

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ ЯЧЕЙСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

Зо Е Мо У, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: керамика, открытая пористость, ячеистые материалы, прочность, зернистые порошки
Key words: ceramics, open porosity, cellular materials, strength, granular powders

Пористые материалы широко используют 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. Для этого используют корундовые материалы, обладающие высокой химической инертностью. Благодаря использованию катализаторов химические реакции ускоряются или замедляются. В случае гетерогенно катализируемых реакций катализатор представляет собой твердое вещество, на котором происходит преобразование жидких и газообразных реагентов. В качестве носителей катализаторов используют высокопористую проникаемую керамику, на поверхность пор которой нанесён катализатор [1, 2]. Известно, что носитель оказывает существенное влияние на свойства катализатора. Носитель может увеличивать активность и селективность катализатора (синергетический эффект), повышать его стабильность. Известно, что поровая структура носителя оказывает большое влияние на свойства катализатора. Большое значение имеет количество открытых канальных пор, их размер и форма.

Целью данной работы является получение высокопористой (не менее 90% пор) ячеистой керамики на основе оксида алюминия для носителей катализаторов дублированием полиуретановой матрицы. Температура обжига не должна превышать 1550 °С. Керамика должна иметь достаточно высокую механическую прочность для данного типа изделий [3]. В ходе эксперимента были использованы следующие компоненты: глинозем ГН-1 по ГОСТ 6912-84, с размером зерна 40–60 мкм, поливиниловый спирт марки 8/2 (ГОСТ 10749-69), пенополиуретан (ППУ) по ГОСТ 30732-2001 [4]. Высокопористые ячеистые материалы изготавливали нанесением керамического шликера на поверхность пор полиуретановых образцов (матрицы) с размером ячейки 0,5; 1 и 5 мм (рис. 1). В перемычках пенополиуретанового образца отсутствуют поры, поэтому упрочнение отливки происходит при испарении воды из вязкого шликера при сушке, а не за счет удаления ее при капиллярном всасывании в поры пористой (например, гипсовой) формы. Поэтому данный метод формования можно считать литьем в непористые полимерные формы [5–6]. Для повышения прочности межчастичного контакта между зернами Al_2O_3 использовали предварительно измельченную фарфоровую массу ПФЛ-1 (гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ – полуфарфор литейный [7]). Химический состав ПФЛ-1 (в %): 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 фарфоровой массы (далее фарфор) 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 фарфора (в мас. %): 10, 15, 20, 35 и 50 смешивали на валковой мельнице в течение 1,5 ч в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами, соотношение материал: мелющие тела – 1:1.



Рис. 1. Пенополиуритановые (ППУ) матрицы с диаметром ячейки:
а – 5 мм; б – 1 мм; в – 0,5 мм

В полученную шихту вводили 5%-й водный раствор поливинилового спирта, доводя шликер до влажности 24%. Вязкость шликера в зависимости от содержания фарфора представлена на рис. 2. Заготовки из ППУ пропитывали полученным шликером. Избыток шликера удаляли отжиманием заготовки. Образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 100–120 °С в течение 1,5 ч. При этом образцы дважды переворачивали (в первый раз после 10 мин от начала сушки, второй раз после 1 ч сушки). Образцы обжигали при температуре 1350, 1450 и 1550 °С в печи с нагревателями из хромита лантана на воздухе по следующему режиму: подъем температуры от 25 до 370 °С со скоростью

60 °С/ч с выдержкой при 370 °С в течение 30 мин. Далее до 700 °С подъем температуры осуществляли со скоростью 100 °С/ч с выдержкой при 700 °С в течение 30 мин. Последующий подъем температуры обжига с 700 до 1350 °С производили со скоростью 160 °С/ч, а до 1450 и 1550 °С – со скоростью 200 °С/ч. Выдержка образцов при максимальной температуре составляла 2 ч. Такой режим обжига позволял предотвратить деформацию образцов из-за интенсивного удаления продуктов деструкции ППУ [8]. При обжиге формируется прочный керамический ячеистый каркас, повторяющий структуру матрицы из ППУ. Охлаждение образцов проводили вместе с печью. Внешний вид образцов после обжига представлен на рис. 3.

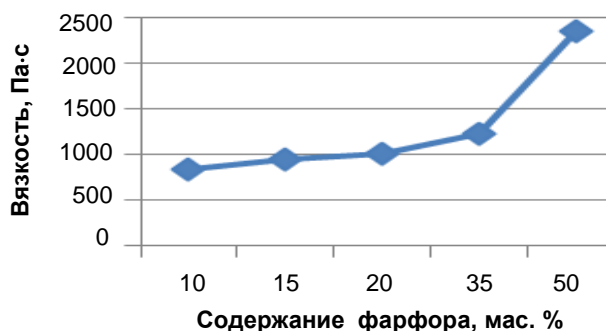


Рис. 2. Зависимость вязкости от содержания фарфора шликера



Рис. 3. Внешний вид высокопористых ячеистых носителей катализаторов после обжига

Исследование микроструктуры образцов керамики проводили на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3. На рис. 4. представлен образец состава 90% Al_2O_3 и 10% фарфора. Из этого рисунка видно, что связующий компонент (фарфор), равномерно распределен в матрице глинозема.

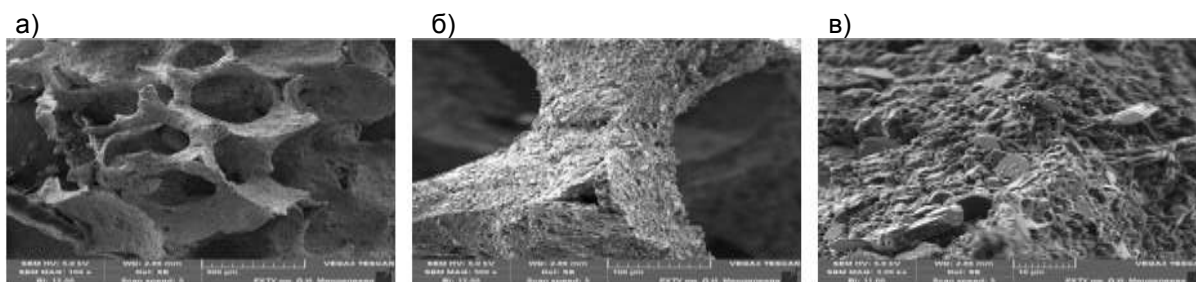


Рис. 4. Изломы спеченных образцов состава 90% Al_2O_3 и 10% фарфора (увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 500$; в – $\times 3000$)

В представленном образце другого состава (65% Al_2O_3 и 35% фарфора) заметно, что фарфор равномерно распределен между зернами корундового наполнителя, образуя стекловидную фазу, обволакивающую зерна глинозема (рис. 5). На рис. 5, б и 5, в видно, что образовалась также новая фаза муллита с игольчатыми кристаллами. В образце состава 50% Al_2O_3 и 50% фарфора видна монокристаллическая структура, где стекловидная фаза фарфора полностью покрывает зерна корунда (рис. 6).

В табл. 1 приведены линейная огневая относительная усадка ($\Delta l_{ог}$), открытая пористость перемычек (P_0), средняя плотность перемычек (ρ_c), прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$). Все значения в этой таблице были вычислены для образцов с различным содержанием фарфора и обожженных при температуре 1450 и 1350 °С.

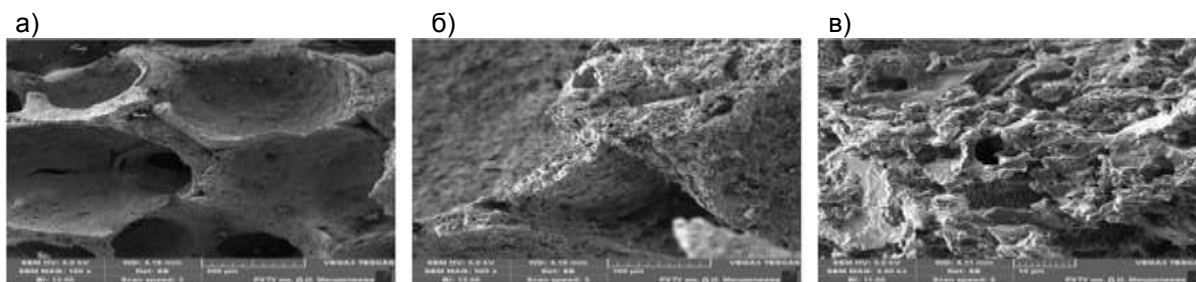


Рис. 5. Изломы образцов состава 65% Al_2O_3 и 35% фарфора (увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 500$; в – $\times 3000$)

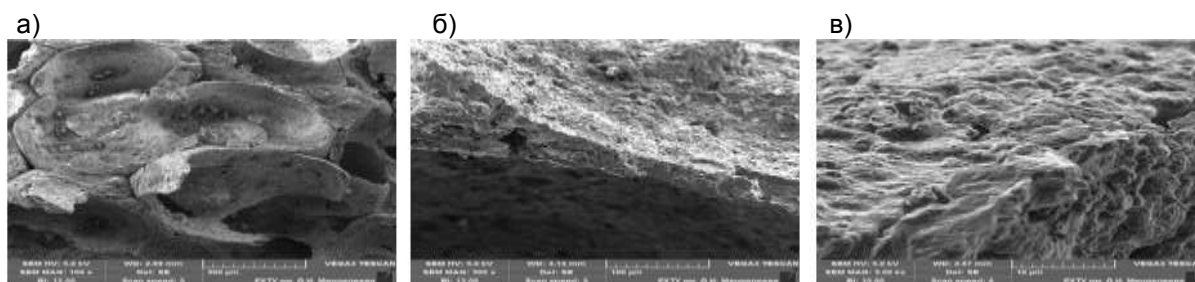


Рис. 6. Изломы образцов состава 50% Al_2O_3 и 50% фарфора (увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 500$; в – $\times 3000$)

Таблица 1

Характеристика образцов, обожженных при 1450 и 1350 °С

Состав образцов: Al_2O_3 /фарфор, %	Диаметр ячейки, мм	Пористость, %	ρ , г/см ³	Температура обжига, °С			
				1450		1350	
				$\sigma_{сж}$, МПа	ΔL , %	$\sigma_{сж}$, МПа	ΔL , %
90/10	0,3–0,5	47,5	1,77	2,75	3,4	2,31	3,0
	0,8–1,0	51,1	1,51	0,98	2,9	0,76	2,5
	3–5	65,1	0,98	0,16	2,4	0,28	2,0
85/15	0,3–0,5	46,3	1,56	3,99	4,8	3,67	4,4
	0,8–1,0	50,5	1,67	1,33	4,5	1,25	4,0
	3–5	62,7	1,34	0,29	3,5	0,32	3,1
80/20	0,3–0,5	43,6	1,59	9,74	5,5	7,38	5,1
	0,8–1,0	50,1	1,73	4,6	5,2	4,57	4,8
	3–5	62,3	1,03	0,35	4,8	0,34	4,5
65/35	0,3–0,5	40,5	1,79	23,61	6,0	23,48	5,6
	0,8–1,0	49,6	1,52	14,84	5,5	9,79	6,4
	3–5	61,5	1,23	2,37	5,3	1,15	4,7
50/50	0,3–0,5	39,4	1,61	35,15	11,0	29,6	9,5
	0,8–1,0	46,3	1,43	23,07	9,0	10,16	7,7
	3–5	60,6	1,32	4,05	7,5	1,65	5,9

Из данных табл. 1 видно, что с уменьшением размера ячеек и с повышением температуры обжига с 1350 до 1450 °С прочность образцов увеличивалась. Максимальное значение прочности при температуре обжига 1350 °С составило 3,0 МПа, а при температуре обжига 1450 °С – 3,5 МПа. С ростом температуры обжига увеличивалась линейная усадка образцов. При температуре обжига 1450 °С максимальная усадка была 11%, а при температуре обжига 1350 °С – 9,5%.

При температуре обжига 1550 °С наблюдали снижение прочности на сжатие по сравнению с более низкими температурами (1350 и 1450 °С). При температуре обжига 1450 °С максимальная прочность на сжатие была 3,5 МПа, а при температуре обжига 1550 °С -- всего 0,6 МПа (табл. 2). Линейная огневая усадка также уменьшалась, при температуре 1450 °С она составляла 11%, а при температуре 1550 °С – 3,9%. 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 заготовок (уменьшая конечную усадку), разрушая 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 напряжение в материале при переходе из пиропластического состояния в хрупкое, при модификационных превращениях кварца, при перепадах температур (опасные 600...550 °С и 240...180 °С, а также 1200...1000 °С) [9].

Свойства исследуемых образцов, обожженных при температуре 1550 °С

Состав образцов Al ₂ O ₃ /фарфор, %	Диаметр ячейки, мм	$\sigma_{сж}$, МПа	ΔL , %
65/35	0,3–0,5	6,19	3,9
	0,8–1,0	1,42	2,9
	3–5	0,05	2,1
50/50	0,3–0,5	4,86	3,5
	0,8–1,0	1,69	3,2
	3–5	0,06	2,9

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 фарфора ПФЛ-1. Наиболее прочные образцы с размерами ячеек примерно 0,3–0,5 и 0,8–1 мм были получены из состава 50% глинозема и 50% фарфора после обжига при 1450 °С. Данные образцы имеют пористость 88–94%, прочность при сжатии 2,3–3,5 МПа. Открытая пористость в перемычках составляла 40–50%, средний радиус пор в перемычках 1–2 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беркман А. С. Пористая проницаемая керамика. – М.: Стройиздат, 1969. – 170 с.
2. 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.
3. Беляков А. В., Бакунов В. С. Эволюция структуры в пределах технологии керамики // *Новые огнеупоры*. – 2006. – № 2. – С. 55–62.
3. Belyakov A. V. Bakunov V. S. Structural evolution in ceramic technology and processing // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2006. – Vol. 47, № 2. – P. 110–115.
4. 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.
5. 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.
6. Gibson L. J., Ashby M.F. Cellular solids, structures and properties. – Pergamon press, Oxford, UK. – 1988. – 111 p.
7. Официальный сайт. Производственно-торговая фирма «КЕРАМИКА ГЖЕЛИ» [Электронный ресурс]. URL: <http://ceramgzhel.ru/poleznaya-infor/markirovka-keramicheskix.html>.
8. Sabrina S. A., Denilson A. S. Physico-chemical analysis of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonats // *Materials research*. – 2008. – Vol. 11, № 4. – P. 8–12.
9. Lin Y. M., Li C. W., Wang C. A. Effects of mullite content on the properties and microstructures of porous Anorthimullite composite ceramics // *Journal of inorganic materials*. – 2011. – Vol. 2, № 10. – P. 1095–1100.

REFERENCES

1. Berkman A. S. *Poristaja pronicaemaja keramika* [Porous permeable ceramics]. M.: Strojizdat, 1969. – 170 p (in Russian).
2. 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, pp. 345–359.
3. Belyakov A. V., Bakunow V. S. Evolyutsiya struktury v peredelakh tekhnologii keramiki [Evolution of the structure within the ceramic technology]. *Novye огнеупоры*, 2006, no. 2, pp. 55–62 (in Russian).
4. 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.
5. 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, no. 13, pp. 3612–3638.
6. Gibson L. J., Ashby M. F. Cellular solids, structures and properties. Pergamon press, Oxford, UK. 1988, 111 p.
7. Official site. Production and trading company «GZHEL CERAMICS» [Elektronnyy resurs]. URL: <http://ceramgzhel.ru/poleznaya-infor/markirovka-keramicheskix.html>.
8. Sabrina S. A., Denilson A. S. Physico-chemical analysis of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonats. *Materials research*, 2008, vol. 11, no. 4, pp. 8–12
9. Lin Y. M., Li C. W., Wang C. A. Effects of mullite content on the properties and microstructures of porous Anorthimullite composite ceramics. *Journal of inorganic materials*, 2011, vol. 26, no. 10, pp. 1095–1100.