористостью обладали образцы, полученный при 25 МПа и

соотношении 99 / 1 ЭПК (0,5 мм) и связки из полуфарфора. Среднее значение пористости после обжига при 1350°C – 28% (рис. 3.7 С). Уменьшение содержания связки из полуфарфора с 10 до 1% приводило к снижению прочности при изгибе с 4,5 до 1,1 МПа (давление прессования 25 МПа) и с 9,3 до 3,4 МПа (давление прессования 50 МПа). Видно (рис. 3,7 D), что при увеличении давления прессования с 25 до 50 МПа прочность при изгибе увеличивалась.

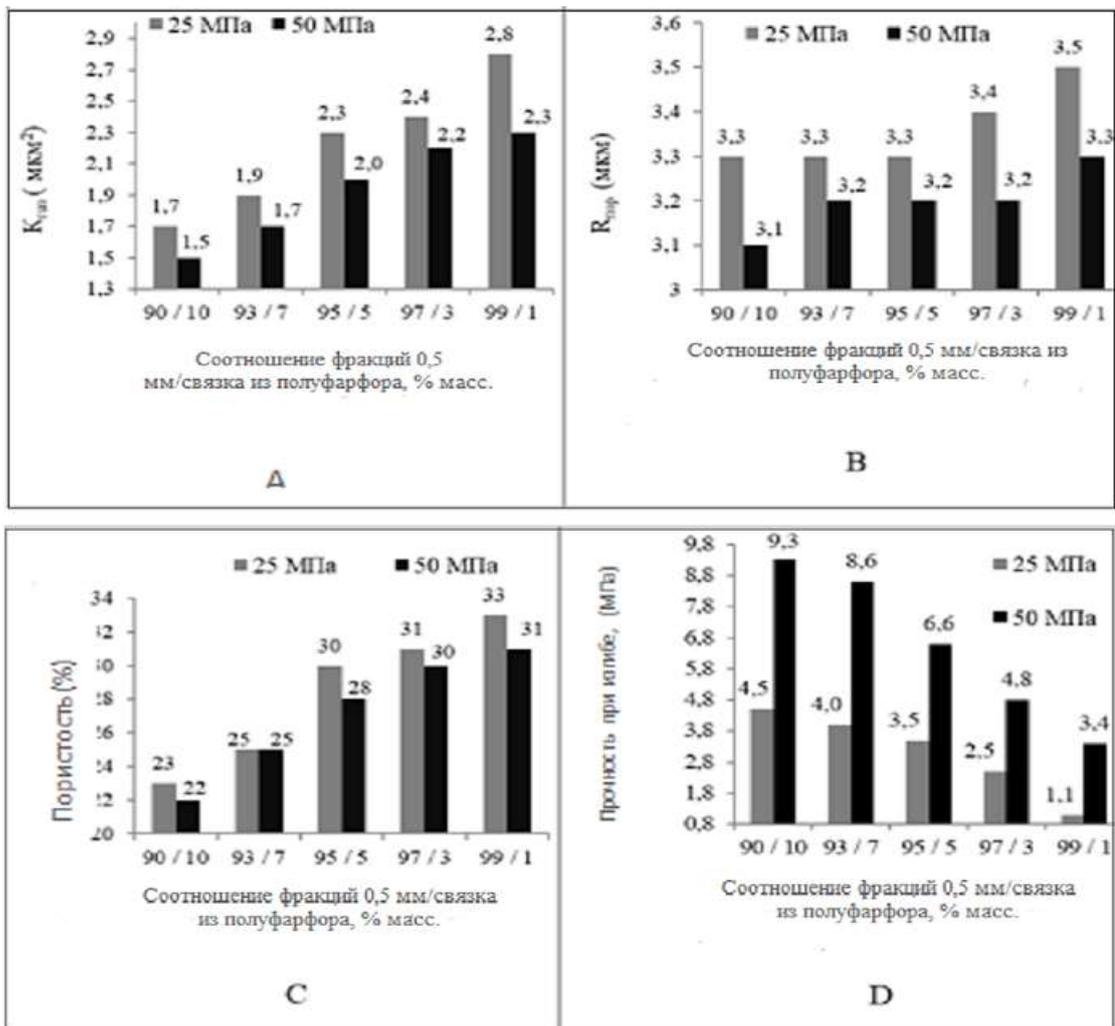


Рис. 3.7. Свойства монофракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок, МПа: 25 и 50, и обожженных при температуре 1350°C, 2ч, от соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / связка из полуфарфора): А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиуса пор, С – открытая пористость; D – прочность при изгибе.

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

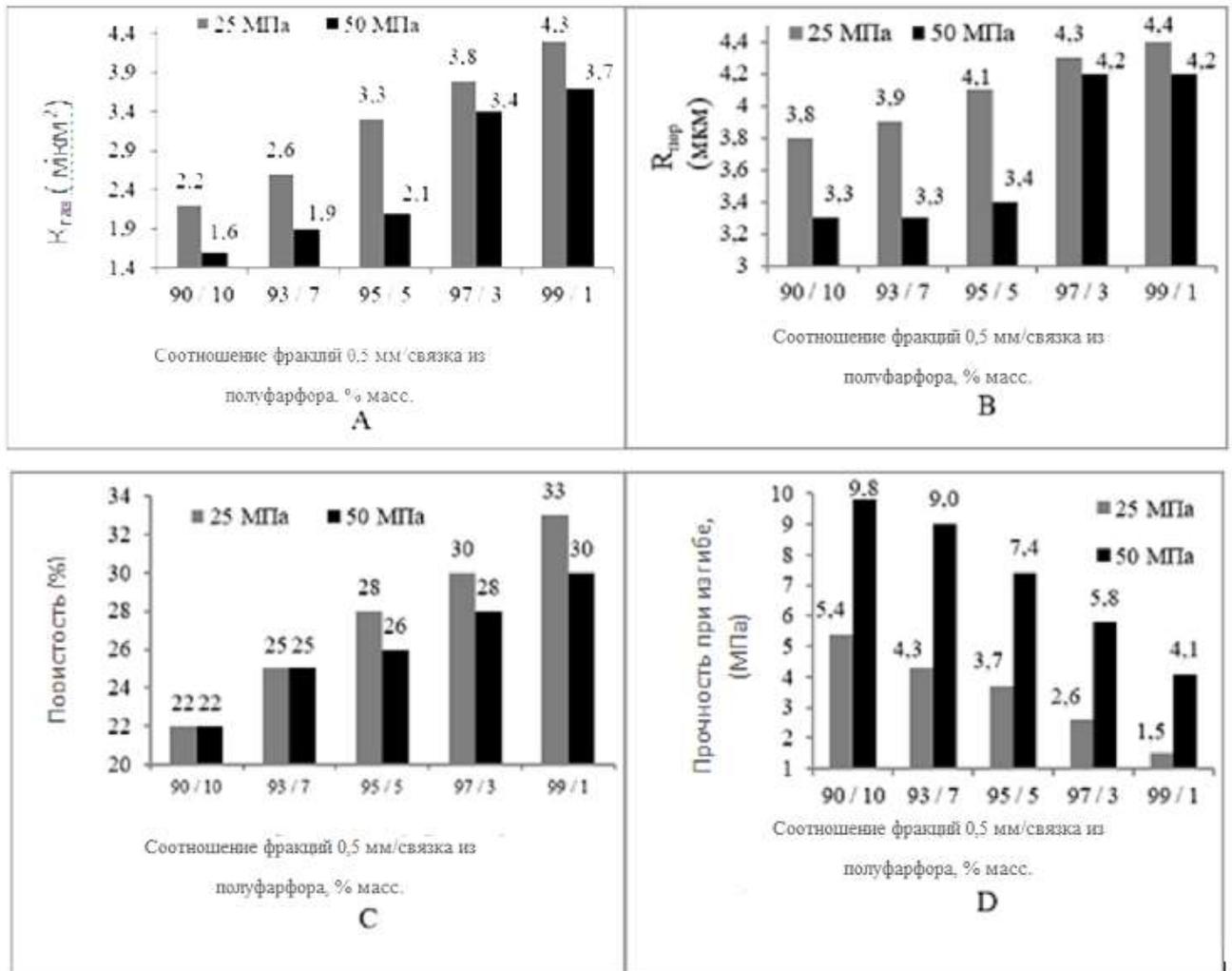


Рис. 3.8. Свойства монофракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок, МПа: 25 и 50, и обожженных при температуре 1450°C, 2ч, от соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / связка из полуфарфора): А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиуса пор, С – открытая пористость; D – прочность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

Характер влияния давления прессования, состава и содержания связки на механическую прочность, пористость и газопроницаемость керамики, полученной обжигом при температуре обжига 1450°C в целом аналогичен. Так, наибольшие значения коэффициента газопроницаемости (4,3 мкм²), среднего радиуса пор (4,4

мкм) и открытой пористости (33%) имели образцы 99 / 1, полученные при давлении прессования 25 МПа. Предпочтительнее, однако, оказались свойства образцов состава (95 / 5), отпрессованных при 50 МПа – при несколько меньшей газопроницаемости (2,1 мкм²), открытой пористости (26%) и среднем радиусе пор (3,4 мкм) они обладали значительно более высокой прочностью при изгибе (7,4 МПа против 1,5 МПа в предыдущем варианте).

При снижении содержания полуфарфоровой связки с 10 до 1% открытая пористость увеличивалась с 22 до 33% и с 22 до 30% (для образцов, отпрессованных при 25 МПа и 50 МПа соответственно). Наибольшей открытой пористостью (33%) обладали образцы с соотношением 99 / 1 ЭПК (0,5 мм) и полуфарфоровой связки, отпрессованные при давлении 25 МПа. После обжига при 1450°С пористость составила 27% (рис. 3.8 С). Уменьшение содержания связки с 10 до 1% приводило к снижению прочности образцов при изгибе от 5,4 до 1,5 МПа и от 9,8 до 4,1 МПа (для образцов, отпрессованных при 25 МПа и 50 МПа соответственно). Образцы, отпрессованные при более высоком давлении оказались более прочными (рис. 3.8 D).

Таким образом, было показано, что изменяя соотношение фракций ЭПК (0,5 мм) / связка, давление прессования и температуру обжига можно получать пористые материалы с различными свойствами – пористостью, газопроницаемостью, размером пор.

Коэффициент газопроницаемости образцов из смеси 90 / 10 при повышении температуры обжига от 1350 до 1450°С увеличивался с 1,5 до 2,2 мкм². Росла также их прочность – от 4,5 до 5,4 МПа (давление прессования 25 МПа) и от 9,3 до 9,8 МПа (давление прессования 50 МПа). Аналогичные закономерности наблюдались для образцов из смесей других составов (см. рис. 3.7-3.8) – увеличение температуры обжига приводило к росту коэффициента газопроницаемости и прочности при изгибе, причём большей прочностью обладали образцы, отпрессованные при более высоком давлении (50 МПа против 25 МПа). МПа.²

²Зо Е Мо У. Газопроницаемость пористой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда и полуфарфоровой связкой // Техника и технология силикатов. 2018. №2. С. 51 – 55.

возможность получения достаточно высокой газопроницаемости, но более 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 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 полуфарфора

В этом разделе описаны исследования в области получения пористых керамических материалов на основе наполнителя из двухфракционных порошков ЭПК с полуфарфоровой 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 из электрокорунда белого (Россия) 2 – 3 мм и 0,5 мм.³ В качестве упрочняющей связки применяли порошок полуфарфоровой массы (Гжельская полуфарфоровая масса марки ПФЛ – полуфарфор литейный [190]).³ Связка в процессе обжига прочно соединяла между собой зерна ЭПК. Количество зернистого заполнителя во всех массах составляло 95 масс.%, связки – 5 масс.%.³

Для получения пористых проницаемых керамических изделий с достаточной для условий эксплуатации прочностью и улучшенными фильтрующими свойствами

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

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 / 0.³

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.³ На полученных образцах изучали открытую пористость, плотность и механическую прочность в соответствии с методиками, описанными в работе [105].³ Результаты определений пористости, средней плотности изделий ρ , и предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ спеченных образцов приведены в табл. 3.3.

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

³Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Ёе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

Керамические свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и обожженных при температурах 1350 и 1450°C

состав образца		давление прессования, (МПа)	Темпера- тура обжига, (°С)	P _{отк} , (%)	ρ _{ср} , (г/см ³)	σ _{изг} , (МПа)
компонент	Содержа-ние компонен-та, (%)					
ЭПК фракции 2 –3 мм	95	50	1350	18,0	3,10	7,1
		25	1350	18,0	3,15	3,6
Полуфар- фор ПФЛ-1	5	50	1450	17,0	3,21	7,7
		25	1450	18,0	3,23	3,9
ЭПК фракции 0,5 мм	95	50	1350	28,0	3,02	6,6
		25	1350	30,0	3,05	3,5
Полуфар- фор ПФЛ - 1	5	50	1450	26,0	3,02	7,4
		25	1450	28,0	3,06	3,7

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

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

1450°C – в табл. 3.5. Из двухфракционных материалов, спеченных при 1350°C, максимальную открытую пористость 26% с $\sigma_{\text{изг}}$ 6,6 МПа показали образцы с соотношением 35 / 60 крупной и мелкой фракций ЭПК, спрессованные под давлением 50 МПа (см. табл. 3.4).³

Таблица 3.4

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

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

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

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

давлением 25, 50 и 100 МПа, обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис. 3.10.

С увеличением содержания фракции 0,5 мм ЭПК открытая пористость увеличивается от 21 до 26 % (для 25 МПа), от 20 до 24 % (для 50 МПа) и от 17 до 23 % (для 100 МПа).³ Максимальное значение открытой пористости 26 % показали образцы с соотношением 35 / 60 крупной и мелкой фракции ЭПК, спрессованные под давлением 25 МПа. После обжига при 1350°C среднее значение пористости 22 %.³

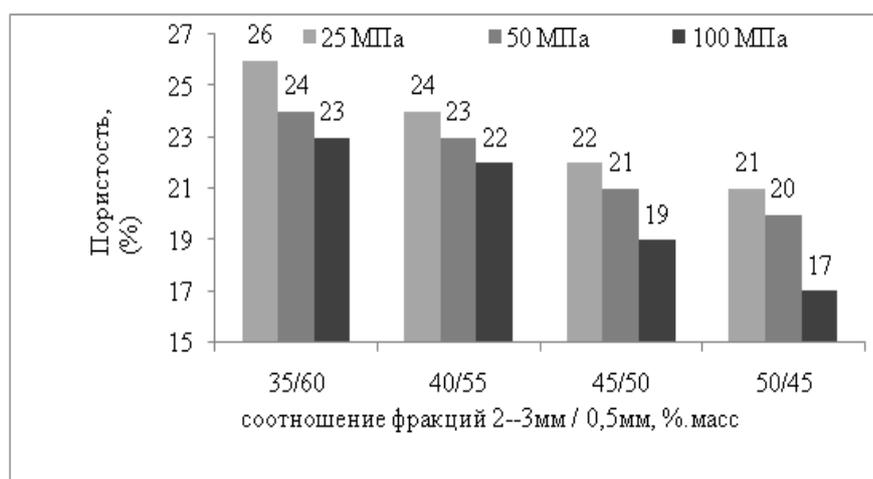


Рис. 3.10. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25, 50 и 100.

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

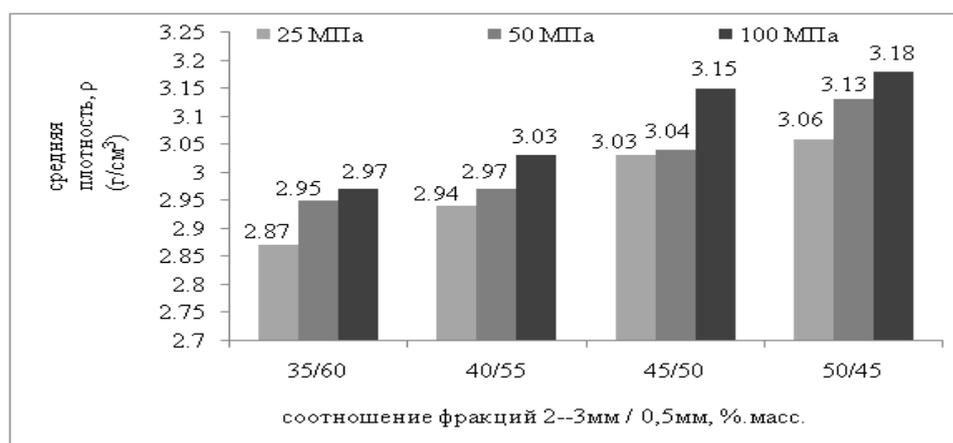


Рис. 3.11. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на среднюю плотность образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25, 50 и 100.

Результаты определения средней плотности образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа, обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис 3.11. С увеличением содержания фракции 0,5 мм ЭПК средняя плотность понижается от 3,06 до 2,87 г/см³ (для 25 МПа), от 3,13 до 2,95 г/см³ (для 50 МПа) и от 3,18 до 2,97 г/см³ (для 100 МПа).³

Результаты определения прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа и обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис. 3.12. С уменьшением содержания фракции 0,5 мм ЭПК прочность образцов при изгибе увеличивалась от 1,9 до 5,3 МПа (для 25 МПа), от 6,6 до 11,5 МПа (для 50 МПа) и от 9,8 до 13,5 МПа (для 100 МПа).³ Повышение давления прессования образцов с 25 до 100 МПа заметно повышало прочность при изгибе.³

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

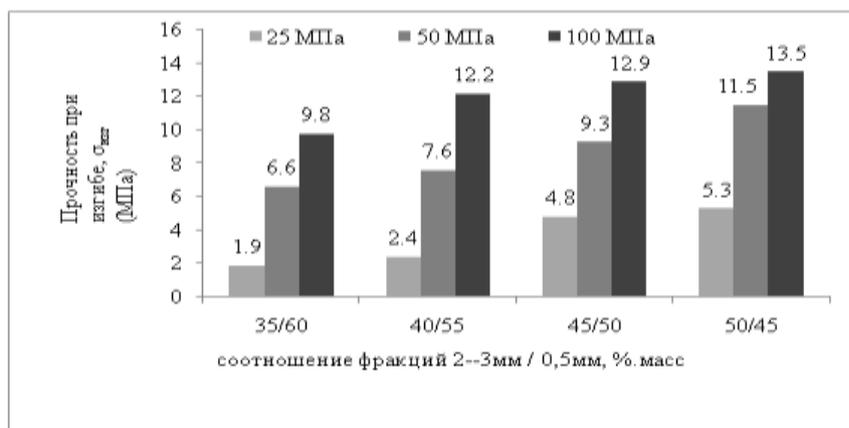


Рис. 3.12. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1350°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25, 50 и 100.

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

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

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

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

*Содержание полуфарфора 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. С увеличением содержания фракции 0,5 мм ЭПК открытая пористость увеличивалась от 21 до 24 % (для 25 МПа), от 21 до 23 % (для 50 МПа) и от 18 до 22 % (для 100 МПа).³ Максимальное значение открытой пористости 24% показали образцы с соотношением 35 / 60 крупной и мелкой фракции ЭПК, спрессованные под давлением 25 МПа. После обжига при 1450°C среднее значение пористости 21 %.³

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

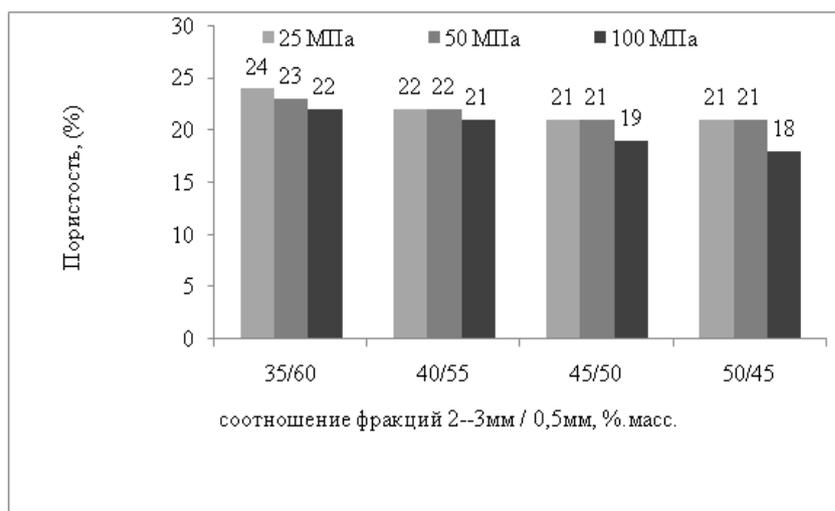


Рис. 3.13. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25, 50 и 100.

Результаты определения средней плотности образцов, отпрессованных под давлением 25, 50 и 100 МПа, обожженных при температуре 1450°C, представлены на рис 3.14. С увеличением содержания фракции 0,5 мм ЭПК средняя плотность понижается от 2,9 до 2,78 г/см³ (для 25 МПа), от 2,92 до 2,87 г/см³ (для 50 МПа) и от 2,97 до 3,02 г/см³ (для 100 МПа).

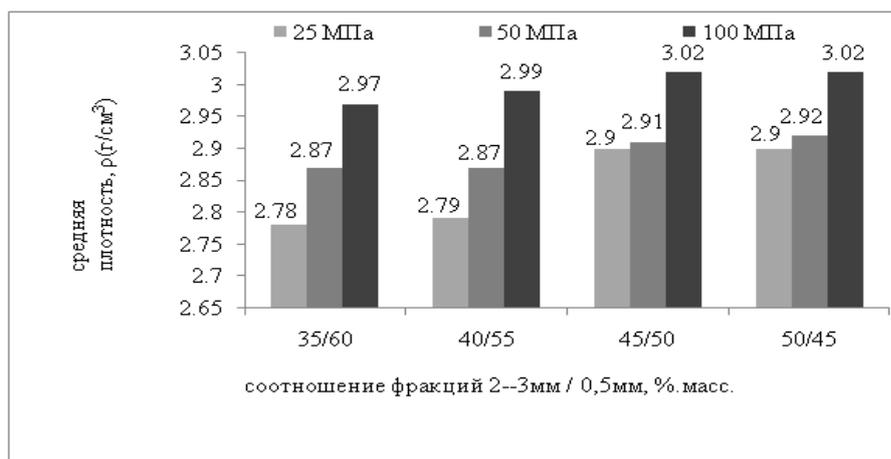


Рис. 3.14. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на среднюю плотность образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25, 50 и 100.

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. С уменьшением содержания фракции 0,5 мм ЭПК прочность образцов при изгибе увеличивалась от 3,2 до 6,1 МПа (для 25 МПа), от 8,4 до 14,1 МПа (для 50 МПа) и от 10,7 до 15,1 МПа (для 100 МПа).³ Повышение давления прессования образцов с 25 до 100 МПа повышало прочность при изгибе.³

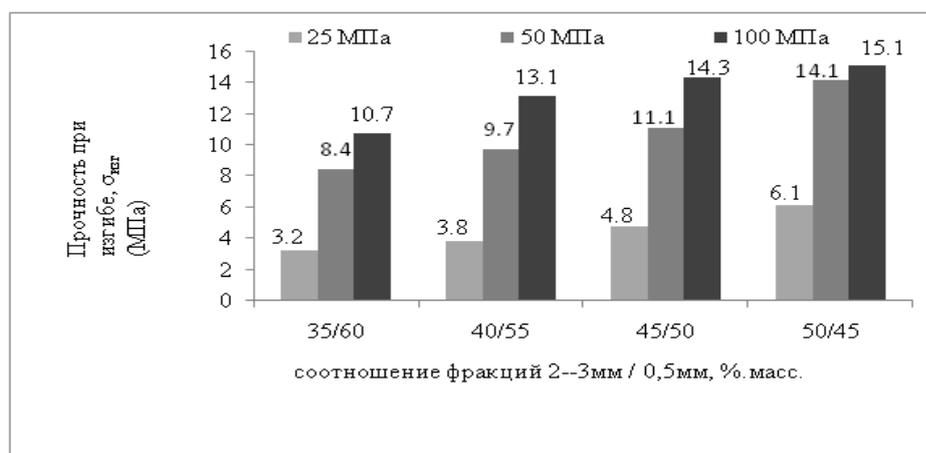


Рис. 3.15. Влияние соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм) на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25, 50 и 100.

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.³ Это противоречит известному факту, что повышение прочности керамики обычно сопровождается уменьшением пористости.³ Причем эти явления сохранялись при увеличении давления прессования в ряду 25, 50, 100 МПа и при повышении максимальной температуры обжига от 1350 до

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

1450°C (см. табл. 3.4 и 3.5).³

При прессовании в соответствии с принципом Ле-Шателье–Брауна керамическая заготовка создает структуры, препятствующие ее сжатию [107, 108].³ Наиболее быстрым и эффективным является создание внутри заготовки пространственного каркаса из более плотных областей (локальных уплотнений) [201].³ Каркас начинает воспринимать усилие прессования и пытается передать его стенкам пресс-формы и пуансонам.³

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°C возрастала в 2,5 и 2 раза соответственно (см. табл. 3.3).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.³ В общем случае, чем меньше размер частиц, тем больше силы трения.³ 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.³ 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).³

В процессе спекания, особенно в присутствии жидкой фазы, образующейся в полуфарфоровой связке, происходит изменение структуры каркаса и не входящих в него областей.³ Поэтому после обжига при 1350°C структура каркаса и не входящих в него областей меняется в большей мере.³ В результате открытая пористость образцов, спрессованных при 25 и при 50 МПа оказывается одинаковой (см. табл.

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

3.3).³ Однако структура пор может быть различной. Переход на двухфракционные массы дает возможность оптимизировать получение достаточной открытой пористости и одновременно достаточно высокой прочности.³

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).³

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.³ Увеличение содержания крупной фракции способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего прочность керамики.³ Увеличение содержания мелкой фракции способствует повышению открытой пористости прежде всего в областях, не входящих в каркас.³

Причиной может являться образование каркаса в результате действия сил внутреннего и внешнего трения при формовании заготовки.³ При уплотнении пористость областей, входящих в каркас, уменьшается, в то время как открытая пористость областей, не входящих в каркас, снижается значительно меньше.³ В процессе спекания различие в пористости этих областей может возрастать. Основной вклад в $P_{отк}$ спеченных образцов вносит пористость областей, находящихся в пустотах каркаса.³ Свойства каркаса и областей, находящихся в его пустотах, определяют изменение открытой пористости и прочности спеченных образцов.³ Высокие плотность и прочность каркаса в заготовке приводят к тому, что прочность спеченного изделия тоже увеличивается [202].³ Это объясняет, почему с увеличением соотношения крупной (2 – 3 мм) и мелкой (0,5 мм) фракций возрастает и пористость, и прочность спеченных пористых изделий.³ Следует отметить, что это действует в определенном, хотя и достаточно широком, интервале соотношений крупной и мелкой фракций.³

³ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

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.³ На формирование структуры каркаса влияют силы внутреннего и внешнего трения, возникающие при прессовании заготовки.³ 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.³ Эти же факторы влияют на распределение сил трения в прессуемой заготовке, структуру образующегося каркаса и областей, не входящих в каркас [203].³

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

В этом разделе описаны исследования коэффициента газопроницаемости пористых керамических материалов на основе двухфракционных порошков ЭПК и полуфарфоровой связки. В качестве наполнителя брали фракции из ЭПК белого (Россия) 2 – 3 мм и 0,5 мм. В качестве связки применяли порошок полуфарфоровой массы (Гжельская полуфарфоровая масса марки ПФЛ – полуфарфор литейный [190]).³

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. В ходе эксперимента давление прессования образцов составляло 25, 50 и 100 МПа (для составов 0 / 95 и 95 / 0 применяли давление 25 и 50 МПа), максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450°C.³

Образцы были изготовлены в форме балочек размером 40x7x6,5 мм и дисков

³Беляков 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 полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 34 – 37.

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 [193].

Коэффициенты газопроницаемости ($K_{\text{газ}}$), открытая пористость ($\Pi_{\text{отк.}}$), 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.

Максимальное значение коэффициента газопроницаемости (3,3 мкм²) имели образцы, состоящие из ЭПК (0,5 мм), спрессованные при 25 МПа и обожженные при 1450°C. При этом его открытая пористость составила 28 %, а прочность при изгибе – 3,7 МПа.⁴ Для крупнозернистого состава ЭПК (2 – 3 мм) лучшее значение коэффициента газопроницаемости составляло 1,7 мкм², для образцов, спрессованных при 25 МПа и спеченных при 1450°C.⁴ При этом они обладали открытой пористостью 18 %, средним размером пор (3,5 мкм) и прочностью при изгибе – 3,9 МПа.⁴ 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).⁴

Повышение температуры обжига, напротив, приводило к увеличению $R_{\text{пор}}$. Это можно объяснить перемещением жидкой фазы, образующейся из полуфарфора, из менее плотных областей в более плотные.⁴ В результате в менее плотных областях размер пор будет возрастать, что приведет к увеличению $R_{\text{пор}}$.⁴

⁴ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

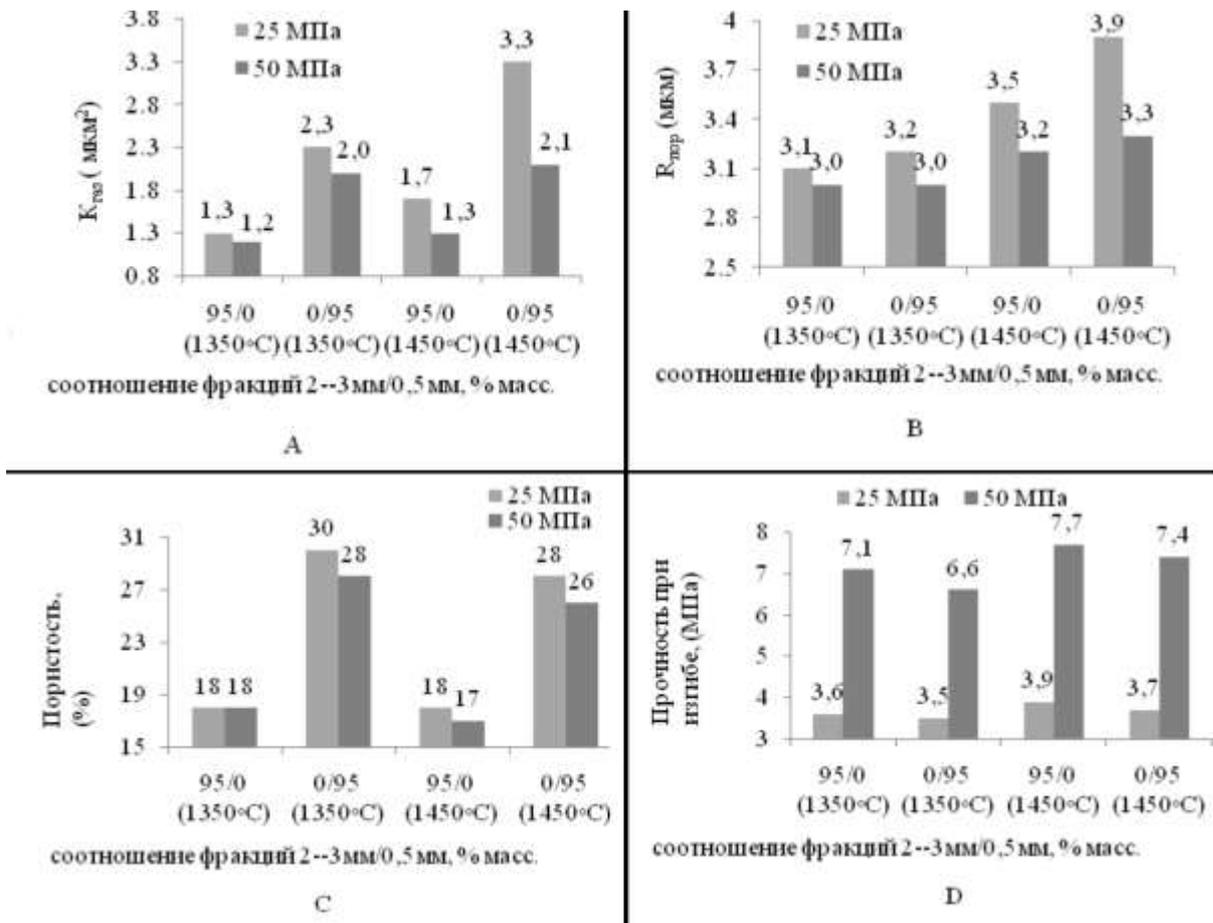


Рис. 3.16. Свойства монофракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок, МПа: 25 и 50, и обожженных при температуре 1350 и 1450°C, 2ч, от соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / связка из полуфарфора): А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиуса пор, С – открытая пористость;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

При одинаковом давлении прессования и температуре обжига $R_{пор}$ 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.⁴ Количество контактов больше, а силы трения выше при прессовании масс с мелкозернистым наполнителем (0,5 мм).⁴ При столь малой высоте односно прессуемых образцов это мало сказывается на среднем размере пор. Тем не менее,

⁴Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

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.⁴

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.⁴ 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.⁴ Для повышения комплекса свойств, полученных на образцах из однофракционных наполнителей, перешли на двухфракционные наполнители.⁴

Свойства образцов из двухфракционных порошков ЭПК, обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис 3.17. При давлении прессования 25 МПа образцы 40 / 55 имели самое большое значение коэффициента газопроницаемости (3,0 мкм²), и среднего радиуса пор (4,1 мкм), открытую пористость 24 %, но меньшую прочность при изгибе (2,4 МПа).⁴ Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава (35 / 60), отпрессованные при давлении 50 МПа.⁴ У них была такая же открытая пористость (24 %), но ниже газопроницаемость (2,7 мкм²) и средний радиус пор (3,8 мкм).⁴ При этом прочность при изгибе выросла в 2,7 раза (6,6 МПа).⁴ 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 мкм², 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.⁴

С уменьшением содержания фракции ЭПК 0,5 мм у образцов, спрессованных при 100 МПа, закономерности изменения открытой пористости и прочности подобны отмеченным для образцов, отпрессованных при 25 и 50 МПа.⁴

⁴ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

Открытая пористость уменьшалась с 23 до 17 %, а прочность возрастала с 9,8 до 13,5 МПа.⁴ Для коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор монотонное уменьшение значений нарушалось.⁴ 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.⁴ 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.⁴

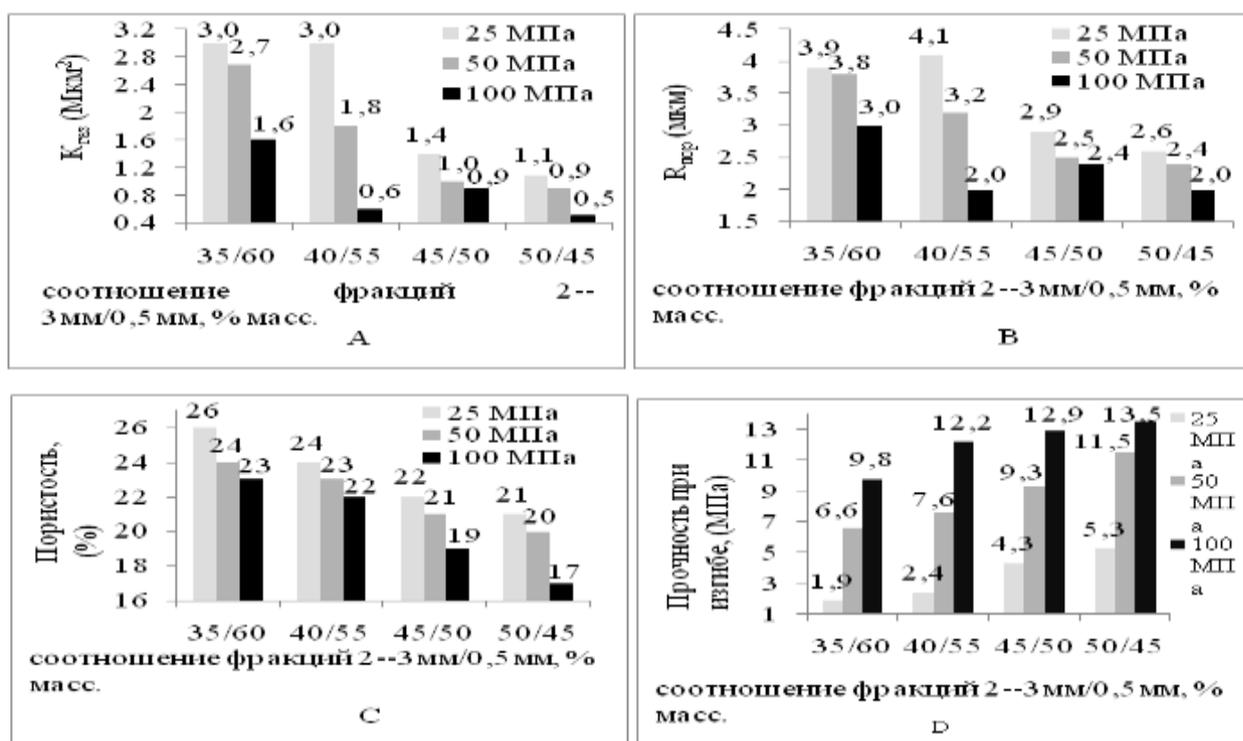


Рис. 3.17. Свойства двухфракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок, МПа: 25, 50 и 100, и обожженных при температуре 1350 °С, 2ч, от соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм): А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиуса пор, С – открытая пористость; D – прочность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

Свойства образцов из двухфракционных порошков ЭПК, обожженных при

⁴Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

температуре 1450°C, представлены на рис 3.18. 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 мкм), открытую пористость 22 %, но относительно небольшую прочность при изгибе (3,8 МПа).⁴ 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 мкм), открытая пористость (22 %), но прочность при изгибе значительно выросла (9,7 МПа).⁴

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).⁴ 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 мкм), открытую пористость (21 %), но прочность при изгибе повысилась до 13,1 МПа.⁴ С увеличением содержания крупной фракции за счет мелкой в массах от 35 / 60 до 50 / 45 открытая пористость уменьшалась от 24 до 21 % (для 25 МПа), от 23 до 21 % (для 50 МПа) и от 22 до 18 % (для 100 МПа).⁴

Максимальное значение открытой пористости 24 % показали образцы состава 35 / 60, спрессованные под давлением 25 МПа и обожженные при 1450°C.⁴ Они имели газопроницаемость – $2,0 \text{ мкм}^2$, средний размер пор – 3,3 мкм и прочность при изгибе – 3,2 МПа.⁴ 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 (для 25 МПа), от 8,4 до 14,1 МПа (для 50 МПа) и от 10,7 до 15,1 МПа (для 100 МПа). Повышение давления прессования образцов с 25 до 100 МПа повышало прочность при изгибе (см. рис. 3.18, D).⁴

Исследование показало, что, варьируя соотношение фракций ЭПК (крупной (2 – 3 мм) / мелкой (0,5 мм)) в ряду 35 / 60, 40 / 55, 45 / 50, 50 / 45, давление прессования (25, 50 и 100 МПа), температуру спекания (1350 и 1450°C), можно

⁴ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

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).⁴

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 50 МПа от 2,7 до 1,7 мкм², для 100 МПа от 1,6 до 1,4 мкм², при этом прочность при изгибе значительно возрастала: при давлении 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.⁴

В образцах из смеси 40 / 55 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига с 1350 до 1450°С при увеличении давления прессования менялся разнонаправленно.⁴ Для давления прессования 25 МПа он уменьшался от 3,0 до 2,3 мкм², а при повышении давления прессования $K_{\text{газ}}$ возрастал для 50 МПа от 1,8 до 2,1 мкм², для 100 МПа от 0,6 до 1,4 мкм².⁴ 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.⁴

⁴ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

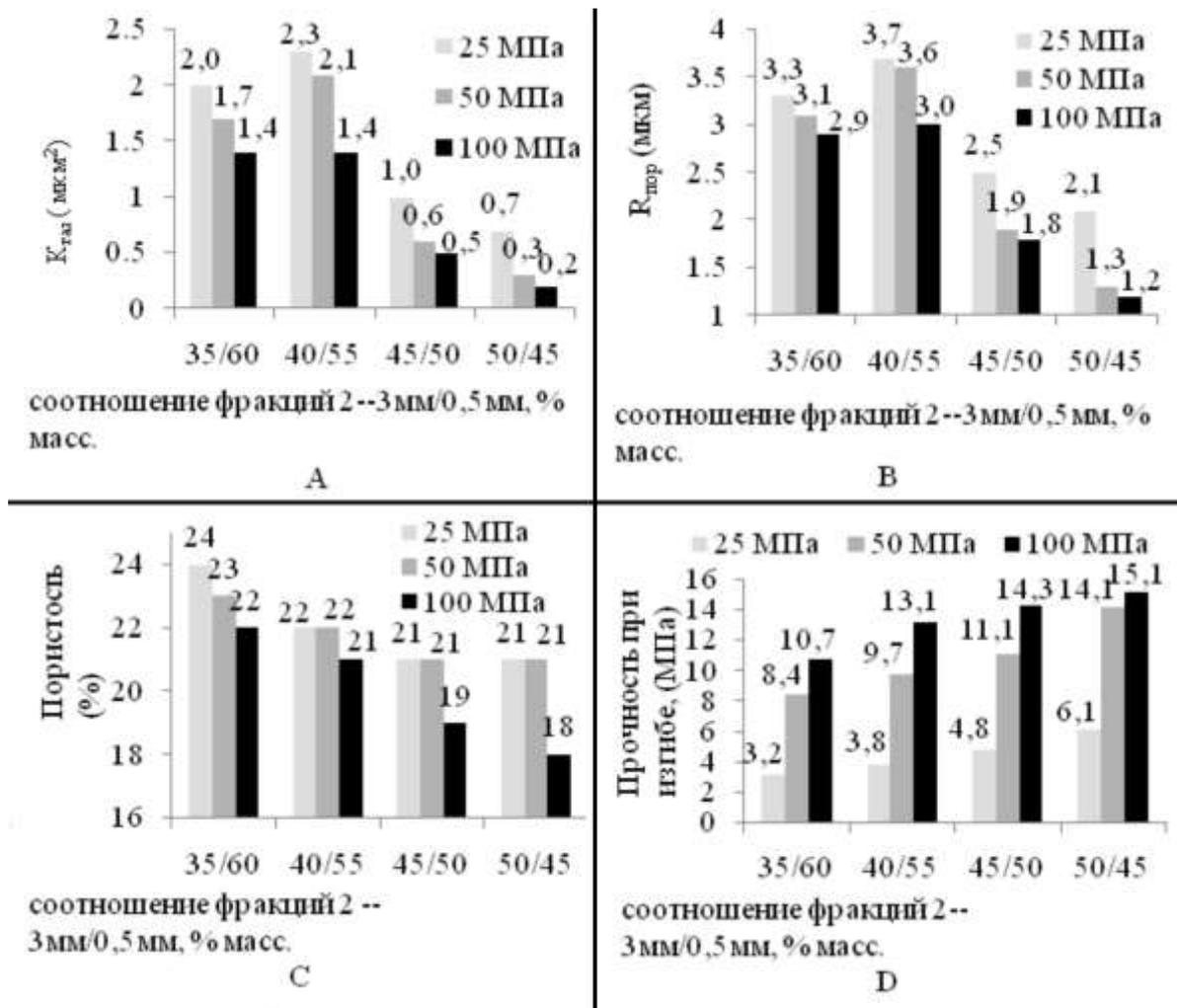


Рис. 3.18. Свойства двухфракционных образцов, полученных при давлениях прессования заготовок, МПа: 25, 50 и 100, и обожженных при температуре 1450°C, 2ч, от соотношения фракции ЭПК (2 – 3 мм / 0,5 мм): А – коэффициент газопроницаемости; В – средний радиуса пор, С – открытая пористость; D – прочность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

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

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 / 50.⁴ Для давления прессования 25 МПа он уменьшался от 1,1 до 0,7 мкм², для 50 МПа – от 0,9 до 0,3 мкм², для 100 МПа – от 0,5 до 0,2 мкм².⁴ При этом прочность образцов значительно возрастала при всех давлениях прессования: при давлении 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.⁴

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).⁴ Это согласуется с данными по массам, состоящим только из мелкой или только из крупной фракции с 5 % полуфарфоровой связки.⁴ Увеличение содержания крупной фракции за счет мелкой способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего повышение прочности керамики и уменьшение пористости [203, 204].⁴

Увеличение содержания крупной фракции за счет уменьшения мелкой в формуемой массе увеличивает уплотнение, поскольку уменьшается трение между частицами и стенками прессформы (внешнее трение) и между частицами (внутреннее трение).⁴ 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.⁴

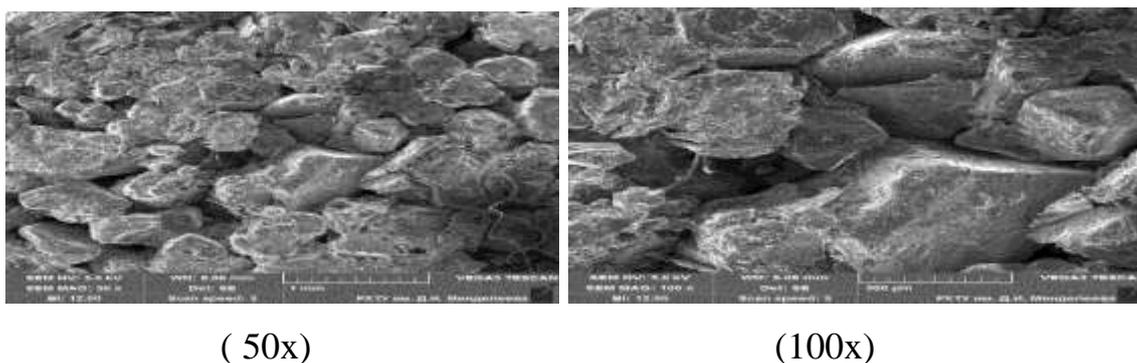
В огнеупорах обычно реализуют ситуацию, когда частицы крупной фракции соприкасаются между собой, а все промежутки между ними занимает тонкая фракция (связка).⁴ Это обеспечивает малую усадку огнеупоров при обжиге и при службе, а также их достаточно высокую плотность и прочность.⁴

Чем меньше соотношение крупной фракции к мелкой по сравнению

⁴ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленого корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

с 70 / 30, тем больше пористость и меньше прочность при температурах обжига 1350 и 1450°C и исследованных давлениях прессования (25, 50 и 100 МПа).⁴ После обжига при 1450°C 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).⁴

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.⁴ При давлении прессования 50 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор непрерывно возрастают (без перехода через максимум).⁴ 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).⁴ Фотографии сколов образцов пористой керамики приведены на рис. 3.19 и 3.20 (двухфракционные составы ЭПК).

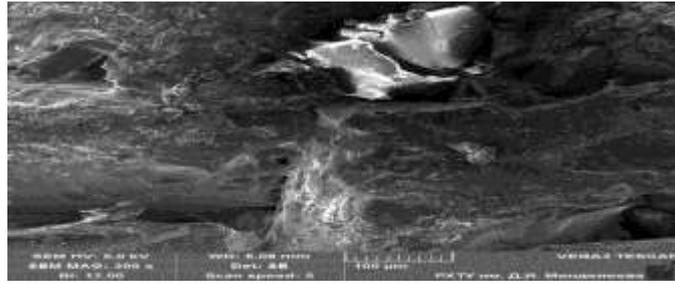


(50x)

(100x)

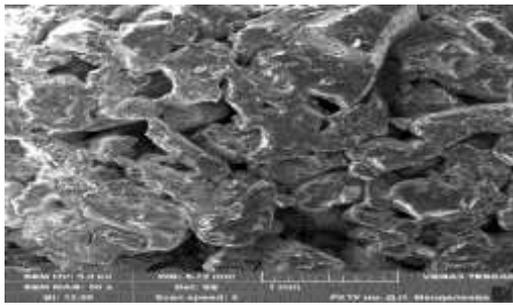
Рис. 3.19.(а) Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T - 1450^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд}} - 50 \text{ МПа}$ из шихты: 55% - (ЭПК 2 – 3 мм) и 40% - (ЭПК 0,5мм) 5 % - полуфарфор. $P_{\text{отк}} 22 \%$, $\sigma_{\text{изг}} 2,4 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 2,1 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 3,6 \text{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

⁴ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

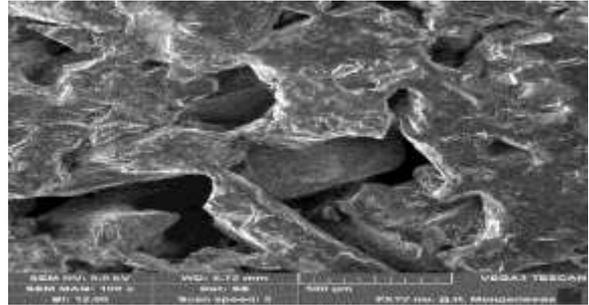


(300x)

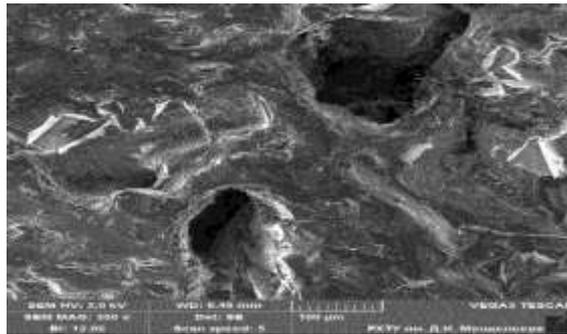
Рис. 3.19.(б) Снимки РЭМ керамики, обожженной при $T - 1450^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд.}} - 50 \text{ МПа}$ из шихты: 55% - (ЭПК 2 – 3 мм) и 40% - (ЭПК 0,5мм) 5 % - полуфарфор. $\Pi_{\text{отк}} 22 \%$, $\sigma_{\text{изг}} 2,4 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 2,1 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 3,6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



(50x)



(100x)



(300x)

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

На приведенных рис. 3.19 и 3.20 видно, что трещина, образующая сколы, проходит по полуфарфоровой связке, соединяющей зерна ЭПК. Это указывает на то, что полуфарфоровая связка является менее прочной, чем зерна ЭПК. Кроме того, ТКЛР полуфарфора обычно меньше, чем ТКЛР корунда. В результате при охлаждении в связке возникнут растягивающие напряжения, уменьшающие ее прочность. Увеличение прочности связки – путь повышения прочности пористой керамики, состоящей из зерен ЭПК. Перспективно введение в полуфарфоровую массу добавок, повышающих ее прочность и ТКЛР до значения ТКЛР корунда.

Для двухфракционных составов (рис. 3.19, 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].⁴

В разделе 3.3 и 3.4 исследовали керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости керамических образцов с наполнителем из двухфракционных порошков ЭПК и полуфарфоровой связки. При этом открытая пористость и газопроницаемость несколько уменьшились, по сравнению с монофракционными порошками, но остались достаточно большими. Прочность заметно повысилась, но не превышала 15 МПа. Поэтому было решено с учетом полученных результатов применить трёхфракционные составы ЭПК и заменить полуфарфоровую связку на более прочные.

⁴ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. №7. С. 39 – 43.

3.5. Пористая проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющей связкой из полуфарфора и их коэффициент газопроницаемости

Для двухфракционных составов, наибольшая прочность на полуфарфоровой связке была получена для соотношения крупной фракции наполнителя к мелкой равном 50 / 45.⁵ Было решено изучить состав, с близким к указанному соотношением крупной фракции ЭПК к мелкой и ввести небольшое количество промежуточной фракции. Крупная фракция была значительно уменьшена (до 63 – 80 мкм).⁵ Соотношение фракций ЭПК было выбрано следующим: (63 – 80 мкм) 50%, (28 – 40 мкм) 10 %, (10 – 14 мкм) 40 %.⁵ Кроме того, для оценки роли самой мелкой фракции ЭПК был выбран состав, состоящий преимущественно (на 80 %) из нее: (63 – 80 мкм) 5 %; (28 – 40 мкм) 15 %; (10 – 14 мкм) 80 %.⁵ Присутствие небольшого количества более крупных фракций должно было влиять на реологию массы и способствовать упрочению образующегося каркаса.⁵

Для исследования были изготовлены образцы с наполнителями из трёхфракционных порошков ЭПК.⁵ В качестве связки использовали порошки полуфарфоровой массы (Гжельская полуфарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ – полуфарфор литейный) [205].⁵ Высушенную полуфарфоровую массу (далее полуфарфор) смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч, соотношение мелющие шары: материал 1:1.⁵ Давление прессования заготовок 25 МПа и температуры их спекания 1450 и 1500°С. Содержание связки из полуфарфора составляло 3 и 5 % сверх 100 % наполнителя. Связку полуфарфора вводили сверх 100 % по отношению к наполнителю.⁵

Для композиционных составов были выбраны составы трех фракций ЭПК:

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавлененного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

крупной, средней и мелкой. Содержание обоих видов связки в смесях с трехфракционными составами ЭПК составляло 3 и 5 %.⁵ 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.⁵

Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании.⁵ Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через сито № 3.⁵ Из полученной формовочной массы прессовали образцы. Из формовочных масс прессовали методом одноосного полусухого прессования балочки размером 60x15x6,5 мм и диски диаметром 20 мм и высотой 5 мм.⁵

Образцы сушили при температуре 80°C в течение 24 ч. Затем образцы обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана.⁵ Образцы нагревали до 700°C со скоростью 2°C/мин, затем делали выдержку в течение 30 мин, а потом температуру обжига с такой же скоростью доводили до максимальной температуры, где их выдерживали 2 ч.⁵

У спеченных образцов определяли открытую пористость ($P_{отк}$), среднюю плотность ($\rho_{ср}$), прочность при 3-х точечном изгибе ($\sigma_{изг}$) и коэффициент газопроницаемости ($K_{газ}$) по методикам, описанным в [193]. В табл. 3.6 приведены режимы прессования и обжига образцов, состоящих из смеси трёх фракций – трех наполнителей из электроплавленного корунда, связки из полуфарфора, при давлении 25 МПа.⁵

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Ёе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

Режимы прессования и обжига образцов, состоящих из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки из полуфарфора

Со ста в	Наполнитель			Упрочня- ющая связка.	Содержание связки сверх 100 % наполнителя	Т обжига, (°С)
	ЭПК (10 – 14 мкм) (%)	ЭПК (28 – 40 мкм) (%)	ЭПК (63 – 80 мкм) (%)			
1	40	10	50	Полуфарфор ПФЛ-1	5 %	1450, 1500
2	40	10	50	Полуфарфор ПФЛ-1	3 %	1450, 1500
3	80	15	5	Полуфарфор ПФЛ-1	5 %	1450, 1500
4	80	15	5	Полуфарфор ПФЛ-1	3 %	1450, 1500

*Давление прессования во всех образцах 25 МПа

Результаты определений открытой пористости ($P_{отк}$), средней плотности изделий (ρ_{cp}), и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) спеченных трёхфракционных образцов с упрочняющей полуфарфоровой связкой, отпрессованных под давлением 25 МПа и обожженных при температуре 1450 °С приведены в табл. 3.7. Для составов, представленных в табл. 3.7, самый высокий показатель прочности при изгибе (14,6 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки из полуфарфора после обжига при 1450°С.⁵

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27

При снижении содержания связки из полуфарфора от 5 до 3 %, прочность образцов значительно уменьшилась для всех составов.⁵ Обжиг образцов из этих масс при более низкой температуре (1350°C) привел к резкому уменьшению прочности при изгибе.

Таблица 3.7

Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 МПа и обожженных при температуре 1450°C с полуфарфоровой связкой

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя. Полуфарфор ПФЛ-1.	$P_{отк}$, (%)	$\rho_{ср}$, (г/см ³)	$\sigma_{изг}$, (МПа)
40/10/50	5 %	43,0	2,15	8,8
40/10/50	3 %	44,0	2,15	8,2
80/15/5	5 %	44,0	2,16	14,6
80/15/5	3 %	45,0	2,16	10,7

*Давление прессования для всех составов – 25 МПа

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа, обожженных при температуре 1450°C, представлены на рис. 3.21. С увеличением содержания полуфарфоровой связки от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшалась от 44 до 43 %, для образцов, состоящих из смеси фракции

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

(ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %).⁵

С увеличением содержания полуфарфоровой связки от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшается от 45 до 44 % для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80%, ЭПК (40 – 60 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %).⁵ Максимальное значение открытой пористости 45 % показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 3 % связки из полуфарфора, отпрессованные под давлением 25 МПа.⁵

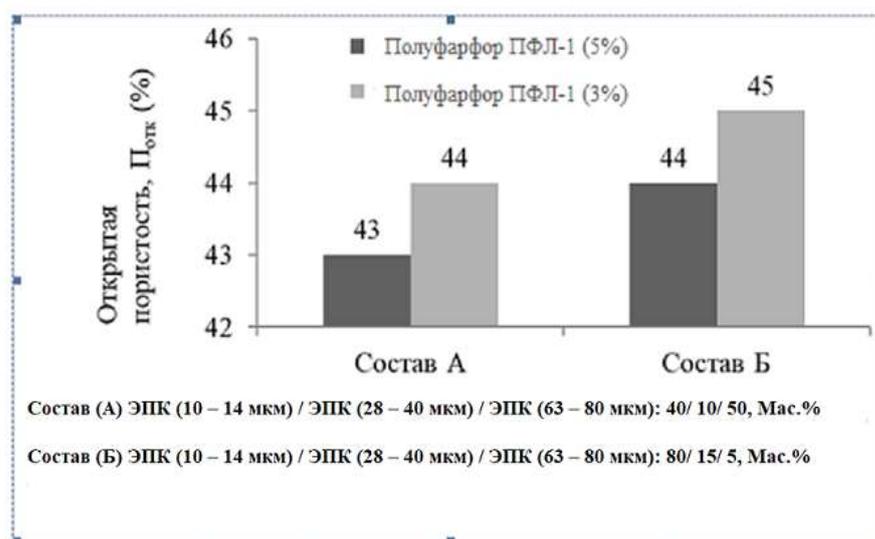


Рис. 3.21. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой из полуфарфора от 3 до 5 % на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при давлении прессования 25 МПа.

Результаты определения прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) образцов с полуфарфоровой связкой, отпрессованных под давлением 25 МПа, обожженных при температуре 1450 °С, представлены на рис. 3.22. С увеличением содержания упрочняющей связки из полуфарфора от 3 до 5 %, прочность при изгибе повышалась от 8,2 до 8,8 МПа для образцов, состоящих из смеси фракций

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

(ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %). С увеличением содержания упрочняющих связок из полуфарфора от 3 до 5 %, прочность при изгибе повышалась от 10,7 до 14,6 МПа для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %).⁵ Максимальное значение прочность при изгибе 14,6 МПа показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (100 – 120 мкм) 5 %) с 5 % связки из полуфарфора, спрессованные под давлением 25 МПа.⁵

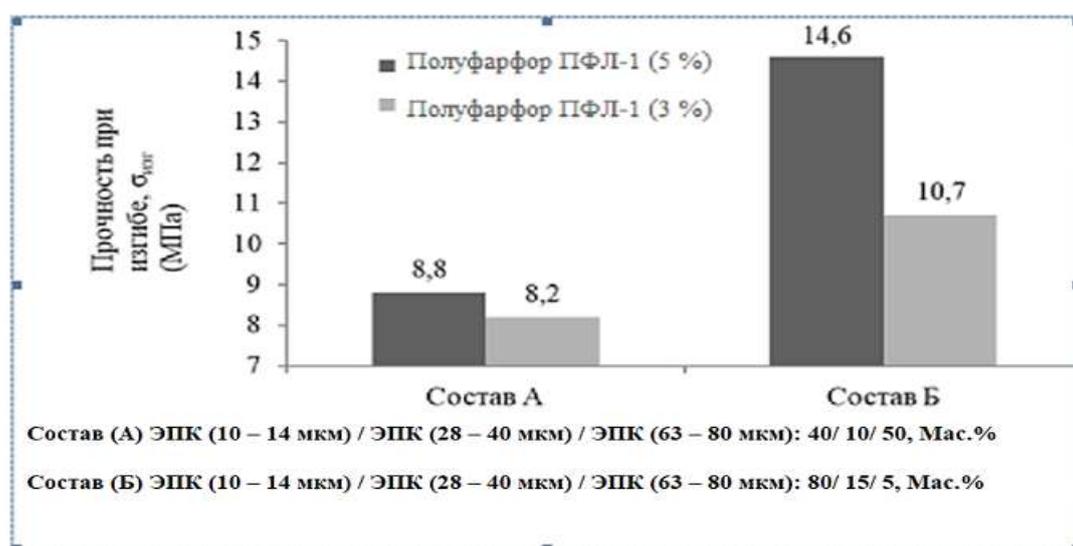


Рис. 3.22. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой из полуфарфора от 3 до 5 % на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2 ч), полученных при давлении прессования 25 МПа.

Результаты определений открытой пористости ($P_{отк}$), средней плотности изделий ($\rho_{ср}$), и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$), отпрессованных под давлением 25 МПа и обожженных при температуре 1500°C, приведены в табл. 3.8. Для составов, представленных в табл. 3.8, самый высокий показатель прочности при

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

изгибе (18,2 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки из полуфарфора после обжига при 1500°C.⁵ При снижении содержания добавки от 5 до 3 %, прочность образцов значительно уменьшилась для всех составов.⁵

Таблица. 3.8

Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 МПа и обожженных при температуре 1500°C со связкой из полуфарфора

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя. Полуфарфор ПФЛ-1.	$P_{отк}$, (%)	$\rho_{ср}$, (г/см ³)	$\sigma_{изг}$, (МПа)
40/10/50	5 %	39,0	2,35	9,4
40/10/50	3 %	40,0	2,33	8,6
80/15/5	5 %	39,0	2,36	18,2
80/15/5	3 %	41,0	2,31	13,4

*Давление прессования для всех составов – 25 МПа.

Результаты определения открытой пористости ($P_{отк}$) образцов, отпрессованных под давлением 25 МПа, обожженных при температуре 1500°C, представлены на рис. 3.23. С увеличением содержания упрочняющих связок из полуфарфора от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшилась от 40 до 39 % для

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %).⁵ С увеличением содержания упрочняющих связок из полуфарфора от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшилась от 41 до 39 % для образцов, состоящих из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %).⁵ Максимальное значение открытой пористости 41 % показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 3 % связки из полуфарфора, отпрессованные под давлением 25 МПа.⁵

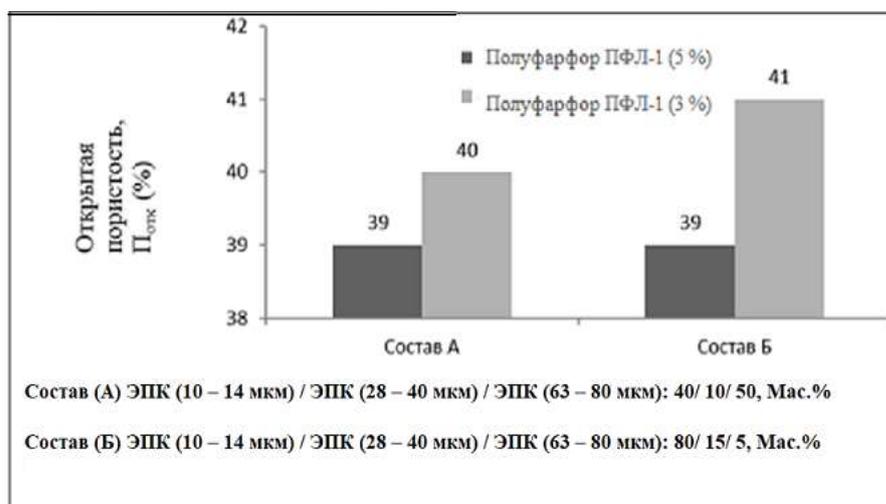


Рис. 3.23. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой из полуфарфора от 3 до 5 % на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1500°C, 2 ч), полученных при давлении прессования 25 МПа.

Результаты определения прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) образцов со связки из полуфарфора, отпрессованных под давлением 25 МПа, обожженных при температуре 1500°C, представлены на рис. 3.24. С увеличением содержания упрочняющих связок из полуфарфора от 3 до 5 %, прочность при изгибе повышалась от 8,6 до 9,4 МПа для образцов, состоящих из смеси фракций

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

(ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %).⁵

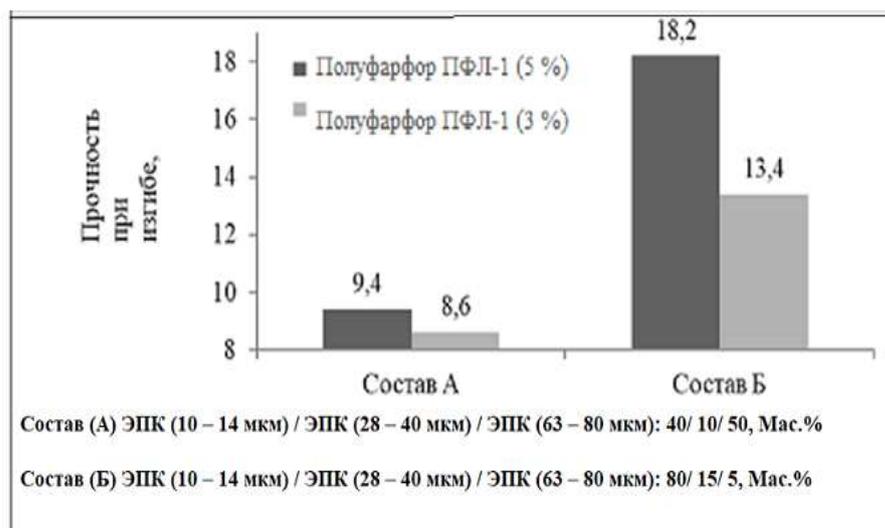


Рис. 3.24. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой из полуфарфора от 3 до 5 % на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1500°C, 2 ч), полученных при давлении прессования 25 МПа.

В смеси трех фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %) со связкой из полуфарфора (3 и 5 % сверх 100 %) открытая пористость образцов значительно снижалась (с 44 до 39 %) при повышении температуры обжига (с 1450 до 1500°C), но при этом значительно возрастала их прочность.⁵ Для смеси трех составов (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %), открытая пористость тоже значительно снижалась (с 45 до 39 %) при повышении температуры обжига (с 1450 до 1500°C).⁵

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

3.6. Коэффициент газопроницаемости пористых керамических материалов с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющей связкой из полуфарфора

Свойства образцов из трёхфракционных порошков на основе ЭПК со связкой из полуфарфора, обожженных при температуре обжига 1450 и 1500 °С, представлены в табл. 3.9. Анализ данных, приведенных в табл. 3.9, показывает, что при температуре обжига 1450 и 1500°С в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50 и 80/15/5 со связкой из полуфарфора) газопроницаемость образцов, отпрессованных под давлением прессования 25 МПа, существенно различается.⁵ Максимальную газопроницаемость (1,45 мкм²) показали образцы 40/10/50 со связкой из полуфарфора 3 %, обожженные при температуре обжига 1450 °С. Их открытая пористость составила 44 %, но прочность при изгибе была невелика (8,2 МПа).⁵

Более предпочтительны образцы 80/15/5 со связкой из полуфарфора 3%, обожженные при температуре спекания 1500°С. Они имели газопроницаемость 0,91 мкм², прочность при изгибе 13,4 МПа и открытую пористость 41 %.⁵ В трёхфракционных смесях ЭПК (образцы 40/10/50) со связкой из полуфарфора (3 и 5 % сверх 100 %) коэффициент газопроницаемости образцов изменялся от 0,91 до 1,45 мкм².⁵ При повышении температуры спекания (с 1450 до 1500°С) значительно возрастала их прочность. При 3 % связки прочность при изгибе увеличивалась от 8,2 до 8,6 МПа, а при 5 % от 8,8 до 9,4 МПа.⁵

Для образцов 80/15/5 со связкой из полуфарфора (3 и 5 % сверх 100 %) коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры спекания с 1450 до 1500°С изменялся от 0,81 до 1,02 мкм². При этом прочность при изгибе увеличивалась от 14,6 до 18,2 МПа при 5 % связки и от 10,7 до 13,4 МПа при 3 %.⁵

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлении прессования 25 МПа и обожженных при температурах 1450 и 1500°С со связкой из полуфарфора

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100 % наполнителя. Полуфарфор ПФЛ-1.	$K_{\text{газ}}$ (мкм ²)	$P_{\text{отк}}$ (%)	$R_{\text{пор}}$ (мкм)	$\sigma_{\text{изг}}$ (МПа)	T обжига, (°С)
40 / 10 / 50	5 %	1,12	43,0	1,92	8,8	1450
40 / 10 / 50	3 %	1,45	44,0	2,14	8,2	1450
80 / 15 / 5	5 %	0,85	44,0	1,67	14,6	1450
80 / 15 / 5	3 %	1,02	45,0	1,81	10,7	1450
40 / 10 / 50	5 %	0,91	39,0	1,83	9,4	1500
40 / 10 / 50	3 %	1,26	40,0	2,13	8,6	1500
80 / 15 / 5	5 %	0,81	39,0	1,78	18,2	1500
80 / 15 / 5	3 %	0,91	41,0	1,79	13,4	1500

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.⁵

Для исследованных составов прочность пористой керамики возрастала с

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

увеличением содержания тонких фракций в наполнителе, повышении содержания связки и температуры обжига. Образцы из трёхфракционных составов наполнителя из ЭПК показали наиболее высокую прочность со связкой из полуфарфора. При этом открытая пористость образцов находилась в пределах 39 – 45 % [206].⁵

Полуфарфоровая связка является менее прочной, чем зерна ЭПК. Кроме того, ТКЛР полуфарфора обычно меньше, чем ТКЛР корунда.⁵ В результате при охлаждении в связке возникнут растягивающие напряжения, уменьшающие ее прочность.⁵ Увеличение прочности связки – путь повышения прочности пористой керамики, состоящей из зерен ЭПК.⁵ Перспективно введение в полуфарфоровую массу добавок, повышающих ее прочность и ТКЛР до значения ТКЛР корунда.⁵ Но при переходе на трехфракционные составы плотность упаковки частиц возрастет.⁵ Это привело к тому, что коэффициент газопроницаемости трёхфракционных составов оказался ниже, чем при использовании двух и монофракционных составов.⁵

Применение в качестве наполнителя смеси трёх составов ЭПК (F-180; F-360 и F-600) позволило изготовить пористую прочную керамику спеканием на воздухе при температурах 1450 – 1550°C с упрочняющей связкой из полуфарфора (3 или 5 % сверх 100 % по отношению к наполнителю).⁵

Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.⁵

⁵ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Ёе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. №8. – С. 24 – 27.

3.7 Пористая проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного ЭПК и упрочняющими связующими на основе высокодисперсного корунда и системы SiC – MgO

Для увеличения прочности пористой керамики при сохранении достаточных значений пористости и газопроницаемости были исследованы образцы с наполнителями из моно и трёхфракционных порошков ЭПК с упрочняющими связками на основе высокодисперсного корунда с добавками MgO (ГЛМК) или системы SiC – MgO при температурах спекания 1450, 1500 и 1550°C.⁶ Содержание связки составляло 1; 3 и 5 % сверх 100 % наполнителя.⁶

В качестве наполнителя использовали порошки электрокорунда (ЭПК) с различными средними размерами зерен: F 180 (63 – 80 мкм), F 360 (28 – 40 мкм), F 600 (10 – 14 мкм).⁶ В качестве упрочняющих добавок использовали связки из порошка дисперсного оксида алюминия (размер зерен ~ 2 мкм), легированного MgO (0,25 масс.%) (Al₂O₃ (MgO)), а также добавку в системе SiC – MgO.⁶ Для её получения смешивали порошки дисперсного SiC с размером зерен 3 – 4 мкм и MgO с размером зерен 1 – 2 мкм.⁶ Соотношение по массе SiC к MgO составляло 2:1. Связки вводили сверх 100 % по отношению к наполнителю. Для монофракционных составов ЭПК (63 – 80; 28 – 40; 10 – 14 мкм) смешивание со связкой из дисперсного оксида алюминия, легированного MgO, проводили сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч (соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1). Связку системы SiC – MgO смешивали с ЭПК таким же способом.⁶

Содержание обоих видов связки в смесях с ЭПК составляло 1; 3 и 5 %. Для композиционных составов были выбраны составы трех фракций ЭПК: крупной, средней и мелкой.⁶ Содержание обоих видов связки в смесях с трехфракционными составами ЭПК составляло 3 и 5 %.⁶

В таблице 3.10 приведены исследованные составы, из которых отпрессованы

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

образцы при давлении 25 МПа.⁶

Таблица 3.10

Составы исследованных образцов, состоящие из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки из высокодисперсного $Al_2O_3(MgO)$ и системы SiC – MgO

Со ста в	Наполнитель			Упрочняющие связки сверх 100 % наполнителя
	ЭПК (10 – 14 мкм) (%)	ЭПК (28 – 40 мкм) (%)	ЭПК (63 – 80 мкм) (%)	
1	40	10	50	$Al_2O_3(MgO)$ 5 %
2	40	10	50	$Al_2O_3(MgO)$ 3 %
3	80	15	5	$Al_2O_3(MgO)$ 5 %
4	80	15	5	$Al_2O_3(MgO)$ 3 %
5	40	10	50	(SiC – MgO) 5 %
6	40	10	50	(SiC – MgO) 3 %
7	80	15	5	(SiC – MgO) 5 %
8	80	15	5	(SiC – MgO) 3 %

Для приготовления формовочной массы в качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5 %).⁶ Временную технологическую связку вводили в количестве 7 % от массы шихты.⁶ Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании.⁶ Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

сито №3. Из полученной формовочной массы прессовали образцы.⁶

Из полученных формовочных масс формовали методом одноосного полусухого прессования балочки размером 60x15x6,5 мм.⁶ Для монофракционных составов давление прессования составляло 50 МПа, для трёхфракционных составов – 25 МПа.⁶ Образцы сушили при температуре 80°C в течение 24 ч.¹ Затем образцы обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана.⁶ Образцы нагревали до 700°C со скоростью 2°C/мин, затем делали выдержку в течение 30 мин.⁶

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, до 1550 – 200 °C/час.⁶ Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляло 2 ч.⁶ Охлаждение образцов проводили вместе с печью.⁶ Режимы прессования и обжига образцов приведены в табл. 3.11. У спеченных образцов определяли открытую пористость, плотность и прочность при 3-х точечном изгибе по методикам, описанным в [193].⁶

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

Режимы прессования и обжига образцов, состоящих из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки из высокодисперсного $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и системы $\text{SiC} - \text{MgO}$

Со ста в	Наполнитель			Упрочняю- щая связка	Содержа- ние связки сверх 100 % наполни- теля	Т обжига, °С
	ЭПК (10 – 14 мкм), (%)	ЭПК (28 – 40 мкм), (%)	ЭПК (63 – 80 мкм), (%)			
1	40	10	50	$\text{SiC} - \text{MgO}$	5	1450, 1500
2	40	10	50	$\text{SiC} - \text{MgO}$	3	1450, 1500
3	80	15	5	$\text{SiC} - \text{MgO}$	5	1450, 1500
4	80	15	5	$\text{SiC} - \text{MgO}$	3	1450, 1500
5	40	10	50	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	5	1500, 1550
6	40	10	50	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	3	1500, 1550
7	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	5	1500, 1550
8	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	3	1500, 1550

*Давление прессования во всех образцах 25 МПа.

Результаты определений пористости ($\Pi_{\text{отк}}$), средней плотности изделий ($\rho_{\text{ср}}$), и предела прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) спеченных образцов приведены в табл. 3.12. Для монофракционных составов со связкой из $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$, представленных в табл. 3.12. Самая высокая прочность при изгибе (6 МПа) была получена на образцах, полученных из фракции ЭПК F - 600 (10 – 14 мкм) с содержанием связки 5 % при давлении прессования 50 МПа и температуре обжига 1350°С.⁶

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

У керамик из составов со связкой из системы SiC – MgO (SiC:MgO = 2:1) 3 %, представленных в табл. 3.8. Самая высокая прочность при изгибе (7 МПа) при открытой пористости 42 % была получена на образцах, полученных из фракции ЭПК F - 600 (10 – 14 мкм) при давлении прессования 50 МПа и температуре обжига 1350 °С.⁶ Самая высокая пористость (45,4 %) для образцов с прочностью при изгибе 5,5 МПа была получена при следующих параметрах: наполнитель F - 360 (28 – 40 мкм) с 5 % связки Al₂O₃(MgO), давление прессования 50 МПа, максимальная температура обжига 1350°С. Увеличение содержания связки от 1 до 5 % приводило к повышению прочности.⁶ Следует отметить, что при понижении размера частиц ЭПК от 63 – 80 мкм до 10 – 14 мкм механическая прочность тоже увеличивалась во всех составах.⁶

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

Керамические свойства монофракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 50 МПа и обожженных при температуре 1350 °С

Наполнитель	Упрочняющая связка	Содержание связки сверх 100 % наполнителя, %	$P_{отк}$, (%)	$\sigma_{изг}$, (МПа)
F - 180 (63 – 80 мкм)	Al ₂ O ₃ (MgO)	1	46,0	-
		3	45,6	1,0
		5	45,4	5,5
F - 360 (28 – 40 мкм)		1	46,4	0,5
		3	46,0	1,1
		5	45,6	5,5
F - 180 (10 – 14 мкм)		1	42,0	0,5
		3	39,8	1,0
		5	39,3	6,0
F - 180 (63 – 80 мкм)	SiC – MgO (2:1)	1	47,3	1,1
		3	45,0	0,8
		5	44,5	1,8
F - 360 (28 – 40 мкм)		1	45,0	2,0
		3	44,0	1,9
		5	43,0	4,5
F - 120 (10 – 14 мкм)		1	43,0	5,5
		3	42,0	7,0
		5	42,0	5,5

Влияние состава спекающей добавки на свойства пористой керамики изучали для материалов электрокорунда F - 180; F - 360; F - 600. В табл. 3.8 приведены свойства пористой керамики в зависимости от состава и количества упрочняющей

добавки.⁶ С уменьшением размера наполнителя возрастает количество межчастичных контактов.⁶ Прочность керамики можно увеличить за счет увеличения количества межчастичных контактов и прочности применяемой связки.⁶

Введение в состав керамических материалов связки из оксида алюминия, легированного оксидом магния, позволяет получить достаточно прочную корундовую керамику, состоящую из зерен наполнителя (ЭПК) с размером фракции 10 – 14 мкм, при пониженных для таких материалов температурах обжига за счет высокой дисперсности упрочняющей корундовой связки.⁶ Мелкие частицы корунда припекаются к поверхности зерен наполнителя и образуют между ними перемычки, упрочняя межчастичные контакты.⁶

В зависимости от дисперсности наполнителя после обжига при температуре 1350 °С предел прочности при изгибе такой керамики составлял от 0,4 до 6 МПа.⁶ Механизм упрочнения керамики, содержащей в качестве добавки SiC – MgO, состоял в следующем.⁶ По результатам оптической микроскопии для материалов, содержащих 5 % добавки, при температуре 950 – 1100°С происходило окисление дисперсного карбида кремния с образованием активного SiO₂.⁶ При дальнейшем повышении температуры образовавшийся SiO₂ начинал растворять присутствующий в составе добавки MgO с образованием жидкой фазы клиноэнстатитового состава.⁶ При температуре 1350°С данная жидкая фаза смачивала поверхность зерен наполнителя.⁶ При охлаждении материала происходила кристаллизация клиноэнстатита в виде сетчатой структуры.⁶ Толщина перешейков между зернами наполнителя составляла 3 - 5 мкм, размер кристаллов клиноэнстатита – до 1,5 мкм.⁶

Результаты определений пористости, средней плотности изделий, и предел прочности при изгибе спеченных трёхфракционных образцов с упрочняющей связкой системы SiC – MgO, отпрессованных под давлением 25, 50, 75 и 100 МПа и обожженных при температуре 1450 °С, приведены в табл. 3.13.

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25; 50; 75 и 100 МПа и обожженных при температуре 1450°C со связкой SiC – MgO (2:1)

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя	$P_{отк}$, (%)	$\rho_{ср}$, (г/см ³)	$\sigma_{изг}$, (МПа)	Давление прессования (МПа)
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 5 %	32,5	2,50	22,7	25
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 5 %	29,9	2,63	24,5	50
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 5 %	28,6	2,70	43,2	75
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 5 %	26,8	2,77	54,5	100
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 3 %	33,4	2,40	18,3	25
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 3 %	31,8	2,62	23,9	50
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 3 %	29,1	2,70	34,1	75
40/10/50	SiC – MgO(2:1) 3 %	27,6	2,76	47,6	100
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 5 %	37,0	2,30	31,5	25
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 5 %	28,1	2,71	36,0	50
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 5 %	26,6	2,75	58,5	75
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 5 %	24,9	2,81	63,7	100
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 3 %	40,0	2,20	19,8	25
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 3 %	35,7	2,52	26,2	50
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 3 %	32,6	2,57	36,4	75
80/15/5	SiC – MgO(2:1) 3 %	31,0	2,63	49,6	100

Для составов, представленных в табл. 3.13, самый высокий показатель прочности при изгибе (63,7 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки системы SiC – MgO после обжига при 1450°C. Достаточно высокий предел прочности при изгибе (54,5 МПа) был получен у образцов, отпрессованных при давлении 100 МПа из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (20 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %) с 5 % связки системы SiC – MgO после обжига при 1450°C. При снижении содержания добавки от 5 до 3 %, прочность образцов значительно уменьшилась для всех составов.⁶ Обжиг образцов из этих масс при более низкой температуре (1350°C) привел к резкому уменьшению прочности при изгибе.⁶

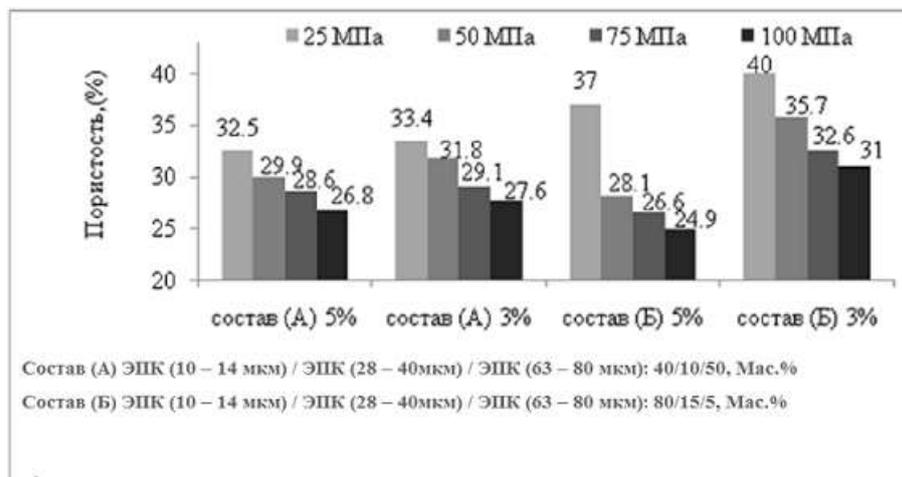


Рис. 3.25. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связками системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5% на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25; 50; 75 и 100.

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25; 50; 75 и 100 МПа, обожженных при температуре 1450°C,

⁶ Беяков 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.

представлены на рис. 3.25. С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшается от 33,4 до 32,5 % (для 25 МПа), от 31,8 до 29,9 % (для 50 МПа), от 29,1 до 28,6 % (для 75 МПа) и от 27,6 до 26,8 % (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %).⁶ С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшается от 40,0 до 37,0 % (для 25 МПа), от 35,7 до 28,1 % (для 50 МПа), от 32,6 до 26,6 % (для 75 МПа) и от 31,0 до 24,9 % (для 100 МПа) из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (40 – 60 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %).⁶ Максимальное значение открытой пористости (40 %) показали образцы из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 3 % связки системы SiC – MgO, спрессованные под давлением 25 МПа.⁶

Результаты определения прочности при изгибе образцов со связками системы SiC – MgO (2:1), отпрессованных под давлением 25; 50; 75 и 100 МПа, обожженных при температуре 1450 °С, представлены на рис. 3.22. 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 25 МПа), от 23,9 до 24,5 МПа (для 50 МПа), от 34,1 до 43,2 МПа (для 75 МПа) и от 47,6 до 54,5 % (для 100 МПа) из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %).⁶

С повышением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 %, прочность при изгибе повышается от 19,8 до 31,5 МПа (для 25 МПа), от 26,2 до 36 МПа (для 50 МПа), от 36,4 до 58,5 МПа (для 75 МПа) и от 49,6 до 67,2 МПа (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %).

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

Максимальное значение прочности при изгибе (67,2 МПа) показали образцы из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (100 – 120 мкм) 5 %) с 5 % связки системы SiC – MgO, спрессованные под давлением 100 МПа.

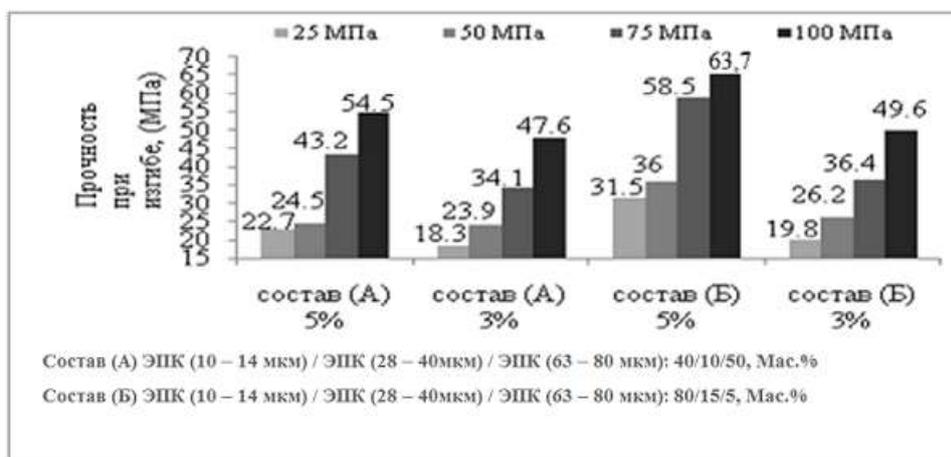


Рис. 3.26. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связками системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 % на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1450°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25; 50; 75 и 100.

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; 50; 75 и 100 МПа и обожжённых при температуре 1500°C приведены в табл. 3.14

Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25; 50; 75 и 100 МПа и обожженных при температуре 1500°C со связкой SiC – MgO (2:1)

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки из SiC – MgO(2:1) сверх 100% наполнителя	$P_{отк}$, (%)	$\rho_{ср}$, (г/см ³)	$\sigma_{изг}$, (МПа)	Давление прессования (МПа)
40/10/50	5 %	28,5	2,60	33,0	25
40/10/50	5 %	25,4	2,84	47,4	50
40/10/50	5 %	24,2	2,88	52,8	75
40/10/50	5 %	23,7	2,90	59,5	100
40/10/50	3 %	29,0	2,60	26,0	25
40/10/50	3 %	28,7	2,75	38,0	50
40/10/50	3 %	27,1	2,81	44,1	75
40/10/50	3 %	26,5	2,84	45,9	100
80/15/5	5 %	30,0	2,50	36,0	25
80/15/5	5 %	21,3	2,94	63,9	50
80/15/5	5 %	20,2	2,97	65,3	75
80/15/5	5 %	19,4	3,00	66,8	100
80/15/5	3 %	32,0	2,50	27,6	25
80/15/5	3 %	25,3	2,78	34,8	50
80/15/5	3 %	24,5	2,82	35,7	75
80/15/5	3 %	23,8	2,85	49,7	100

Для составов, представленных в табл. 3.14, самый высокий показатель прочности при изгибе (66,8 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (20 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки системы SiC – MgO после обжига при 1500°C. Достаточно высокий предел прочности при изгибе (59,5 МПа) был получен у образцов, отпрессованных при давлении 100 МПа из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %) с 5 % связки системы SiC – MgO после обжига при 1500°C. При снижении содержания добавки от 5 до 3 %, прочность образцов значительно уменьшилась для всех составов.

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25, 50, 75 и 100 МПа, обожженных при температуре 1500°C, представлены на рис. 3.27.

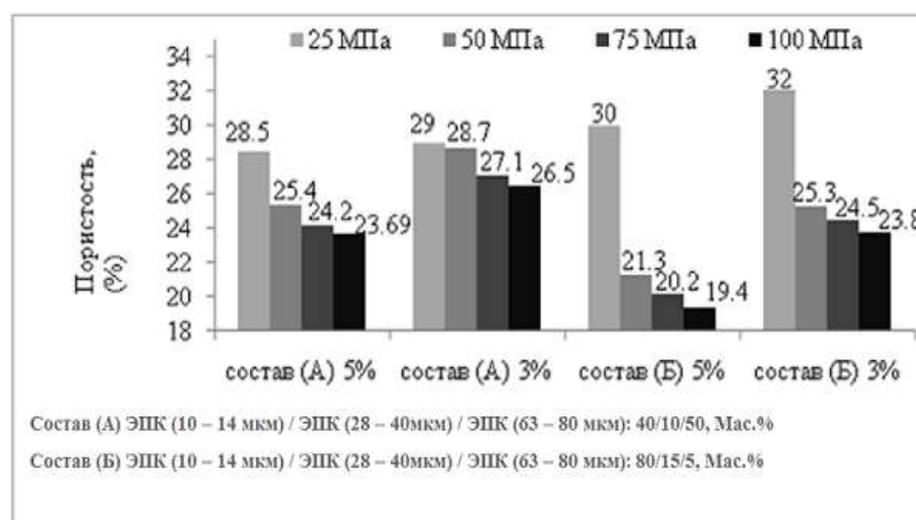


Рис. 3.27. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связками системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 % на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1500 °С, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25; 50; 75 и 100.

С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшилась от 29 до 28,5 % (для 25 МПа), от 28,7 до

25,4 % (для 50 МПа), от 27,1 до 24,2 % (для 75 МПа) и от 26,5 до 23,7 % (для 100 МПа) из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %). С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 % открытая пористость уменьшилась от 32 до 30 % (для 25 МПа), от 25,3 до 21,3 % (для 50 МПа), от 24,5 до 20,2% (для 75 МПа) и от 23,8 до 19,4 % (для 100 МПа) из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %). Максимальное значение открытой пористости 32 % показали образцы из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 3 % связки системы SiC – MgO, спрессованные под давлением 25 МПа.

Результаты определения прочности при изгибе образцов со связкой системы SiC – MgO (2:1), отпрессованных под давлением 25; 50; 75 и 100 МПа, обожженных при температуре 1500°C, представлены на рис. 3.28.

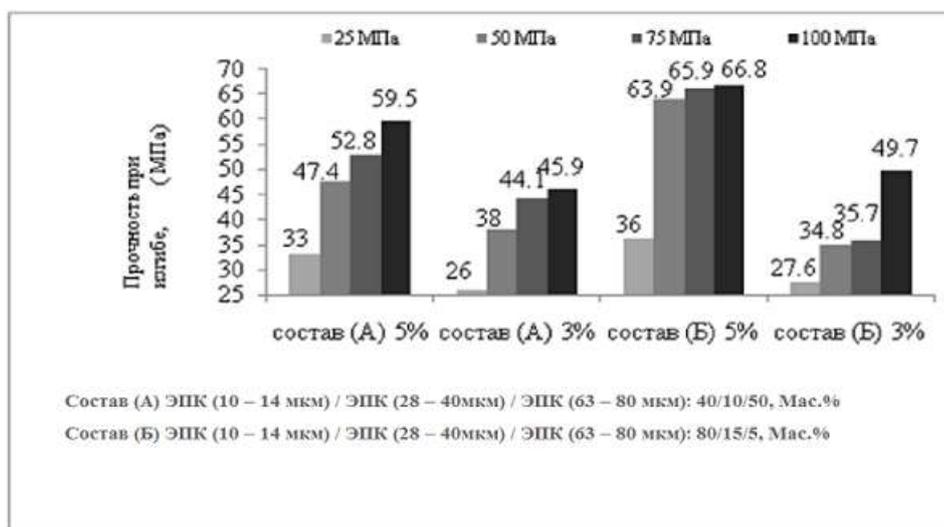


Рис. 3.28. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связками системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 % на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1500°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25; 50; 75 и 100.

С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 % прочность при изгибе повышается от 26 до 33 МПа (для 25 МПа), от 38 до

47,4 МПа (для 50 МПа), от 44,1 до 52,8 МПа (для 75 МПа) и от 45,9 до 59,5 % (для 100 МПа) из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %). С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC – MgO (2:1) от 3 до 5 %, прочность при изгибе повышалась от 27,6 до 36 МПа (для 25 МПа), от 34,8 до 63,9 МПа (для 50 МПа), от 35,7 до 65,9 МПа (для 75 МПа) и от 49,7 до 66,8 МПа (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %). Максимальное значение прочности при изгибе 66,8 МПа показали образцы из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки системы SiC – MgO, спрессованные под давлением 100 МПа.

Результаты определений пористости, средней плотности изделий, и предела прочности при изгибе спеченных трёхфракционных образцов с упрочняющей добавкой Al₂O₃(добавка MgO), обожженных при температуре 1500 °С, приведены в табл. 3.15.

Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25; 50; 75 и 100 МПа и обожженных при температуре 1500°C со связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки из $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ сверх 100 % наполнителя, %	$P_{\text{отк}}$, (%)	$\rho_{\text{ср}}$, (г/см ³)	$\sigma_{\text{изг}}$, (МПа)	Давление прессования, (МПа)
40/10/50	5 %	38,0	2,50	6,2	25
40/10/50	5 %	34,1	2,58	9,3	50
40/10/50	5 %	33,7	2,62	10,3	75
40/10/50	5 %	33,3	2,63	15,6	100
40/10/50	3 %	39,0	2,40	5,7	25
40/10/50	3 %	35,2	2,52	8,1	50
40/10/50	3 %	34,4	2,57	10,8	75
40/10/50	3 %	33,8	2,61	13,1	100
80/15/5	5 %	42,6	2,32	12,0	25
80/15/5	5 %	39,0	2,39	13,5	50
80/15/5	5 %	38,4	2,40	15,9	75
80/15/5	5 %	37,1	2,46	25,4	100
80/15/5	3 %	43,7	2,30	10,4	25
80/15/5	3 %	42,0	2,32	13,4	50
80/15/5	3 %	40,1	2,35	14,5	75
80/15/5	3 %	38,9	2,40	20,1	100

Для составов, представленных в табл. 3.15, самый высокий показатель прочности при изгибе (25,4 МПа) был получен на образцах, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (20 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки $Al_2O_3(MgO)$ после обжига при 1500 °С. На 35 % меньше был предел прочности при изгибе (15,5 МПа) у образцов, отпрессованных при давлении 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %) с 5 % связки $Al_2O_3(MgO)$ после обжига при 1450°С. При снижении содержания связки от 5 до 3 % прочность значительно уменьшилась для всех составов. Обжиг этих масс при более низкой температуре (1350 и 1450°С) привел к резкому уменьшению прочности при изгибе. Причем для всех образцов.

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25; 50; 75 и 100 МПа, обожженных при температуре 1500°С, представлены на рис. 3.28.

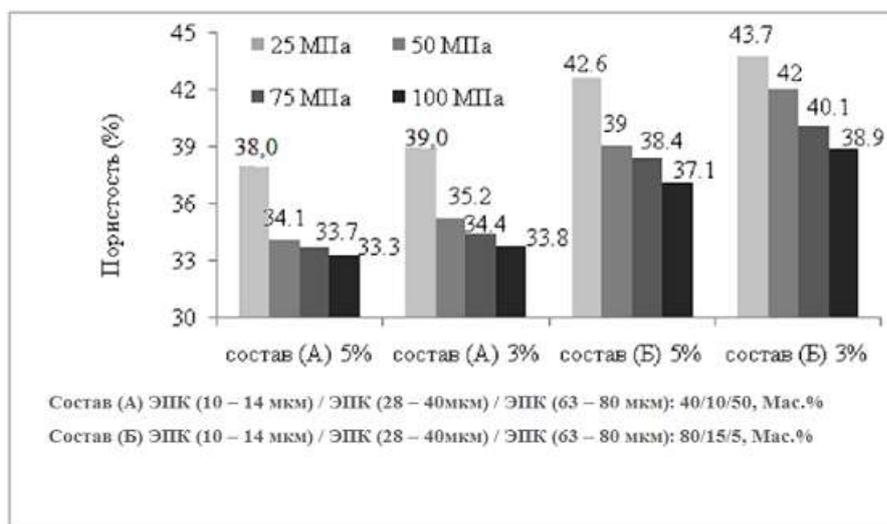


Рис. 3.29. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5 % на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1500°С, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25; 50; 75 и 100.

С увеличением содержания упрочняющих связок $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5%,

открытая пористость уменьшается от 39 до 38 % (для 25 МПа), от 35,2 до 34,1 % (для 50 МПа), от 34,4 до 33,7 % (для 75 МПа) и от 33,8 до 33,3 % (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %). С увеличением содержания упрочняющих связок $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшалась от 43,7 до 42,6 % (для 25 МПа), от 42 до 39 % (для 50 МПа), от 40,1 до 38,4 % (для 75 МПа) и от 38,9 до 37,1 % (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 20 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %). Максимальное значение открытой пористости 43,7 % показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 3 % связки $Al_2O_3(MgO)$, спрессованные под давлением 25 МПа.

Результаты определения прочности при изгибе образцов со связкой $Al_2O_3(MgO)$, отпрессованных под давлением 25, 50, 75 и 100 МПа, обожженных при температуре 1500°C, представлены на рис 3.29.

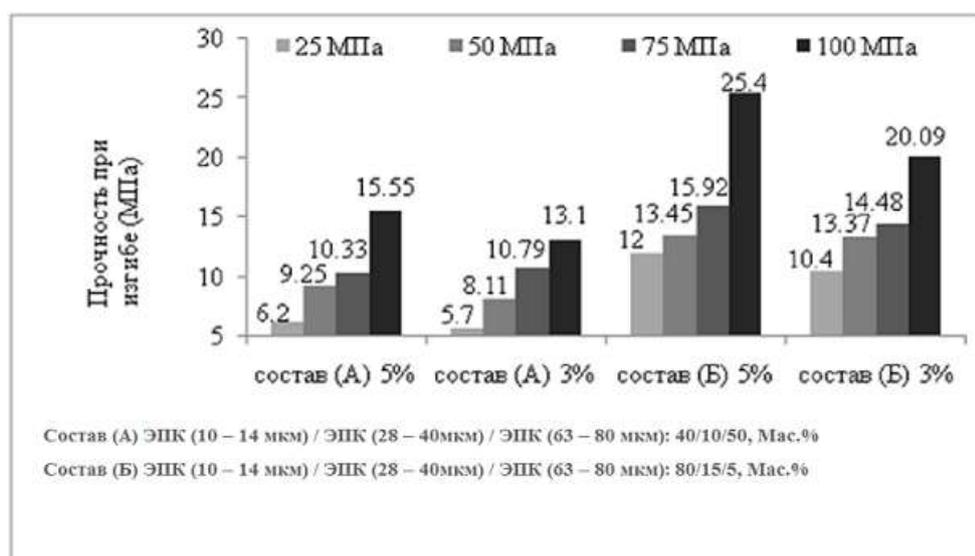


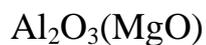
Рис. 3.30. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5 % на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1500°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25; 50; 75 и 100.

С увеличением содержания упрочняющих связок $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5 %, прочность при изгибе повышалась от 5,7 до 6,2 МПа (для 25 МПа), от 8,11 до 9,25

МПа (для 50 МПа), от 10,33 до 10,79 МПа (для 75 МПа) и от 13,10 до 15,55 % (для 100 МПа) из смеси фракции фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %). С повышением содержания упрочняющих связок $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5 %, прочность при изгибе возрастала от 10,4 до 12 МПа (для 25 МПа), от 13,37 до 13,45 МПа (для 50 МПа), от 14,48 до 15,92 МПа (для 75 МПа) и от 20,09 до 25,4 МПа (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %). Максимальное значение прочность при изгибе 25,4 МПа показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки $Al_2O_3(MgO)$, спрессованные под давлением 100 МПа.

Результаты определений пористости, средней плотности изделий, и предел прочности при изгибе спеченных трёхфракционных образцов с упрочняющей добавкой Al_2O_3 (добавка MgO), обожженных при температуре 1550°C приведены в табл. 3.15. Для составов, представленных в табл. 3.15, самый высокий показатель прочности при изгибе (26,38 МПа) был получен на образцах, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракции (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки $Al_2O_3(MgO)$ после обжига при 1550°C. На 35 % меньше был предел прочности при изгибе (17,69 МПа) у образцов, отпрессованных при давлении 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %) с 5 % связки $Al_2O_3(MgO)$ после обжига при 1450°C. При снижении содержания связки от 5 до 3 % прочность значительно уменьшилась для всех составов.

Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25, 50, 75 и 100 МПа и обожженных при температуре 1550°C со связкой



Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (2 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя, %	$P_{\text{отк}}$, (%)	$\rho_{\text{ср}}$, (г/см ³)	$\sigma_{\text{изг}}$, (МПа)	Давление прессования, (МПа)
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 5 %	35,0	2,50	10,8	25
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 5 %	34,7	2,58	11,6	50
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 5 %	31,9	2,64	13,0	75
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 5 %	31,3	2,67	17,7	100
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	36,0	2,45	10,2	25
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	34,4	2,55	11,1	50
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	33,8	2,61	12,4	75
40/10/50	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	32,5	2,66	14,0	100
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 5 %	41,9	2,30	15,2	25
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 5 %	38,4	2,41	16,4	50
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 5 %	37,9	2,46	18,2	75
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 5 %	35,8	2,51	26,4	100
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	42,9	2,28	12,6	25
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	39,2	2,38	13,6	50
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	38,4	2,42	14,9	75
80/15/5	Al ₂ O ₃ (MgO) 3 %	37,4	2,46	22,7	100

Результаты определения открытой пористости образцов, отпрессованных под давлением 25, 50, 75 и 100 МПа, обожженных при температуре 1550°C, представлены на рис. 3.30. С увеличением содержания упрочняющих связок $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшается от 38,5 до 37,5 % (для 25 МПа), от 34,4 до 33 % (для 50 МПа), от 33,8 до 31,9 % (для 75 МПа) и от 32,5 до 31,3 % (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (100 – 120 мкм) 50 %). С увеличением содержания упрочняющих связок $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5 %, открытая пористость уменьшается от 42,9 до 41,9 % (для 25 МПа), от 39,2 до 38,4 % (для 50 МПа), от 38,4 до 35,8 % (для 75 МПа) и от 37,4 до 35,8 % (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %). Максимальное значение открытой пористости 42,9 % показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 3 % связки $Al_2O_3(MgO)$, спрессованные под давлением 25 МПа.

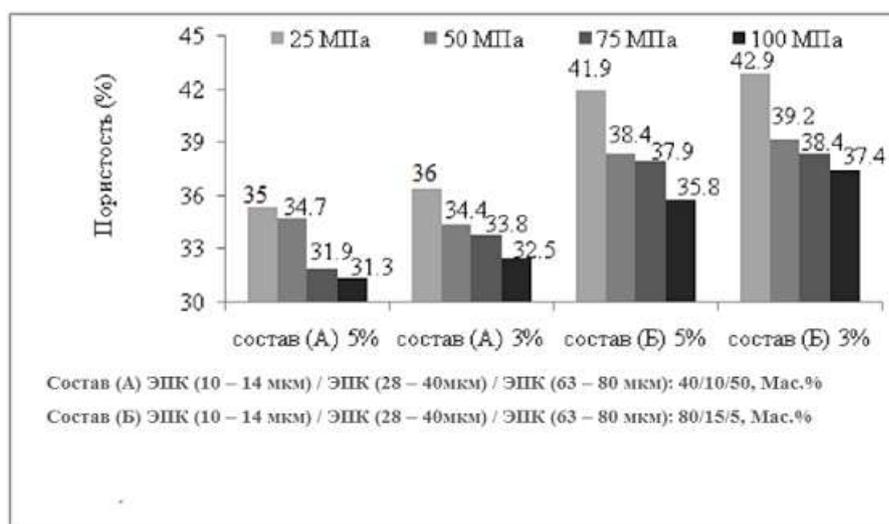


Рис. 3.31. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой $Al_2O_3(MgO)$ от 3 до 5 % на открытую пористость образцов (обжиг при температуре 1550°C, 2ч), полученных при различных давлениях прессования, МПа: 25; 50; 75 и 100.

Результаты определения прочности при изгибе образцов со связки $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$, отпрессованных под давлением 25; 50; 75 и 100 МПа, обожженных при температуре 1550°C , представлены на рис. 3.31. С увеличением содержания упрочняющих связок $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ от 3 до 5 %, прочность при изгибе повышается от 10,2 до 10,8 МПа (для 25 МПа), от 11,1 до 11,6 МПа (для 50 МПа), от 12,4 до 13 МПа (для 75 МПа) и от 14 до 17,7 % (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %). С увеличением содержания упрочняющих связок $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ от 3 до 5 %, прочность при изгибе повышалась от 12,6 до 15,2 МПа (для 25 МПа), от 13,6 до 16,4 МПа (для 50 МПа), от 14,9 до 18,2 МПа (для 75 МПа) и от 22,7 до 26,4 МПа (для 100 МПа) из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %). Максимальное значение прочности при изгибе (26,4 МПа) показали образцы из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$, спрессованные под давлением 100 МПа.

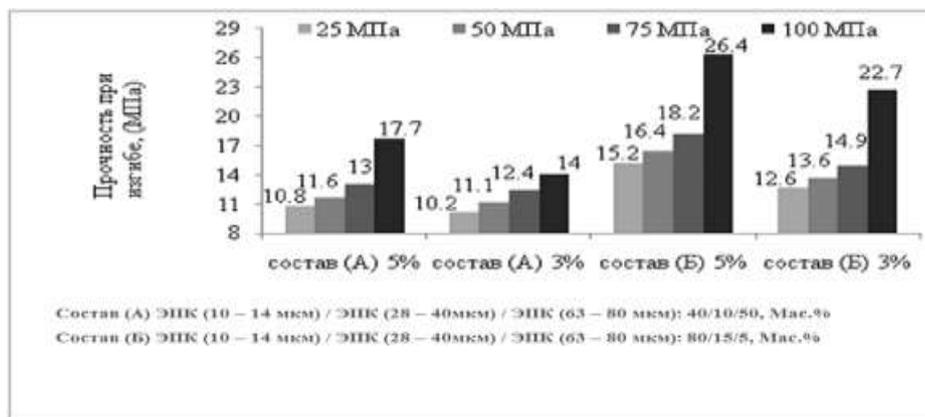


Рис. 3.32. Влияние соотношения фракции ЭПК состава (А) и (Б) со связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ от 3 до 5 % на прочность при изгибе образцов (обжиг при температуре 1550°C , 2ч), полученных при различных давлениях прессованиях, МПа: 25; 50; 75 и 100.

Применение в качестве наполнителя смеси трех составов ЭПК (F-180; F-360; F-600) позволило изготовить проницаемую прочную керамику спеканием на воздухе при температурах $1450 - 1550^\circ\text{C}$ с добавками уплотняющих связок (3 или 5 % сверх

100 % по отношению к наполнителю).⁶ В смеси трех фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %) со связкой из $Al_2O_3(MgO)$ (3 % и 5 % сверх 100 %) открытая пористость образцов значительно снижалась (с 43,7 до 37,5 %) при повышении температуры обжига (с 1500 до 1550°C), но при этом значительно возрастала их прочность. При 3 % связки прочность при изгибе увеличивается от 5,7 до 10,2 МПа, а при 5 % – от 6,2 до 10,8 МПа.⁶ Для смеси трех составов (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) пористость тоже незначительно снижалась (с 43,7 до 41,86 %) при повышении температуры обжига (с 1500 до 1550°C), а прочность при изгибе увеличивалась от 12 до 15,2 МПа при 5 % связки и от 10,4 до 12,6 МПа при 3 %.⁶

В смеси трех фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 40 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 10 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 50 %) со связкой из системы $SiC - MgO$ (3 % и 5 % сверх 100 %) открытая пористость образцов значительно снижалась (с 33,6 до 28,6 %) при повышении температуры обжига (с 1450 до 1500°C), но при этом значительно возрастала их прочность.⁶ При 3% связки прочность при изгибе увеличивалась от 18,3 до 26 МПа, а при 5 % – от 22,7 до 33 МПа.⁶ Для смеси трех составов (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 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 %.⁶

Для наполнителя из электроплавленного корунда связка системы $SiC - MgO$ при массовом соотношении $SiC - MgO = 2:1$ оказалась значительно более эффективной, чем связка $Al_2O_3(MgO)$.⁶ Для монофракционных образцов влияние вида связки было менее значительным, чем для трёхфракционных.⁶ Прочность образцов со связкой $Al_2O_3(MgO)$ из монофракционных составов была в 3 раза меньше, чем для трёхфракционных при давлении прессования 25 МПа.⁶ При использовании связки системы $SiC - MgO$ прочность образцов из монофракционных

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

составов была значительно (в 5 раз) меньше, чем для трёхфракционных при давлении прессования.⁶

При обжиге образцов со связкой системы SiC – MgO на воздухе SiC окисляется до SiO₂.⁶ При этом может частично образовываться и SiO.⁶ Прохождению реакции способствует MgO, связывающий образующийся SiO₂.⁶ На диаграмме состояния системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370°C [207]. Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик.⁶

Благодаря появлению жидкой фазы спекание происходило интенсивно, что обеспечивало высокую прочность получаемой пористой керамике.⁶ Присутствие второй фазы может понижать химическую стойкость материала в некоторых областях применений.⁶ Различие в ТКЛР связки и наполнителя может отрицательно сказаться при использовании материала в условиях изменяющихся температур и, особенно, при термических ударах.⁶

Хотя применение связки из Al₂O₃(MgO) позволило получить значительно меньшую прочность, чем при использовании связки системы SiC – MgO, пористая керамика состоит из одной фазы – корунда.⁶ Это должно повышать её химическую стойкость.⁶ Однофазность керамики будет приводить к тому, что на границах связки с наполнителем при термических ударах не возникнет напряжений, связанных с различием ТКЛР.⁶ Это должно повысить её устойчивость в условиях изменяющихся температур и, особенно, при термических ударах.⁶

В результате работы для монофракционных и трёхфракционных составов наполнителя из ЭПК установлено, что повышение прочности пористой керамики и снижение температуры обжига возможно с помощью активных к спеканию связок.⁶ 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

⁶ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. №2. С. 25 – 29.

из ЭПК показали наиболее высокую прочность. Наибольшее влияние на прочность образцов оказывала связка 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 [208, 209].

3.8 Газопроницаемость пористой керамики из трехфракционных порошков

ЭПК с упрочняющими добавками на основе Al₂O₃ и системы SiC – MgO

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

В качестве наполнителя применяли электроплавленный корунд марок F180; F360; F600.⁷ Упрочняющую добавку в различных количествах смешивали с наполнителями сухим способом в керамическом барабане с керамическим мелющими телами, соотношение «мелющие тела : материал» составляло 1:1.⁷ В качестве упрочняющих компонентов, формирующих при обжиге связку, применяли оксид алюминия (размер зерен ~ 2 мкм), легированный MgO (в количестве 0,25 мас.%); дисперсный карбид кремния (частицы 3 – 4 мкм) и оксид магния (частицы 1 – 2 мкм) в соотношении 2:1.⁷ После смешивания и введения временной технологической связки получали формовочную массу, из которой прессовали образцы в виде балочек или дисков.⁷ В качестве временной технологической связки применяли раствор поливинилового спирта с массовой концентрацией 5 %.⁷ Полученные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 60 – 100°C.⁷

⁷ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой корундовой керамики с упрочняющими добавками на основе корунда и системы SiC-MgO // Техника и технология силикатов. 2017. №1. С. 26 – 29.

Составы масс, давление прессования и температуры обжига образцов приведены в таблице 3.16.⁷

У полученных образцов пористой керамики определяли открытую пористость, плотность, механическую прочность, коэффициент газопроницаемости и средний радиус пор [193].

Свойства образцов из трёхфракционных порошков ЭПК со связкой SiC – MgO (2:1), обожженных при температуре 1450 и 1500°C, представлены в табл. 3.14. Анализ данных, приведенных в табл. 3.17, показывает, что при температуре спекания 1450 и 1500°C в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50-S и 80/15/5-S) газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлениях прессования 25 МПа, существенно симбатно.⁷ Максимальную газопроницаемость (1,70 мкм²) показали образцы 40/10/50-S, обожженные при температуре спекания 1450°C.⁷ Их открытая пористость составила 33 %, однако прочность при изгибе была невелика (18,3 МПа).⁷ Более предпочтительны образцы 80/15/5-S, обожженные при температуре спекания 1500°C. Они имели газопроницаемость 1,07 мкм², прочность при изгибе 27,6 МПа и открытую пористость 32 %.⁷

⁷ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой корундовой керамики с упрочняющими добавками на основе корунда и системы SiC-MgO // Техника и технология силикатов. 2017. №1. С. 26 – 29.

Составы масс, давление прессования и температуры обжига образцов, состоящих из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда, отпрессованных под давлением 25 МПа и связки из высокодисперсного $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и системы $\text{SiC} - \text{MgO}$

Состав	Наполнитель			Обозначение образцов	Упрочняющая связка	Содержание связки сверх 100 % наполнителя	Т обжига, °С
	ЭПК(10 – 14 мкм) (%)	ЭПК(28 – 40 мкм) (%)	ЭПК(63 – 80 мкм) (%)				
1	40	10	50	40/10/50-S	$\text{SiC} - \text{MgO}$	5	1450, 1500
2	40	10	50	40/10/50-S	$\text{SiC} - \text{MgO}$	3	1450, 1500
3	80	15	5	80/15/5-S	$\text{SiC} - \text{MgO}$	5	1450, 1500
4	80	15	5	80/15/5-S	$\text{SiC} - \text{MgO}$	3	1450, 1500
5	40	10	50	40/10/50-A	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	5	1500, 1550
6	40	10	50	40/10/50-A	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	3	1500, 1550
7	80	15	5	80/15/5-A	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	5	1500, 1550
8	80	15	5	80/15/5-A	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	3	1500, 1550

Свойства образцов из трёхфракционных порошков ЭПК со связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$, обожженных при температуре 1500 и 1550°С, представлены в табл. 3.18. Анализ данных, приведенных в таблице 3.18, показывает, что при температуре спекания 1500 и 1550°С в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50-A и 80/15/5-A) газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлениях прессования 25 МПа, заметно различалась.⁷ Максимальную

⁷ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой корундовой керамики с упрочняющими добавками на основе корунда и системы SiC-MgO // Техника и технология силикатов. 2017. №1. С. 26 – 29.

газопроницаемость ($1,62 \text{ мкм}^2$) показали образцы 80/15/5-А, обожженные при температуре спекания 1500°C .⁷ Их открытая пористость составила 44 %, однако прочность при изгибе была невелика ($10,4 \text{ МПа}$).⁷ Более предпочтительны образцы 80/15/5-А, обожженные при температуре спекания 1550°C . Они имели газопроницаемость $1,4 \text{ мкм}^2$, прочность при изгибе $12,6 \text{ МПа}$ и открытую пористость 43 %.⁷

Таблица 3.18

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

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки SiC – MgO(2:1) сверх 100% наполнителя	$K_{\text{газ}}$ (мкм^2)	$P_{\text{отк}}$ (%)	$R_{\text{пор}}$ мкм	$\sigma_{\text{изг}}$ (МПа)	T обжига, $^\circ\text{C}$
40/10/50	5 %	0,96	33,0	2,1	22,7	1450
40/10/50	3 %	1,70	33,0	2,7	18,3	1450
80/15/5	5 %	0,94	37,0	1,9	31,5	1450
80/15/5	3 %	1,60	40,0	2,4	19,8	1450
40/10/50	5 %	0,93	29,0	2,2	33,0	1500
40/10/50	3 %	1,08	29,0	2,3	26,0	1500
80/15/5	5 %	1,00	30,0	2,3	36,0	1500
80/15/5	3 %	1,07	32,0	2,2	27,6	1500

⁷ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Ёе 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.

Результаты определений газопроницаемости полученных образцов пористой керамики приведены в таблице 3.17 и 3.18. Применение в качестве наполнителя смеси трёх составов ЭПК (F-180; F-360; F-600) позволило изготовить проницаемую прочную керамику спеканием на воздухе при температурах 1450 – 1550 °С с добавками упрочняющих связок (3 или 5% сверх 100% по отношению к наполнителю).⁷

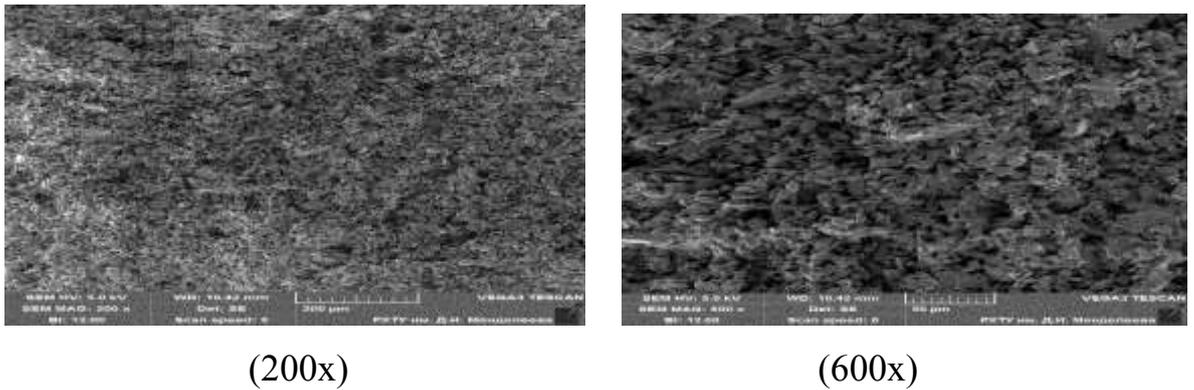
В смеси трёх фракций у образцов 40/10/50-А со связкой из $Al_2O_3(MgO)$ (3 и 5 % сверх 100 %) коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1500 до 1550°С) изменялся от 0,9 до 1,35 мкм², но при этом значительно возрастала их прочность (табл. 3.19).⁷ При 3 % связки прочность при изгибе увеличивается от 5,7 до 10,2 МПа, а при 5 % – от 6,2 до 10,8 МПа.⁷ Для смеси трёх составов ЭПК у образцов 80/15/5-А коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (с 1500 до 1550°С) возрастал с 0,94 до 1,62 мкм². При этом прочность при изгибе увеличивалась от 12 до 15,2 МПа при 5 % связки и от 10,4 до 12,6 МПа – при 3 %.⁷

⁷ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой корундовой керамики с упрочняющими добавками на основе корунда и системы SiC-MgO // Техника и технология силикатов. 2017. №1. С. 26 – 29.

Коэффициент газопроницаемости керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 МПа и обожженных при температуре 1500 и 1550°C со связкой $Al_2O_3(MgO)$

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 20 мкм) / ЭПК (20 – 40 мкм) / ЭПК (60 – 80 мкм)	Содержание связки из $Al_2O_3(MgO)$ сверх 100% наполнителя, %	$K_{газ}$ (мкм ²)	$P_{отк}$, (%)	$R_{пор}$, (мкм)	$\sigma_{изг}$, (МПа)	T обжига, °C
40/10/50	5%	0,90	38,0	1,8	6,2	1500
40/10/50	3 %	1,35	39,0	2,2	5,7	1500
80/15/5	5 %	0,94	43,0	1,8	12,0	1500
80/15/5	3 %	1,62	44,0	2,3	10,4	1500
40/10/50	5 %	1,11	35,0	2,1	10,8	1550
40/10/50	3 %	1,23	36,0	2,2	10,2	1550
80/15/5	5 %	0,98	42,0	1,8	15,2	1550
80/15/5	3 %	1,40	43,0	2,2	12,6	1550

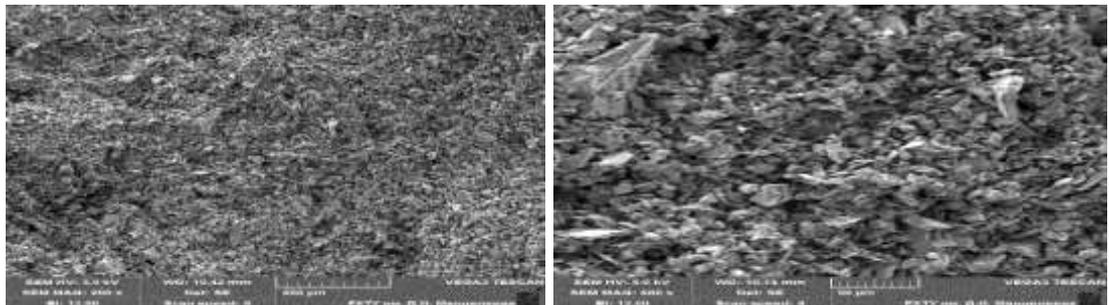
Фотографии сколов трехфракционных образцов пористой керамики со связкой из $Al_2O_3(MgO)$ (3 и 5 % сверх 100 %), данные которых приведены на рис. 3.32, показаны на рис. 3.33 и 3.34.



(200x)

(600x)

Рис. 3.33. Снимки керамики (РЭМ), обожженной при $T - 1500^\circ\text{C}$ и $P_{\text{уд.}} - 25 \text{ МПа}$ из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм-5 %); (28 – 40 мкм-15 %); (10 – 14 мкм-80 %) при 3 %, $P_{\text{окры}} 44\%$, $\sigma_{\text{изг}} 10,4 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 1,62 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 2,32 \text{ мкм}$.



(200x)

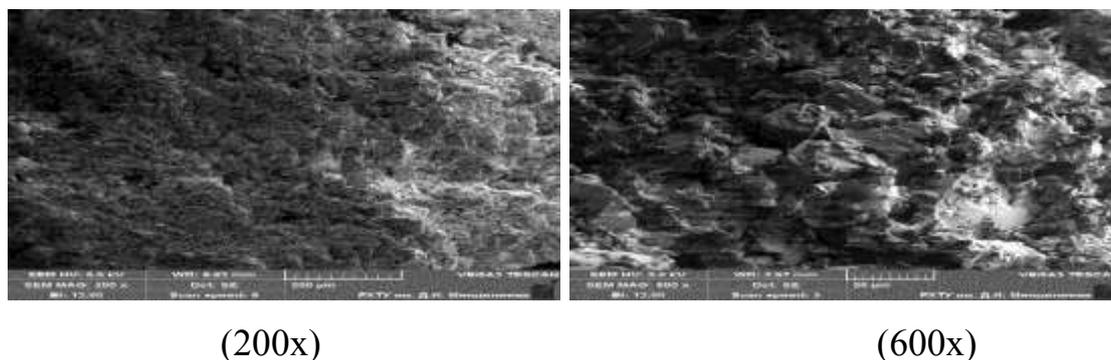
(600x)

Рис. 3.34. Снимки керамики (РЭМ), обожженной при $T - 1550^\circ\text{C}$ и $P_{\text{уд.}} - 25 \text{ МПа}$ из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм-5 %); (28 – 40 мкм-15 %); (10 – 14 мкм-80 %) при 5 %, $P_{\text{окры}} 43\%$, $\sigma_{\text{изг}} 12,6 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 1,4 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 2,2 \text{ мкм}$.

$P_{\text{окры}} 43\%$, $\sigma_{\text{изг}} 12,6 \text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 1,4 \text{ мкм}^2$, $R_{\text{пор}} 2,2 \text{ мкм}$.

В трёхфракционных смесях ЭПК (образцы 40/10/50-S) со связкой из системы SiC – MgO (3 и 5 % сверх 100 %) коэффициент газопроницаемости образцов изменялся от 0,93 до 1,7 мкм². При повышении температуры обжига (с 1450 до 1500°C) значительно возрастала их прочность. При 3 % связки прочность при изгибе увеличивалась от 18,3 до 26 МПа, а при 5 % – от 22,7 до 33 МПа. Для образцов 80/15/5-S коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига с 1450 до 1500°C изменялся от 0,94 до 1,6 мкм². При этом прочность при

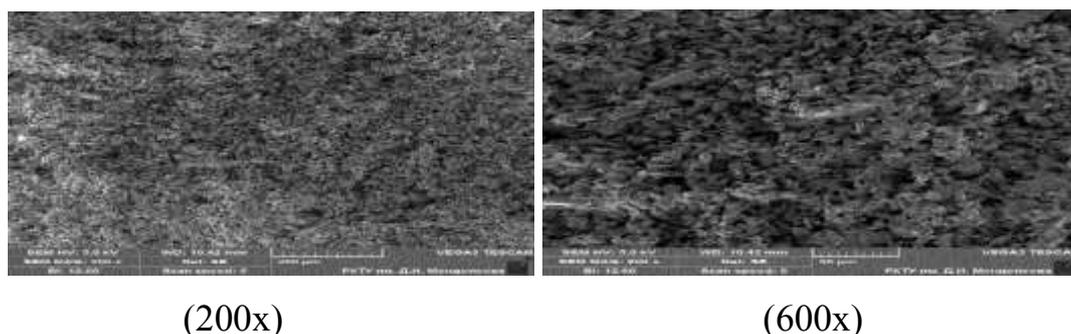
изгибе увеличивалась от 31,5 до 36 МПа при 5 % связки и от 19,8 до 27,6 МПа – при 3 %.



(200x)

(600x)

Рис. 3.35. Снимки керамики (РЭМ), обожженной при $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд.}} = 25\text{ МПа}$ из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм-50 %); (28 – 40 мкм-10 %); (10 – 14 мкм-40 %) при содержании связки 3 %, $P_{\text{окры}} 33\%$, $\sigma_{\text{изг}} 18,3\text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 1,7\text{ мкм}^2$ и $R_{\text{пор}} 2,7\text{ мкм}$.



(200x)

(600x)

Рис. 3.36. Снимки керамики (РЭМ), обожженной при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд.}} = 25\text{ МПа}$ из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм-50 %); (28 – 40 мкм-10 %); (10-20 мкм-40 %) при содержании связки 5 %, $P_{\text{окры}} 30\%$, $\sigma_{\text{изг}} 36\text{ МПа}$, $K_{\text{газ}} 1,0\text{ мкм}^2$ и $R_{\text{пор}} 2,2\text{ мкм}$.

Анализ данных, приведенных в таблицах, указывает, что при повышении температуры спекания с 1450 до 1500 $^{\circ}\text{C}$ газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлении прессования 25 МПа, практически не изменялась.⁷

Проведенная работа показала, что пористую проницаемую керамику,

⁷ Беяков 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.

перспективную для фильтров и подложек мембран, возможно изготовить спеканием на воздухе при температурах 1450 – 1550°C из смеси трех фракций электроплавленного корунда F-180; F-360; F-600 (100 %) с использованием двух разных связок – $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ (3 и 5 мас.% сверх 100 %) [210, 211].⁷

В разделах 3.5 и 3.6 изучали керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости образцов пористой керамики, изготовленной из трёхфракционных порошков ЭПК и связок на основе высокодисперсного Al_2O_3 с добавкой MgO (ГЛМК) или системы $\text{SiC} - \text{MgO}$. Исследования показали, что полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.⁷ Однако коэффициент газопроницаемости трёхфракционных составов оказался ниже, чем при использовании двух и монофракционных составов.⁷ Поэтому было решено для повышения пористости и газопроницаемости использовать легкоудаляемые добавки (NH_4HCO_3).

3.9. Пористая проницаемая керамика с трёхфракционным наполнителем из ЭПК со связующими на основе высокодисперсного Al_2O_3 или системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ и выгорающими добавками

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

В этом разделе описаны исследования в области получения пористых керамических материалов на основе трёхфракционных порошков ЭПК с упрочняющими связками на основе высокодисперсного корунда с добавкой MgO

⁷ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой корундовой керамики с упрочняющими добавками на основе корунда и системы SiC-MgO // Техника и технология силикатов. 2017. №1. С. 26 – 29.

(ГЛМК) или системы SiC – MgO и выгорающими добавками.⁸

В качестве наполнителя использовали порошки электрокорунда (ЭПК) с различными средними размерами зерен: F180 (63 – 80 мкм), F360 (28 – 40 мкм), F600 (10 – 14 мкм).⁸ В качестве упрочняющих добавок использовали связки из порошка дисперсного оксида алюминия (размер зерен ~ 2 мкм), легированного MgO (0,25 масс.%) (Al₂O₃ (MgO)) или добавку в системе SiC – MgO.⁸ Для её получения смешивали порошки дисперсного SiC с размером зерен 3 – 4 мкм и MgO с размером зерен 1 – 2 мкм.⁸ Соотношение по массе SiC к MgO составляло 2:1.⁸ Связки вводили сверх 100 % по отношению к наполнителю.⁸ Для композиционных составов были выбраны составы трех фракций ЭПК: крупной, средней и мелкой.⁸ В качестве порообразователей использовали гидрокарбонат аммония NH₄HCO₃.⁸

Выбор этого продукта основывается на следующем: бикарбонат аммония полностью разлагается при температуре 55 – 60°C без образования жидкой фазы и зольного остатка.⁸ В других экспериментах в качестве порообразователя применяли некоторые органические соединения, такие как ацетат аммония и лимонную кислоту.⁸ При сушке полуфарбриката эти порообразователи плавилась с образованием жидкой фазы, что приводило к деформации материала под собственным весом, так как далее от применения таких соединений отказались.⁸ В табл. 3.19 (см. выше) приведены исследованные составы, из которых отпрессованы образцы при давлении 100 МПа.⁸

Для приготовления формовочной массы в качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5 %).⁸ Временную технологическую связку вводили в количестве 7 % от массы шихты.⁸ Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании.⁸ Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через

⁸ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Техника и технология силикатов. 2017. №2. С. 18 – 22.

сито №3. Из полученной формовочной массы прессовали образцы.⁸ Из полученных формовочных масс прессовали методом одноосного полусухого прессования балочки размером 60x15x6,5 мм.⁸ Для всех составов давление прессования составляло 100 МПа.⁸ Образцы обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана.⁸ Образцы нагревали до 700°C со скоростью 2 °C/мин, затем делали выдержку в течение 30 мин.⁸ Далее образцы нагревали до максимальной температуры обжига с различными скоростями: до 1450 – 160 °C/час, до 1500 – 180 °C/час, до 1550 – 200 °C/час.⁸

Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляло 2 ч.⁸ Охлаждение образцов проводили вместе с печью.¹ Режимы прессования и обжига образцов приведены в таблице 3.20.

⁸ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Техника и технология силикатов. 2017. №2. С. 18 – 22.

Составы исследованных образцов, состоящие из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки из высокодисперсного $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ с выгорающими добавками NH_4HCO_3

Сос тав	Наполнитель			Упрочняющие связки сверх 100% наполнителя	Выгорающие добавки NH_4HCO_3 сверх 100% наполнителя
	ЭПК(10 – 14 мкм) (%)	ЭПК (28 – 40 мкм) (%)	ЭПК (63 – 80 мкм) (%)		
1	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %	0 %
2	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %	15 %
3	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %	30 %
4	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %	45 %
5	80	15	5	($\text{SiC} - \text{MgO}$) 5 %	0 %
6	80	15	5	($\text{SiC} - \text{MgO}$) 5 %	15 %
7	80	15	5	($\text{SiC} - \text{MgO}$) 5 %	30 %
8	80	15	5	($\text{SiC} - \text{MgO}$) 5 %	45 %

У спеченных образцов определяли открытую пористость, плотность и прочность при 3-х точечном изгибе, коэффициент газопроницаемости и средний радиуса пор по методикам, описанным в [193]. Результаты определений пористости ($P_{\text{отк}}$), средней плотности изделий ($\rho_{\text{ср}}$), и предела прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) спеченных образцов приведены в табл. 3.21. Для трёхфракционных составов со связкой из системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ ($\text{SiC} - \text{MgO} = 2:1$), представленных в табл. 3.21.

Самая высокая пористость (55%) была получена на образцах, полученных из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) и связки системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ 5 % с 45 % выгорающей добавки, при давлении прессования 100 МПа и температуре обжига 1450°C. Его прочность при

изгибе составляла 19 МПа.⁸ Самый высокий показатель прочности при изгибе (44 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) и связки системы SiC – MgO 5 % с 15 % выгорающей добавки после обжига при 1450°C.⁸ Его открытая пористость составляла 45 %.⁸ Для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки системы SiC – MgO и без выгорающих добавок после обжига при 1450°C был получен самый высокий показатель прочности при изгибе (64 МПа) с открытой пористостью (25 %).⁸ При увеличении содержания выгорающих добавок от 15 до 45 %, прочность образцов значительно уменьшилась для всех составов.⁸

Для трёхфракционных составов со связкой из системы SiC – MgO (SiC– MgO = 2:1), представленных в табл. 3.21, самая высокая пористость (55%) была получена на образцах, полученных из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) и связки системы SiC – MgO 5 % с 45 % выгорающей добавки, при давлении прессования 100 МПа и температуре обжига 1450°C. Его прочность при изгибе составляла 19 МПа.⁸

Самый высокий показатель прочности при изгибе (44 МПа) был получен для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) и связки системы SiC – MgO в количестве 5 % с 15 % NH₄HCO₃ после обжига при 1450°C. Его открытая пористость составляла 45 %.⁸ Для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) с 5 % связки системы SiC – MgO и без NH₄HCO₃ после обжига при 1450°C был получен самый высокий показатель прочности при изгибе (64 МПа), но его открытая пористость была всего 25 %.⁸ При увеличении содержания выгорающих добавок от 15 до 45 %, прочность образцов значительно уменьшилась

⁸ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Техника и технология силикатов. 2017. №2. С. 18 – 22.

для всех составов.⁸

Таблица 3.21

Режимы прессования и обжига образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа, состоящих из смеси трёх фракций наполнителя из электроплавленного корунда и связки из высокодисперсного $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ с выгорающими добавками из NH_4HCO_3

Со- ста в	Наполнитель			Упрочня- ющая связка	Содержание связки сверх 100% наполнителя	Выгорающие добавки NH_4HCO_3 сверх 100% наполнителя	Т обжига, °С
	ЭПК (10 – 14 мкм) (%)	ЭПК (28 – 40 мкм) (%)	ЭПК (63 – 80 мкм) (%)				
1	80	15	5	$\text{SiC} - \text{MgO}$	5	0 %	1450, 1500
2	80	15	5	$\text{SiC} - \text{MgO}$	5	15 %	1450, 1500
3	80	15	5	$\text{SiC} - \text{MgO}$	5	30 %	1450, 1500
4	80	15	5	$\text{SiC} - \text{MgO}$	5	45 %	1450, 1500
5	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	5	0 %	1500, 1550
6	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	5	15 %	1500, 1550
7	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	5	30 %	1500, 1550
6	80	15	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	5	45 %	1500, 1550

Результаты определений пористости ($\text{P}_{\text{отк}}$), средней плотности изделий ($\rho_{\text{ср}}$), и предела прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) спеченных образцов приведены в таблице 3.22.

⁸ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Техника и технология силикатов. 2017. №2. С. 18 – 22.

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

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки SiC – MgO(2:1) сверх 100% наполнителя, %	Выгорающие добавки NH ₄ HCO ₃ сверх 100% наполнителя	П _{отк} , (%)	ρ _{ср} , (г/см ³)	σ _{изг} , (МПа)
80/15/5	5 %	0 %	25,0	2,81	64
80/15/5	5 %	15 %	45,0	1,97	44
80/15/5	5 %	30 %	53,0	1,71	28
80/15/5	5 %	45 %	55,0	1,54	19

Результаты определений пористости, средней плотности изделий, и предел прочности при изгибе спеченных трёхфракционных образцов с упрочняющими связками Al₂O₃(MgO) и SiC – MgO приведены в табл. 3.23.

Для составов, представленных в табл. 3.24, самый высокий показатель прочности при изгибе был получен на образцах, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) и связки Al₂O₃(MgO) 5 %) с 15 % NH₄HCO₃, после обжига при 1500 °C (16 МПа). Его открытая пористость составила 43 %. Самый высокий показатель открытой пористости был получен на образцах, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) и связки Al₂O₃(MgO) 5 %) с 45 % NH₄HCO₃, после обжига при 1500°C

(55,13%) с прочностью при изгибе 9 МПа.⁸

Таблица 3.23

Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 100 МПа и обожженных при температуре 1550°C со связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и с выгорающими добавками NH_4HCO_3

Соотношение фракций наполнителя:	Содержание связки $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ сверх 100% наполнителя, %	Выгорающие добавки NH_4HCO_3 сверх 100% наполнителя	$P_{\text{отк}}$, (%)	$\rho_{\text{ср}}$, (г/см ³)	$\sigma_{\text{изг}}$, (МПа)
ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)					
80/15/5	5 %	0 %	36,0	2,51	26
80/15/5	5 %	15 %	41,0	2,22	19
80/15/5	5 %	30 %	48,0	1,91	17
80/15/5	5 %	45 %	51,0	1,65	10

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 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (60 – 80 мкм) 5 %) и связки системы SiC – MgO(2:1) с 15 % NH_4HCO_3 , после обжига при 1500 °C (45 МПа) (табл. 3.24).⁸ Его открытая пористость составила 35 %.⁸ Самый высокий показатель открытой пористости был получен на образцах, отпрессованных под давлением 100 МПа из смеси фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (20 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) и связки $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %) с 45 % NH_4HCO_3 , после обжига при 1500°C (48 %) с

⁸ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Техника и технология силикатов. 2017. №2. С. 18 – 22.

прочностью при изгибе 21 МПа.⁸ При увеличении содержания NH_4HCO_3 от 15 до 45 %, прочность образцов значительно уменьшилась во всех составах.⁸

Введение добавок NH_4HCO_3 в количестве 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 – 1550°C с добавками уплотняющих связок (5 % сверх 100 % по отношению к наполнителю).⁸ Во время использования легкоудаляемого NH_4HCO_3 от 15 до 45 %, в смеси трёх фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) со связкой из $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ (5 % сверх 100 %) открытая проницаемая пористость образцов значительно повышалась (с 36 до 55 %).⁸ При повышении температуры обжига (с 1500 до 1550°C), при 15% NH_4HCO_3 прочность при изгибе увеличивалась от 16 до 19 МПа, при 30 % – от 29,7 до 13,6 МПа а при 45 % – от 9 до 10 МПа.⁸

Введение NH_4HCO_3 (от 15 до 45 %) к смеси трёх фракций (ЭПК (10 – 14 мкм) 80 %, ЭПК (28 – 40 мкм) 15 %, ЭПК (63 – 80 мкм) 5 %) со связкой из системы SiC-MgO (2:1) (5 % сверх 100 %) открытая проницаемая пористость образцов значительно выросла (с 35 до 55 %).⁸ При повышении температуры обжига с 1450 до 1500°C при 15 % выгорающих добавок прочность при изгибе увеличивается от 44 до 45 МПа, при 30 % – от 28 до 30 МПа а при 45 % – от 19 до 21 МПа.⁸

⁸ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Техника и технология силикатов. 2017. №2. С. 18 – 22.

Керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 100 МПа и обожженных при температуре 1500°C со связками $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и $\text{SiC} - \text{MgO}$ с выгорающими добавками NH_4HCO_3

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100% наполнителя	Выгорающие добавки NH_4HCO_3 сверх 100% наполнителя	$P_{\text{отк}}$, (%)	$\rho_{\text{ср}}$, (г/см ³)	$\sigma_{\text{изг}}$, (МПа)
80/15/5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %	0 %	37,0	2,46	25
80/15/5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %	15 %	43,0	2,00	16
80/15/5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %	30 %	50,0	1,78	14
80/15/5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %	45 %	55,0	1,55	9
80/15/5	$\text{SiC} - \text{MgO}(2:1)$ 5 %	0 %	19,0	3,00	67
80/15/5	$\text{SiC} - \text{MgO}(2:1)$ 5 %	15 %	35,0	2,35	45
80/15/5	$\text{SiC} - \text{MgO}(2:1)$ 5 %	30 %	40,0	2,11	30
80/15/5	$\text{SiC} - \text{MgO}(2:1)$ 5 %	45 %	48,0	1,90	21

Свойства образцов из трёхфракционных порошков ЭПК со связкой $\text{SiC} - \text{MgO}$ (2:1) и удаляемыми связками из NH_4HCO_3 , обожженных при температуре 1450 и 1500°C, представлены в табл. 3.25. Анализ данных, приведенных в табл. 3.25, 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. Увеличение содержания NH_4HCO_3 от 0 до 45 % приводило к тому, что коэффициент газопроницаемости и средний радиуса пор повышались. Максимальную газопроницаемость ($2,9 \text{ мкм}^2$) показали образцы 80/15/5 с NH_4HCO_3 в количестве 45 %, обожженные при температуре спекания 1450°C . Их открытая пористость составила 55 %, однако прочность при изгибе была невелика (19 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5 с NH_4HCO_3 в количестве 30 %, обожженные при температуре спекания 1500°C . Они имели газопроницаемость $2,4 \text{ мкм}^2$, прочность при изгибе 30 МПа и открытую пористость 40 %.

Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 100 МПа и обожженных при температуре 1450 и 1500°C со связкой SiC – MgO (2:1) и выгорающими связками NH_4HCO_3

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Выгорающие добавки NH_4HCO_3 сверх 100% наполнителя	$K_{\text{газ}}$ (мкм^2)	$R_{\text{пор}}$ (мкм)	$P_{\text{отк}}$ (%)	$\sigma_{\text{изг}}$ (МПа)	T обжиг а, °C
80/15/5	0 %	0,3	1,3	25,0	64	1450
80/15/5	15 %	1,7	2,3	45,0	44	1450
80/15/5	30 %	2,5	2,7	53,0	28	1450
80/15/5	45 %	2,9	2,8	55,0	19	1450
80/15/5	0 %	0,2	1,3	19,0	67	1500
80/15/5	15 %	1,5	2,5	35,0	45	1500
80/15/5	30 %	2,4	2,9	40,0	30	1500
80/15/5	45 %	2,7	2,9	48,0	21	1500

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

Свойства образцов из трёхфракционных порошков ЭПК со связками $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и выгорающими связками NH_4HCO_3 , обожженных при температуре 1500 и 1550°C, представлены в табл. 3.26. Анализ данных, приведенных в табл. 3.26, показывает, что при температуре спекания 1500 и 1550°C в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 80/15/5) газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлениях прессования 100 МПа, существенно различались. Увеличение содержания NH_4HCO_3 от 0 до 45% коэффициент газопроницаемости и средний радиуса пор повышаются. Максимальную газопроницаемость ($3,2 \text{ мкм}^2$)

показали образцы 80/15/5 и с содержанием NH_4HCO_3 45 %, обожженные при температуре спекания 1500°C . Их открытая пористость составила 55 %, однако прочность при изгибе была невелика (9 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5 с содержанием NH_4HCO_3 30 %, обожженные при температуре спекания 1550°C . Они имели газопроницаемость $2,5 \text{ мкм}^2$, прочность при изгибе 17 МПа и открытую пористость 48 %.

Таблица. 3.26

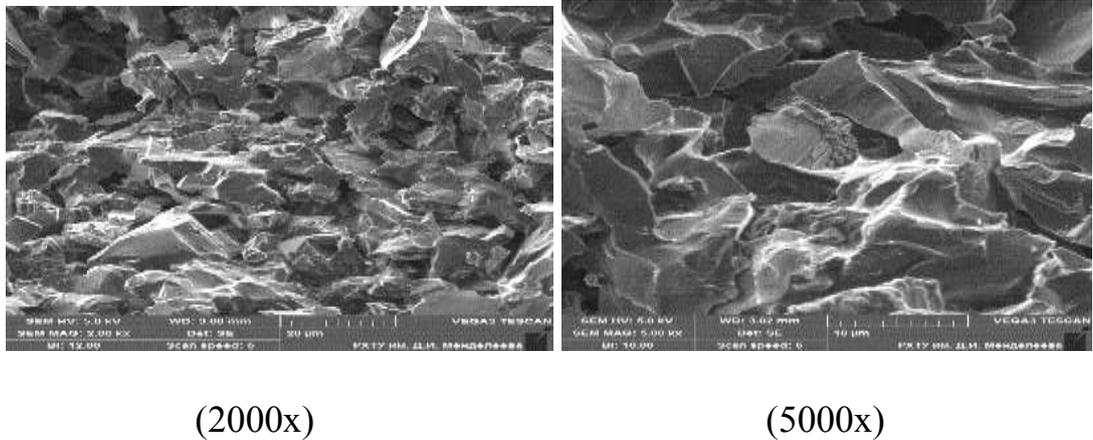
Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства трёхфракционных образцов, изготовленных при давлениях прессования 100 МПа и обожженных при температуре 1500 и 1550°C со связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и выгорающими связками



Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм)	Выгорающие добавки NH_4HCO_3 сверх 100 % наполнителя	$K_{\text{газ}}$ (мкм^2)	$R_{\text{пор}}$ (мкм)	$P_{\text{отк}}$, (%)	$\sigma_{\text{изг}}$, (МПа)	T обжига, $^\circ\text{C}$
80/15/5	0 %	0,2	1,0	37,0	25	1500
80/15/5	15 %	1,9	2,5	43,0	16	1500
80/15/5	30 %	2,7	2,8	50,0	14	1500
80/15/5	45 %	3,2	2,9	55,0	9,0	1500
80/15/5	0 %	0,2	1,0	36,0	26	1550
80/15/5	15 %	1,8	2,5	41,0	19	1550
80/15/5	30 %	2,5	2,7	48,0	17	1550
80/15/5	45 %	3,0	2,9	51,0	10	1550

*Содержание связки сверх 100 % наполнителя, % - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ 5 %

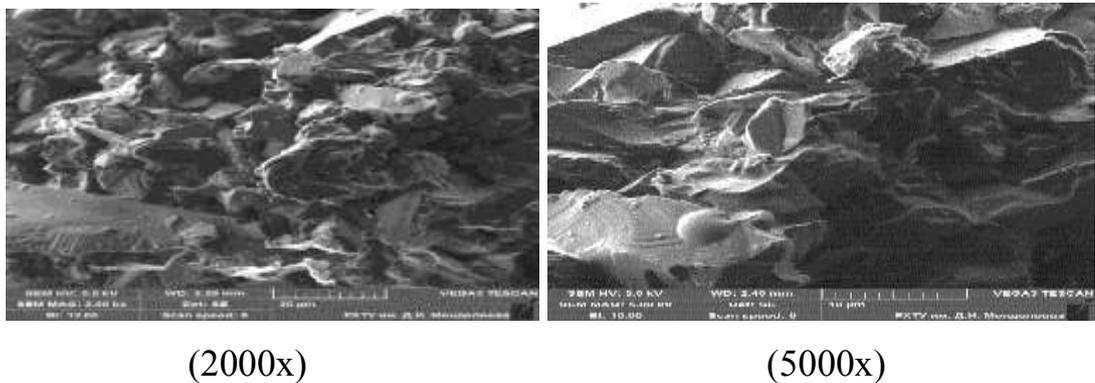
Фотографии сколов трехфракционных образцов пористой керамики со связкой из системы SiC – MgO (5 % сверх 100 %) и добавкой NH₄HCO₃ приведены на рис. 3.37 и 3.38.



(2000x)

(5000x)

Рис. 3.37. Снимки керамики (РЭМ), обожженной при $T=1450^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд}} - 100$ МПа из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм – 5 %); (28 – 40 мкм – 15 %); (10 – 14 мкм – 80 %) при 5 % связки из системы SiC – MgO и добавкой NH₄HCO₃ 15 %, $\Pi_{\text{окры}} 45$ %, $\sigma_{\text{изг}} 44$ МПа, $K_{\text{газ}} 1,7 \text{ мкм}^2$ и $R_{\text{пор}} 2,3$ мкм.

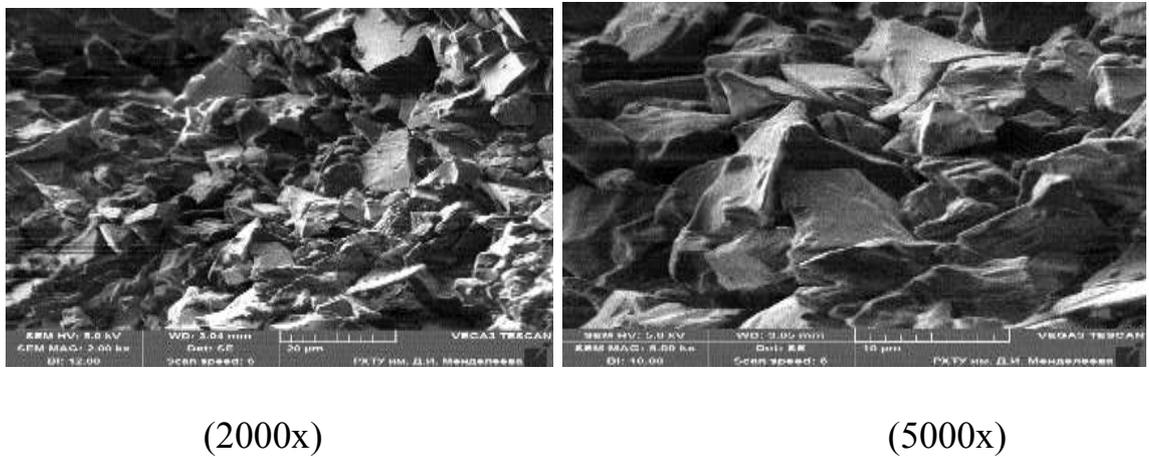


(2000x)

(5000x)

Рис. 3.38 Снимки керамики (РЭМ), обожженной при $T=1500^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{уд}} - 100$ МПа из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм – 5 %); (28 – 40 мкм – 15 %); (10 – 14 мкм – 80 %) при 5 % связкой из системы SiC – MgO и добавкой NH₄HCO₃ 45 %, $\Pi_{\text{окры}} 48$ %, $\sigma_{\text{изг}} 21$ МПа, $K_{\text{газ}} 2,7 \text{ мкм}^2$ и $R_{\text{пор}} 2,9$ мкм.

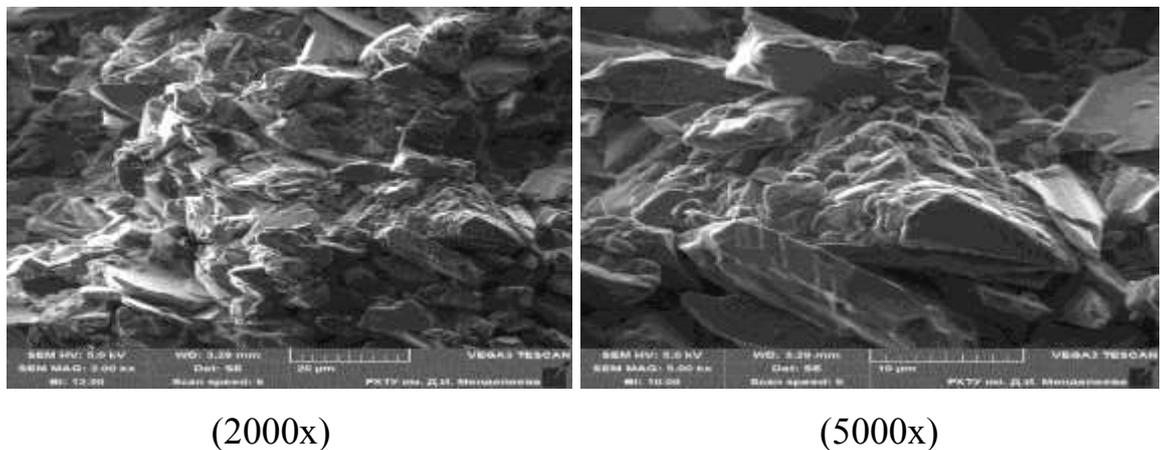
Фотографии сколов трехфракционных образцов пористой керамики со связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ (5 % сверх 100 %) и выгорающей добавкой приведены на рис. 3.39 и 3.40.



(2000x)

(5000x)

Рис. 3.39 Снимки керамики (РЭМ), обожженной при $T-1500^\circ\text{C}$ и $P_{\text{уд}} - 100$ МПа из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм – 5 %); (28 – 40 мкм – 15 %); (10 – 14 мкм – 80 %) при 5 % связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и добавкой NH_4HCO_3 15 %, $P_{\text{окры}} 51$ % , $\sigma_{\text{изг}} 10$ МПа, $K_{\text{газ}} 1,9$ мкм² и $R_{\text{пор}} 2,5$ мкм.



(2000x)

(5000x)

Рис. 3.40. Снимки керамики (РЭМ), обожженной при $T-1550^\circ\text{C}$ и $P_{\text{уд}} - 100$ МПа из шихты: ЭПК (63 – 80 мкм – 5 %); (28 – 40 мкм – 15 %); (10 – 14 мкм – 80 %) при 5 % связкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и добавкой NH_4HCO_3 45 %, $P_{\text{окры}} 48$ % , $\sigma_{\text{изг}} 21$ МПа, $K_{\text{газ}} 3,0$ мкм² и $R_{\text{пор}} 2,9$ мкм.

С повышением содержания добавок NH_4HCO_3 понижается количество межчастичных контактов.⁸ Прочность керамики можно повысить за счет увеличения количества межчастичных контактов и прочности применяемой связки.⁸

Применение связки системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ при массовом соотношении $\text{SiC} - \text{MgO} = 2:1$ оказалось значительно более эффективным, чем связки $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$.⁸ При обжиге образцов со связкой системы $\text{SiC} - \text{MgO}$ на воздухе SiC окисляется до SiO_2 .⁸ При этом может частично образовываться и SiO .⁸ Прохождению реакции способствует MgO , связывающий образующийся SiO_2 .⁸ На диаграмме состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370°C [193].⁸ Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик.⁸ Благодаря появлению жидкой фазы спекание происходило интенсивно, что обеспечивало высокую прочность получаемой пористой керамики.⁸ Хотя применение связки из $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ позволило получить значительно меньшую прочность, чем при использовании связки системы $\text{SiC} - \text{MgO}$, пористая керамика состоит из одной фазы – корунда. Это должно повышать ее химическую стойкость.⁸

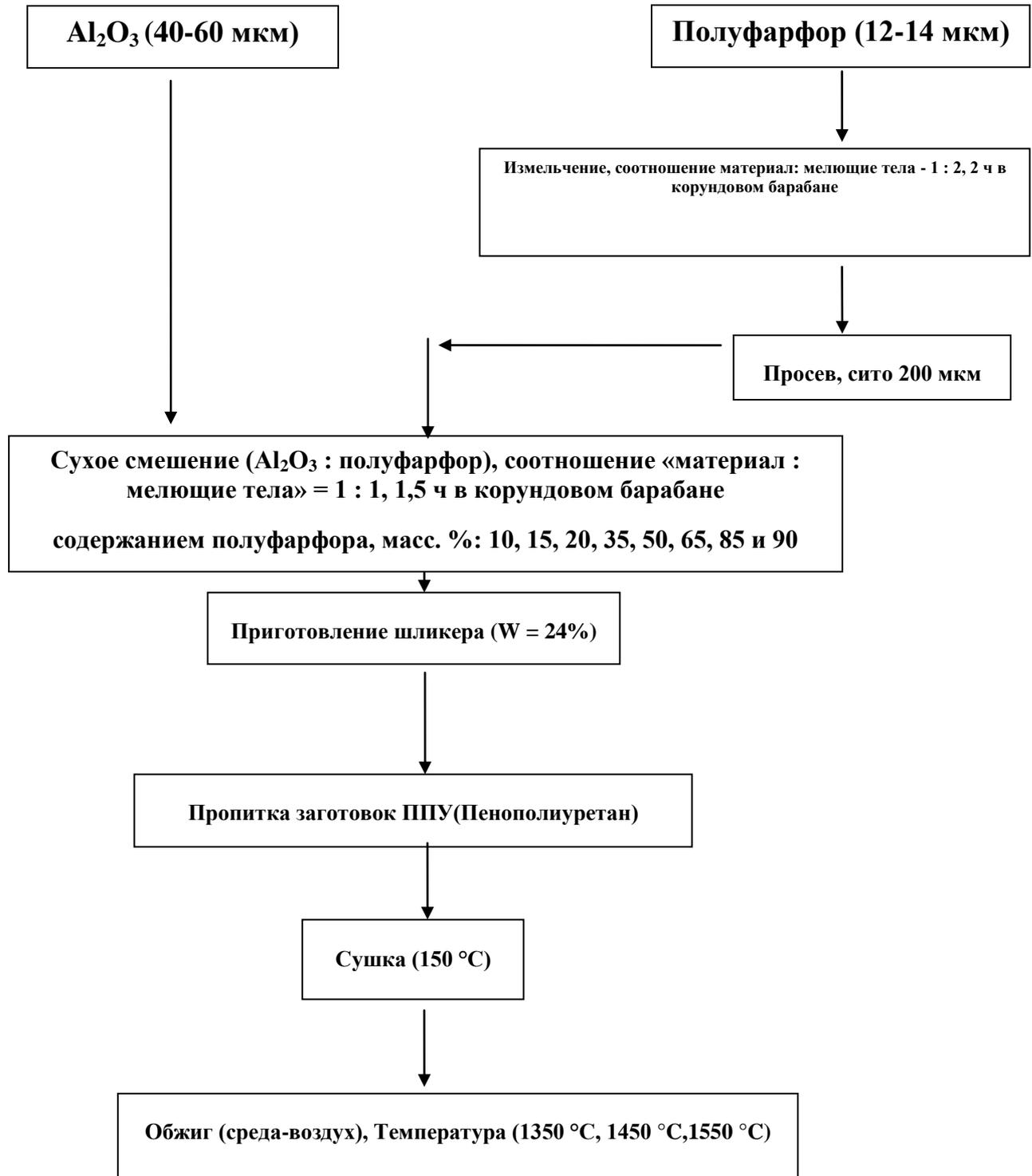
Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.⁸

⁸ Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками // Техника и технология силикатов. 2017. №2. С. 18 – 22.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Технологическая схема получения высокопористой ячеистой корундовой керамики



4.1.1. Методика подготовки и обжига образцов

Высокопористые ячеистые материалы получали путем нанесения керамического шликера на формообразующую подложку из пенополиуретана. Применяли заготовки с размером ячейки 5, 1 и 0,5 мм (см. рис. 4.1). В перемычках пенополиуретанового материала отсутствуют поры, поэтому уплотнение отливки происходит за счет испарения дисперсной водной среды при сушке, вместо удаления из шликера посредством капиллярного всасывания в поры формы. Поэтому, этот метод формования можно представить как литье в непористые полимерные формы.

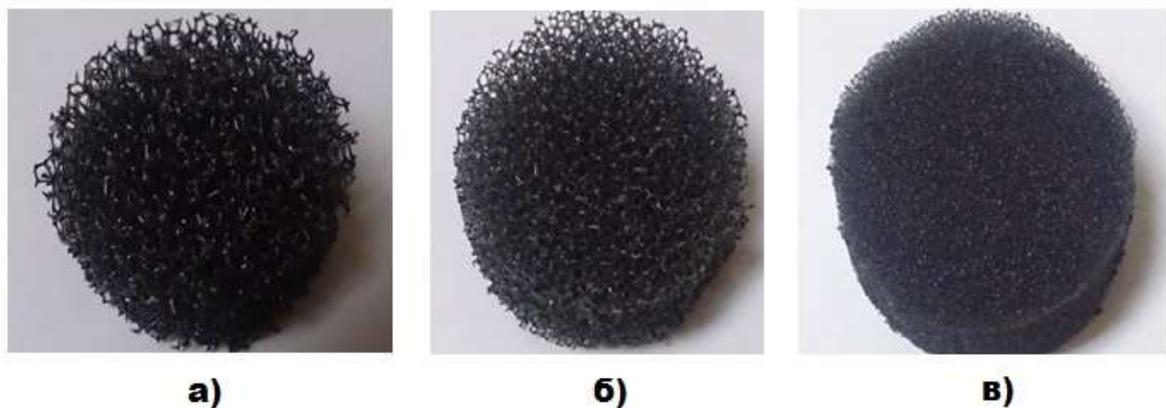


Рис.4.1. Пенополиуритановые (ППУ) матрицы: а) диаметр ячейки 5 мм; б) диаметр ячейки 1 мм; в) диаметр ячейки 0,5 мм.

Для увеличения прочности между зернами Al_2O_3 использовали предварительно измельченную полуфарфоровую массу ПФЛ-1 (гжельская полуфарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ – полуфарфор литейный [200])). 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, со средним размером частиц 12-14 мкм. Помол полуфарфоровой массы (далее полуфарфор) проводили на валковой мельнице в течение 2 ч в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами, соотношение «материал : мелющие тела» = 1 : 2. Затем порошок протирали на сите 200 мкм. Шихту с Al_2O_3 марки ГН-1 и содержанием полуфарфора, масс. %: 10; 15; 20; 35; 50; 65; 85 и 90 смешивали на

валковой мельнице в течение 1,5 ч в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами, соотношение « материал : мелющие тела » = 1 : 1. В полученную шихту вводили 5 %-й водный раствор ПВС, доводя шликер до влажности 24 %. Вязкость шликера в зависимости от содержания полуфарфора представлена на рис. 4.2.

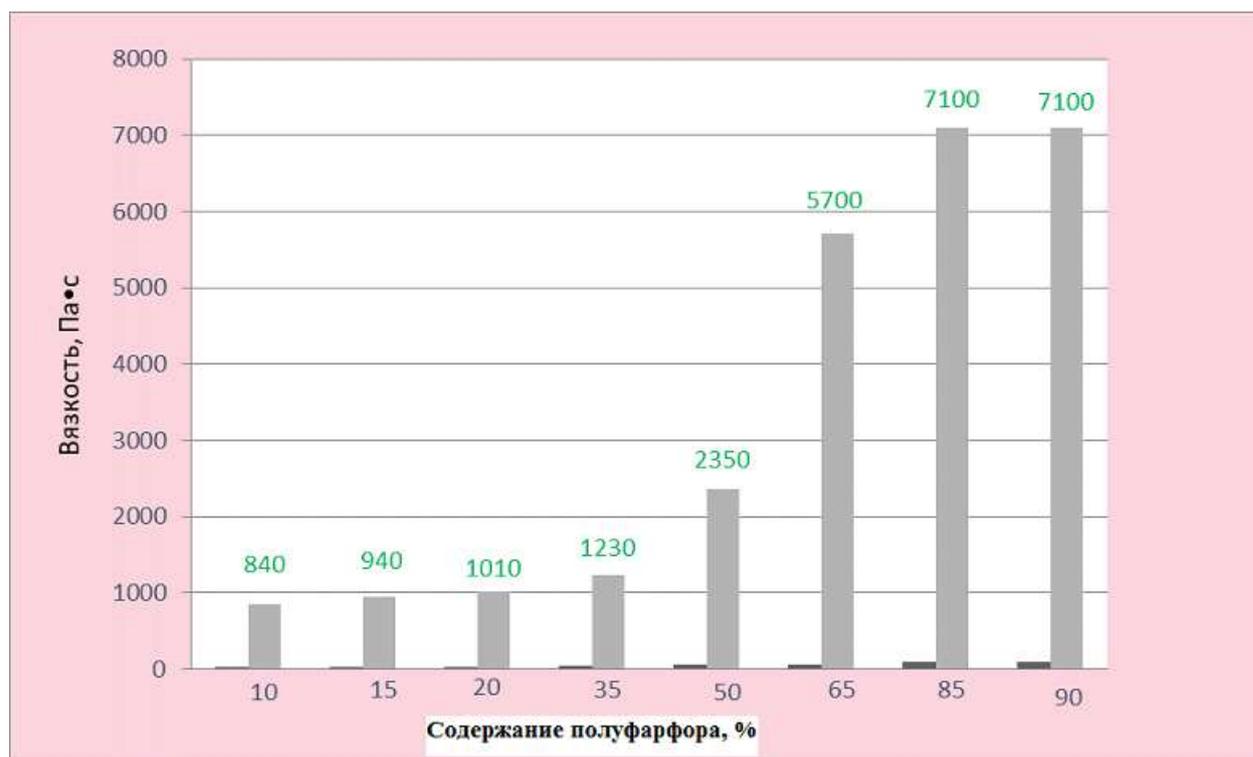


Рис. 4.2. Зависимость вязкости шликера от содержания полуфарфора

Полученным шликером пропитывали заготовки из пенополиуретана (ППУ). Избыток шликера удалялся сжатием заготовки. Сушились образцы при температуре 100 – 120°C в течение 1,5 ч. в сушильном шкафу. При этом образцы переворачивали дважды: впервые после 10 минут от начала сушки, второй раз после 1 часа сушки. Это помогало получить равномерное распределение влажности в порошке. Обжиг, при температурах 1350, 1450 и 1550°C, произведен в хромит-лантановой печи. Нагрев осуществляли по режиму, приведенному в таблице 4.1.

Данный режим обжига позволяет предотвратить деформацию образцов из-за интенсивного удаления продуктов деструкции пенополиуретана. Охлаждение

образцов осуществляли вместе с печью.

Таблица 4.1

Режим обжига высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ)

Температурный интервал, °С.	Скорость подъема температуры, °С/ч.
25 - 370	60
Выдержка 30 минут при t=370	-
370 - 700	100
Выдержка 30 минут при t=700	-
700 -1350	160
700-1450	180
700-1550	200
Выдержка 2 часа при t=1350/1450/1550	-

4.1.2. Структура высокопористой ячеистой керамики

В результате, при обжиге формируется прочный ячеистый каркас, внешний вид образцов после обжига представлен на рис. 3.



Рис. 4.3. Внешний вид высокопористых ячеистых носителей катализаторов после обжига.

Все исследуемые образцы (диаметры ячеек образцов ППУ составляли 0,5 мм) были обожжены при одной температуре 1450⁰С.

На рис. 4.4. представлен образец состава: 90 % Al₂O₃ и 10 % полуфарфора. Из рисунка видно, что связующий компонент, полуфарфор, равномерно распределился в матрице глинозема.

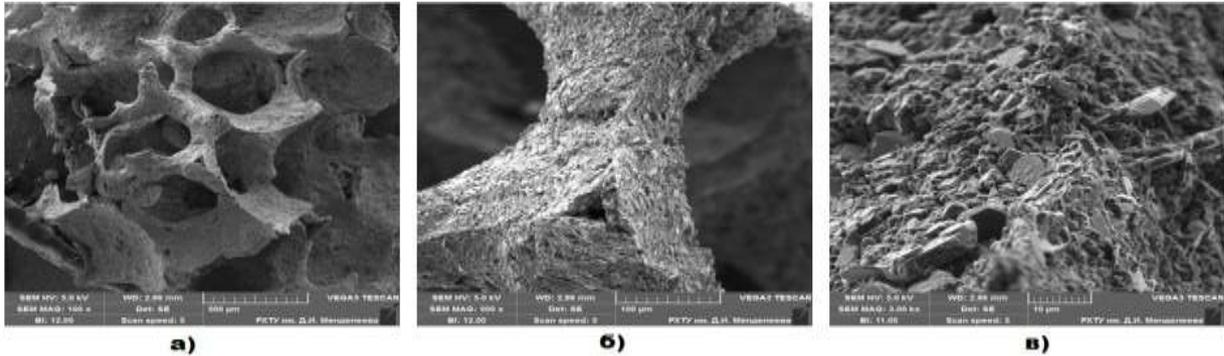


Рис. 4.4. Съемка образцов (состава 90 % Al₂O₃ и 10 % полуфарфора, после обжига при температуре 1450⁰С) на электронном микроскопе при увеличении: а) x 100; б) x 500; в) x 3000.

На рис. 4.5 представлен образец состава: 65 % Al₂O₃ и 35 % полуфарфора. Из рисунка видно, что полуфарфор равномерно распределился, образовав стекловидную фазу, обволакивая зерна глинозема. На снимках б) и в) рис. 4.5 видно, что образовалась также новая фаза с игольчатыми кристаллами муллита.

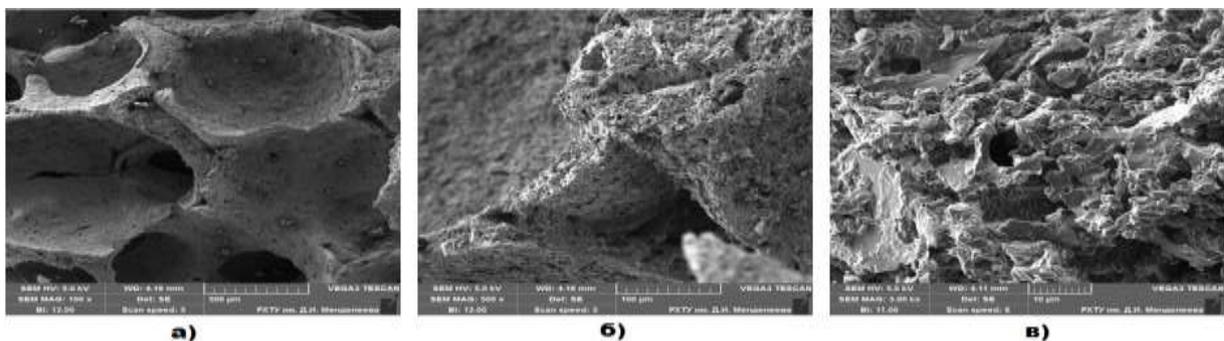


Рис. 4.5. Съемка образцов (состава 65 % Al₂O₃ и 35 % полуфарфора, после обжига при температуре 1450⁰С) на электронном микроскопе при увеличении: а) x 100; б) x 500; в) x 3000.

На рис. 4.6. представлен образец состава: 50 % Al_2O_3 и 50 % полуфарфора. Из рисунка видно, что образовалась монолитная структура, где стекловидная фаза полуфарфора полностью покрывает зерна глинозема.

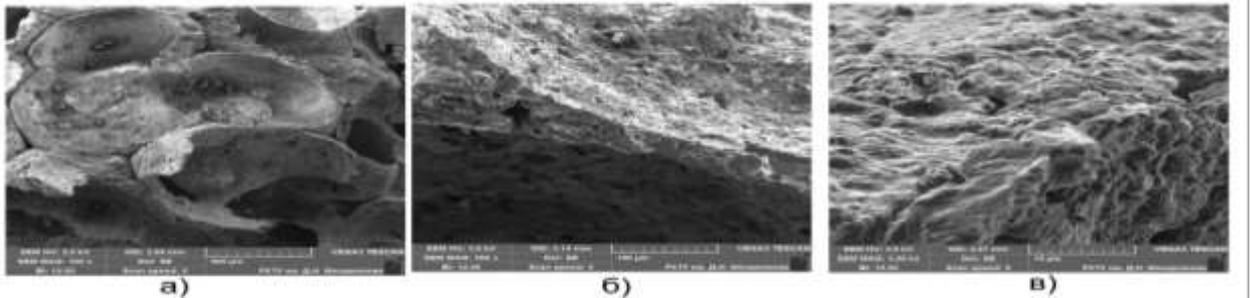
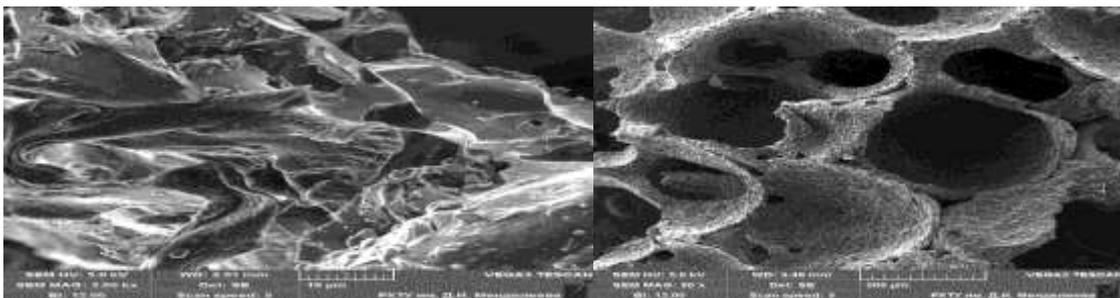


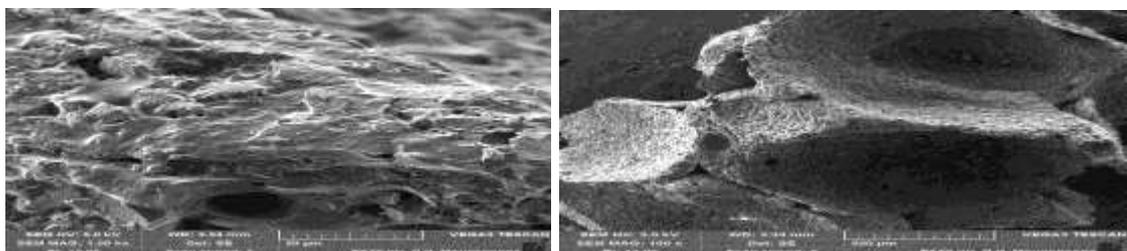
Рис. 4.6. Съемка образцов (состава 50 % Al_2O_3 и 50 % полуфарфора, после обжига при температуре 1450°C) на электронном микроскопе при увеличении: а) $\times 100$; б) $\times 500$; в) $\times 5000$.



(а) перемычка

(б) внешний вид

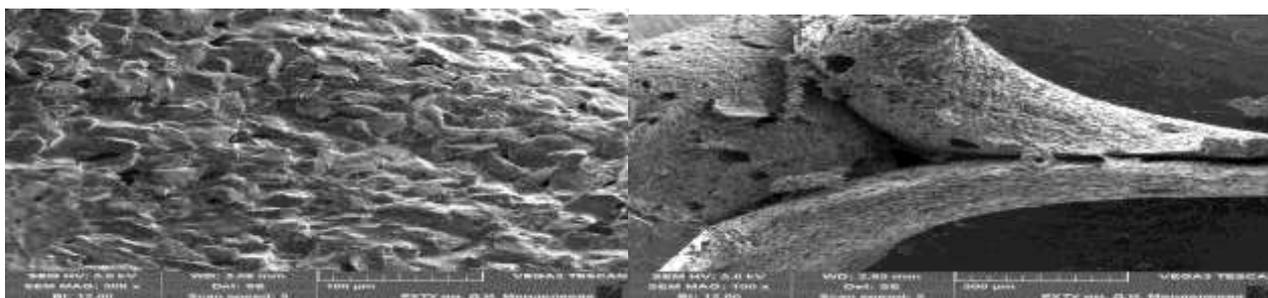
Рис.4.7. Электронно-микроскопические исследования от содержания полуфарфора (50 %) (диаметр ячейки 0,5 мм) после обжига при температуре 1450°C . $\times 5000$.



(а) перемычка

(б) внешний вид

Рис.4.8. Электронно-микроскопические исследования от содержания полуфарфора (50 %) (диаметр ячейки 1 мм) после обжига при температуре 1450°C . $\times 5000$.



(а) перемычка

(б) внешний вид

Рис.4.9. Электронно-микроскопические исследования от содержания полуфарфора (50 %) (диаметр ячейки 3 мм) после обжига при температуре 1450°C. х 5000.

4.1.3. Физические и механические свойства высокопористой ячеистой керамики

В табл. 4.2. приведены линейная огневая относительная усадка ($\Delta l_{ог}$), открытая пористость перемычек (Π_0), прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$). Все значения в этой таблице были вычислены для образцов с различной концентрацией полуфарфора и обожженных при температуре 1450°C.

Если построить график зависимости открытой пористости перемычек от содержания полуфарфора (см. рис. 4.10), то можно наблюдать незначительное снижение пористости на 5 - 20 % с увеличением связующего (полуфарфора). На снимках с электронного микроскопа при увеличении связующего мы наблюдали рост количества стеклофазы и уплотнение перемычек. Незначительное снижение пористости можно объяснить остаточной (оставшейся на месте выгоревшего пенополиуретана), канальной пористостью, которая составляет большую часть пор в перемычках [207].

Керамические свойства образцов высокопроницаемой ячеистой керамики,
 обожженных при температуре 1450 °С

Состав образцов Al ₂ O ₃ (40 - 60 мкм) / Полуфарфор (12 - 14 мкм), масс.%	Диаметр ячейки, мм	П _{отк} , (%)	σ _{сж} , (МПа)	ΔL, (%)
90 / 10	0,3 -- 0,5	47,5	2,75	3,4
	0,8 -- 1,0	51,1	0,98	2,9
	3 -- 5	65,1	0,16	2,4
85 / 15	0,3 -- 0,5	46,3	3,99	4,8
	0,8 -- 1,0	50,5	1,33	4,5
	3 -- 5	62,7	0,29	3,5
80 / 20	0,3 -- 0,5	43,6	9,74	5,5
	0,8 -- 1,0	50,1	4,6	5,2
	3 -- 5	62,3	0,35	4,8
65 / 35	0,3 -- 0,5	40,5	23,61	6
	0,8 -- 1,0	49,6	14,84	5,5
	3 -- 5	61,5	2,37	5,3
50 / 50	0,3 -- 0,5	39,4	35,15	9,9
	0,8 -- 1,0	46,3	23,07	8,2
	3 -- 5	60,6	4,05	7,5
50 / 65	0,3 -- 0,5	27,5	0,9	11
	0,8 -- 1,0	29,1	0,6	9
	3 -- 5	39,3	0,2	5,8
50 / 85	0,3 -- 0,5	26,6	0,8	12,4
	0,8 -- 1,0	28,5	0,6	10,3
	3 -- 5	37,6	0,2	8,5
50 / 90	0,3 -- 0,5	23,3	1,0	19,5
	0,8 -- 1,0	28,5	0,6	13,0
	3 -- 5	31,5	0,2	10,1

На рис. 4.10. также видно, что пористость образцов уменьшается с уменьшением размера диаметра ячейки. Это хорошо подтверждает и гистограмма относительной линейной огневой усадки (см. рис. 8.), на которой хорошо видна обратная зависимость. Линейная огневая усадка образцов после $t_{обж.} = 1450^{\circ}\text{C}$ представлена на рис. 4.11. На рис. 4.12. видна обратная зависимость прочности на сжатие от размера ячеек образцов и прямая зависимость от содержания полуфарфора.

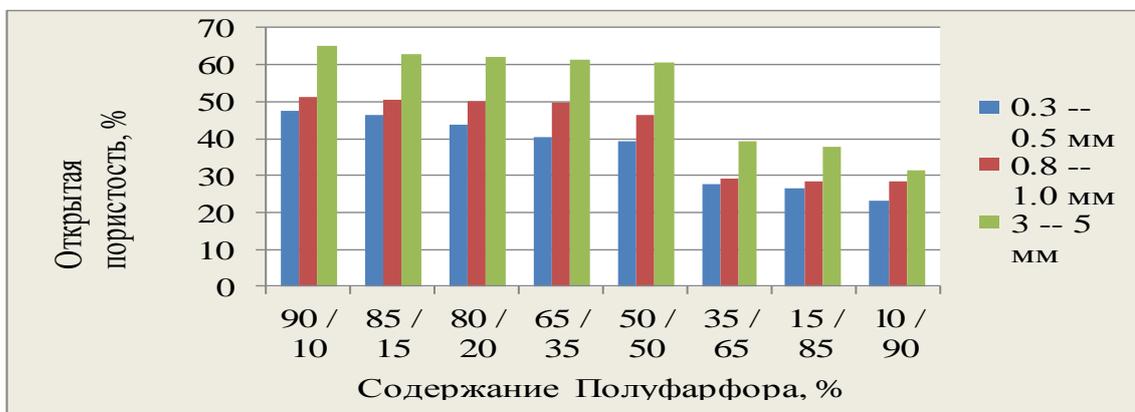


Рис. 4.10. Зависимость открытой пористости перемычек от содержания полуфарфора, $t_{обж.} = 1450^{\circ}\text{C}$.

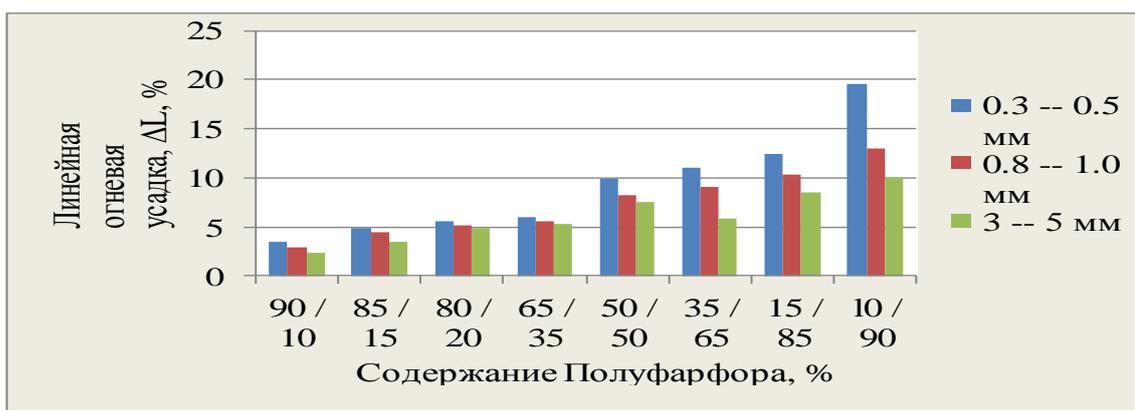


Рис. 4.11. Линейная огневая усадка образцов после $t_{обж.} = 1450^{\circ}\text{C}$.

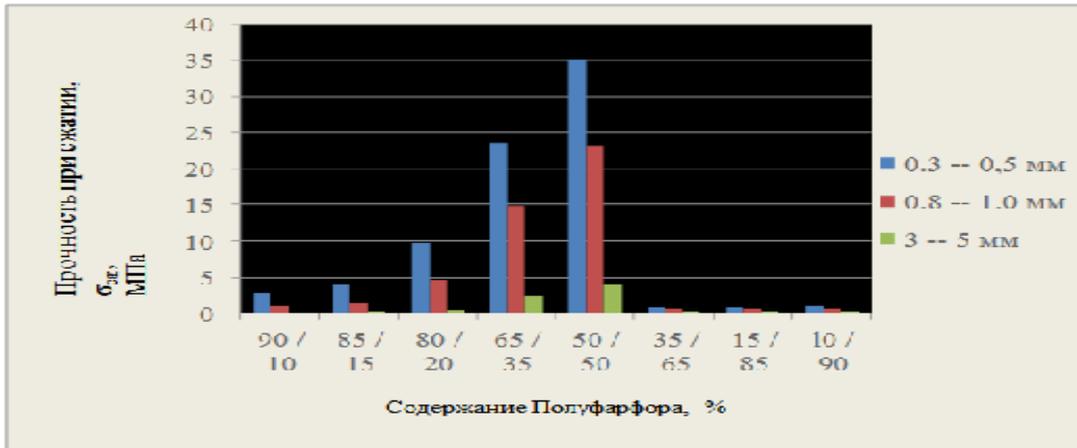


Рис. 4.12. Прочности на сжатие образцов после $t_{\text{обж.}} = 1450^{\circ}\text{C}$.

В табл. 4.3. приведены прочность на сжатие ($\sigma_{\text{сж}}$) и линейная огневая относительная усадка ($\Delta l_{\text{ог}}$) при различном содержании полуфарфора и с разным диаметром ячейки при температуре обжига 1350°C . Из графика зависимости прочности на сжатие от размера ячеек образцов (см. рис. 4.13.) видно, что с уменьшением размера ячеек прочность увеличивается, однако прочность при данной температуре обжига ниже, чем при температуре обжига 1450°C (см табл. 4.2.). Максимальное значение прочности при температуре обжига 1450°C – 35 МПа, а при температуре обжига 1350°C – 30 МПа (см. рис. 4.13). Это подтверждается гистограммой (см. рис. 4.14), линейная огневая усадка образцов тоже меньше. При температуре обжига 1450°C максимальная усадка 19 %, а при температуре обжига 1350°C – 12,8 %. Соответственно спекание частиц прошло хуже.

Керамические свойства образцов высокопроницаемой ячеистой керамики,
 обожженных при температуре 1350 °С

Содержание в образце Al_2O_3 40 - 60 мкм / Полуфарфор 12 – 14 мкм, масс.%	Диаметр ячейки, мм	$\sigma_{сж}$, МПа	ΔL , %
90 / 10	0,3 -- 0,5	2,31	3
	0,8 -- 1,0	0,76	2,5
	3 -- 5	0,28	2
85 / 15	0,3 -- 0,5	3,67	4,4
	0,8 -- 1,0	1,25	4
	3 -- 5	0,32	3,1
80 / 20	0,3 -- 0,5	7,38	5,1
	0,8 -- 1,0	4,57	4,8
	3 -- 5	0,34	4,5
65 / 35	0,3 -- 0,5	23,48	5,6
	0,8 -- 1,0	9,79	6,4
	3 -- 5	1,15	4,7
50 / 50	0,3 -- 0,5	29,66	9,5
	0,8 -- 1,0	10,16	7,7
	3 -- 5	1,65	5,9
50 / 65	0,3 -- 0,5	5,3	10,5
	0,8 -- 1,0	0,5	9,0
	3 -- 5	0,3	8,1
50 / 85	0,3 -- 0,5	2,5	11,4
	0,8 -- 1,0	1,2	10,9
	3 -- 5	0,3	9,9
50 / 90	0,3 -- 0,5	2,5	12,8
	0,8 -- 1,0	0,8	11,1
	3 -- 5	0,1	10,0

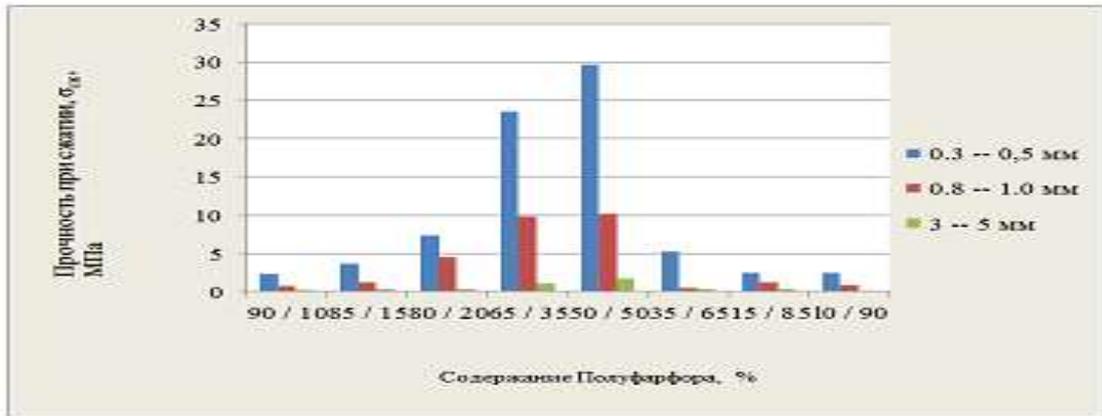


Рис. 4.13. Прочности на сжатие образцов после $t_{\text{обж.}} = 1350^{\circ}\text{C}$.



Рис. 4.14. Линейная огневая усадка образцов после $t_{\text{обж.}} = 1350^{\circ}\text{C}$.

Таблица 4.4

Керамические свойства образцов высокопроницаемой ячеистой керамики, обожженных при температуре 1550°C

Связка	Содержание связки, %	Матрица	Диаметр ячейки, мм	Прочность на сжатие, Кгс/см ²	ΔL, %
Полу-фарфор	50	Al ₂ O ₃ D3 - 40- 60 мкм	0,3~0,5	4,86	3,5
			0,8~1,0	1,69	3,2
			3,0~5,0	0,06	2,9

Из полученных результатов видно, что диаметр ячейки структурного каркаса напрямую оказывает влияние на прочность при сжатии. С уменьшением размера ячеек и с повышением температуры обжига с 1350 до 1450 °С прочность образцов увеличивалась. Максимальное значение прочности при температуре обжига 1450 °С составило 35 МПа, а при температуре обжига 1350 °С – 29,66 МПа. С ростом температуры обжига увеличивалась линейная усадка образцов. При температуре обжига 1450 °С максимальная усадка была 19,5 % для размера диаметра 0,3 – 0,5 мм, 13,0 % – (0,8 – 1,0 мм) и 10,1 % – (3 – 5 мм), а при температуре обжига 1350 °С – 12,8 % для размера диаметра 0,3 – 0,5 мм, 11,1 % – (0,8 – 1,0 мм) и 10,0 % – (3 – 5 мм).

На ухудшение свойств влияет рекристаллизация муллита. Образовавшийся первичный муллит при 1550 °С растворялся в жидкой фазе, а при охлаждении происходила его кристаллизация в виде более крупных кристаллов. Жидкость появляется при 700 °С (эвтектика), и ее содержание увеличивается с повышением температуры. Силы поверхностного натяжения расплава сближают зерна, идет усадка и уплотнение.

Одновременно растворяются новые компоненты, увеличивая объем расплава. Если расплава много – начинается пластическая деформация изделий. При обжиге происходит образование муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (наибольшая интенсивность при 1000...1200 °С). При высоком содержании Al_2O_3 образуется много игольчатых кристаллов, которые при дальнейшем нагревании растут, приводя к расширению заготовки (уменьшая конечную усадку), разрыхляя структуру керамику и снижая ее прочность.

На спекание влияет газовая среда. В восстановительной среде можно снизить температуру обжига (на 100 – 120 °С). Охлаждение изделий после обжига вызывает напряжения в материале при переходе из пиропластического состояния в хрупкое, при модификационных превращениях кварца, при перепадах температур (опасные переходы: 600 – 550 °С и 240 – 180 °С, а также 1200 – 1000 °С).

Пористость перемычек при содержании полуфарфора в количестве от 50 % масс. до 90 % масс. увеличивается, и при этом прочность образцов уменьшается.

Это может быть связано с образованием значительного количества стекловидной фазы. На образцах (содержание в образце Al_2O_3 40 - 60 мкм / полуфарфор, 50 % масс.) обожженных при температуре 1450 °С было проведено определение газопроницаемости.

Результаты экспериментов показывают, что газопроницаемость полученных материалов зависит от диаметра ячейки. Коэффициент газопроницаемости для керамики с ячейками 0,5мм составляет $11,74 \text{ мкм}^2$, с ячейками 1,0 мм – $7,53 \text{ мкм}^2$, с ячейками 3-5 мм – $6,73 \text{ мкм}^2$, то есть газопроницаемость в зависимости от размера ячеек в керамике можно регулировать в широких пределах в динамике 1,5-2 порядков.

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

4.2.1. Изготовление ячеистой керамики и обжига образцов

Карбид кремния имеет высокую долю ковалентности химических связей, что затрудняет диффузионный массоперенос в твердой фазе и получение плотной прочной керамики твердофазным спеканием. Без использования добавок можно получать прочную керамику реакционным спеканием, но она обычно имеет открытую пористость не менее 15 %. Для получения плотной прочной керамики чаще всего используют жидкофазное спекание с применением специальных добавок [212, 213, 214].

В работе [215] при получении пористой керамики для связывания частиц SiC применяли Al_2O_3 с добавкой Y_2O_3 . Для создания пористости использовали графит. Соотношение в формовочной массе SiC, Al_2O_3 и графита составляло по мольной массе 5:3:2. Образцы спекали при температурах 1350, 1450 и 1500°С. Содержание Y_2O_3 изменяли в ряду, масс. %: 0; 0,5; 1,5; 3,0; 4,5. При спекании происходило окисление SiC с образованием SiO_2 . По мнению авторов, при этом образовывалось низковязкое стекло в системе Y--Al--Si--O. Оно обеспечивало жидкофазное

спекание. В нем образовывался муллит, обеспечивающий упрочнение керамики. После охлаждения в материале обнаружен муллит и непрореагировавший SiO_2 . Максимальная прочность керамики была получена при 1,5 мас. % Y_2O_3 . Влияние оксидов иттрия на спекание муллита было изучено в работах [216-219].

При этом высокоплотная муллитовая керамика была получена как при предварительном синтезе муллита, так и при его синтезе в процессе спекания заготовки из смеси порошков Al_2O_3 и SiO_2 . Высокоплотную керамику с указанными добавками удалось получить для составов с различными мольными соотношениями оксидов алюминия и кремния: 0,5/1; 1/1; 3/2; 2/1 [220]. Наиболее высокие прочностные свойства были получены для керамики со стехиометрическим составом муллита. Высказано предположение, что в присутствии указанных добавок возможно образование твердых растворов не только Al_2O_3 в $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, но и SiO_2 в $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [219].

В предлагаемой работе в качестве упрочняющего и спекающего компонента, соединяющего частицы SiC , использовали муллит с добавками оксида иттрия (1, 3, 5 %). Муллит с добавками Y_2O_3 синтезировался отдельно. Для его синтеза использовали гидроксид алюминия, диоксид кремния и шестиводный хлорид иттрия. Потери при прокаливании для гидроксида алюминия, диоксида кремния и хлорида иттрия – 35,14; 10,94; и 62,9 % соответственно. Порошки Al_2O_3 и SiO_2 отдельно подвергали мокрому помолу в планетарной мельнице для повышения их активности к спеканию. Затем проводили мокрый помол смеси этих порошков, соответствующий их процентному содержанию в муллите (Al_2O_3 - 71,8 %; SiO_2 - 28,2 %) с учетом потерь при прокаливании и добавками хлорида иттрия (1, 3, 5 % сверх 100 % смеси муллитового состава). Помол также осуществляли на планетарной мельнице в течении 40 мин. Использовали корундовые барабаны с мелющими телами из ZrO_2 , соотношение «материал : мелющие тела» = 1 : 4,5. Затем порошок сушили и протирали для усреднения порошка через сито с размером отверстия 100 мкм. Стадию мокрого помола повторяли 2–3 раза. Затем из данного порошка синтезировали муллит. Образование муллита начиналось при 1100 °С и заканчивалось при 1300 °С. Полученный муллит подвергали мокрому помолу на

планетарной мельнице в течение 40 минут с последующим протираанием через сито с размером отверстия 100 мкм. Применяемый порошок карбида кремния имел следующее распределение частиц по размерам (мкм - % от состава): > 100 – 15 %, > 50 – 65 %, > 12-15 – 20 %. К порошку карбида кремния добавляли приготовленный порошок муллита с добавкой Y_2O_3 . Перемешивание проводили сухим способом корундовыми шарами в течение 40 минут в полимерном барабане (соотношение «материал : мелющие тела» = 1:1).

Для получения шликера в полученную смесь вводили 24 % водного раствора поливинилового спирта (ПВС). Раствор содержал 7 % ПВС. Полученным шликером пропитывали заготовки из пенополиуретана (ППУ). Избыток шликера удаляли сжатием заготовки. Сушка проходила в сушильном шкафу. Температура 100 – 120 °С в течение 1,5 ч. При этом образцы дважды переворачивали: первый раз после 10 мин от начала сушки, второй раз – после 1 ч начала сушки. Это способствовало более равномерному распределению влажности порошка внутри заготовки из ППУ. Температура обжига составила 1350 и 1450 °С. Обжиг проходил в хромит-лантановой печи на воздухе. Нагрев образцов проводили по режиму, приведенному в табл. 4.5. Данный режим обжига позволил предотвратить деформацию образцов из-за интенсивного удаления продуктов деструкции пенополиуретана. После обжига были получены керамические образцы с пористостью, приближающейся к пористости ППУ – до 95% (рис. 4.15).



Рис. 4.15. Внешний вид полученных ВПЯМ после обжига.

Режим обжига высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ)

Температурный интервал, °С.	Скорость подъема температуры, °С/час.
25 - 370	60
Выдержка 30 минут при t=370	-
370 - 700	100
Выдержка 30 минут при t=700	-
700 -1350	160
700-1450	180
Выдержка 2 часа при t=1350/1450	-

4.2.2 Определение линейной усадки, пористости, водопоглощения, средней плотности изделия (ГОСТ 2409-80) и предел прочности при изгибе (ГОСТ 8462-75)

Для оценки свойств перемычек между крупными порами из шликера, используемого для получения ВПЯМ, были изготовлены балочки методом литья в гипсовые формы. Заготовки сушили сначала в форме, а затем в сушильном шкафу при той же температуре, что и заготовки ВПЯМ. Затем их обжигали вместе с ВПЯМ по тому же режиму. Хотя условия получения перемычек в ВПЯМ и балочек несколько отличаются, для оценки свойств перемычек данные, полученные на балочках, использовать можно. Свойства балочек, представлены в табл. 4,6, где ΔL – усадка образца, ρ_c – средняя плотность, P_0 – пористость открытая, $\sigma_{сж}$ - прочность при сжатии.

Порошки и полученные изделия отличались лишь процентным содержанием Y_2O_3 в муллите (1; 3; 5 %). Поэтому сравнение образцов проводили по изменению в них содержания Y_2O_3 .

Данные табл. 4.6 свидетельствуют о крайне низком значении усадки образцов

при обжиге (~1,5 %) и значительной пористости (~35 %). Такая пористость приводит к плотности 2,2 – 2,5 г/см³, что согласуется с данными из литературы [221, 222].

Таблица 4.6

Свойства ВПЯМ при температурах обжига 1350 и 1450⁰С

Содержание Y ₂ O ₃ , масс.%, и температура обжига, °С	ΔL, %	ρ _с , г/см ³	П _{отк} , %	σ _{сж} , МПа
1 %, 1350°С	1,08	2,23	34,0	1,1
3 %, 1350°С	1,14	2,42	29,0	1,2
5 %, 1350°С	1,26	2,40	29,0	1,4
1 %, 1450°С	0,96	2,24	34,0	1,1
3 %, 1450°С	1,34	2,35	31,0	1,1
5 %, 1450°С	1,48	2,42	30,0	1,5

На всех них представлены зависимости свойств перемычек от содержания Y₂O₃ при температурах обжига 1350 и 1450 °С. На рис. 4.16 видно, что пористость образцов уменьшается с увеличением концентрации добавки оксида иттрия и заметно несущественное изменение прочности с ростом температуры.

Как видно из таблицы (4.6), с повышением концентрации Y₂O₃ происходит увеличение прочности изделий. Также заметно, что прочность изделий при температуре обжига 1350⁰С ниже, чем у изделий, обожженных при 1450 °С. Оба эти фактора объясняются возможностью окисления карбида кремния в процессе обжига при повышенных температурах, а оксид иттрия, свою очередь, предохраняет материал от окисления, благодаря образованию на его поверхности защитной пленки.

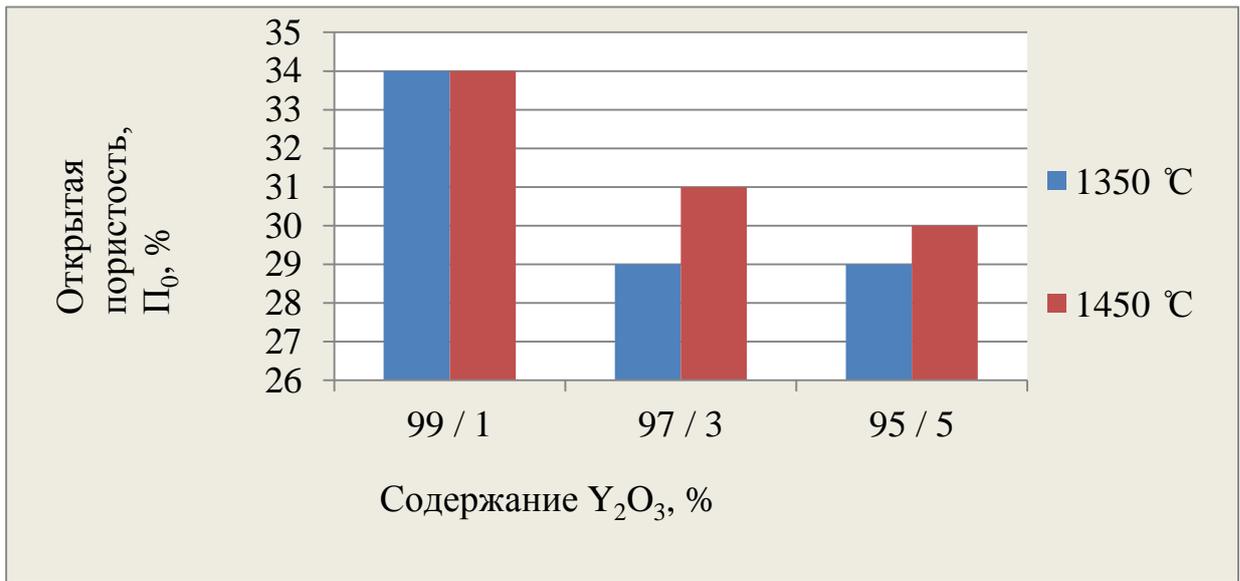


Рис.4.16. Зависимость открытой пористости балочек и роста плотности балочек, имитирующих перемычки ВПЯМ, от содержания Y_2O_3 при температурах обжига 1350°C и 1450°C.

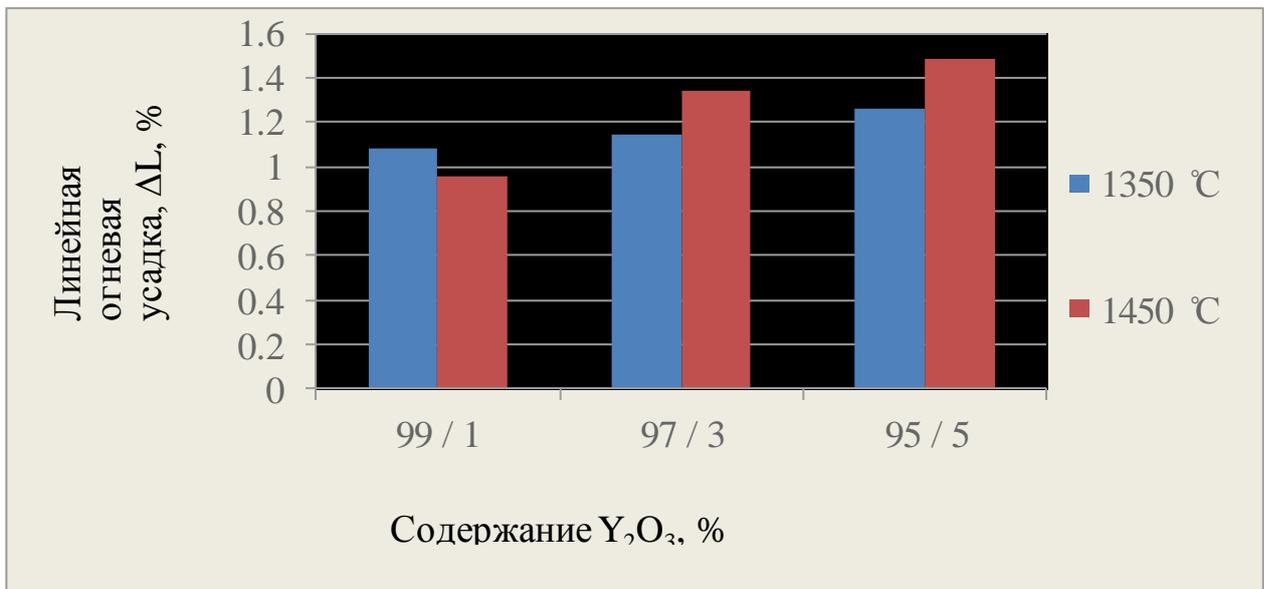


Рис. 4.17. Зависимость линейной усадки балочек, имитирующих перемычки ВПЯМ, от содержания Y_2O_3 при температурах обжига 1350 и 1450°C

Коэффициент газопроницаемости образцов, добавка Y_2O_3
температура обжига 1350 и 1450°C

Состав	$K_{газ}(M_2) \cdot 10^{-8}$	$\Pi_{отк},$ %	$R_{пор}$ Мкм
Y_2O_3 1 % (1350 °C)	0,89	32,70	2,7
Y_2O_3 3 % (1350 °C)	0,94	35,00	1,9
Y_2O_3 5 % (1350 °C)	1,60	40,30	2,4
Y_2O_3 1 % (1450 °C)	0,93	28,50	2,2
Y_2O_3 3 % (1450 °C)	1,07	30,30	2,3
Y_2O_3 5 % (1450 °C)	1,00	31,120	2,2

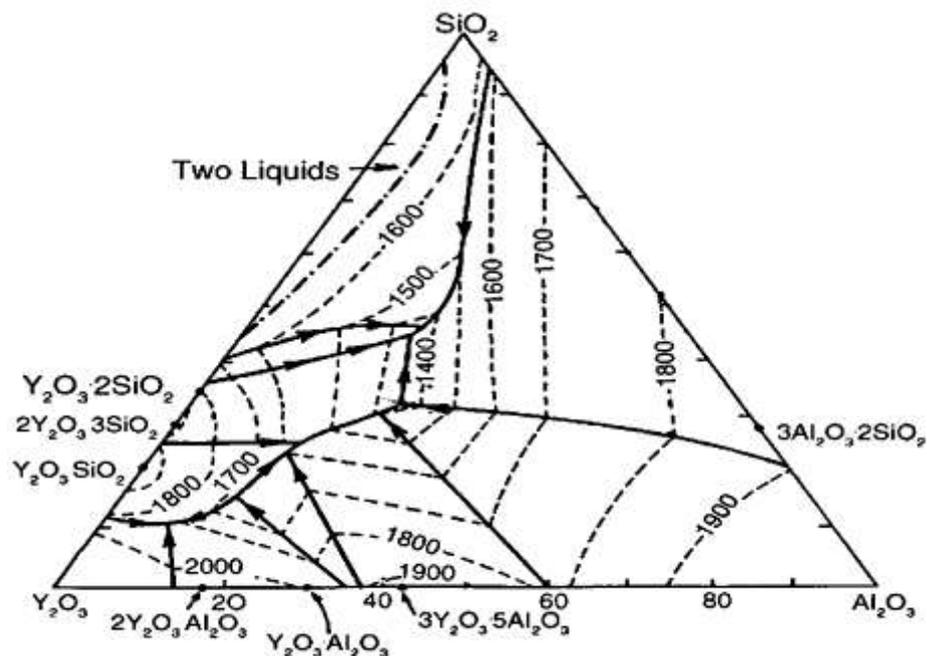


Рис. 4.18. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 - SiO_2 - Y_2O_3 , (по Бондарь И. А. Галахову Ф. Я.) [216].

При спекании изделий при указанных температурах образуется жидкая фаза. На диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, приведенной на рис. 4.18 [223, 224, 225]. Возможно, что дополнительному понижению температуры расплава может способствовать попадание в него SiO , CO и других оксидов с промежуточными степенями окисления, образующиеся при окислении SiC . Несмотря на свою высокую летучесть, они могут некоторое время находиться в расплаве, понижая температуру его плавления и вязкость и способствуя спеканию.

Таким образом, применение предварительно синтезированного муллита с добавками Y_2O_3 в качестве связки, скрепляющей частицы SiC , позволило получить высокопористый ячеистый материал из керамики. Материал был получен пропиткой матрицы из пенополиуретана керамическим шликером и последующими сушкой высокотемпературной термообработкой, приводящей к удалению органики и спеканию керамики. В процессе спекания в окислительной среде поверхность SiC окисляется до SiO_2 . SiO_2 проникает по границам кристаллов муллита внутрь муллитовой связки. При этом в присутствии добавок Y_2O_3 возможно образование твердых растворов SiO_2 в муллите. Прочность полученного ВПЯМ не превышала 0,15 МПа, что объясняется высокой пористостью ВПЯМ и недостаточной прочностью перемычек, которая не превышала 1,5 МПа. Необходимо увеличивать прочность перемычек [226].

4.3. Кислотостойкость пористой керамики и высокопористого ячеистого материала

4.3.1. Кислотостойкость

Кислотостойкость керамических материалов определяли на порошках определенного гранулометрического состава. Использовали в качестве оборудования фильтры, муфельную печь, сушильный шкаф, сита.

Для исследования отбирали образцы с максимальным значением пористости пористой керамики и высокопористого ячеистого материала ВПЯМ (погрешность $\pm 1\text{г}$). Все образцы кипятили в H_2SO_4 Х.Ч. ГОСТ 4204-77 в течение 6, 12 и 24 ч.

образцы извлекали, промывали дистиллированной водой, сушили, прокаливали в муфельной печи и взвешивали на технических весах с погрешностью измерений $\pm 0,01$ г. Кислотостойкость керамических образцов пористой керамики, полученной при разных давлениях прессования, высокопористой керамики оптимальных составов показано в табл. 4.8.

Таблица. 4.8

Кислотостойкость образцов пористой и высокопористой ячеистой керамики

Составы образцов	Давление прессования, МПа	K_k , (%)	t, (ч)
Соотношение ЭПК (0,5 мм) / полуфарфор, масс. 10 %	50	99,8/99,6/99,2	6/12/24
	25	99,8/99,7/99,5	6/12/24
Содержание ЭПК фракций 2 – 3 мм (50%) / 0,5 мм (45%), (полуфарфор, масс. 5 %)	100	99,7/99,6/99,5	6/12/24
	50	99,6/99,5/99,4	6/12/24
	25	99,5/99,4/99,2	6/12/24
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (полуфарфор, масс. 5 %)	25	99,8/99,7/99,5	6/12/24
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (SiC – MgO, масс. 5 %)	25	99,8/99,7/99,5	6/12/24
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) /	25	99,7/99,6/99,5	6/12/24

ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (Al ₂ O ₃ (MgO), масс. 5 %)			
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (SiC – MgO, масс. 5 %), Выгорающие добавки NH ₄ HCO ₃ сверх 100 % наполнителя (15 %)	100	99,6/99,5/99,4	6/12/24
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (Al ₂ O ₃ (MgO), масс. 5 %), Выгорающие добавки NH ₄ HCO ₃ сверх 100 % наполнителя (15 %)	100	99,8/99,7/99,5	6/12/24
(ВПЯМ) Соотношение Al ₂ O ₃ (40 - 60 мкм) /Полуфарфор масс. %, (50/50) Диаметр ячейки, (мм) 3 - 5	-	99,8/99,7/99,2	6/12/24
(ВПЯМ) Соотношение SiC/ муллит с добавками оксида иттрия (5 %) Диаметр ячейки, (мм) 3 - 5	-	99,8/99,7/99,5	6/12/24

В результате исследования установлено, что образцы керамики являются устойчивыми к действию кислоты ($K_x = 99,2 - 99,8 \%$), что является обязательным условием для применения керамики для очистки загрязненной воды. Основные потери по массе выявлены в первые часы испытаний, впрочем, как при всех исследованиях, проводимых с пористыми и ВПЯМ.

4.3.2. Щелочестойкость

Щелочестойкость, как и кислотостойкость ВПЯН, изучали для образцов

пористых и высокопористых материалов.

Использовали в качестве щелочной среды 2н раствор КОН. Образцы нагревали в щелочном растворе в течение 6, 12 и 24 ч. Каждые 4ч образцы извлекали из щелочи, промывали дистиллированной водой, высушивали и прокаливали, после чего взвешивали, и рассчитывали коэффициент щелочестойкости. Результаты показаны в табл. 4.9.

Коэффициент щелочестойкости составил 98,2 – 98,9 %. Это позволит в дальнейшем получить керамику для очистки загрязненной воды.

Таблица. 4.9

Щелочестойкость образцов пористой и высокопористой ячеистой керамики

Составы образцов	Давление прессования, МПа	K_k , (%)	t, (ч)
Соотношение ЭПК (0,5 мм) (90%) / полуфарфор, масс. 10 %	50	98,8/98,5/98,2	6/12/24
	25	98,7/98,4/98,2	6/12/24
Содержание ЭПК фракций 2 – 3 мм (50%) / 0,5 мм (45%), (полуфарфор, масс. 5 %)	100	98,7/98,5/98,2	6/12/24
	50	98,6/98,5/98,2	6/12/24
	25	98,7/98,5/98,2	6/12/24
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (полуфарфор, масс. 5 %)	25	98,7/98,4/98,1	6/12/24
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (SiC – MgO,	25	98,8/98,4/98,2	6/12/24

масс. 5 %)			
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (Al ₂ O ₃ (MgO), масс. 5 %)	25	98,6/98,4/98,2	6/12/24
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (SiC – MgO, масс. 5 %), Выгорающие добавки NH ₄ HCO ₃ сверх 100 % наполнителя (15 %)	100	98,5/98,4/98,2	6/12/24
Соотношение ЭПК фракций (10 – 14 мкм) / ЭПК (28 – 40 мкм) / ЭПК (63 – 80 мкм (80/15/5), (Al ₂ O ₃ (MgO), масс. 5 %), Выгорающие добавки NH ₄ HCO ₃ сверх 100 % наполнителя (15 %)	100	98,5/98,4/98,2	6/12/24
(ВПЯМ) Соотношение Al ₂ O ₃ (40 - 60 мкм) / Полуфарфор масс. %, (50/50) Диаметр ячейки, (мм) 3 - 5	-	98,7/98,4/98,1	6/12/24
(ВПЯМ) Соотношение SiC/ муллит с добавками оксида иттрия (5 %) Диаметр ячейки, (мм) 3 - 5	-	98,9/98,8/98,6	6/12/24

ГЛАВА 5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В данной диссертации разделы (3.1 и 3.2) изучены характеристики, в числе которых коэффициент газопроницаемости, керамических однофракционных составов с полуфарфоровой связкой. Важным аспектом, с экономической точки зрения, является дешевизна и доступность связки. С технологической точки она имеет относительно низкую температуру спекания. Изучена роль зерновых составов. Установлено оптимальное количество связки, температура обжига и давление прессования. В данной работе значение давления составило 25 и 50 МПа, а обжиг проведен при температурах 1350 и 1450 °С. Наполнитель – огнеупорная фракция 0,5 мм ЭПК.

Используя многофракционные заполнители, можно получить керамику невысокой прочности, однако с высокой газопроницаемостью. Открытая пористость в таком случае составит около 40 %, а размер пор будет более равномерным [190].

Данные в исследовании показывают, что открытая пористость образцов находилась в промежутке от 22 до 33 %. Коэффициент газопроницаемости достиг отметку в 4,3 мкм². Прочность образцов невысокая – не более 10 МПа (в разделе 3.1 и 3.2). На основании полученных результатов для достижения большей прочности и сохранения данной пористости было решено использовать в качестве исследуемого образца материал двухфракционного состава для наполнителя из ЭПК.

Далее проводились исследования двухфракционных составов с полуфарфоровой связкой (3.3 и 3.4). Давление прессования – 25; 50 и 100 МПа. Обжиг производили при температурах 1350 и 1450 °С. Крупная фракция в данном исследовании частицы ЭПК 2 – 3 мм. Модельная связка – полуфарфор. Количество связки было выбрано 5 %, величина являлась оптимальной для монофракционного состава, результаты которых были наиболее приемлемы с таким же количеством связки. Надо добавить, что открытая пористость и газопроницаемость несколько уменьшились, но незначительно. Зафиксирован скачок прочности в полтора раза, она составила 15 МПа. Вследствие этого было решено заменить двухфракционный состав на трехфракционный и заменить ЭПК и заменить полуфарфоровую связку на

более прочную. Прочность спеченных образцов со связкой из полуфарфора не очень высока. Одной из предполагаемых причин может быть значительное различие ТКЛР полуфарфора ($4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) и корунда ($8 \cdot 10^{-6} - 8,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Есть вероятность образования микротрещин, напряжений, которые понижают прочность вследствие их возникновения на границе частиц ЭПК с полуфарфоровой связкой.

При проведении исследований использовали полуфарфоровую связку в качестве модельной. Были выявлены закономерности и степень влияния таких параметров как зерновой состав наполнителя, содержание связки, давления прессования и температуры обжига на газопроницаемость, открытую пористость и прочность пористой керамики. Данные результаты могут быть использованы при получении пористой керамики с другими связками и/или наполнителями. Несмотря на то, что изделия, полученные с применением полуфарфоровой связки и наполнителя из ЭПК не отличались высокой прочностью, в ряде случаев (например, при использовании в качестве фильтров) она может оказаться достаточной.

Было установлено, что прочность керамики увеличивается, а пористость и газопроницаемость уменьшается при повышении доли мелкой фракции ЭПК (0.5 мм) за счёт более крупной (2-3 мм). Это может объясняться тем, что мелкая фракция способствует увеличению внутреннего и внешнего трения в процессе прессования, что, в свою очередь, приводит к появлению в образце областей локальных уплотнений, объединяющихся в каркас и воспринимающий на себя усилие прессования. Снижение давления прессования приводило к увеличению газопроницаемости и пористости. Ввиду этого прессование заготовок было решено проводить при 25 МПа, а средний размер крупной фракции ЭПК понизить до 63-80 мкм.

В разделе (3.5 и 3.6) исследовали свойства и коэффициент газопроницаемости керамических трехфракционных составов с полуфарфоровой связкой. Самые лучшие прочностные характеристики показали образцы с двухфракционным составом при соотношении крупной фракции наполнителя к мелкой равном 50/45. Из этого был сделан следующий вывод - исследовать состав с приближенным к указанному соотношением крупной фракции ЭПК к мелкой и ввести небольшое

количество промежуточной фракции. Уменьшили в значительной степени крупную фракцию (до 63 – 80 мкм). Соотношение фракций ЭПК было выбрано следующим: (63 – 80 мкм) 50 %, (28 – 40 мкм) 10 %, (10 – 14 мкм) 40 %. Немаловажным является тот факт, что для оценки роли самой мелкой фракции ЭПК был выбран состав, состоящий преимущественно (на 80 %) из нее: (63 – 80 мкм) 5 %; (28 – 40 мкм) 15 %; (10 – 14 мкм) 80 %. На реологию массы, а также на упрочнение каркаса должно было влиять присутствие небольшого количества более крупных фракций. Специально для исследования были изготовлены образцы, наполнитель которых состоял из трёхфракционных порошков ЭПК. В качестве связки использовали порошки полуфарфоровой массы. Прессовали заготовки при давлении 25 МПа, а температуры их спекания были 1450 и 1500°C.

Результатом данного исследования является тот вывод, что газопроницаемость материалов, обжиг которых проходил при 1450 и 1500°C, существенно различалась, в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50 и 80/15/5 со связкой из полуфарфора). Однако давление было одинаковым и составило 25 МПа. Максимальную газопроницаемость (1,45 мкм²) показали образцы 40/10/50 со связкой из полуфарфора 3 %, обожженные при температуре обжига 1450°C. Значение открытой пористости составило 44 %, а прочность при изгибе была невелика (8,2 МПа). Можно выделить, что более предпочтительны образцы состава 80/15/5 со связкой в количестве 3 %, обожженные при температуре спекания 1500°C. Показания газопроницаемости составили 0,91 мкм², прочность при изгибе 13,4 МПа. Открытая пористость 41 %.

Из данных работ видно, что открытая пористость и газопроницаемость незначительно уменьшились, по сравнению с монофракционными порошками, но остались достаточно большими. Наблюдается заметное увеличение прочности, но значение не превышало отметку в 20 МПа. На этом основании было решено с учетом полученных результатов применить трёхфракционные составы ЭПК и заменить полуфарфоровую связку на более прочную. В качестве легкоудаляемой добавки для повышения пористости использовали NH₄HCO₃.

В разделе исследования (3.7, 3.8 и 3.9) показано, что применение связки SiC – MgO используя массовое соотношение соотношении SiC – MgO (2:1) для наполнителя из электроплавленного корунда стало весьма эффективным решением. Для сравнения с этой связкой были изготовлены образцы с монофракционными наполнителями из ЭПК размером, мкм: 10 – 14; 28 – 40; 63 – 80. Исследования выявили, что данные виды пористой керамики виды пористой керамики перспективны для использования их при высоких механических нагрузках в качестве фильтров и подложек керамических мембран. Происходит возрастание плотности упаковки частиц из-за перехода на трехфракционные составы. Показания коэффициента газопроницаемости трёхфракционного состава оказались 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 обосновывался следующим: при температуре 55 – 60°C происходит полное разложение бикарбонат аммония. При этом зольный остаток и жидкая фаза не образуются. В данной исследовательской работе в качестве разлагающихся порообразователей были выбраны ацетат аммония и лимонная кислота [195]. При сушке полуфарбриката эти порообразователи плавилась с образованием жидкой фазы, вследствие чего происходила деформации материала под собственным весом. В таком случае пришлось отказаться от применения их в дальнейшем.

Образцы из трехфракционных составов с добавкой NH_4HCO_3 получали при давлении прессования 100 МПа. Обжиг происходил на воздухе при температурах от 1450 до 1500°C. Понижение содержания разлагающихся добавок уменьшает количество межчастичных контактов, что в свою очередь влечет и уменьшение прочности. Благодаря применению связки системы SiC – MgO при массовом соотношении SiC – MgO (2:1) удалось в значительной степени увеличить прочность межчастичных контактов, это привело к повышению общей прочности пористого изделия. Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких

механических нагрузках.

В разделе (4.1) исследовали свойства и коэффициент газопроницаемости высокопористых корундовых материалов с полуфарфоровой связкой. В результате проделанной работы получены образцы высокопористых материалов с ячеистой структурой на основе глинозема ГН-1, с размером зерна 40 – 60 мкм и упрочняющим компонентом полуфарфора ПФЛ-1. Наиболее прочные образцы с размерами ячеек ~0,3 – 0,5 мм и ~0,8 – 1 мм были получены из состава 50 % глинозема и 50 % полуфарфора после обжига при 1450 °С. Кроме того при уменьшении диаметра ячейки ППУ с 5 до 0,5 мм сигма сжатия уменьшается. Данные образцы имели пористость 88 – 94 %, прочность при сжатии 2,3 - 3,5 МПа. Отрытая пористость в перемычках составляла 40 – 50%, средний радиус пор в перемычках 1 – 2 мкм.

На образцах (Содержание в образце* Al_2O_3 40 - 60 мкм / полуфарфор, масс. 50 %), обожженных при температуре 1450°С было проведено определение газопроницаемости. Газопроницаемость, т.е. способность керамических тел пропускать через свои поры газы, оцениваю 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. Результаты экспериментов показывают, что газопроницаемость полученных материалов зависит от диаметра ячейки.

Повышение открытой пористости материалов при увеличении содержания полуфарфора объясняется тем, что связка, подвергаясь спеканию и испытывая при этом большую усадку, открывает поверхности зерен, образуя характерные вытянутые канальные поры и при этом соответственно уменьшается прочность образцов.

В разделе (4.2) исследовали свойства высокопористой проницаемой ячеистой керамики из карбида кремния с добавками муллита с содержаниями Y_2O_3 при температурах обжига 1350 и 1450°С. Из данных работ видно, что с повышением концентрации Y_2O_3 происходит увеличение прочности изделий. Также заметно, что

прочность изделий при температуре обжига 1350°C ниже, чем у изделий, обожженных при 1450°C . Оба эти фактора объясняют возможность окисления карбида кремния в процессе обжига при повышенных температурах, а оксид иттрия, в свою очередь, предохраняет материал от окисления, благодаря образованию на его поверхности защитной пленки.

Применение предварительно синтезированного муллита с добавками Y_2O_3 в качестве связки, скрепляющей частицы SiC , позволило получить высокопористый ячеистый материал (ВПЯМ) из керамики на основе SiC . ВПЯМ был получен пропиткой матрицы из пенополиуретана керамическим шликером, содержащим муллит с добавками 1; 3; 5 % Y_2O_3 (сверх 100 % по отношению к муллиту), последующей сушкой пропитанной заготовки и ее обжигом, приводящим к удалению органических веществ и спеканию керамики. Прочность при сжатии полученного ВПЯМ не превышала 0,15 МПа, а балочек, которые имитировали перемычки, не превышала 1,5 МПа. С увеличением содержания Y_2O_3 и температуры обжига прочность возрастала.

В присутствии добавок Y_2O_3 возможно образование твердых растворов SiO_2 в муллите. Для повышения прочности ВПЯМ перспективно использовать не предварительно синтезированный муллит, а синтезировать его в процессе спекания из исходных оксидов.

В разделе (4.3) исследовали кислотостойкость и щелочестойкости пористого керамики и высокопористого ячеистого материала. Коэффициент кислотостойкость составил 99,2 – 99,6%, а коэффициент щелочестойкости составил 98 – 98,8%, что является обязательным условием при применении керамики для очистки загрязненной воды.

6. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

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

прессования заготовки в диапазоне 25; 50; 75 и 100 МПа проницаемая открытая пористость образцов находилась в диапазоне от 19 до 40%.

6. Наибольшую прочность показали образцы из трехкомпонентных наполнителей из ЭПК со связкой в системе (Al_2O_3 : MgO). Прочность образцов на связке в системе (Al_2O_3 : MgO) составляла от 5,7 до 26,4 МПа. При давлении прессования в диапазоне 25; 50; 75 и 100 МПа открытая пористость образцов составляла 31 – 44 %
7. Введение NH_4HCO_3 в качестве порообразующего агента в исходную массу значительно увеличивало пористость керамики. С введением 15-45% NH_4HCO_3 (сверх 100% наполнителя) в образцах со связкой в системе SiC-MgO (2 : 1) открытая пористость увеличилась с 45 до 55%, коэффициент газопроницаемости вырос с 1,5 до 2,9 мкм^2 , средний радиус пор повысился с 2,3 до 2,9 мкм , а прочность при изгибе уменьшилась с 45 до 19 МПа.
8. Наиболее приемлемые результаты в отношении прочности на изгиб (28 МПа), коэффициента газопроницаемости (2,5 мкм^2) и открытой пористости (53%) показали образцы трехкомпонентных композиций (80 % 10 – 14 мкм ; 15 % 28 – 40 мкм ; 5 % 63 – 80 мкм) и связки в системе SiC-MgO (2 : 1), полученные при давлении прессования 100 МПа и введении 30% NH_4HCO_3 , которые обжигали при температуре 1450°C.
9. Исследование пористой керамики с различными фракциями наполнителя 2 – 3 и 0,5 мм, 63 – 80 мкм , 28 – 40 мкм , 10 – 14 мкм , видами и содержанием связок, включая порообразующую добавку NH_4HCO_3 , спрессованной при различных давлениях (25; 50 и 100 МПа) прессования и обожженную при температурах (1350, 1450 и 1500°C), позволило установить закономерности изменения структуры и свойств (открытая пористость, коэффициент газопроницаемости и прочность на изгиб) образцов. Это позволит более разумно разрабатывать композиции гранулированных пористых материалов для фильтрации с другими наполнителями и связками.
10. Получены образцы высокопористых материалов с ячеистой структурой на основе глинозема ГН-1, с размером зерна 40 - 60 мкм и упрочняющим компонентом

полуфарфора ЛТ-1. Лучший состав – 50 % глинозема и 50 % полуфарфора с размерами ячеек 0,3~0,5 мм и 0,8~1 мм. Лучший режим обжига – при 1450 °С. Газопроницаемость полученных материалов зависит от диаметра ячейки. Коэффициент газопроницаемости для керамики с ячейками 0,5мм составляет 11,74 мкм², с ячейками 1,0 мм – 7,53 мкм², с ячейками 3 – 5 мм – 6,73 мкм², то есть газопроницаемость в зависимости от размера ячеек в керамике можно регулировать в широких пределах в динамике 1,5 – 2 порядков.

11. Полученные образцы высокопористых материалов с ячеистой структурой на основе зеленого карбида кремния с 5 % добавкой Y₂O₃ показывают наилучшие результаты в плане прочностных характеристик, пористости, линейной усадки. Оптимальный режим обжига – 1350⁰С. Данные образцы имеют пористость 29 – 34 %, прочность на сжатие – 1 – 2 МПа, газопроницаемость имеет достаточно малые значения и не зависит от содержания добавки.

7. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Fukasawa T., Deng Z. Y., Ando M., et al. Pore structure of porous ceramic synthesized from water-based slurry by freeze-dry process // *Journal of Materials Science*. 2001. Vol. 36. № 10. P. 2253-2527.
2. Гузман И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М.: Металлургия, 1971. 283 с.
3. Кащеев И. Д. Производство огнеупоров. М.: Металлургия, 1995. 209 с.
4. Беркман А. С., Мельникова И. Г. Пористая проницаемая керамика. Л.: Стройиздат, 1969. 170 с.
5. Стрелов К. К., Кащеев И. Д. Диффузия и реакции в твердых фазах силикатов и тугоплавких оксидов. Свердловск: изд. УПИ, 1973. 72 с.
6. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 2-е изд. 1982. 208 с.
7. Hammel E., Ighodaro O. L. R., Okoli O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review // *Ceram. Int*. 2014. Vol. 40. № 10. P. 15351-15370.
8. Дудеров Г. Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М.: Промстройиздат, 1958. 59 с.
9. Liu D. M., Tseng W. J. Porosity development in ceramic injection moldings via different burnout strategies // *J. Mater. Sci. Lett*. 1997. Vol. 16. № 6. P. 482-484.
10. Беркман А. С., Мельникова И. Г. Структура и морозостойкость стеновых материалов. М.: Госстройиздат, 1962. 75 с.
11. Беркман А. С., Мельникова И. Г. Пористая проницаемая керамика. Л.: Изд-во лит-ры по стр-ву. 1969.
12. Kwon S., Messing G. L. Constrained densification in boehmite-alumina mixtures for the fabrication of porous alumina ceramics. *J. Mater. Sci*. 1998. - v. 33, N 4. - P.913-921.

13. Zhao C. Y. Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells // International journal of heat and mass transfer. 2012. Vol. 55. № 13. P. 3612-3638.
14. Оркин К. Г., Кучинский П. К. Физика нефтяного пласта. М.: Гостотехиздат, 1955. 275 с.
15. Кайнарский И. С. и др. Карборундовые огнеупоры. М.: Metallurgizdat, Харьков, 1968. 87 с.
16. Стрелов К. К., Дувалова И. П. Огнеупоры. Том 3. 1959. № 2. с.7-9.
17. Rice R. W. Porosity of ceramics. М.: Materials engineering, New York, Marcel Dekker, Inc., 1998. 539 pp.
18. Методы получения пористых структур: [сайт]. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/34TVN415.pdf> (дата обращения: 10.07.2017).
19. Tripkovic D., Radojevic V., Aleksic R. Factors affecting the microstructure of porous ceramics // Journal of the Serbian Chemistry Society. 2006. Vol. 71. № 3. P. 277-284.
20. Гузман И. Я., Полубояринов Д. Н. Легковесные огнеупоры из окиси алюминия // Огнеупоры. 1959. № 2. с. 71-78.
21. Перспективные проницаемые материалы, технологии и изделия на их основе. М.: Тезисы докладов, Минск. 1991. 153 с.
22. Livage J. Inorganic materials, Sol-Gel synthesis // Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). 2001. P. 4105-4107.
23. Порой-Кошиц Е. А. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. АН СССР. 1953. 5 с.
24. Tripkovic D., Radojevic V., Aleksic R. On general balance laws with boundary // Journal of differential equations. 2010. Vol. 248. № 5. P. 1017-1043.
25. Августиник А. И. Керамика. М.: Стройиздат. 1975. 592 с.
26. Gibson L. J. Cellular solids, structures and properties. М.: Pergamon press, Oxford, UK. 1988. 111 с.
27. Плаченнов Т. Г., Александров В. В., Белоцерковский Г. М. Определение структуры пористых тел методом вдавливания ртути // Методы исследования

- структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 59-71.
28. Стрелов К. К., Кащеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Metallurgia, 1996. 608 с.
 29. 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.
 30. 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).
 31. Bruno G. Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics // Mater. Sci. Forum. 2010. Vol. 652. P. 191-196.
 32. Langer P., Lintner B., Arfsten N., Schnabel P. Composite membranes based on porous glass membranes. Proceedings of the 2nd International Conference on Inorganic Membranes, Montpeleir, France, July 1-4, 1991. P. 33-41.
 33. Стрелов К. К. Зоводская Лаборатория. 1956. № 12. 144 с.
 34. Фигуровский Н. А. История химии. М. Просвещение, 1979. 311 с.
 35. Кайнарский И. С., Гаоду А. Н. Корундовый легковесный огнеупор низкого объемного веса // Огнеупоры. 1963. № 5. с. 218.
 36. Агапов А. И. Журнал технической физики. 1936. № 9. с. 160.
 37. Hasselman D. P. On the porosity dependence of mechanical strenght of brittle polycrystalline refractory materials // J. Am. Ceram. Soc. 1982. Vol. 45. P. 452- 453.
 38. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ГИИЛ, 1948. 12 с.
 39. Фролов Ю. Г. Курс физической химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
 40. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972. 127 с.
 41. Qiwu Zhang, Fumio Saito. Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Aluminate by Grinding Lanthanum Oxide with Transition Alumina. // J. of the Amer. Ceram. Soc., 2000. Vol. 83. № 2. P. 439-441.

42. Руководство по эксплуатации. Прибор для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии СОРБИ: модификация СОРБИ-М. ЗАО «МЕТА» (МЕТА401.00.00.00 РЭ), Новосибирск, 2007. 56 с.
43. Товаров В. В. – Заводская лаборатория. 1948. 68 с.
44. Агаджанов А. М. Гидрогеология и гидравлика подземных вод и нефти. Л.: Гостоптехиздат. 1950. 280 с.
45. Лейбензон Л. С. Движение природных жидкостей и газов в природной среде. Л.: Гостоптехиздат. 1947. 244 с.
46. Стрелов К. К., Кащеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Metallurgy, 1996. 608 с.
47. Стрелов К. К., Мамыкин П. С. Технология огнеупоров. М.: Metallurgy, Москва. 1978. 376 с.
48. Левин Е. Е. Микроскопическое исследование металлов. Л.: Практ. руководство. - 2-е изд., 1955. 260 с.
49. Гузман И. Я., Сысоев Э. П. Технология пористых керамических материалов и изделий. М.: Приокское кн.изд-во. Тула. 1975. 196 с.
50. Бейл Н. Исследование при высоких температурах. М.: Наука. Москва. 1967. 212 с.
51. Бальшин М. Ю. Зависимость механических свойств порошковых металлов от пористости и предельные свойства пористых металлокерамических материалов // ДАН СССР. 1949. Том. 67, № 5. С. 831-834.
52. Писаренко Г. С., Трощенко В. Т., Красовский А. Я. Порошковая металлургия, 1965. № 7. 88 с.
53. Hasselman. Journal of the American Ceramic Society. 1963. Vol. 46. 535 с.
54. Куколев Г. В., Немец И. И. Повышение термической стойкости шамотных огнеупоров введением выгорающей органической жидкости и минеральных добавок // Огнеупоры. 1964. № 5. с. 214-221.
55. Будников П. П., Полубояринов Д. Н. (ред.) Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: Государственное издательство по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. 708 с.

56. Ashby M.F. The mechanical properties of cellular solids. Metall. Trans., 1983, 14A, p. 1755-1769.
57. Будников П. П., Полубояринов Д. Н. Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972. 570 с.
58. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., Орлова И. Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М.: Metallurgy, 1981. 168 с.
59. Yanagisawa Kazumichi, Ioku Koji, Yamasaki Nakamichi. Formation of anatase porous ceramics by hydrothermal hot-pressing of amorphous titania spheres. J. Amer. Ceram. Soc. -1997. 80, N 5. - pp. 1303-1306.
60. Волочко А. Т., Подболотов К. Б., Дятлова Е. М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. М.: Наука, Минск. 2013. 385 с.
61. К.К.Стрелов. Структура и свойства огнеупоров. М. Metallurgy, 1982. 208 с.
62. Баранов И. М. Промышленная тепловая изоляция. Применение и производство // Строительные материалы. 2004. № 5. С. 25.
63. Керамика и огнеупоры (переводы). Под ред. Будникова П. П. Издательство иностранная литература, 1963. 254 с.
64. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., Орлова И. Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М.: Metallurgy, 1981. 168 с.
65. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз. 1962. 456 с.
66. Михеев М. А. Основы теплопередачи. М.: Госстройиздат, 1956. 392 с.
67. Глебов С. В. Легковесные огнеупоры. М.: Metallurgizdat, 1945. С. 73-75.
68. Жуковская А.Е., Кортель А.А., Шерман Е.А. и др. Применение кремнийорганических полимеров в технологии корундовых огнеупоров. Огнеупоры, 1980, №8, С.51-55.
69. Дудеров И. Г., Полубояринов Д. Н. Влияние пористости и строения корундовых огнеупоров на их теплопроводность. Огнеупоры. 1963. № 2. С. 518-524.
70. Кинджери У. Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. 499 с.
71. Орешкин П. Т. Электропроводность огнеупоров и релаксационные явления на барьерных слоях. М.: Госстройиздат, 1962. 289 с.

72. Полубояринов Д. Н., Калига Г. П., Люцарева Л. А. К вопросу стабилизации и спекания двуокиси циркония повышенной чистоты // Огнеупоры. 1963. № 4. С. 175 - 180.
73. Гузман И. Я. Практикум по технологии керамики / И. Я. Гузман // Учебное пособие. – М: Изд-во Москва, 2004. 186 с.
74. Смирнова К. А. Пористая керамика для фильтрации и аэрации. М.: Госстройиздат, 1968.
75. Федоров А. А., Ларионов А. И., Ушаков В. И. Пористые фильтрующие материалы. М.: Справочник сост. 1984. 61 с.
76. Коновалов В. М., Скрицкий В. Я., Рокшевский В. А. Очистка рабочих жидкостей в гидроприводах станков. М.: Машиностроение, 1976. 288 с.
77. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
78. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 514 с.
79. Селективность мембран и мембранных процессов. Virial: [сайт]. URL: <http://chem21.info/info/153012/>.
80. Langer P., Lintner B., Arfsten N., Schnabel P. Composite membranes based on porous glass membranes. Proceedings of the 2nd International Conference on Inorganic Membranes, Montpeleir, France, July 1-4, 1991. P. 33-41.
81. Якименко Л. М. Электролизеры с твёрдым катодом. М.: Наука, 1966. 304 с.
82. Ротинян А. Л. Оптимизация производства хлора диафрагменный метод. М.: Наука, 1980. 272 с.
83. William Rostoker, Galante Jorge. Prosthetic device having a porous fiber metal structure. United States Patent. 3906550. Sept. 23, 1975.
84. Anne J., David F., Christian G. Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas // Journal of membrane Science. Vol. 181. Issue 1. 2001. P. 3-20.
85. Гармаш Е. П., Крючков Ю. Н., Павликов В. Н. Керамические мембраны для ультра- и микрофильтрации // Стекло и керамика. 1995. № 6. С. 19-22.

86. 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.
87. Bouzerara F., Harabi A., Achour S., Larbot A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures // Journal of the European ceramic society. Vol. 26. Issue 9. 2006. P. 1663-1671.
88. Брык М. Т., Волкова А. П., Клименко А. В. Получение и свойства плоских керамических микрофильтрационных мембран из порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Порошковая металлургия, 1994. № 9. С. 81-85.
89. 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.
90. Pedersen T. Et al. Experience with Selee open poreform structure as a filter in aluminium continuous rod casting and rolling // Wire journal. 1979. Vol. 12. № 6. P. 74-77.
91. Фарсиянс С. Ю., Опалейчук Л. С. Керамические диафрагмы для электролиза минеральных кислот // Стекло и керамика. 1988. № 10. С. 23.
92. Jin so Kim., Lin Y. S. Synthesis and characterization of Suspension-Derived Porous Ion-Conducting Ceramic Membranes // J. of the Am. Cer. Soc. 1999. №. 10. P. 3567-3571.
93. Состояние работ в области создания проницаемых материалов и перспективы их использования. М.: Тезисы докладов. Минск, 1989. 223 с.
94. Староверов Ю. С., Чернов Ю. А. Применение пенокерамических фильтров в литейном и сталеплавильном производствах за рубежом // Огнеупоры. 1992. № 1. С. 38-40.
95. Веричев Е. Н., Опалейчук Л. С. Способы изготовления фильтрующей пенокерамики // Открытия. Изобретения, 1987. № 9. С. 123.
96. 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.
97. Будов В. В., Ходаковская Р. Я. Микропористый стеклокристаллический материал // Неорганические материалы. Том. 26. № 4. 1991. С. 861-864.

98. Лукин Е. С., Горшкова О. В., Логина О. В. и др. Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия // Огнеупоры. 1989. № 10. С. 23-25.
99. 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. Vol. 4. № 269. С. 350-355.
100. Miyagawa Naomichi, Shinohara Nobuhiro, Takizawa Hirotsugu, Endo Tadashi. Получение и механические свойства пористой керамики из SiC с использованием Si_3N_4 в качестве порообразующего агента // Inorg. Mater. (бывш. Sekkotosekkai). 1997. Vol. 4. № 269. С. 367-371.
101. 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.
102. Поляков С. А., Сахарова З. И. Керамические фильтры для очистки питьевой воды // Стекло и керамика. 1997. № 7. С. 17.
103. Пат. 10158074 Япония С04 В 038/00. Sakai, Takenobu. Manufacture of porous ceramic membrane for limiting current type oxygen sensor. 16 Jun. 1998. 6 p.
104. Заявка Франции 2550953 МКИ В 01 13/04, 12.04.77-103.85, 1985.
105. Соколов В. Н. Новый вид корундовых волокон и самоомоноличивающиеся изделия на их основе // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 6. С. 14-19.
106. Мосин Ю. М., Воробьёва 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.
107. Патент РФ 94040010 С04 В №8/00. Воробьёва В.В. и др. Масса для изготовления пористой фильтрующей керамики, 1996.
108. Порозова С.Е. Разработка процессов получения и формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе оксидных природных соединений: Дис. д-ра. техн. наук. Пермь, 2005.

109. Darcovich. K., Price. M. E. Preparation at functionally gradient ceramic membrane substrates // *Can. Ceram. Q.* 1997. Vol. 66. № 2. P. 146-151.
110. Bundschuh, W., Mai R., Leibold Schulr K., Waleh A. Porous ceramic filter layers for dust removal from hot gases // *Fortschrittsber. Otsch. Kerem. Ges.* 1995. Vol. 10. № 4. P. 250-262.
111. 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.
112. Zhongqiang Xu, Qingling Chen, Guanzhong Lu. Preparation of Zeolite X Membranes on Porous Ceramic Substrates with Zeolite Seeds // *Journal of Natural Gas Chemistry.* 2002. Vol. 11. № 3 - 4. P. 171-179.
113. 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.
114. 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; Оpubл. 16.5.95; НПК 427/243.
115. Лемешев В. Г., Петров С. В. Керамика зернистого строения – особый класс огнеупоров // *Стекло и керамика.* 1996. № 4. С. 30-32.
116. Twigg M. V., Richardson J. D., et al. Preparation and properties of ceramic foam catalyst supports // *Preparation of catalysts VI* (Elsevier Amsterdam, The Netherland). 1994. P. 345-359.
117. Пат. 2045498 РФ. Способ получения высокопористых ячеистых материалов на основе карбидной керамики. Изобретения, 1995, №8.
118. Пат 2031887 РФ. Пористый проницаемый материал. Изобретения. 1995, №99.
119. Aleksander J. Pyzik, Cheng G. Li. New design of a ceramic filter for diesel emission control applications // *International Journal of applied ceramic technol-ogy.* Vol. 2. Issue 6. 2005. P. 440-451.
120. Голубев А. И. Оптимизация состава грубозернистых керамических масс // *Стекло и керамика.* 1993. С. 25-26.

121. Лукин Е. С., Андрианов Н. Т., Мамаева П. Б., Попона К. А., Здвижкова Н. И., Назин А. Н. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой // *Стекло и керамика*. 1996. № 1. С. 2-15.
122. Hammel E., Ighodaro O. L. R., Okoli O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review // *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. № 10. P. 15351-15370.
123. Boonstra A., Bernards T., Smits I. The effect of formamide on silica sol-gel processes. *Journal of Non Crystal Solid*, 1989, Vol. 109. № 2. P. 141-152.
124. Livage, J. Inorganic materials, Sol-Gel synthesis // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*. 2001. P. 4105-4107.
125. Okubo Tatsuga, Kusakobe Katsuku. Получение тонких пористых мембран из Al₂O₃ по золь-гель методу. *Karany Kogaku*, 1989, Vol. 53. № 10. P. 755-757.
126. Волоконные композиционные материалы под ред. Дж. Уитона и Э.Скала, М.: *Металлургия*, 1978. 175 с.
127. Schwartzwalder K., Somers A. V. Method of making porous ceramic articles. US Patent 3090094. 1963.
128. Анциферов В. Н., Порозова С. Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та. 1996. 207 с.
129. 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.
130. Анциферов В. Н., Авдеева Н. М. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы на основе стеклоуглерода и карбида кремния // *Огнеупоры и техническая керамика*. 1997. № 11. С. 17-21.
131. Козлов А. И., Лукин Е. С., Козлов И. А., Грунский В. Н. Активность блочного носителя катализатора с модифицированной подложкой // *Стекло и керамика*. 2005. № 7. С. 12-14.

132. Feng H., Zhaoxiang Z. High gas permeability of SiC porous ceramics reinforced by mullite fibers // *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36, № 16. P. 3909-3917.
133. Е.С.Лукин, Н.А.Макаров, Ю.М.Мосин, Е.А.Олейник. Анализ прочности корундовой керамики. *Стекло и керамика*, 1999, №5. с.26 -28.
134. Отоума Х. Влияние пористой структуры носителей на свойства катализаторов // *Сэрамикусу*. 1975. 210 с.
135. Gibson L. J., Michel F. A. Cellular solids structure and properties. М.: Cambridge Cambridge University Press - Cambridge solid state science series xviii. 1997. 510 p.
136. Twigg M. V., Richardson J. T. Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 46 (12). 2007. P. 4166-4177.
137. Richardson J. T., Peng Y., Remue D. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop // *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 2004. 2000. P. 19.
138. Sweeting T. B., Karst D. L., Norris D. A. High surface reticulated ceramics for catalytic applications // *Symposium FF – Advanced ceramic materials*. Vol. 549. 1998. P. 19.
139. Smith R. T., Sambrook, R. M., Binner, J. G. P. Novel processing of foam ceramics // *Advances in Porous Ceramics: Mat. Res. Symp. Proc. Materials Research Society*. Vol. 371. 1995. P. 279-284.
140. Patent US 4810685A. Twigg M. V., Sengelov W. M. Foam catalysts, method of manufacture and method of using. 1989. 16 p.
141. Patent US 4863712. Twigg M. V., Sengelov W. M. Catalysts for reforming hydrocarbon feedstocks. 1989. 16 p.
142. Hickman D. A., Schmidt L. D. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. М.: Science. 1993. 343 p.
143. Грачик И., Гляйеле В. Реологические свойства керамических масс для изготовления носителей катализаторов // *Science and Technology*. 1979. 300 с.
144. Pestryakov A. N., Yurchenko E. N., Feofilov A. E. Foam-metal catalysts for purification of waste gases and neutralization of automotive emissions // *Catal. Today*. Vol. 29. 1996. P. 67-70.

145. Fino D., Russo N., Saracco G., Specchia V. Multifunctional filter for treatment of the flue gases from municipal waste incinerators // *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44. 2005. P. 9542-9548.
146. Van Setten B.A.A.L., Spitters C.G.M., Bremmer J., Mulders A.M.M., Makkee M., Moulijn J.A. Stability of catalytic foam diesel-soot filters based on CS_2O MoO_3 and Cs_2SO_4 molten-salt catalysts // *Appl. Catal. B: Environmental.* Vol. 42. 2003. P. 337-347.
147. Cerri I., Saracco G., Specchia V. Methane combustion over low-emission catalytic foam burners // *Catal. Today.* Vol. 60. 2000. P. 21-32.
148. Schlegel A., Buser S., Bens P., Bockhorn H., Mauss F. NO_x formation in lean pre-mixed noncatalytic and catalytically stabilized combustion of propane // *Twenty-fifth Symposium on Combustion.* 1994. P. 1019-1026.
149. Richardson J. T., Garratt M., Hung J. K. Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports // *Appl. Catal. A; General.* Vol. 255. 2003. P. 69-82.
150. Williams K. A., Schmidt L. D. Catalytic autoignition of higher alkane partial oxidation on Rh-coated foams // *Appl. Catal. A: General.* Vol. 299. 2006. P. 30-45.
151. Panuccio G.J., Williams K.A., Schmidt L.D. Contributions of heterogeneous and homogeneous chemistry in the catalytic partial oxidation of octane isomers and mixtures on rhodium coated foams // *Chem. Eng. Sci.* Vol. 61. 2006. P. 4207-4219.
152. Sirijaruphan A., Goodwin Jr.J.G., Rice R.W., Wei. D., Roberts G.W., Spivey J.J. Metal foam supported Pt catalysts for the selective oxidation of CO in hydrogen // *Appl. Catal. A: General.* Vol. 281. 2005. P. 1-9.
153. Jhalani A., Schmidt L.D. Preferential CO oxidation in the presence of H_2 , H_2O and CO_2 at short contact-times // *Catal. Lett.* Vol. 104. 2005. P. 3-4.
154. Worner A., Friedrich C., Tamm R. Development of a novel Ru-based catalyst system for the selective oxidation of CO in hydrogen rich gas mixtures // *Appl. Catal. A: General.* Vol. 245. 2003. P. 1-14.

155. Chin Y. H., Hu J., Cao. C., Gao Y., Wang Y. Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor // *Catal. Today*. Vol. 110. 2005. P. 47-52.
156. Twigg M. V., Richardson J. T. Preparation and properties of ceramic foam catalyst supports // *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 91. 1995. P. 345 -359.
157. Scheffler M., Colombo P. *Cellular ceramic: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. M.: Wiley. 2005. 625 с.
158. Ligurus D. K., Goundani K., Verykios X. E. Production of hydrogen for fuel cell by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ru catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. Vol. 29. 2004. P. 419-427.
159. Twigg M. Richardsons J. T. Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res*. Vol. 46. 2007. P. 4166-4177.
160. Vesuviu.s USA Corporation [сайт]. URL: <https://www.vesuvius.com/en/index.html> (дата обращения: 01.03.2017).
161. Fourie J. G., Du Plessis J. P. Pressure drop modeling in cellular metallic foams // *Chem. Eng. Sci*. Vol. 57. 2002. P. 2781-2789.
162. Балкевич В.Л. Исследование в области спекания, технологии и свойств высокоогнеупорных материалов зернистого строения из чистых окислов и их соединений. Дисс. дтн. М. : МХТИ, 1972. 365 с.
163. Giani L., Groppi G., Tronconi E. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalyst // *Ind. Eng. Ceram. Res*. Vol. 44. 2005. P. 4993-5002.
164. Moreira E. A., Innocentini M.D.M., Coury J. R. Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow // *J. Eur. Ceram. Soc*. Vol. 24. 2004. P. 3209-3218.
165. Lacroix M., Nguyen P., Schweich D., Huu C.P. Savin-Poncet S., Edouard D. Pressure drop measurements and modeling on SiC foams // *Chem. Eng. Sci*. Vol. 62. 2007. P. 3259-3267.
166. Каллига Г. П., Тужилкин И. М. Авторское свидетельство № 130829. М.: Класс 80, 1960. 805 с.
167. Домброу Б. А. Полиуретаны. М.: Госхимиздат, 1961. 152 с.

168. Лосев И. П., Тужилкин И. М. Пористые материалы на основе полиэфиров и диизоцианатов [Текст] // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. Вып. 23. Москва. 1956. С. 120-122.
169. Казаков З. И., Бородин М. Я. Газообразователи для пенопластамасс. М.: Оборонгиз, 1960. 182 с.
170. Кингери У. Д. Процессы керамического производства. М.: Госстройиздат, 1960. 280 с.
171. Шибряев Б. Ф. Пористые проницаемые спеченные материалы. М.: Металлургия, 1982. 167 с.
172. Царевский Б. В. Поверхностные явления в расплавах и процессы порошковой металлургии. К.: Изд-во АНУССР, 1963. 460 с.
173. Попильский Р. Я., Кондрашов Ф. В. Прессование керамических порошков. М.: Металлургия, 1968. 272 с.
174. Ченцова Л.Г. Спектры дымчатого кварца с красящими центрами разной термической устойчивости // Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1955, вып. 11, С. 195-199.
175. Егоров А. А. Высокопористые ячеистые стекловидные и стеклокристаллические материалы для каталитических и массообменных процессов. М.: диссертация к. т. н. РХТУ. Москва, 2008. 157 с.
176. Игнатьева Л. А., Чукин Г. Д., Бондаренко Г. В. – ДАН СССР. 1968. Том. 181. №. 8. С. 393-400.
177. Балкевич В. Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1968. 200 с.
178. Белянкин Д. С., Торопов Н. А., Ланин В. В. Физико-химические системы силикатной технологии. М.: Промстройиздат, 1949. 252 с.
179. Степанов Г. А. Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1946. (not search).
180. Лапин В. А. Труды освещения по керамическому сырью. М.: Изд. – АН СССР. 1948. 280 с.
181. Куколев Г. В. Физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат, 1949. 465 с.
182. Павлушкин Н.М. Спеченный корунд,- М.: Госстройиздат, 1961. 209с.

183. Павлушкин Н. М., Бережной А. И. Химическая стойкость корундовых материалов [Текст] // Труды МХТИ им. Д. М. Менделеева. Вып. 18. Москва. 1954. С. 175-178.
184. Сапаров В. В., Сиваш В. Г., Бадьин Г. И. Производство корундовых больше-мерных труб и чехлов // Огнеупоры. 1984. №8. С. 32-33.
185. Орданьян С. С., Самохвалова Т. И., Зайцев Г. П. Корундовая керамика с пониженной температурой спекания // Огнеупоры. 1992. №. 4. С. 19-21.
186. Тарасовский В. П., Лукин Е. С. Беляков А. В. Спекание и микроструктура керамики из титаната алюминия // Огнеупоры. 1984. №. 12. С. 18-20.
187. Дудеров Г. Н., Рыжиков В. И. О применении фосфатов алюминия в качестве связки для высокоогнеупорных покрытий по металлу [Текст] // Труды МХТИ им. Д. М. Менделеева. М.: Промстройиздат, Вып. 24. 1957. С.190-198.
188. 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.
189. Черепанов А.М, Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я и др. Корундовая керамика с пониженной температурой спекания // Стекло и керамика. 1982. №10. С.19-20.
190. 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).
191. Э. Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М. Химия. 1991. 240 с.
192. Роулн А. Основные принципы анализа размеров частиц. Малверн Инструменте Лтд, 5 с.
193. 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.

194. Гусенко И. В. Методы исследования топологии поверхности пьезокерамики. М.: учебно-методическое пособие / Южный федеральный Университет. Ростов-На-Дону, 2008. 32 с.
195. Instruction Manual SV-10, SV-100. AND Company, Limited, 2003. Virial: [сайт]. URL: <http://www.anndd-eu.net>.
196. Беляков А. В., Бакунов В. С. Эволюция структуры в пределах технологии керамики // Новые огнеупоры. 2006. № 1. С. 56-61.
197. Беляков А. В., Бакунов В. С. Эволюция структуры в пределах технологии керамики // Новые огнеупоры. 2006. № 2. С. 55-62.
198. Беляков А. В. Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 21-27.
199. Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние добавки полуфарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2016. № 11. С. 43-47.
200. Гузман И. Я., Сысоев Э. В. Пористые керамические материалы. Приокское издательство, 1977. 300 с.
201. Беляков А. В., Енько А. С. Определение локальных уплотнений в прессовках // Стекло и керамика. 1999. № 12. С. 19-22.
202. Hammel E., Ighodaro O.L.-R. Okoli O.I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review // Ceram. Int. 2014. Vol. 40. № 10. P. 15351-15370.
203. Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой // Новые огнеупоры. 2016. № 2. С. 34-37.
204. Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с полуфарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики // Новые огнеупоры. 2017. № 7. С. 39-43.

205. Методы исследования пористых структур. Virial: [сайт]. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/34TVN415.pdf>. (дата обращения 12.2.2015)
206. Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Проницаемая керамика с наполнителем из трехфракционного электроплавленного корунда и связкой из полуфарфора // Новые огнеупоры. 2018. № 8. С. 24-27.
207. Osborn E. F., Muan A. Phase equilibrium diagrams of oxide systems. М.: American ceramic society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH, 1960. 204 p.
208. Tripkovic D., Radojevic V., Aleksic R. Factors affecting the microstructure of porous ceramics // Journal of the Serbian Chemistry Society. 2006. Vol. 71. № 3. P. 277-284.
209. Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин, Каримова В. А. Упрочняющие связующие для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда // Новые огнеупоры. 2017. № 2. С. 25-29.
210. Томилина Е. М., Пронина О. В., Лукин Е. С., Каграманов Г. Г. Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 2000. № 6. С. 23-24.
211. Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин. Газопроницаемость пористой корундовой керамики с упрочняющими добавками на основе корунда и системы SiC – MgO // Техника и технология силикатов. 2017. № 1. С. 26 – 29.
212. Зо Е Мо У. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы и корундовой керамики // Техника и технология силикатов. 2017. № 1. С. 22-25.
213. Ding S., Zhu S., Zeng Y., Jiang D. Effect of Y₂O₃ addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics // Ceramics International. 2006. Vol. 32. P. 461-466.
214. А. С. 1083528 СССР. Шихта для получения керамики на основе муллита / Балкевич В. Л., Беляков А. В., Лукин Е. С., Менькова Е. Р. № 3502464; заявл. 3502464; опубл. 10.07.2006.

215. А. С. № 1116684 Шихта для получения керамического материала / Балкевич В. Л., Беляков А. В., Менькова Е. Р. № 3551686; заявл. 10.02.1983; опубл. 10.02.2006.
216. Балкевич В. Л., Беляков А. В., Менькова Е. Р. О муллите и муллитоподобных соединениях в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // Огнеупоры. 1984. № 1. С. 23-27.
Balkevich V. L., Belyakov A. V., Menkova E. R. Mullite and mullitelike compounds in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Refractories. 1984. P. 23-28.
217. Беляков А. В. Твердые растворы оксида кремния в муллите // Стекло и керамика. 2003. № 12. С. 17-20.
Belyakov A. V. Solid Solution of Silicon Oxide in Mullite // Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60. № 11-12. P. 402-405.
218. Балкевич В. Л., Беляков А. В., Менькова Е. Р., Сафронова Т. А. Керамика на основе твердых растворов кремнезема в муллите // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1985. Вып. 137. С. 77-87.
219. Келли А. Высокопрочные материалы. - М.: Мир, 1976. - 262 с.
220. Mehwald K. H. Old and new applications for silicon carbide // Ber. Dtsch. keram. Ges. 1968. Bd. 45, № 2. P. 76-82.
221. Xiong L., Yawei L., Jun L., [et al.] Improvement of the mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics with optimized three-layered struts for porous media combustion // Ceramics Int. 2017. Vol. 43. P. 3741-3747.
222. Bouchetou M. L. Ildefonse J. P., Poirier J. [et al.] Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance // Ceram. Int. Vol. 31. 2005. P. 999-1005.
223. Бондарь И. А., Галахов Ф. Я. Фазовые равновесия в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1964. № 7. С. 1325-1326.
Bondar' I. A., Galakhov F. Ya. Phase equilibria in the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Russian Chemical Bulletin. 1964. Vol. 13, № 7. P. 1231-1232.

224. Анциферов В. Н., Овчиников В. И., Порозова С. В., Федорова И. В. Высокопористые ячеистые керамические материалы // Стекло и керамика. 1986. № 9. С. 18-20.
225. 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.
226. Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Корнилов Р. А. Высокопористая проницаемая ячеистая керамика из карбида кремния с добавками муллита // Новые огнеупоры. 2017. № 9. С. 36-9.