

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ И ВЫСОКОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ: КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗМЕНЕНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ, КЕРАМИКА ИЗ ВОЛОКОН, ДУБЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ. ЧАСТЬ I.

**3o E Mo Y**

*Приведена классификация методов получения пористой и высокопористой керамики, в том числе методы ее получения изменением зернового состава, применением золь-гель методов, использованием неорганических волокон, дублированием полимерной матрицы из пенополиуретана. Пористую и высокопористую керамику используют в различных областях, в том числе при высоких температурах и в агрессивных средах: для теплоизоляции, звукоизоляции, различных фильтров и носителей катализаторов.*

**Ключевые слова:** керамика, пористость, ячеистые материалы, прочность, зернистые порошки, золь-гель, волокна, пенополиуретан

Данная статья является первой частью обзорной статьи, посвященной методам получения пористой и высокопористой керамики. В первой части приведена классификация методов получения и получение пористой керамики методами изменения зернового состава, золь-гель методом, из волокон, дублированием полимерной матрицы. Остальные методы будут рассмотрены во второй части статьи, которая будет опубликована в следующем номере журнала.

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 при проведении 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 кислым и щелочным средам, расплавленным металлам и солям. Кроме этого, для некоторых применений пористая керамика должна иметь один или несколько определенных интервалов размеров пор и открытую, сообщающуюся пористость.

Существуют многочисленные способы придания материалу пористого строения, которые являются вариациями нескольких основных методов.

Огнеупорные 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. добавление к суспензиям керамического материала пенообразователей или отдельно приготовленной пены;

4. газообразование с использованием химических реакций между вводимыми добавками;

5. использование узкофракционных зёрен наполнителя при минимальном содержании керамической связки [1];

6. использование золь-гель процессов;

7. получение материалов из волокон;

8. введение в массу с последующим удалением (испарением, возгонкой, растворением, выжиганием) добавок, оставляющих поры;

9. вовлечение в суспензию или расплав воздуха и закрепление образовавшихся пузырьков;

10. образование в суспензии или расплаве пузырьков газа в результате химической реакции взаимодействия или разложения вводимых добавок;

11. введение в исходную массу специального пористого наполнителя природного или искусственно полученного;

12. вспучивание в ходе термической обработки всей массы или отдельных её компонентов;

13. минералообразование в обжиге, связанное с увеличением пористости (используется 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 контактирования зерен между собой. Связка, располагающаяся как вокруг, так и между зерен наполнителя, спекаясь в процессе обжига, дополнительно 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 (зерна до 1,5 – 3,0 мм), до мелких (0,05мм 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 спекаемых телах поры. Выгорающие добавки вводятся в количестве не более 50% по объему. Большое 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 [2]. 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 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 [3]. При этом уже во влажном состоянии при смешивании суспензии и пены происходит образование ячеистой структуры, закрепляемой последующей сушкой и обжигом. Основой 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: удельный вес 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 зависит от вида исходного сырья; термообработка, в отличие от обжига плотных изделий, ведется при низкой садке 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 [4].

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

твёрдой фазой, так и с непрерывной газовой фазой (поры).

Структура с непрерывной твёрдой 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 строения в большой степени зависит от качества перемешивания выгорающей добавки в массу, 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 без пористые спекшиеся перемычки; такая керамика названа «пористо-спекшейся» или «пустотно-спекшейся». В пористой керамике из трудно спекающихся порошков (типа карбида кремния, плавного кварца) образуются не спекшиеся перемычки, т.е. наряду с пустотами, обусловленными введенными или образованным газом, имеются поры также непосредственно внутри перемычек.

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 именуется 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 твёрдой 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 и пропитывается ею только при вакуумировании и не участвует в процессах переноса жидкостей и газов.

#### **Получение пористой керамики подбором зерновых составов**

Материалы, используемые для формования керамических изделий, обычно характеризуются как размером частиц, так и распределением их по размерам. Размер частиц сильно влияет на свойства каждого материала. Тонкозернистые материалы имеют высокую пластичность и прочность в высушенном состоянии, но из-за небольших размеров, присутствующих в них капилляров, они медленно обезвоживаются и дают высокую усадку при сушке. Грубозернистые материалы имеют малую пластичность и низкую прочность в высушенном состоянии, но быстрее обезвоживаются и имеют малую усадку в высушенном состоянии.

При использовании узкофракционных зёрен наполнителя реализуются различные структуры. Первый способ основывается на том, что при произвольной укладке небольших равновеликих шаров пустотность может достигать почти 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 почти не спекаются, поэтому обычно вводят часть высокодисперсных частиц, образующих керамическую связку в обжиге, что также снижает пористость, поскольку мелкие частицы располагаются в пустотах между зёрнами крупных фракций. И наконец, пористость уменьшается при прессовании керамики под достаточно высоким давлением как за счёт сближения зёрен, так и за счёт их частичного разрушения.

При наличии связки можно рассматривать два случая: связки мало, и она, занимая пустоты, не мешает контакту крупных зёрен; связки много, и она препятствует непосредственному контакту между крупными зёрнами. Во втором случае при повышении температуры происходит образование ячеистой структуры (что здесь понимается под ячеистой структурой?), зависящей от свойств тонкодисперсной связки и характера взаимодействия её частиц между собой и поверхностью крупных зёрен. По всему объёму прессовки возникают мостики из тонкодисперсного компонента, связывающие крупные зёрна. 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. Это явление усиливается с увеличением дисперсности связки. В результате образуются характерные серповидные поры вокруг зерен наполнителя, образующие систему вытянутых канальных пор. Таким образом, спекание в присутствии большого количества тонкодисперсной связки характеризуется

значительно большей усадкой и приводит к снижению механической прочности.

Гранулометрический состав наполнителя – это фактор, который наиболее заметно влияет на физико-технические характеристики пористой керамики, и в первую очередь на её проницаемость. При укладке одинаковых по размерам шаров (частиц) между ними образуются пустоты, доля которых не зависит от величины шаров, а определяется характером упаковки. При ромбоэдрической плотнейшей упаковке пористость невелика и составляет примерно 25%. При кубической упаковке она значительно выше (47,67%). Реальные керамические порошки состоят из частиц различного размера. В ходе формования за счет деформации и разрушения исходных зёрен изменяется зерновой состав (возрастает содержание мелких частиц), возможны дефекты упаковки. Сами частицы имеют дефекты, их форма отличается от шарообразной и при этом отмечают увеличение пористости, например, при укладке угловатых зёрен.

Из сказанного можно заключить, что повышению пористости при сохранении достаточной прочности способствуют следующие факторы: близость формы зёрен к шаровидной, монофракционность зёрен, минимально допустимое содержание тонких фракций (керамической связки), низкое давление прессования. Практически при использовании монофракционных зёрен, содержащих 10% тонких фракций, давлении прессования 5 – 10 МПа удастся получить керамику с пористостью 35 – 40% и весьма равномерной структурой. При этом размер пор зависит главным образом от размера зёрен наполнителя.

Если заменить плотные зерна наполнителя гранулами с собственной пористостью, то пористость керамики может быть заметно повышена. 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.

Методом введения пористого наполнителя достигают пористости 50 – 55% при прессовании и 60 – 65% при изготовлении изделий легкой утрамбовкой или вибрацией. Применение микросфер в качестве наполнителя позволяет повысить пористость до 90%.

Монофракционные массы наполнителя дают меньшую усадку, более высокую пористость при равной удельной поверхности по сравнению с полифракционными массами. Определением плотности заготовок из шамота различного гранулометрического состава после утряски было установлено, что при монофракционных наполнителях получаются более высокие значения пористости, независимо от того, является ли эта фракция крупно- или мелкозернистой [5].

Размер пор и проницаемость по мере увеличения крупности частиц наполнителя возрастает. Форма пор зависит от зернового состава. В массах неоднородного зернового состава поры отличаются большей округлостью, чем в массах, изготовленных из одной фракции шамота. В массах с мелким шамотом это выражено не так резко. Отмечено, что механическая прочность обожженных образцов резко увеличивается с ростом удельной поверхности шамота и изменяется обратно пропорционально действующему диаметру зерен шамота. Естественно, при введении в массу зерен меньшего размера, они располагаются в пустотах между крупными зёрнами. Пористость укладки заметно снижается, уменьшается также размер пор. Соответственно прочность полифракционного шамота выше, но считают, что она практически не зависит от количества фракций [6]. Материалы, полученные по вышеуказанному способу, рассматривают как разновидность композиционных материалов, в которых наполнитель, не вовлекаемый в физико-химический процесс, служит в качестве армирующей фазы, а глинистая связка при переходе в стеклообразное состояние - роль матрицы (непрерывной фазы). Для уменьшения содержания глинистой связки, усиления прочности зернового скелета, повышения химической активности наполнителя к образованию более прочной адгезионной связи с матрицей требуется увеличение объёмной доли армирующей фазы (наполнителя), для чего в массу вводят мелкозернистую фракцию наполнителя, размер зёрен которой должен быть в 16 и более раз меньше размера зерен основного наполнителя. Путём подбора содержания и соотношения размеров частиц (с учетом их формы) крупнозернистой и мелкозернистой фракций можно повысить прочность материала при незначительном снижении пористости и размера пор. Следовательно, повышению пористости керамического материала, получаемого изменением зернового состава, способствуют следующие факторы:

- монофракционный состав масс,
- применение масс с возможно большим количеством наполнителя при минимальном содержании тонкодисперсных связующих компонентов,
- низкое усилие формования изделий.

Методом введения узкофракционных зерен наполнителя можно получить: материалы с непрерывной газовой и твердой фазой, характеризующиеся высокой открытой пористостью и узким распределением пор по размерам, но одновременно и высокой извилистостью пор, что увеличивает гидравлическое сопротивление.

Спекание керамических порошков в большинстве случаев невозможно без введения тонкодисперсной активно спекающейся связки. Соответственно для получения пористых керамических изделий достаточной для условий эксплуатации прочности и высоких фильтрующих свойств важен подбор связующего тонкодисперсного компонента (вид, дисперсность) и соотношение связующего и наполнителя. Обычное соотношение наполнителя и связующего для получения

плотных глинистых шамотных масс 70 и 30 %. В качестве связующего компонента, помимо традиционных глинистых связок, могут быть использованы те же материалы, что и для получения высокопрочной плотно спеченной керамики. Наиболее интересными представляются комплексные добавки, обычно применяемые для снижения температуры спекания оксидной керамики.

В зависимости от характера взаимодействия с основным оксидом вводимые добавки разделяют на четыре группы [7]:

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, не взаимодействующие с основным оксидом (инертные добавки);

4 - добавки, вступающие во взаимодействие с основным оксидом с образованием нового химического соединения.

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

Введение добавок, которые растворяются в кристаллической решетке основного оксида, что приводит к образованию структурных вакансий, может существенно повышать коэффициент диффузии и, следовательно, ускорять процессы спекания. Введением таких добавок в высокодисперсные порошки можно изменять механизм удаления пор и создавать благоприятные условия для образования структуры со сросшимися по границам кристаллами [8]. Добавки второй группы ускоряют процессы спекания в результате интенсификации диффузии в присутствии жидкой фазы. Добавки третьей группы снижают роль поверхностных явлений, а добавки четвертой группы могут в зависимости от образующегося нового соединения ускорять или замедлять процессы твердофазового спекания. Добавки, образующие твёрдый раствор, настолько сильно влияют на процессы уплотнения, что позволяют получать из оксидов полностью без пористые и даже прозрачные керамические материалы.

Добавки, которые с основным оксидом химически не взаимодействуют, а образуют эвтектический расплав при высоких температурах, тем самым создавая очень благоприятные условия для спекания изделий и ограничения рекристаллизации, находят применение лишь в последнее время.

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 используются при производстве материалов из корунда в промышленном масштабе.

### **Применение золь-гель процессов**

Данный способ позволяет получать оксидные пористые материалы с однородной структурой и заданной пористостью. Технологический процесс включает в себя приготовление золя тем или иным способом, гелеобразование, сушку геля и его термообработку.

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 [9].

Возможно также приготовление и прессование порошков из измельченного до определенной степени ксерогеля, полученного после сушки геля. Форма и размер изделий могут варьироваться в зависимости от назначения. Однако данный метод является достаточно дорогостоящим. Золь-гель методом с последующими сушками и обжигами получены аэрогели и ксерогели оксида цинка с большой площадью удельной поверхности ( $>270$  г/см<sup>3</sup>), малой плотностью ( $\sim 0.04$  г/см<sup>3</sup>) и значительной пористостью [10]. 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.

### **Методы получения пористых материалов из волокон**

Процесс изготовления пористых волокнистых изделий сводится к получению собственно волокон, формованию из них различными методами полуфабрикатов в виде пластин, блоков, труб и стабилизации полученной пористой структуры путем применения разнообразных связующих.

Обычно для коротких штапельных волокон используют метод «сухого» прессования; к штапельному волокну добавляют связку в количестве 3 - 10 % [11]. Помимо метода прессования используются методы осаждения волокон из суспензии на пористую подложку, а также метод спекания свободно насыпанных волокон при формовании волокнистых каркасов [12]. Полученные материалы характеризуются высокими значениями пористости (66 - 90%) и коэффициентами газопроницаемости. Кроме того, преимущество этого метода получения пористых изделий состоит в том, что при использовании определенных видов связки можно получить достаточно прочную композицию.

### **Получение пористых ячеистых керамических материалов методом дублирования полимерной матрицы**

Разновидностью метода выгорающих добавок является метод дублирования сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы путем нанесения на ее поры

керамического порошка с последующим выжиганием основы. Первые источники, патентующие сам метод изготовления, появились в начале шестидесятых годов нынешнего века [13]. По данному методу могут быть получены керамические материалы с пористостью 70 - 95%, имеющие высокую аэро- и гидропроницаемость. В качестве основы наиболее часто применяют органические вспененные полимеры, например, пенополиуретаны (ППУ). Такие высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) перспективны для фильтрации горячих воздушных потоков и расплавов металлов, изготовления носителей катализаторов и элементов теплозащиты.

Технологический процесс формирования проницаемых материалов по данному методу состоит из приготовления суспензии керамического порошка, нанесения ее на полимерную основу (полимерную заготовку определённой формы), удаления избытка суспензии, сушки пропитанной заготовки и спекании. Сам метод дублирования полимерной матрицы можно рассматривать не только как модификацию метода выгорающих добавок, но и по способу нанесения, как разновидность метода шликерного литья в неактивную форму.

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 [14].

Свойства шликеров для получения заготовок ВПЯМ регулируют подбором гранулометрического состава и природы исходных порошков, введением в состав шликера органических неорганических клеёв (которые в некоторых случаях могут являться и добавками, выполняющими реологическую функцию) и растравляющих поверхность полимера агентов (например, ортофосфорной кислоты). 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 [14]. При использовании в качестве основы шликера ньютоновских жидкостей подавление синерезиса (стекания слоёв шликера) достигается путем повышения вязкости, что позволяет создать относительно стабильный слой шликера на произвольно ориентированных элементах структуры органической формообразующей подложки. В

этом направлении разработаны составы шликеров, содержащих реологические добавки: алюмофосфатную связку (АФС), алюмохромфосфатную связку (АХФС), золи оксидов алюминия и кремния [15].

Однако использование данных связующих приводит к загрязнению пористых керамических веществ посторонними примесями (наличие фосфора затрудняет использование керамики в качестве носителя катализатора, ионы щелочных металлов уменьшают огнеупорность) [15]. Более перспективный путь - введение в керамическую суспензию клеящих веществ, способных образовывать плёнку на поверхности органической пены, выгорающую без остатка вместе с материалом матрицы.

В литературе известно применение для этих целей таких веществ, как декстрин, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт [16]. Следует отметить, что при наличии в жидкой фазе шликера ПВС исключается использование традиционных разжижителей (таких, как кислоты и щёлочи) ввиду отрицательного влияния pH среды на реологические характеристики водного раствора: полимера (ПВС может коагулировать и утратить свойства клеящей добавки). Необходимость использования тиксотропных шликеров отмечается многими авторами патентов [16]. 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, затем 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 % дисперсной среды, реологические вещества (чаще бентонит), а также органические клеящие добавки [15]. Однако большой проблемой остаётся низкая наполненность керамических суспензий и, как следствие, низкая прочность высокопористого материала после обжига, не превышающая 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 в керамический (шликер с применением вибрации или механического воздействия (циклы сжатия растяжение)). Итак, 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 [15].

Наиболее сложной задачей является стадия удаления избытка шликера. Обычно ее осуществляют прокаткой через валки, отжиманием – в случае использования эластичной полимерной матрицы, или центрифугированием для жестких полимеров или, при необходимости, повторных пропиток после сушки [13]. 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 [13]. Для достижения однородности слоя требуется предотвратить синерезис со стенок ППУ после формования.

Деструкция ППУ при нагревании – многоступенчатый процесс, ведущий к появлению большого количества летучих соединений. В интервале 220 - 330°C происходит потеря упругости ППУ [13]. 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 снижение прочности материала. По второму методу, применяемому наиболее часто, наносят оксид алюминия в  $\gamma$ -форме (или оксиды кремния, циркония и др.) и на поверхности получается рыхлый слой, слабо связанный с основным материалом. Значительного прироста массы добиться не удаётся, так как более толстые слои отличаются большей рыхлостью и легко осыпаются. Увеличение диаметра ячейки отрицательно влияет как на прирост массы, так и на увеличение удельной поверхности после нанесения слоя вторичного носителя. Максимальная удельная поверхность при нанесении  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из неорганических золь не превышает 20 м<sup>2</sup>/г. Размеры исходных пропитанных шликером и

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 безпористую копию поверхности выгоревшей органической матрицы. Перемычка не является сплошной и имеет довольно сложное строение [17]. 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  $\sim 0,1$  м<sup>2</sup>/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 окристаллизованной. Получение материала с более высокой удельной поверхностью возможно в случае интенсивного образования новых фаз при термообработке и отсутствия сколько-нибудь значительных количеств жидкой фазы. В случае использования высокопористых ячеистых материалов в качестве носителей катализаторов необходимо использовать специальные приёмы для развития поверхности [18]. В настоящее время применяется два метода: во-первых, введение выгорающих добавок в шликер для нанесения на полимерную матрицу, во-вторых, нанесение слоя активированного оксида алюминия на спечённый высокопористый материал с последующей термообработкой при 600–800°C. При введении выгорающих добавок повышается пористость материала перемычки, но большая часть пор, образовавшихся после выгорания добавки в процессе спекания, закрывается и не участвует в развитии поверхности, однако влияет на высушенных заготовок ППУ изменяются в зависимости от температуры обжига и таких характеристик ППУ, как направление вспенивания и средний диаметр ячейки, а также зависит, от природы керамического порошка. Усадка может происходить 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.

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 высокопористого ячеистого керамического материала к разрушению на несколько кусков [19]. 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%. Наибольшая усадка наблюдается у образцов со средним диаметром ячейки 0,5 мм, а наименьшая – 4 мм. Небольшая плотность образцов (очень тонкий слой керамического порошка) приводит к

сильной усадке при спекании материала, в то время как высокая плотность (увеличение толщины слоя керамического порошка) позволяет снизить усадку. Увеличение усадки наблюдали при повышении содержания в шихте легкоплавких компонентов или компонентов, дающих эвтектики, а уменьшение усадки – в случае интенсивного фазообразования при термообработке и отсутствия сколько-нибудь значительных количеств жидкой фазы. Усадку можно понизить за счет введения в шликер отошителей, например, порошка из боя спечённых изделий.

Пористые материалы широко применяют в качестве носителей катализаторов в различных областях техники. Установлено, что свойства катализатора зависят от свойств носителя. Существует мнение, что природа носителя влияет на электронное состояние основного металла, входящего в активный каталитический слой. Главное требование, предъявляемое к материалам для носителей катализаторов, это химическая и физическая стабильность, которая позволяет использовать изделия в агрессивных условиях, а также избежать побочных реакций [17-19]. Пористые огнеупорные материалы играют важную роль в современной технике и применяются в трех главных направлениях: теплоизоляция, звукоизоляция, проницаемые материалы для фильтрования и носителей катализаторов.

#### Литература:

1. Лемешев В. Г., Петров С. В. Керамика зернистого строения – особый класс огнеупоров // Стекло и керамика. – 1996. – №4. – С. 30 – 32.
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. Керамика и огнеупоры. Переводы под ред. Будникова П. П. – М.: Издательство иностранная литература, – 1963. – 157 с.
4. Гузман, И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. – М.: Металлургия, – 1971. – 283 с.
5. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика. – М.: Стройиздат, – 1969. – 170 с.
6. Голубев А. И. Оптимизация состава грубозернистых керамических масс // Стекло и керамика. – 1993. – С. 25–26.
7. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой / Лукин Е. С., Андрианов Н. Т., Мамаева П. Б., Попона К. А., Здвизжкова Н. И., Назин А. Н. // Стекло и керамика. – 1996. – №1. – С. 2 – 15.
8. 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.
9. Перспективные проницаемые материалы, технологии и изделия на их основе. – М.: Тезисы докладов, – Минск, – 1991. – 153 с.

#### References:

1. Lemeshev V. G., Petrov S. V. Keramika zernistogo stroeniya – osobyiy klass ogneuporov [Ceramics of granular structure - a special class of refractories] *Steklo i keramika* – 1996. – №4. – S. 30 – 32 (rus).
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. Keramika i ogneuporyi. Perevodiy pod red. Budnikova P. P. [Ceramics and refractories. Translations under the ed. Budnikova P.P.] М.: Foreign literature publishing house, 1963. – 157 p (rus).
4. Guzman, I. Ya. *Vyisokoogneupornaya poristaya keramika* [High refractory porous ceramics] М.: Metallurgiya, 1971. – 283 p.
5. Berkman, A. S. *Poristaya prornitsaemaya keramika* [Porous permeable ceramics] М.: Stroyizdat, – 1969. –170 p. (rus).
6. Golubev A. I. Optimizatsiya sostava grubozernistyih keramicheskikh mass [Optimization of the composition of coarse-grained ceramic masses] *Steklo i keramika*. – 1993. – pp. 25–26 (rus).
7. О problemah polucheniya oksidnoy keramiki s reguliruemoy strukturoy / Lukin E. S., Andrianov N. T., Mamaeva P. B., Popona K. A., Zdvizhkova N. I., Nazin A. N. [On the problems of obtaining oxide ceramics with a controlled structure] *Steklo i keramika*. – 1996. – №1. – pp. 2–15 (rus).

10. Livage, J. Inorganic materials, Sol-Gel synthesis // Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), – 2001, – P. 4105 – 4107.
11. Стрелов К. К., Кашеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Metallurgiya, – 1996. – 608 с.
12. Волоконные композиционные материалы под ред. Дж. Уитона и Э.Скала, – М.: Metallurgiya, – 1978.–175 с.
13. Анциферов В. Н., Порозова С. Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та. – 1996. – 207 с.
14. Беркман А. С., Мельникова И. Г. Пористая проницаемая керамика. – М.: Стройиздат, – 1969. – 275 с.
15. Анциферов В. Н., Авдеева Н. М. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы на основе стеклоглуглерода и карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – №211. – С. 17 – 21.
16. Активность блочного носителя катализатора с модифицированной подложкой / А. И. Козлов, Е. С. Лукин, И. А. Козлов, В. Н. Грунский // Стекло и керамика. – 2005. – №7. – С. 12 – 14.
17. Feng H. High gas permeability of SiC porous ceramics reinforced by mullite bibers / H. Feng, Z. Zhaoxiang // Journal of the European Ceramic Society. –2016. –Vol. 36, № 16. – P. 3909–3917.
18. 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.
19. Отоума Х. Влияние пористой структуры носителей на свойства катализаторов // Сэрамикусу. – 1975. – 210 с.
8. 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. – pp. 15351–15370.
9. *Perspektivnyie pronitsaemyie materialyi, tehnologii i izdeliya na ih osnove* [Perspective permeable materials, technologies and products based on them] М.: Tezisyi dokladov, 1991. – 153 p (rus).
10. Livage, J. Inorganic materials, Sol-Gel synthesis // Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), – 2001, – pp. 4105–4107.
11. Strelov K. K., Kascheev I. D. *Teoreticheskie osnovyi tehnologii ogneupornyih materialov* [Theoretical bases of technology of refractory materials] М.: Metallurgiya, – 1996. – 608 p. (rus).
12. *Volokonnyie kompozitsionnyie materialyi pod red. Dzh. Uitona i E.Skala* [Fiber composite materials, ed. J. Wheaton and E. Scala] М.: Metallurgiya, – 1978. – 175 p. (rus).
13. Antsiferov V. N., Porozova S. E. *Vyisokoporistyie pronitsaemyie materialyi na osnove alyumosilikatov* [High porous permeable materials based on aluminosilicates] Perm: Izd-vo Perm. gos. tehn. un-ta, 1996. – 207 p. (rus).
14. Berkman A. S., Melnikova I. G. *Poristaya pronitsaemaya keramika* [Porous permeable ceramics] М.: Sroyizdat, – 1969. – 275 p. (rus).
15. Antsiferov V. N., Avdeeva N. M. *Vyisokoporistyie pronitsaemyie yacheistyie materialyi na osnove stekloglугleroda i karbida kremniya* [High porous permeable cellular materials based on glassy carbon and silicon carbide] *Ogneuporyi i tehnicheskaya keramika*. – 1997. – №211. – pp. 17–21 (rus).
16. Aktivnost blochnogo nositelya katalizatora s modifitsirovannoy podlozhkoy / A. I. Kozlov, E. S. Lukin, I. A. Kozlov, V. N. Grunskiy // *Steklo i keramika*, 2005. – №7. – pp. 12–14 (rus).
17. Feng H., Zhaoxiang Z. High gas permeability of SiC porous ceramics reinforced by mullite bibers. – Journal of the European Ceramic Society. –2016. –Vol. 36, № 16. – pp. 3909–3917.
18. Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] – Mater. Sci. Forum. – 2010. – Vol. 652. – pp. 191–196.
19. Otouma X. Vliyanie poristoy strukturyi nositeley na svoystva katalizatorov // *Seramikusu*. – 1975. – 210 p.