

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С УПРОЧНЯЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И СИСТЕМЫ SiC–MgO

А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: керамика, открытая пористость, прочность, зернистые порошки, электроплавленный корунд, керамические фильтры, газопроницаемость

Key words: ceramics, open porosity, strength, grainy powders, electrofusion corundum, ceramic filters, gas permeability

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к пористым керамическим материалам. По сравнению с другими материалами керамика обладает большей химической и термической стойкостью. Эти факторы приводят к возможности использования пористых проницаемых керамических материалов при высоких температурах. Такие материалы могут быть использованы практически при любых значениях рН и во всех традиционных растворителях. В общем случае можно ожидать, что керамические мембраны могут выдерживать большее количество циклов, чем органические мембраны на основе полимеров [1–2].

Цель данной работы – выбор наиболее перспективных зерновых составов для получения прочной пористой керамики для фильтров и подложек мембран с высокой газопроницаемостью на основе электроплавленного корунда (ЭПК). Для применения в качестве фильтрующих элементов наиболее пригодны пористые материалы по размерам и средним размером пор 10–120 мкм [3].

Проницаемость представляет собой важную физическую характеристику пористых материалов. Коэффициентом проницаемости оценивают способность пористого керамического материала пропускать жидкость или газ при наличии перепада давления. Эксперимент проводили на установке, приведенной на рис. 1.

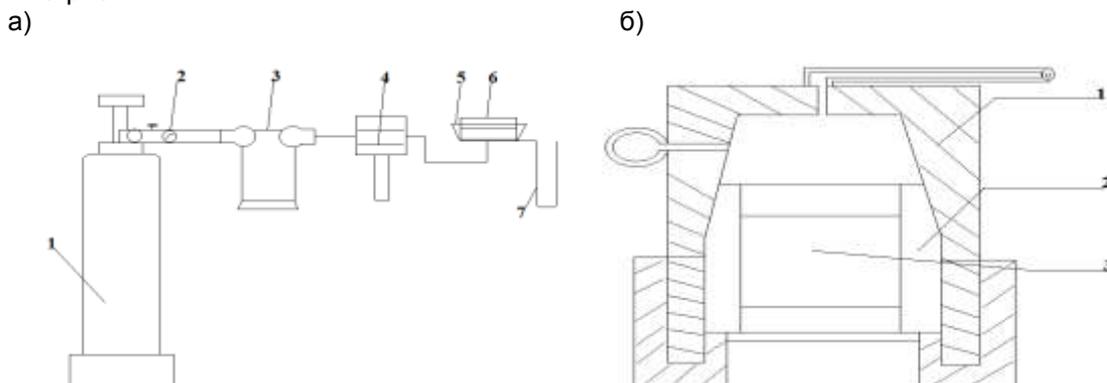


Рис. 1. Схема установки (а):
1 – баллон; 2 – редуктор; 3 – затвор; 4 – реометр; 5 – ячейка;
6 – образец в виде диска; 7 – дифференциальный манометр;
схема крепления образца (б):
1 – корпус; 2 – резиновое уплотнение; 3 – образец

Расчет коэффициента газопроницаемости производят по формуле:

$$K_{\text{газ}} = \frac{\eta h}{S_t} \cdot \frac{V}{P_1 - P_2} \cdot \frac{2P}{P_1 + P_2}, \quad (1)$$

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_2 равно атмосферному давлению). Определение среднегидравлического размера пор по газопроницаемости образца производили по формуле:

$$R = \sqrt{800\eta \cdot K_{\text{газ}} / \Pi_{\text{откр}}}, \quad (2)$$

где: $K_{\text{газ}}$ – коэффициент газопроницаемости образца, мкм; $\Pi_{\text{откр}}$ – открытая пористость, %. В системе СИ газопроницаемость имеет размерность площади м^2 или мкм^2 ($1 \text{ мкм}^2 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$) [4-5].

В качестве наполнителя применяли электроплавленный корунд марок F120; F360; F600. Упрочняющую добавку в различных количествах смешивали сухим способом с наполнителями в керамическом барабане с керамическими мелющими телами. Соотношение мелющие тела : материал составляло 1:1. В качестве упрочняющих компонентов, формирующих при обжиге связку, применяли оксид

алюминия (размер зерен около 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. Каждая из связок добавлялась к наполнителю в количестве 3–5 мас. %. После смешивания и введения технологической связки получали формовочную массу, из которой прессовали образцы в виде балочек и в виде дисков при давлении, равном 25 МПа. В качестве технологической связки применяли 5%-ный раствор поливинилового спирта. Полученные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 60–100 °С как это рекомендовано в [6, 7]. Составы масс и температуры обжига образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы масс и температуры обжига образцов электроплавленного корунда с различными связками

Номер смеси	Наполнитель ЭПК, %, с размером частиц:			Обозначение образцов	Упрочняющая связка	Связка, %	Температура обжига, °С
	10–20 мкм	40–60 мкм	100–120 мкм				
1	40	10	50	40/10/50-S	SiC–MgO	5	1450, 1500
2	40	10	50	40/10/50-S		3	
3	80	15	5	80/15/5-S		5	
4	80	15	5	80/15/5-S		3	
5	40	10	50	40/10/50-A	Al ₂ O ₃ (MgO)	5	1500, 1550
6	40	10	50	40/10/50-A		3	
7	80	15	5	80/15/5-A		5	
8	80	15	5	80/15/5-A		3	

У полученных образцов пористой керамики определяли открытую пористость, плотность, механическую прочность, коэффициент газопроницаемости и средний радиус пор. Свойства образцов из трехфракционных порошков ЭПК со связкой SiC–MgO (2:1), обожженных при температуре 1450 и 1500 °С, представлены в табл. 2. Анализ этих данных показывает, что при температуре спекания 1450 и 1500 °С в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50-S и 80/15/5-S) газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлении прессования 25 МПа, существенно различалась. Максимальную газопроницаемость (1,7 мкм²) показали образцы 40/10/50-S, обожженные при температуре спекания 1450 °С. Их открытая пористость составила 33%, однако прочность при изгибе была невелика (18,3 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5-S, обожженные при температуре спекания 1500 °С. Они имели газопроницаемость 1,07 мкм², прочность при изгибе 36 МПа и открытую пористость 30%.

Таблица 2

Свойства образцов со связкой SiC–MgO, обожженных при температуре 1450 и 1500 °С

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10–20 мкм) / ЭПК (40–60 мкм) / ЭПК (100–120 мкм)	Вид и содержание связки, %	K _{газ} , мкм ²	П _{откр} , %	R _{пор} , мкм	Прочность при изгибе, МПа	Температура обжига, °С
40/10/50	SiC–MgO – 5	0,96	33	2,05	22,7	1450
40/10/50	SiC–MgO – 3	1,7	33	2,7	18,3	1450
80/15/5	SiC–MgO – 5	0,94	37	1,9	31,5	1450
80/15/5	SiC–MgO – 3	1,6	40	2,4	17,6	1450
40/10/50	SiC–MgO – 5	1,08	29	2,3	33	1500
40/10/50	SiC–MgO – 3	0,93	29	2,2	26	1500
80/15/5	SiC–MgO – 5	1,07	30	2,3	36	1500
80/15/5	SiC–MgO – 3	1,0	32	2,2	27,6	1500

Свойства образцов из трехфракционных порошков ЭПК со связкой Al₂O₃(MgO), обожженных при температуре 1500 и 1550 °С, представлены в табл. 3.

Анализ приведенных данных 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 давлении прессования 25 МПа, заметно различалась. Максимальную газопроницаемость (1,62 мкм²) показали образцы 80/15/5-A, обожженные при температуре спекания 1500 °С. Их открытая пористость составила 44%, однако прочность при изгибе была невелика (10,4 МПа). Более

предпочтительны образцы 80/15/5-А, обожженные при температуре спекания 1550 °С. Они имели газопроницаемость 1,4 мкм², прочность при изгибе 15,2 МПа и открытую пористость 42%.

Т а б л и ц а 3

Свойства образцов со связкой Al₂O₃(MgO), обожженных при температуре 1500 и 1550 °С

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10–20мкм) / ЭПК (40–60мкм) / ЭПК (100–120мкм)	Содержание связки, %	K _{газ} , мкм ²	П _{откр} , %	R _{пор} , мкм	Прочность при изгибе, МПа	Температура обжига, °С
40/10/50	5	1,35	38	2,32	6,2	1500
40/10/50	3	0,9	39	1,9	5,7	1500
80/15/50	5	0,94	43	1,82	12	1500
80/15/50	3	1,62	44	2,32	10,4	1500
40/10/50	5	1,11	35	2,08	10,8	1550
40/10/50	3	1,23	36	2,2	10,2	1550
80/15/5	5	1,4	42	2,2	15,2	1550
80/15/5	3	0,98	43	1,81	12,6	1550

Результаты определений газопроницаемости полученных образцов пористой керамики приведены в табл. 2 и 3. Применение в качестве наполнителя смеси трех составов ЭПК (F120; F360; F600) 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).

В смеси трех фракций у образцов 40/10/50-А со связкой из Al₂O₃(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. При 3% связке прочность при изгибе увеличивается от 5,7 до 10,2 МПа, а при 5% – от 6,2 до 10,8 МПа. Для смеси трех 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% связке и от 10,4 до 12,6 МПа при 3%.

В трехфракционных 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 °С) значительно возрастала их прочность. При 3% связке 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 °С изменялся от 0,94 до 1,6 мкм². При этом прочность при изгибе увеличивалась от 31,5 до 36 МПа при 5% связке и от 17,6 до 27,6 МПа при 3%.

Анализ данных показывает, что при повышении температуры спекания с 1450 до 1500 °С газопроницаемость образцов, отпрессованных при давлении прессования 25 МПа, практически не изменялась. Простой зависимости между пористостью и газопроницаемостью не существует, поскольку последняя определяется не столько пористостью, сколько геометрией поровой структуры материала, так как при одиноковой пористости керамические материалы разного строения могут обладать резко различной проницаемостью [8].

Для наполнителя из электроплавленного корунда связка системы SiC–MgO при массовом соотношении SiC:MgO = 2:1 оказалась значительно более эффективной, чем связка Al₂O₃(MgO). При обжиге образцов со связкой системы SiC–MgO на воздухе SiC окисляется до SiO₂. При этом может частично образовываться и SiO. Прохождению реакции способствует MgO, который связывает образующийся SiO₂. На диаграмме состояния системы MgO–Al₂O₃–SiO₂ имеются эвтектики с температурами плавления 1355, 1365 и 1370 °С [9]. Присутствие SiO может дополнительно понижать температуры эвтектик. Благодаря появлению жидкой фазы спекание происходило более интенсивно, что обеспечивало высокую прочность получаемой пористой керамики.

Хотя при использовании связки из Al₂O₃(MgO) прочность образцов значительно меньше, чем при использовании связки системы SiC–MgO, пористая керамика состоит из одной фазы – корунда. Это должно повышать ее химическую стойкость.

Таким образом, исследования показали, что пористую проницаемую керамику, перспективную для фильтров и подложек мембран, можно изготовить спеканием на воздухе при температурах 1450–1550 °С из смеси трех фракций электроплавленного корунда F120; F360; F600 (100%) с использованием двух разных связок – Al₂O₃(MgO) и системы SiC–MgO (3 и 5 мас. % сверх 100%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Беркман А. С. Пористая проницаемая керамика. – М.: Стройиздат, 1969. – 170 с.
2. Feng H., Zhaoxiang H. High gas permeability of SiC porous ceramics reinforced by mullitebipers // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36, № 16. – P. 3909–3917.
3. Bruno G., Pozdnyakova I., Efremov A. M. [et al.] Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics // *Mater. Sci. Forum*. – 2010. – Vol. 652. – P. 191–196.
4. Гузман И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. – М.: Metallurgia, 1971. – 283 с.
5. 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.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.
6. Беляков А. В., Бакунов В. С. Эволюция структуры в переделах технологии керамики // *Новые огнеупоры*. – 2006. – № 1. – С. 56–61.
7. Беляков А. В., Бакунов В. С. Эволюция структуры в переделах технологии керамики // *Новые огнеупоры*. – 2006. – № 2. – С. 55–62.
8. Гузман И. Я., Сысоев Э. П. Технология пористых керамических материалов и изделий. – Тула: Приокское кн. изд-во, 1975. – 196 с.
9. Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия / Е. М. Томилина, О. В. Пронина, Е. С. Лукин [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2000. – № 6. – С. 23–24.

REFERENCES

1. Berkman A. S. *Poristaja pronicaemaja keramika* [Porous permeable ceramics]. M.: Stroyizdat, 1969, 170 p (in Russian).
2. Feng H., Zhaoxiang H. High gas permeability of SiC porous ceramics reinforced by mullitebipers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, vol. 36, no. 16, pp. 3909–3917.
3. Bruno G., Pozdnyakova I., Efremov A. M., et al. Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics. *Mater. Sci. Forum*, 2010, vol. 652, pp. 191–196.
4. Guzman I. Ya. *Vysokoogneupornaya poristaya keramika* [High-refractory porous ceramics]. M.: Metallurgy, 1971, 283 p (in Russian).
5. Andrianov N. T., Belkevich V. L., Belyakov A. V., et al. *Praktikum po khimicheskoy tekhnologii keramiki: ucheb. posobie dlya vuzov: pod red. I. Ya. Guzmana* [Workshop on chemical technology of ceramics. The allowance for high schools. Edited by I. Ya. Guzman]. M.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005, 336 p (in Russian).
6. Belyakov A. V., Bakunov V. S. Evolyutsiya struktury v peredelakh tekhnologii keramiki [Structural evolution in ceramic technology and processing]. *Novye ogneupory*, 2006, vol. 47, no. 1, pp. 48–52. (in Russian)
7. Belyakov A. V. Eevolyutsiya struktury v peredelakh tekhnologii keramiki [Structure evolution in ceramic technology and processing]. *Novye ogneupory*, 2006, no. 2, pp. 55–62 (in Russian).
8. Guzman I. Ya., Sysoev E. P. *Tekhnologiya poristyykh keramicheskikh materialov i izdeliy* [Technology of porous ceramic materials and products]. Tula: Priokskoe book publishing house, 1975, 196 p (in Russian).
9. Tomilina E. M., Pronina O. V., Lukin E. S., et al. Poristaya prochnaya keramika na osnove oksida alyuminiya [Durable porous ceramics based on aluminum oxide]. *Steklo i keramika*, 2000, vol. 57, no. 6, pp. 23–24 (in Russian).

КНИГИ, КОТОРЫХ ДАВНО ЖДАЛИ



Р. Г. Мелконян, Д. В. Макаров, О. В. Суворова. Экологические проблемы использования техногенного сырья в производстве стекла и керамики. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2016. – 224 с. ISBN 978-5-91137-336-8.

Дан обзор зарубежных и отечественных публикаций и патентов, а также собственных исследований по утилизации различных промышленных отходов в производстве стекла и керамики. Показано, что в ряде случаев использование отходов приводит к улучшению свойств материалов. Утилизация крупнотоннажных промышленных отходов, прежде всего, горно-металлургического и топливно-энергетического комплексов в строительные материалы экономически эффективна и направлена на решение экологических и социальных проблем.

Представляет интерес для специалистов, работающих в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, химиков-технологов, специалистов в области строительного материаловедения, геоэкологов, а также студентов ВУЗов, обучающихся соот-

ветствующим специальностям.

Запросы о приобретении книги следует направлять по адресу: 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, мкр. Академгородок, д. 14 а, ИППЭС КНЦ РАН. Контактные данные: Макаров Дмитрий