Д. т. н. **Б. Л. Красный**[1], к. т. н. **В. П. Тарасовский**[1, 2] (✉), д. т. н. **В. И. Кошкин**[3], **А. А. Васин**[2], **М. Н. Кормилицин**[2], **Р. А. Новосёлов**[2], **А. Д. Смирнов**[2]

[1] *ЗАО «Научно-технический центр «Бакор», г. Щербинка, Москва, Россия*
[2] *ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия*
[3] *ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», г. Севастополь, Россия*

УДК 549.517.1-492.2.017]:620.186

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ ИЗ УЗКОФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОКОРУНДА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Исследована структура пор проницаемой керамики из порошков электрокорунда марок F 100, F 150, F 240 и F 600 с использованием компьютерного анализа РЭМ-изображения для получения таких количественных показателей, как форма пор, распределение пор по форме, коэффициент извилистости пор и др. Показано, что форма пор керамики оказывает решающее влияние на ее проницаемость.

Ключевые слова: *проницаемая керамика, порошки электрокорунда, коэффициент формы, коэффициент извилистости, коэффициент проницаемости.*

Согласно современной трактовке структура материала — это пространственная организация всего вещества материала, характеризующаяся совокупностью морфометрических, геометрических и энергетических признаков и определяющаяся составом, количественным соотношением и взаимодействием компонентов материала [1]. Морфометрические признаки включают размер, форму, характер поверхности структурных элементов и их количественное соотношение, геометрические признаки — пространственную композицию структуры, энергетические — тип структурных связей и общую энергию системы. Таким образом, для керамического материала можно сформулировать, что размер и форма структурных элементов (зерен) и пор определяют морфометрические особенности структуры, а их ориентация в пространстве определяет геометрические признаки или текстуру.

Среди многочисленных методов, применяемых для изучения структуры керамических материалов, наиболее информативна и наглядна растровая электронная микроскопия (РЭМ). Важным преимуществом РЭМ является то, что она дает возможность получать изображение исследуемой структуры и выполнять различные операции по обработке этого изображения и количественной оценке ее морфометрических и геометрических признаков. Метод позволяет выполнять исследования на небольшом образце в широком диапазоне увеличений от оптических до электронно-оптических. В настоящей статье приведены результаты исследований структуры проницаемой керамики (морфометрических и геометрических ее признаков) из порошков электрокорунда различных фракций с использованием методики компьютерного анализа РЭМ-изображения для получения количественных характеристик [2].

✉
В. П. Тарасовский
E-mail: tarasvp@mail.ru

Для изготовления образцов проницаемой керамики были использованы порошки электрокорунда марок F 100, F 150, F 240, F 600 производства ОАО «РУСАЛ Бокситогорск» (по ТУ 3988-064-00224450–94) и технологическая алюмосиликатная связка. Соотношение электрокорунд : алюмосиликатная связка в шихте для формования образцов составляло 85 : 15 (мас. %). В качестве временной технологической связки использовали связку марки КВ 2097 фирмы «Zscimmer&Schwarz GmbH», Германия, которую вводили в количестве 10 мас. % (сверх 100 мас. % к шихте). Опытные образцы готовили методом полусухого двухстороннего прессования на гидравлическом прессе под давлением 30 МПа в виде дисков диаметром 40 и высотой 3–5 мм. Образцы обжигали при 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч в печи с нагревателями из карбида кремния.

Характеристики гранулометрического состава используемых порошков электрокорунда показаны на рис. 1 и приведены в табл. 1

Таблица 1. **Физико-технические характеристики порошков электрокорунда**

Параметры	F 100	F 150	F 240	F 600
Эквивалентный размер частицы порошка $d_{ср}$, мкм	182,9	107,9	56,3	12,3
Удельная поверхность, $см^2/см^3$	639,9	1464	2389	10300
D_{10}, мкм	87,7	65,5	30,4	5,7
D_{50}, мкм	195,6	105,5	55,4	12,2
D_{90}, мкм	254,5	155,9	84,8	19,52
Коэффициент формы частиц порошка*	2,3	2,2	2,1	2,3

* Коэффициент формы частиц: 1–2 — сфера; 2,5–3,5 — вытянутая сфера; >4 — сильно вытянутый эллипсоид.

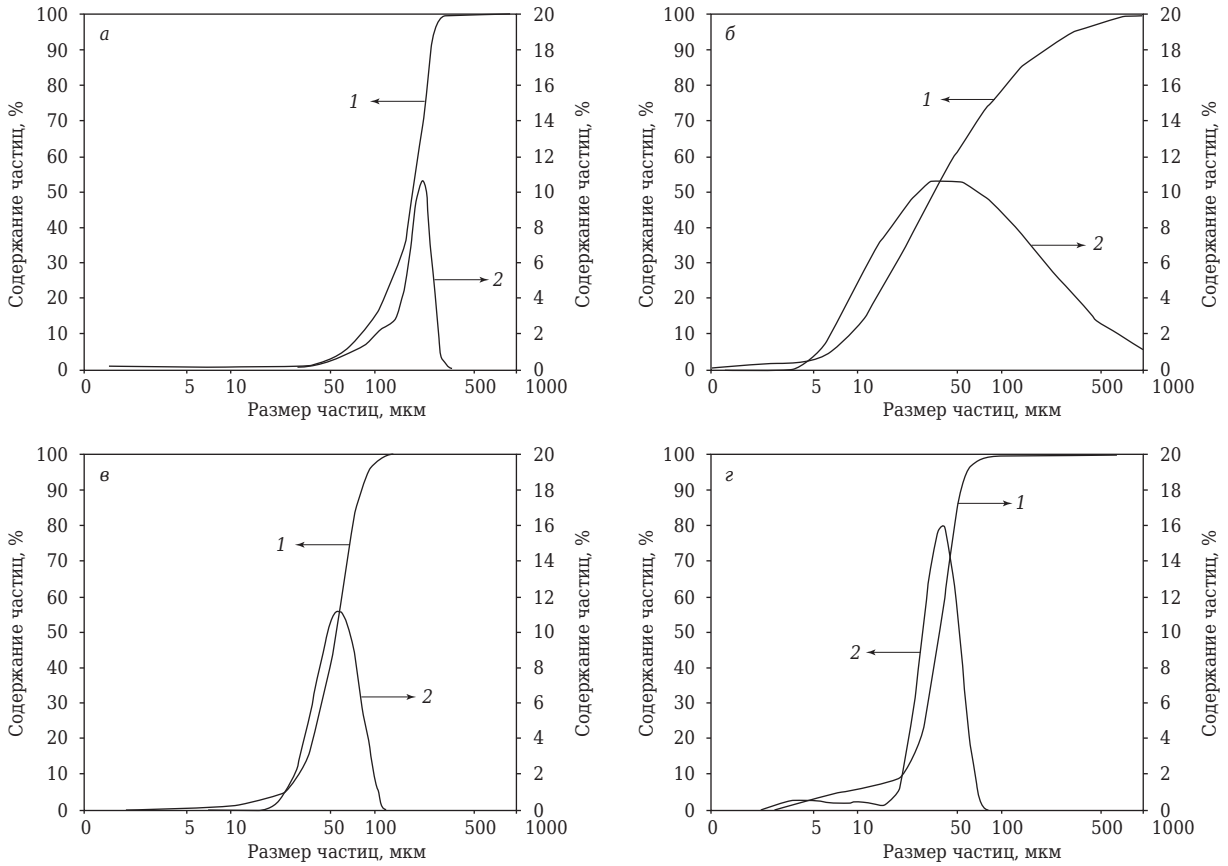

Рис. 1. Распределение частиц порошка электрокорунда по размерам (*а* — F 100; *б* — F 150; *в* — F 240; *г* — F 600); *1* — интегральная кривая; *2* — дифференциальная кривая

(лазерный анализатор частиц «Analyzette 22» фирмы «Fritsch GmbH», Германия). Анализ результатов исследования физико-технических свойств порошков позволяет сделать вывод о том, что все четыре выбранных для исследования порошка электрокорунда имеют форму частиц, приближающуюся к изометричной. Микроструктура (со скола образца) пористой проницаемой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда различного размера показана на рис. 2 (РЭМ JSM-6490 LV фирмы JEOL, Япония). Все дальнейшие результаты, излагаемые в настоящей статье, основаны на результатах компьютерного анализа микроструктуры проницаемой керамики, полученной при различных увеличениях (от ×500 до ×5000). На основании анализа микроструктуры пористой проницаемой керамики были рассчитаны распределение пор по размерам и коэффициент извилистости поровых каналов для образцов с различным размером кристаллов. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3.

На основании расчетов по распределению пор по размерам можно сделать вывод о том, что для создания перспективных проницаемых материалов необходимо использовать порошки с более узким распределением зерен по размерам. Это позволит создавать материалы с более

Таблица 2. **Влияние размера кристаллов в проницаемой керамике на распределение пор по размерам**

Образец из электрокорунда	Размер пор D и доля пор N	Категория пор, мкм		
		D_1	D_2	D_3
F 100	D, мкм	0,6–2,1	2,1–16,3	16,3–140,5
	N, %	1,3	2,1	96,6
F 150	D, мкм	1,6–2,2	2,2–11,8	11,8–117,6
	N, %	0,1	1,0	98,9
F 240	D, мкм	0,05–0,15	0,15–12,9	12,9–74,6
	N, %	0,7	16,2	83,1
F 600	D, мкм	0,9–1,5	1,5–3,5	3,5–34,9
	N, %	0,2	3,7	96,1

Таблица 3. **Зависимость численного значения коэффициентов извилистости поровых каналов в горизонтальном и вертикальном направлениях от размера частиц проницаемой керамики**

Образец из электрокорунда	Коэффициент извилистости	
	в вертикальном направлении	в горизонтальном направлении
F 100	0,68	0,51
F 150	0,63	0,49
F 240	0,56	0,49
F 600	0,53	0,48

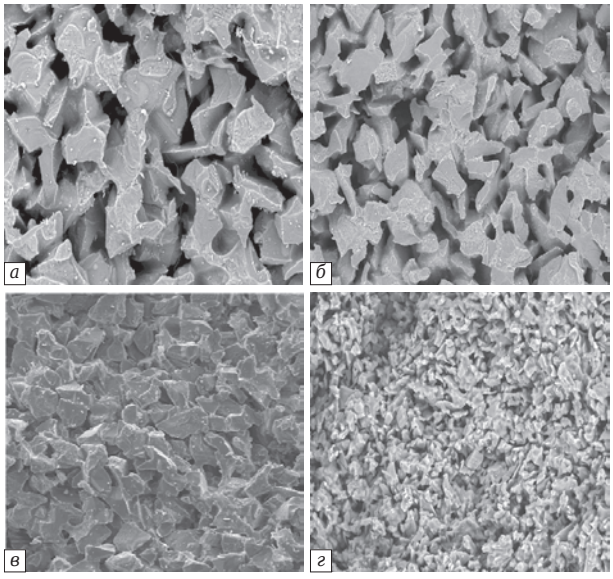

Рис. 2. Микроструктура пористой проницаемой керамики (*а* — F 100; *б* — F 150; *в* — F 240; *г* — F 600); красная извилистая линия — поровый канал. ×500

узким распределением пор по размерам, что очень важно для создания фильтрующих элементов, имеющих высокую селективность при разделении различных суспензий. Коэффициент извилистости поровых каналов входит в известное уравнение Ханена – Пуазейля, которое позволяет оценить проницаемость различных материалов [3]. Однако в технической литературе практически не удается найти численные значения этого коэффициента для различных материалов с целью оценки их проницаемости. В проведенной работе получены численные значения этих коэффициентов для керамики определенной структуры. Результаты представлены в табл. 3.

Из анализа численных значений коэффициентов извилистости поровых каналов в вертикальном и горизонтальном направлениях (см. табл. 3) видно, что наблюдается небольшая анизотропия проницаемости в двух направлениях. Причем следует отметить, что коэффициент извилистости поровых каналов у образцов из порошков электрокорунда марок F 100 и F 150 несколько выше, чем у образцов из порошков электрокорунда марок F 240 и F 600. Исследованы гистограммы распределения пор по коэффициенту их формы для проницаемых керамических материалов из нескольких узкофракционных порошков электрокорунда. Результаты распределения пор по фактору формы позволяют сделать вывод о том, что в исследованных образцах присутствуют поры различной формы. При этом следует отметить, что в образцах из порошков электрокорунда марок F 100 и F 150 количество щелевидных пор гораздо больше, чем в образцах из порошков электрокорунда марок F 240 и F 600. С позиций гидродинамики, коэффициент трения при протекании жидкостей и газов по круглым каналам меньше, чем при протекании этих же жидкостей и газов по эллипсовидным каналам и в особенности по щелевидным [4].

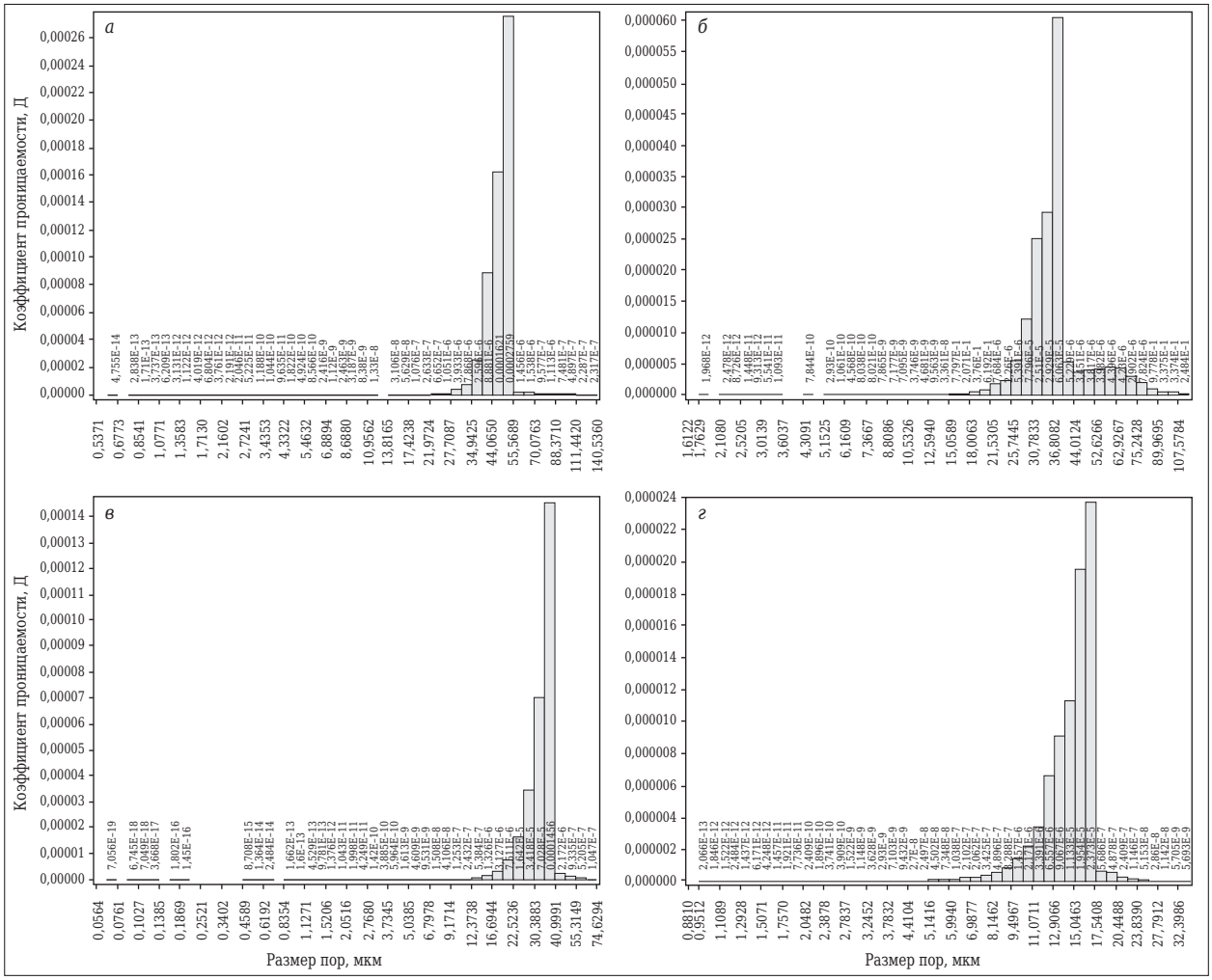

Рис. 3. Вклад пор различного размера в общий коэффициент проницаемости материала: *а* — F 100; *б* — F 150; *в* — F 240; *г* — F 600

Таблица 4. **Влияние размера частиц в проницаемой керамике на открытую пористость и общий коэффициент проницаемости**

Образец из электрокорунда	Доля поверхности, занятая порами*, %	Коэффициент проницаемости, Д
F 100	32,5	$5{,}7 \cdot 10^{-4}$
F 150	34,6	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
F 240	36,7	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
F 600	38,1	$8{,}1 \cdot 10^{-5}$

* Доля поверхности, через которую может протекать жидкость или газ (отношение площади пор к общей площади поверхности, через которую осуществляется протекание жидкости или газа).

Компьютерный анализ микроструктуры проницаемой керамики позволяет получить такую характеристику структуры керамики, как вклад различных по размеру пор в общую проницаемость керамического материала. Результаты анализа показаны на рис. 3. Максимальный вклад в проницаемость керамического материала (см. рис. 3) вносят поры диаметром от 40 до 55 мкм у образцов из электрокорунда марки F 100, диаметром от 25 до 45 мкм — марки F 150, диаметром 20–40 мкм — марки F 240, диаметром 10–17 мкм — марки F 600.

Расход протекающих через единицу поверхности фильтрующего элемента жидкости или газа зависит от доли поверхности, занятой порами (при прочих равных условиях). При этом чем выше эта доля, тем больше будет расход жидкости или газа. Приведенные в табл. 4 результаты расчетов показывают, что с уменьшением размера кристаллов ке-

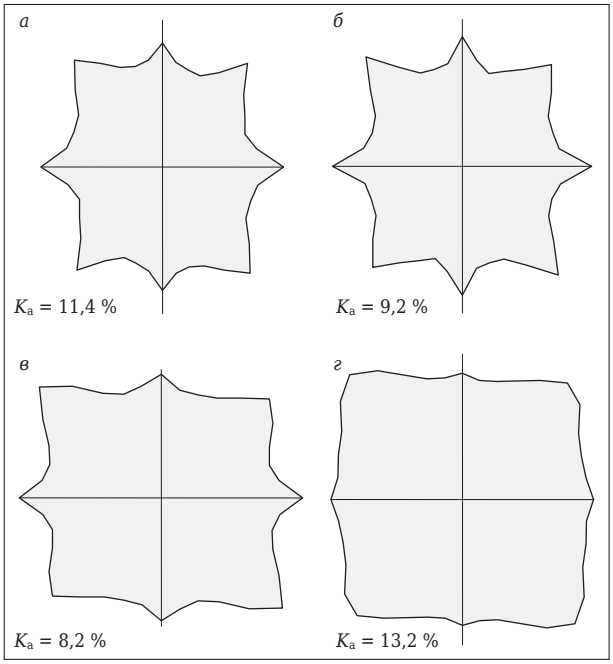

Рис. 4. Ориентация структурных элементов керамики в пространстве

рамики доля поверхности, занятая порами, увеличивается.

Проведенный морфометрический анализ структуры пористой керамики показывает, что на проницаемость керамики (см. табл. 4) влияет множество факторов. Однако с нашей точки зрения решающее влияние на проницаемость керамики оказывает форма пор.

Помимо морфометрических признаков не менее важными являются геометрические признаки структуры, в частности ориентация структурных элементов в керамическом материале, т. е. его текстура. Одним из наиболее распространенных методов оценки геометрических признаков микроструктуры или ориентации структурных элементов в керамических материалах по РЭМ-изображениям может стать метод градиента интенсивности сигнала [5]. Он основан на оценке локального градиента интенсивности сигнала в каждой точке по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Результаты такого анализа показаны на рис. 4.

Все образцы изготовлены из порошков с одинаковой формой частиц (изометричные частицы). С точки зрения анизотропии структуры керамики эти образцы относятся к классу материалов с достаточно однородной структурой [6]. Это подтверждается полученными численными значениями коэффициента анизотропии структуры. Коэффициент анизотропии структуры K_a для всех четырех материалов не превышает 15 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований:

– получены численные значения морфометрических (размер и форма кристаллов и пор, извилистость пористых каналов и др.) и геометрических (ориентация структурных элементов) признаков структуры пористой проницаемой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда;

– полученные результаты показывают, что на проницаемость керамического материала влияет много факторов. При этом авторы настоящей статьи считают, что форма пор является одним из самых существенных факторов.

* * *

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 11.2504.2014/Кот 18 июля 2014 г. с использованием оборудования центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Библиографический список

1. ***Осипов, В. И.*** Понятие «структуры грунта» в инженерной геологии / *В. И. Осипов* // Инженерная геология. — 1985. — № 3. — С. 4–18.

2. ***Соколов, В. Н.*** Количественный анализ микроструктуры горных пород по их изображениям в растровом электронном микроскопе / *В. Н. Соколов* // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 8. — С. 72–78.

3. ***Мулдер, М.*** Введение в мембранную технологию ; пер. с англ. / *М. Мулдер.* — М. : Мир, 1999. — 513 с.

4. ***Павлов, К. Ф.*** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. — изд. 8-е, перераб. и доп. / *К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков.* — Л. : Химия, 1976. — 552 с.

5. ***Tovey, N. K.*** Quantitative methods for measurement of scanning electron micrograf of soil fabric / *N. K. Tovey, V. N. Sokolov* // in : Int. Soc. For Photogrammetry, XIVth Cong. Hamburg, 1980, z. 3. — P. 154–163.

6. ***Трофимов, В. Г.*** Грунтоведение. — 6-е изд., перераб. и доп. / *В. Г. Трофимов, В. А. Королёв, Е. А. Вознесенский* [и др.] ; под ред. В. Т. Трофимова. — М. : изд-во МГУ, 2005. — 1024 с. ■

Получено 08.09.15
© Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, В. И. Кошкин, А. А. Васин, М. Н. Кормилицин, Р. А. Новосёлов, А. Д. Смирнов, 2015 г.