

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА И ФАРФОРОВОЙ СВЯЗКОЙ

Зо Е Мо У

Изучены проницаемые материалы, полученные подбором зерновых составов с наполнителем на основе электроплавленного корунда (ЭПК) дисперсностью 0,5 мм и связкой из фарфоровой массы ПФЛ-1. Исследованы составы с различными соотношениями наполнитель / связка, масс. %: 99/1, 97/3, 95/5, 93/7 и 90/10. Образцы в виде балочек размером 40x7x5,5 мм и дисков диаметром 20 мм и толщиной 5,5 мм прессовали при давлении прессования 25 и 50 МПа и обжигали при температурах 1350 и 1450 °С. Предел прочности при изгибе спеченных образцов всех составов был от 1,1 до 9,8 МПа, открытая пористость – от 22 до 33 % и коэффициент газопроницаемости – от 1,53 до 4,33 мкм². Образцы перспективны для фильтров и подложек керамических мембран.

Ключевые слова: открытая пористость, прочность, электроплавленный корунд, связка из фарфора, керамические фильтры, газопроницаемость

Развитие новых областей техники потребовало создания материалов с высокими эксплуатационными параметрами. Одним из таких материалов является пористая керамика, которая наряду с заданной проницаемостью, обладает высокоогнеупорными свойствами. Такая керамика необходима для изготовления высокотемпературных фильтров, диафрагм для электролитических процессов и продувки газами расплавленных сред, матриц для пропитки их катализаторами и электролитами для проведения химических и электрохимических реакций, керамических элементов для разделительных устройств и ряда других целей. Применяемая в различных отраслях промышленности высокоогнеупорная проницаемая керамика должна удовлетворять все более возрастающим и усложняющимся требованиям в отношении механической прочности при различных температурах; коррозионной стойкости к кислотам и щелочным средам, расплавленным металлам и солям. Кроме этого, пористая керамика должна иметь один или несколько определенных интервалов размеров пор и открытую, сообщающуюся пористость [1].

Таким возросшим, а часто и противоречивым требованиям не могут в полном объеме удовлетворять те пористые керамические материалы, для получения которых в качестве связки используют различные виды глины или жидкое стекло. Поэтому возникла потребность в создании пористой керамики из чистых оксидов или некоторых неметаллических соединений, не содержащих примесей, ухудшающих свойства основного материала. Существующую пористую керамику на основе чистых оксидов, в основном, применяют как высокотемпературную теплоизоляцию, и она обычно не может быть использована, как проницаемый материал.

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

Проницаемость очень чувствительна к изменению структуры изделий. Например, проницаемость огнеупоров в зависимости от размеров зёрен исходных сырьевых материалов (гранулометрического состава наполнителя), может изменяться довольно в больших пределах без существенного изменения открытой пористости. Влияние структуры пор на проницаемость чётко проявляется при сопоставлении образцов

керамики на основе ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , BeO с непрерывной газовой фазой, полученных прессованием зернистых композиций, с ячеистой керамикой того же состава, полученной пенометодом. У первых вся область значений коэффициента проницаемости сдвинута в сторону меньшей пористости [2].

Проницаемость зависит от величины открытой пористости и размеров пор, т. е. определяется геометрией поровой структуры в целом, а также от свойств флюида [3]. Из [3-4] известно, что среднегидравлический диаметр пор связан с величинами коэффициента проницаемости и открытой пористости. При допущении, что все поровые каналы параллельны друг другу, имеют цилиндрическую форму, постоянное сечение, расположены перпендикулярно поверхности и не извилисты среднегидравлический диаметр пор можно вычислить по уравнению 1.1:

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

где D – среднегидравлический диаметр пор,
 K – коэффициент газопроницаемости образца,
 P_o – открытая пористость (%),

При выборе исходного материала представляется, что наиболее подходящим является корунд, который обладает уникальным сочетанием свойств – высокой огнеупорностью, химической стойкостью, прочностью и т.д. Корунд доступен, не требует стабилизации, не гидратируется, не токсичен. Кроме того, в корунде отсутствуют фазовые переходы, он обычно не содержит примесей, приводящих к образованию стеклофазы, что позволяет наиболее объективно и с наибольшей степенью достоверности исследовать влияние структуры материала на его свойства, исключив в значительной мере воздействие иных факторов.

В качестве исходного материала применяли технический глинозем марки F-100, обычно используемый в производстве корундовой керамики. Исходный материал содержал около 99 мас.% оксида алюминия. Технический глинозем использовали в качестве связки и как сырьё для получения зерен наполнителя. Для получения связки глинозем подвергали предварительной термической обработке при 1450 °С с 2-х часовой выдержкой для полного перевода исходной γ -модификации в α - Al_2O_3 [4-6].

В статье [7] приведено исследование влияния соотношения монофракций (0,5 мм) электроплавленного корунда (ЭПК) с содержанием фарфоровой связки из массы ПФЛ-1 (1, 3, 5, 7, и 9 %) на свойства пористой проницаемой керамики. Для использования в качестве фильтрующих элементов наиболее пригодны пористые

материалы с узким распределением пор по размерам и средним их размером 10--120 мкм [8].

Цель данной работы – получение пористой проницаемой керамики с высокой газопроницаемостью на основе ЭПК.

В работе применяли образцы, составы и методики, описанные в статье [7]. В качестве наполнителя взяли ЭПК F20 (0,5 мм). В качестве упрочняющей связки применяли порошок фарфоровой массы (Гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ – полуфарфор литейный [9]). Химический состав ПФЛ-1, масс. %: SiO₂ – 67,0; Al₂O₃ – 21,8; Fe₂O₃ – 0,47; TiO₂ – 0,5; CaO – 0,45; MgO – 0,3; K₂O – 1,7; Na₂O – 0,9; потери при прокаливании – 6,8. По сравнению с электроплавленным корундом размер частиц в массе намного меньше, остаток на сите 63 мкм был не более 2,0%. Общая усадка после сушки и обжига не превышает 13,0%. Рекомендуемая температура обжига имеет 1200 - 1220°C.

Для получения пористых проницаемых керамических изделий с достаточной для условий эксплуатации прочностью и высокими фильтрующими свойствами важен подбор соотношения содержания зерен наполнителя мелкой фракции (0,5 мм) и связки из фарфора, масс. %: 99/1, 97/3, 95/5, 93/7 и 90/10. В ходе экспериментов давление прессования образцов составляло 25 и 50 МПа, максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450 °С. На полученных образцах изучали открытую пористость, плотность, механическую прочность, коэффициент газопроницаемости и пористость материалов по методикам, приведенным в [10].

Свойства образцов из монофракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора, обожженных при температуре 1350°C, представлены на рис 1

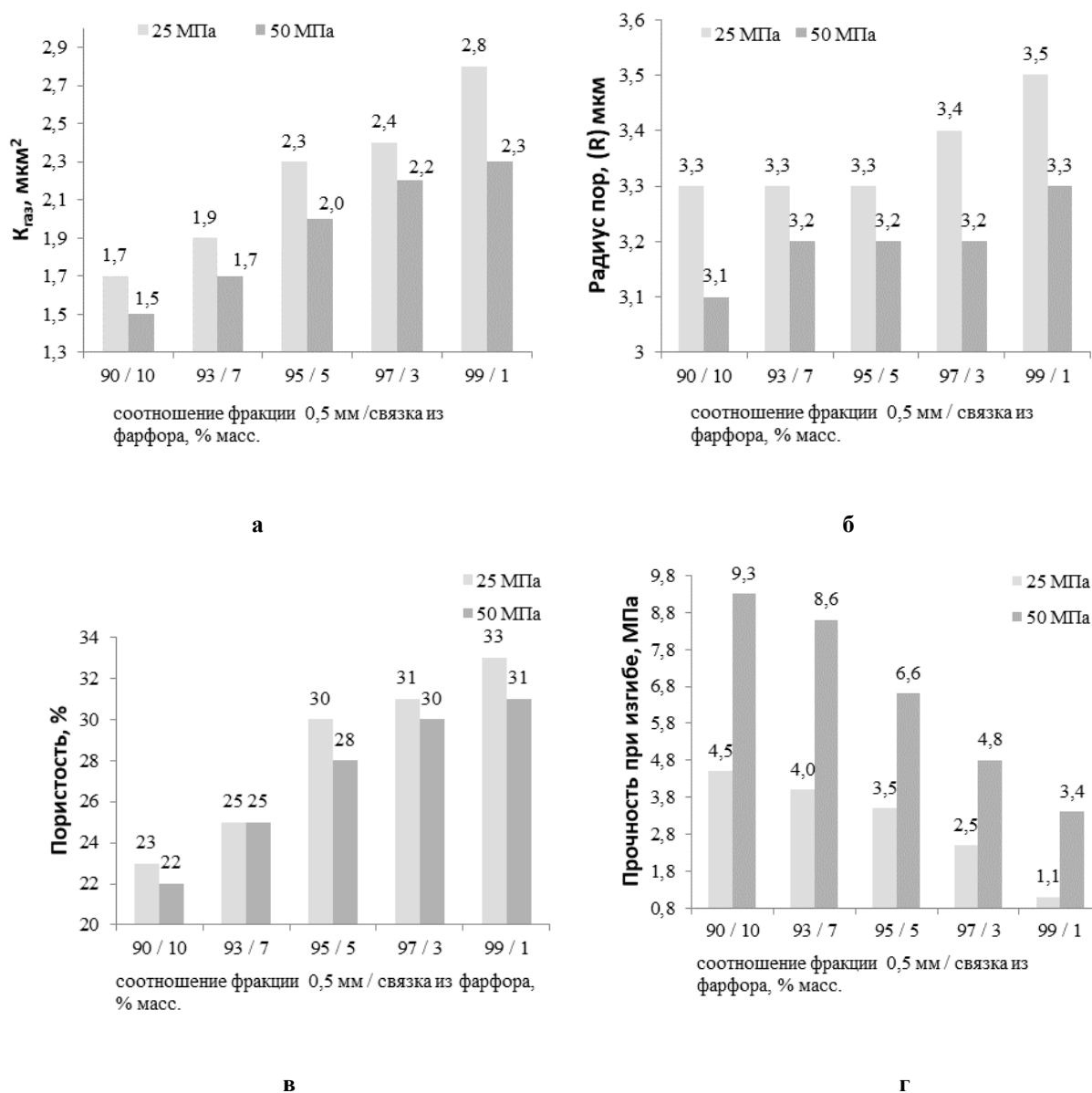


Рисунок 1 - Свойства монофракционных образцов (а – коэффициент газопроницаемости; б – средний радиус пор, в – открытая пористость; г – прочность при изгибе) от соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / связка из фарфора), полученных при давлениях прессования заготовок, МПа: 25 и 50, и обожженных при температуре 1350°C, 2ч.

При давлении прессования 25 МПа образцы 99/1 имели самое большое значение коэффициента газопроницаемости – 2,8 мкм² и среднего радиуса пор – 3,5 мкм, открытая пористость таких образцов составила 33 %, но образцы имели относительно небольшую прочность при изгибе всего 1,1 МПа. Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава 95/5, отпрессованные при давлении 50 МПа. У них были ниже газопроницаемость, всего 2,0 мкм² и средний радиус пор – 3,2 мкм, открытая пористость – 28 %, но прочность при изгибе значительно выросла до 6,6 МПа. Несколько уступая образцам, отпрессованным при 25 МПа, по газопроницаемости и среднему радиусу пор, они были в 6 раза прочнее (6,6 против 1,1 МПа). С уменьшением содержания связки из фарфора от 10 до 1

% открытая пористость увеличивалась от 23 до 33 % (для 25 МПа), от 22 до 31 % (для 50 МПа). Максимальное значение открытой пористости – 33% показали образцы 99/1, спрессованные под давлением 25 МПа. После обжига при 1350°C среднее значение пористости их составило 28 % (рис. 1в). С уменьшением содержания связки от 10 до 1 %, прочность образцов при изгибе уменьшилась от 4,5 до 1,1 МПа (для 25 МПа) и от 9,3 до 3,4 МПа (для 50 МПа). Повышение давления прессования образцов с 25 до 50 МПа повышало прочность при изгибе (рис. 1г).

Свойства образцов из монофракционных порошков ЭПК со связкой из фарфора, обожженных при температуре 1450°C, представлены на рис 2.

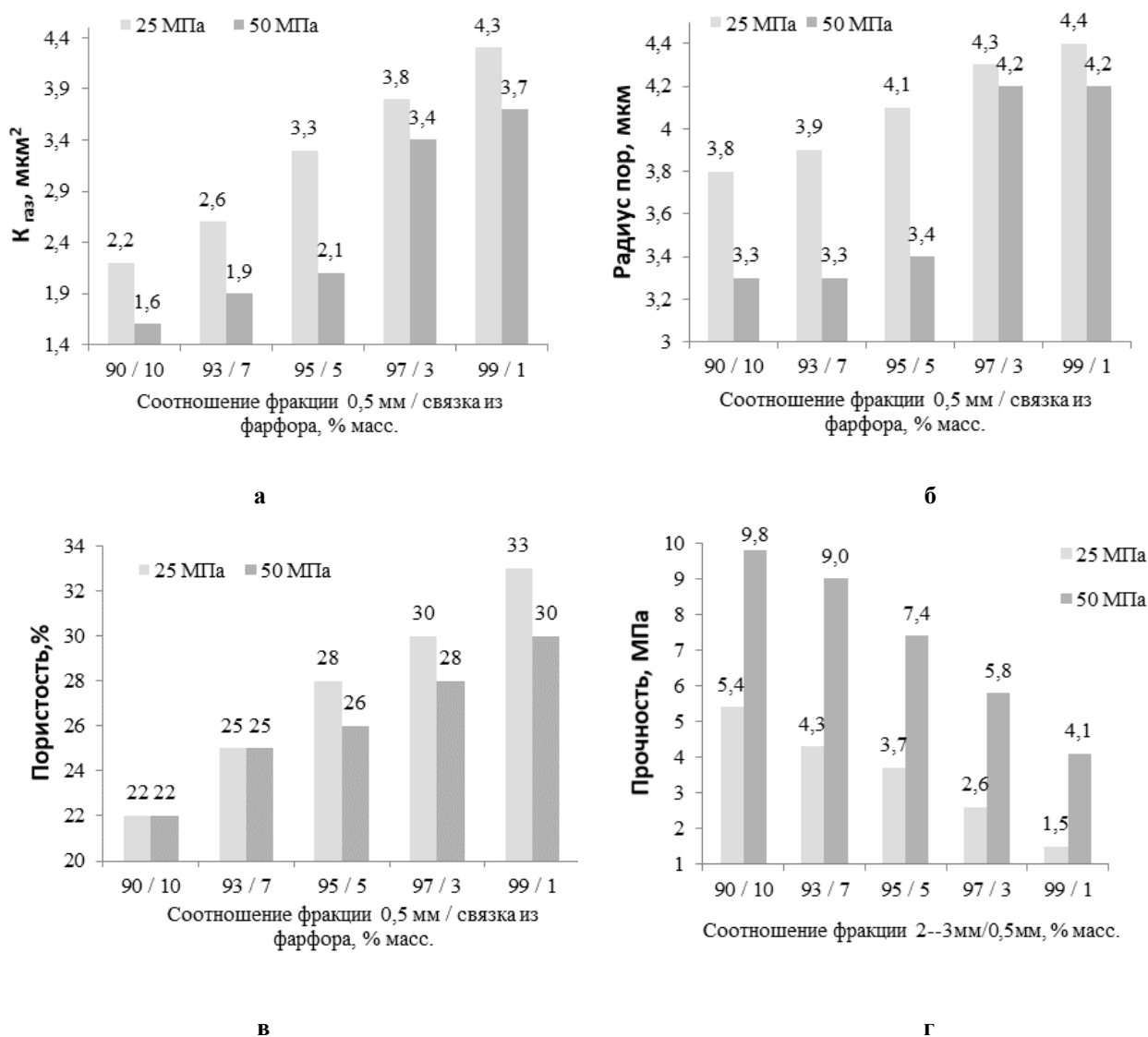


Рисунок 2 - Свойства монофракционных образцов (а – коэффициент газопроницаемости; б – средний радиус пор, в – открытая пористость; г – прочность при изгибе) от соотношения фракции ЭПК (0,5 мм / связка из фарфора), полученных при давлениях прессования заготовок 25 и 50 МПа и обожженных при температуре 1450°C, 2ч

При давлении прессования 25 МПа образцы 99/1 имели самое большое значение коэффициента газопроницаемости – 4,3 мкм² и среднего радиуса пор – 4,4 мкм, открытую пористость – 33 %, и относительно небольшую прочность при изгибе – 1,5 МПа. Наилучшими свойствами обладали образцы состава

95/5, отпрессованные при давлении 50 МПа. Эти образцы имели газопроницаемость – 2,1 мкм² и средний радиус пор – 3,4 мкм, при этом открытая пористость составила 26%, но при этом прочность при изгибе значительно выросла и составила – 7,4 МПа. Несколько уступая образцам, отпрессованным при 25 МПа, по

газопроницаемости и среднему радиусу пор, они были в 5 раза прочнее (7,4 против 1,5 МПа). С уменьшением содержания связки из фарфора от 10 до 1 % в наполнителе ЭПК открытая пористость увеличивается от 22 до 33% для 25 МПа и от 22 до 30% для 50 МПа. Максимальное значение открытой пористости 33% показали образцы с соотношением 99/1 ЭПК (0,5мм) и связки из фарфора, спрессованные под давлением 25 МПа. После обжига при 1350°C среднее значение пористости 27% (см. рис.1в). С уменьшением содержания связки из фарфора от 10 до 1 %, прочность образцов при изгибе уменьшается от 5,4 до 1,5 МПа для 25 МПа и от 9,8 до 4,1 МПа для 50 МПа. Повышение давления прессования образцов с 25 до 50 МПа повышало прочность при изгибе (см. рис. 1г).

Изучение показало, что, варьируя соотношение наполнитель / связка в ряду 90/10, 93/7, 95/5, 97/3 и 99/1 давление прессования (25 и 50 МПа), максимальную температуру обжига (1350 и 1450°C) можно влиять на изменение свойств пористого материала в следующих интервалах значений: открытая пористость (22 – 33%), прочность при изгибе (1,1 – 9,8 МПа), газопроницаемость (1,5 мкм² – 4,3 мкм²), средний радиус пор (3,1 – 4,4 мкм).

Повышение температуры обжига с 1350 до 1450°C существенно влияло на все изучаемые свойства образцов. В образцах из смеси 90/10 коэффициент газопроницаемости образцов увеличивался от 1,5 до 2,2 мкм², но при этом возрастала их прочность. С ростом температуры при давлении прессования 25 МПа прочность при изгибе увеличивалась от 4,5 до 5,4 МПа, при давлении прессования 50 МПа – от 9,3 до 9,8 МПа. При повышении температуры в образцах из смеси 93/7 коэффициент газопроницаемости образцов обжига изменялся от 1,7 до 2,6 мкм², но при этом возрастала их прочность. При давлении прессования 25 МПа прочность при изгибе увеличивалась от 4,0 до 4,3 МПа, при давлении прессования 50 МПа – от 8,6 до 9,0 МПа. В образцах из смеси 95/5 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига возрастал от 1,98 до 3,27 мкм², при

возрастании их прочности. При давлении прессования 25 МПа прочность при изгибе увеличивалась от 3,5 до 3,7 МПа, при давлении прессования 50 МПа – от 6,6 до 7,4 МПа. В образцах из смеси 93/7 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига увеличивался от 2,2 до 3,8 мкм², но при этом также возрастала их прочность, от 2,5 до 2,6 МПа и от 4,8 до 5,8 МПа при давлении прессования 25 МПа и 50 МПа соответственно. В образцах из смеси 99/1 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига повышался от 2,3 до 4,3 мкм², что также сопровождалось возрастанием прочности образцов, от 1,1 до 1,5 МПа при давлении прессования 25 МПа, и от 3,4 до 4,1 МПа. при давлении прессования 50 МПа.

Простой зависимости между пористостью и газопроницаемостью не существует, поскольку последняя определяется не столько пористостью, сколько геометрией поровой структуры материала. Известно, что при одинаковой пористости керамические материалы с разной структурой пор могут обладать различной проницаемостью [10].

В формуемых массах из монофракционных составов (0,5 мм) увеличение содержания количества связки из фарфора облегчало уплотнение каркаса и всей заготовки. Увеличение содержания связки за счет наполнителя способствовало образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего повышение прочности керамики и уменьшение пористости [6]. После обжига при 1350 и 1450°C при уменьшении количества связки из фарфора от 10 до 1%, коэффициент газопроницаемости и средний размера пор увеличиваются (см. рис. 1 и 2).

Во всех исследованных случаях коэффициент газопроницаемости и средний размер пор изменялись симбатно. Применение монофракционных составов позволяло получить достаточно высокую газопроницаемость, но более низкую прочность, чем при использовании полифракционных составов.

Литература:

1. Rice, R. W. Porosity of ceramics / R. W. Rice. – New York : Marcel Dekker, Inc., 1998. – 539 pp.
2. Hattuki, S. Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts / S. Hattuki, S. Taro, H. Yoshihiro // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2013. – Vol. 1. – P. 368-373.
3. Андрианов, Н. Т. 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.
4. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман. – М.: Стройиздат, 1969. – 170 с.
5. Toshihiro I. Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores/ I. Toshihiro, K. Yoshikazu, N. Akira // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27 – P. 53-59.
6. Moreira, E. A. The influence of structural parameters

References:

1. Rice, R. W. Porosity of ceramics / R. W. Rice. – New York : Marcel Dekker, Inc., 1998. – 539 pp.
2. Hattuki, S. Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts / S. Hattuki, S. Taro, H. Yoshihiro // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2013. – Vol. 1. – P. 368-373.
3. Andrianov, N. T. Praktikum po khimicheskoy tekhnologii keramiki: ucheb. posobiye dlya vuzov / N. T. Andrianov, V. L. Balkevich, A. V. Belyakov [i dr.]; pod red. I. Ya. Guzman. – M.: OOO RIF «Stroymaterialy». 2005. – 336 s.
4. Berkman, A. S. Poristaya pronitsayemaya keramika / A. S. Berkman. – M.: Stroyizdat. 1969. – 170 s
5. Toshihiro I. Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores/ I. Toshihiro, K. Yoshikazu, N. Akira // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27 – P. 53-59.
6. Moreira, E. A. The influence of structural

on the permeability of ceramic foams / E. A. Moreira, J. R. Coury // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2004. – Vol. 21 – P. 100-110.

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

8. Bruno, G. Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // Mater. Sci. Forum. – 2010. – Vol. 652 – P. 191-196.

9. Официальный сайт. Производственно-торговая фирма "КЕРАМИКА ГЖЕЛИ" - <http://ceramgzhel.ru/poleznaya-infor/markirovkakeramicheskix.html>

10. Гузман, И. Я. Технология пористых керамических материалов и изделий / И.Я. Гузман, Э.П. Сысоев. Тула: Приокское кн. изд-во, 1975. - 196 с.

parameters on the permeability of ceramic foams / E. A. Moreira, J. R. Coury // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2004. – Vol. 21 – P. 100-110.

7. Belyakov, A. V. / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 77–80.

8. Bruno, G. Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // Mater. Sci. Forum. – 2010. – Vol. 652 – P. 191-196.

9. Ofitsialnyy sayt. Proizvodstvenno-torgovaya firma "KERAMIKA GZHEL" - <http://ceramgzhel.ru/poleznaya-infor/markirovkakeramicheskix.html>

10. Guzman. I. Ya. Tekhnologiya poristyx keramicheskikh materialov i izdeliy / I.Ya. Guzman. E.P. Sysoyev. Tula: Priokskoye kn. izd-vo. 1975. - 196 s.

Зо Е Мо У – кандидат химических наук, докторант кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д. И. Менделеева)

НОВЫЕ ИЗДАНИЯ



В.К. Классен. Технология портландцемента: избранные труды. –Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – 530 с. ISBN 978-5-361-00551-2

В сборнике трудов представлены результаты практически 50-летних исследований автора в области технологии цемента. Рассмотрены особенности физико-химических и теплотехнических процессов производства портландцемента при использовании сырья, содержащего различные примеси. Основные исследования направлены на интенсификацию и оптимизацию технологических процессов клинкерообразования. При этом изложены особенности процессов горения топлива, тепломассообмена, структур материальных и газовых потоков в цементных печах, представлены способы экономии природного сырья и энергетических ресурсов, в том числе с использованием техногенных отходов. Значительная часть работ посвящена способам повышения качества цемента, предотвращения технологических нарушений при обжиге клинкера и нетрадиционным методам технологических испытаний промышленных агрегатов.

Сборник трудов рассчитан на специалистов, занимающихся эксплуатацией и проектированием цементных предприятий, и может быть полезен научным сотрудникам НИИ, аспирантам и студентам вузов.