

А. Мокчаро¹ (✉), М. Б. Ломбарди^{1,2}, А. Н. Шан^{1,2}

¹ Центр технологии минеральных ресурсов и керамики CETMIC, г. Ла-Плата, Аргентина

² Национальный университет де ла Плата, отделение химии, факультет точных наук, г. Ла-Плата, Аргентина

УДК 666.762.16-127:666.368].001.5(82)

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА, ИЗГОТОВЛЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОРООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК

Пористые керамические материалы обладают высокими проницаемостью, удельной поверхностью, термостойкостью, поэтому их с успехом можно применять в производстве фильтров, мембран, в качестве подложек для каталитических реакций и т. д. Один из способов получения высокой пористости материала — добавка порообразующих веществ. Пористость (открытая и закрытая), распределение пор по размерам, их размер и форма зависят от природы, количества и морфологии порообразующего вещества. В настоящей статье освещено влияние трех разных типов добавок угля на пористость керамики, изготовленной из глины и прекурсора химической связки. Углеродистые материалы были исследованы на рентгеновском дифрактометре. Характеристики керамических материалов были изучены с применением ртутного порозиметра, метода Архимеда, растрового электронного и оптического микроскопа, микрокомпьютерной томографии.

Ключевые слова: керамические материалы, пористая структура, порообразующие добавки, уголь.

ВВЕДЕНИЕ

Пористая керамика широко используется в высокотемпературных процессах благодаря низкой теплопроводности, высокой проницаемости, низкой плотности, высокой удельной поверхности и т. д. Некоторые области ее применения: фильтры для расплавленного металла, для отработанных газов двигателей, мембраны, подложки для каталитических реакций, термоизоляция и т. д. [1, 2]. Существует несколько способов создания пористой структуры с помощью различных материалов и процессов [3–5]. Наиболее часто прибегают к введению в состав материала порообразующих добавок, таких как крахмал, графит и другие органические соединения, которые разлагаются и оставляют пустоты в матрице после термообработки. Величина пористости (открытой или закрытой), распределение пор по размерам, размер и форма пор зависят от природы, количества и морфологии порообразующей добавки. В настоящей работе изучено влияние на пористую структуру керамики, изготовленной из смеси глины и прекурсора химической связки, трех различных типов угля (древесный уголь, ламповая сажа и уголь из нефтяных остатков).

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Изготовление пористых керамических материалов

Пористые материалы были изготовлены из глины марки Tincar super, прекурсора химической связки

и трех различных источников углерода: древесного угля, ламповой сажи и угля из нефтяных остатков. Источники углерода были измельчены до частиц размерами 76–106 мкм, за исключением ламповой сажи, которая сама по себе является тонкодисперсным материалом. Были изготовлены бруски в форме призм путем одноосного прессования под давлением 40 МПа. Смесь из глины, 25 % различных видов углерода и 10 % прекурсора химической связки (ее содержание зависит от количества глины) была спрессована, а затем подвергнута термообработке до 1550 °С в электропечи в воздушной атмосфере при скорости нагрева 5 °С/мин с выдержкой при этой температуре 2 ч.

Анализ углеродистого сырья и глины

Углеродсодержащие материалы исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «Philips PW-3710» с Cu K_α-излучением ($\lambda = 0,154$ нм) при 40 кВ и 20 мА. Образцы испытывали после предварительной сушки при 110 °С в течение 24 ч. На рис. 1 показана рентгенограмма углеродистого сырья. Широкие пики указывают на низкую кристалличность углей. У древесного угля имеются также четко выраженные фазы, соответствующие кальцию и карбонату магния. Наиболее кристаллическая структура обнаруживается у угля из нефтяных остатков. Потери при прокаливании при 1000 °С угля из нефтяных остатков и ламповой сажи составляют 100 %, в то время как у древесного угля этот показатель равен 98,56 %. Методом рентгеновской дифракции был проанализирован также пепел, причем выделяли по отдельности CaO и MgO и сравнивали полученные результаты с результатами исследования всего образца целиком.



А. Мокчаро

E-mail: anamocciaro@cetmic.unlp.edu.ar

Химический состав глины, %: SiO₂ 65,70, Al₂O₃ 21,10, Na₂O 0,07, K₂O 0,68, CaO 0,26, Fe₂O₃ 0,85, MgO 0,22, TiO₂ 0,43, остальное — 2,92, Δm_{прк} 7,77. Рентгенограмма глины показана на рис. 2. Можно утверждать, что глина марки Tincar super является каолиновой глиной со значительным содержанием кварца. Такой тип глин при обжиге выше 1400 °С превращается в муллит и кристобалит, которые являются главными кристаллическими фазами.

Методики исследования пористой керамики

Насыпную плотность и открытую пористость обожженных образцов определяли методом Архимеда в воде (по IRAM 12510). Истинную плотность керамики из смеси глины и прекурсора химической связки без добавки углерода измеряли с помощью пикнометра в керосине (по IRAM 12517) и по смеси фаз с определением содержания каждой из них методом Ритвельда. Этот метод позволяет оценивать количество кристаллической и некристаллической фаз в образце по рентгенограмме. Для определения истинной плотности образцы были измельчены в мельнице «Herzog» до размера частиц менее 44 мкм. По истинной плотности и открытой пористости рассчитывали закрытую пористость материала и общую пористость, которую сравнивали с общей пористостью, полученной с помощью рентгеновской микрофотографии на микрофотографе «Bruker SkyScan 1173» с разрешением 3 мкм.

Распределение открытых пор по размерам было определено ртутным методом на порозиметре PASCAL 440 и 140 фирмы «Thermo Fisher Scientific». Микроструктуру исследовали на растровом электронном микроскопе, оборудованном «JCM-6000 NeoScore», на рентгеновском микрофотографе «Bruker SkyScan 1173» и с помощью оптического микроскопа «Olympus BX60». Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на универсальном приборе JJK, Lemes T22K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы керамических материалов показаны на рис. 3. Основными кристаллическими фазами материалов являются муллит и кристобалит. Показатели кажущейся плотности и кажущейся плотности в воде (плотность твердого вещества, включая закрытые поры) керамики приведены в табл. 1. Различий в плотности керамики с добавками разных видов углерода не наблюдалось.

Фазы, имеющиеся в керамическом материале без добавки углерода, определены методом Ритвельда: 35 % кристобалита, 24 % муллита и 41 % аморфной фазы. По этим величинам и по показателям теоретической плотности каждой фазы (имеющимся в литературе [6–8]) рассчитана теоретическая плотность материала δ_{тн}; она оказалась равной 2,46 г/см³. Истинная плотность материала без добавки углерода была определена

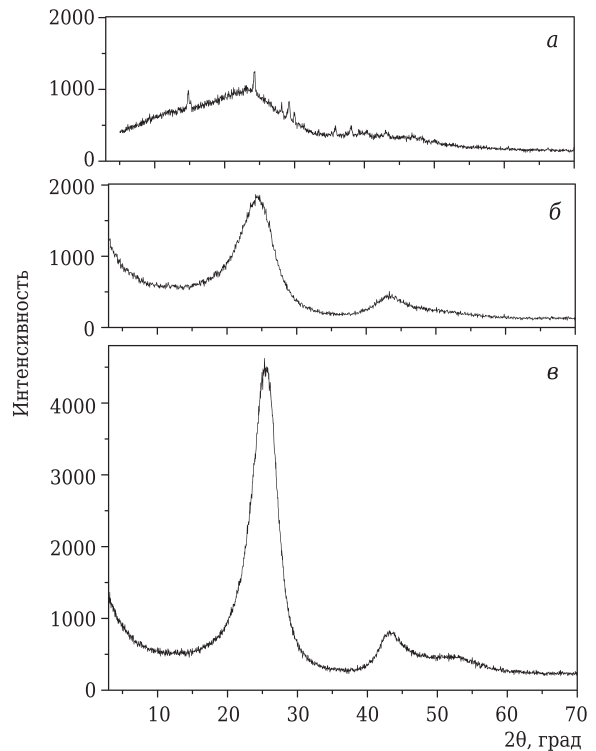


Рис. 1. Рентгенограммы углеродистого сырья: а — древесный уголь; б — ламповая сажа; в — уголь из нефтяных остатков

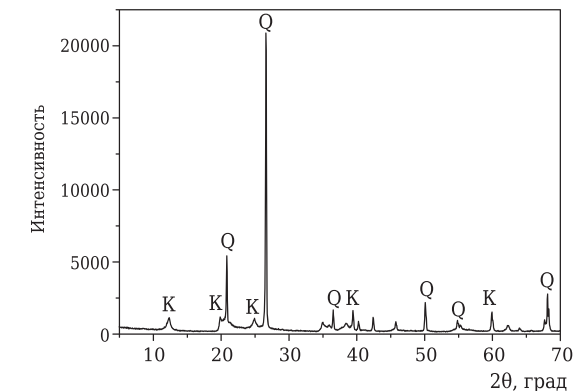


Рис. 2. Рентгенограмма глины марки Tincar super: Q — кварц; K — каолинит

с помощью пикнометра (δ_{pic}) и оказалась равной 2,40 г/см³. По этим показателям плотности рассчитана закрытая пористость P_i материала с порообразующими добавками.

В табл. 2 приведены открытая пористость (определена методом Архимеда), закрытая пористость, рассчитанная по истинной плотности (см. выше), и общая пористость (получена по рентгеновской микрофотографии), а также предел прочности при трехточечном изгибе. Общая пористость материала с добавкой ламповой сажи оказалась выше, чем у материалов с другими добавками углерода. Это объясняется большей разницей в показателе открытой пористости материала.

Обнаружены различия между показателями закрытой пористости, определенной на пикно-

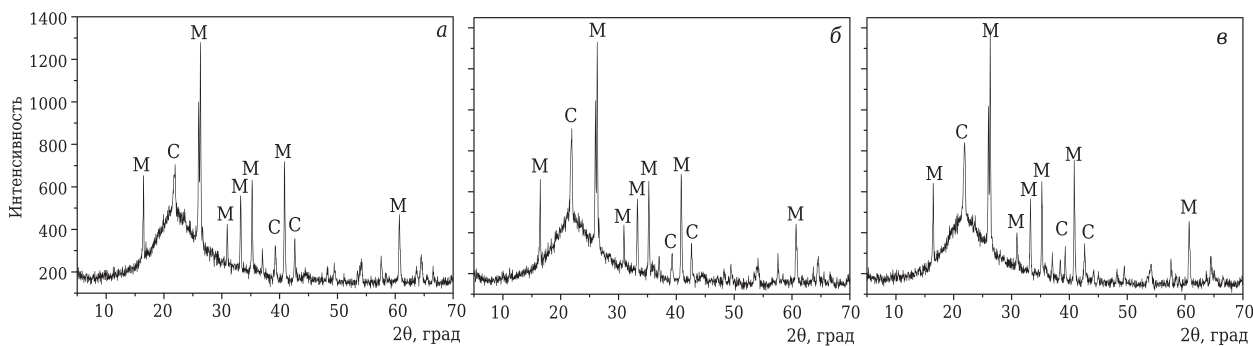


Рис. 3. Рентгенограммы керамического материала, изготовленного из смеси с древесным углем (а), ламповой сажей (б), углем из нефтяных остатков (в): М — муллит; С — кристобалит

Таблица 1. Кажущаяся плотность керамических материалов

Тип угля	Кажущаяся плотность, г/см ³	Кажущаяся плотность в воде, г/см ³
Древесный уголь	2,00	2,08
Ламповая сажа	1,93	2,18
Уголь из нефтяных остатков	1,97	1,99

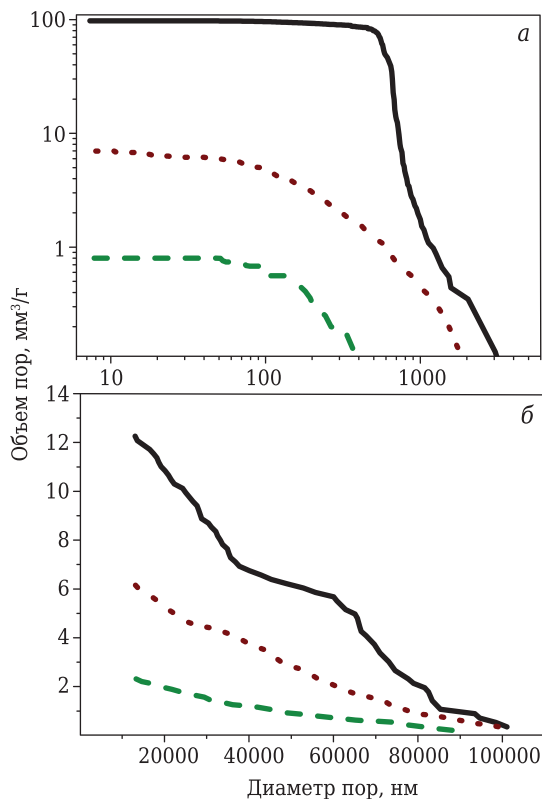


Рис. 4. Распределение пор по размерам по результатам замеров на ртутном порозиметре образцов с порообразующей добавкой: а — мезопоры; б — макропоры; — — ламповая сажа; - - - - уголь из нефтяных остатков; ····· древесный уголь

Таблица 2. Открытая, закрытая и общая пористость, а также предел прочности при изгибе керамики, изготовленной по разной рецептуре

Тип угля	Открытая пористость, %	Закрытая пористость δ_{pic}	Закрытая пористость δ_{th}	Общая проницаемость (микротомография)	Предел прочности при изгибе, МПа
Древесный уголь	0,76	13,33	15,45	16,42	23,24
Ламповая сажа	13,41	9,17	11,38	20,45	15,98
Уголь из нефтяных остатков	0,56	17,08	19,10	15,78	22,36

метре, и теоретической плотности; разница составила 8,00–20,59 %. Вероятно, это объясняется ошибками при замерах на пикнометре, потому что если бы образец был измельчен не полностью, внутри частиц могли находиться закрытые поры. Или же ошибки были сделаны в определении содержания аморфной фазы, плотность которой идентична плотности плавленного кварца.

Распределение открытых пор по размерам в материалах оказалось в диапазоне от 3000 до 7 нм (мезопоры, см. рис. 4, а). Размеры пор при использовании ламповой сажи составляли 500–1100 нм, причем объем пор 100 мм³/г. Этот показатель гораздо выше, чем при использовании других добавок углерода. При использовании в образцах добавки древесного угля непрерывное распределение пор находится в диапазоне 40–400 нм, объем пор менее 1 мм³/г. При использовании угля из нефтяных остатков наблюдается более широкое распределение размеров пор — в диапазоне 10–2000 нм, причем общий объем пор 7 мм³/г. Распределение размеров макропор (> 10000 нм) показано на рис. 4, б. Что касается мезопор, то их больший объем наблюдается при использовании ламповой сажи. Наблюдается распределение размеров пор двух типов. При использовании древесного угля и угля из нефтяных остатков возникает широкий разброс размеров пор, причем при использовании древесного угля объем пор оказался самым низким (2,3 мм³/г) у всех трех образцов.

Показатели прочности, представленные в табл. 2, соответствуют показателю общей пористости, а также распределению пор по размерам (см. рис. 4). Механическая прочность возрастает по мере снижения общей пористости образцов, но наблюдается разница между показателями образца с ламповой сажей и образцов с двумя другими типами угля, поскольку в образце с лам-

повой сажей большее количество пор крупного размера.

Общее распределение пор по размерам было исследовано на микротомографе (рис. 5). Объем пор в образцах с ламповой сажей совпал с полученным при замере на ртутном порозиметре в том, что касается разброса размеров макропор. Это указывает на то, что большая часть пор являются открытыми. И, наоборот, у двух других образцов с древесным углем и углем из нефтяных остатков объем пор оказался выше, чем у полученных на ртутном порозиметре (макропоры). Разница объясняется закрытыми порами, что согласуется с результатами, представленными в табл. 2.

Результаты исследования микроструктуры на рентгеновском микротомографе, растровом электронном микроскопе и оптическом микроскопе показаны на рис. 6. Добавка ламповой сажи в качестве порообразующего вещества дает крупные поры различной формы, добавка двух других типов угля дает более мелкие одинаковые по форме поры. Вероятно, это объясняется размером частиц ламповой сажи (<50 нм), что способствует образованию комочков и мешает равномерному распределению углерода в смеси. Наблюдаются расхождения между результатами, полученными на различных микроскопах и с помощью микротомографа, и результатами, полученными с помощью порозиметра, в том, что касается распределения макропор по размерам. Результаты по распределению мезопор и макропор по размерам соответствуют показателям плотности и пористости, полученным методом Архимеда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением порообразующих добавок можно изготовить керамические материалы с различной пористостью и плотностью менее или равной 2 г/см³. Использование в качестве добавок древесного угля и угля из нефтяных остатков дает почти одинаковые результаты по общей пористости керамики. Открытая пористость материалов, изготовленных с добавкой древесного угля и угля из

Библиографический список

1. **Guzman, Y.** Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (review) / Y. Guzman // Glass Ceram. — 2003. — Vol. 60. — P. 280–283.
2. **Luyten, J.** Designing with pores — synthesis and applications / J. Luyten, S. Mullens, I. Thijs // Kona. — 2010. — Vol. 28. — P. 131–142.
3. **Colombo, P.** Conventional and novel processing methods for cellular ceramics / P. Colombo // Philos. Trans. R Soc. A. — 2006. — Vol. 364. — P. 109–124.
4. **Studart, A.** Processing routes to macroporous ceramics (review) / A. Studart, U. T. Gonzanbach [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1771–1789.
5. **Tang, F.** Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity / F. Tang, H. Fudouzi [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 341–344.

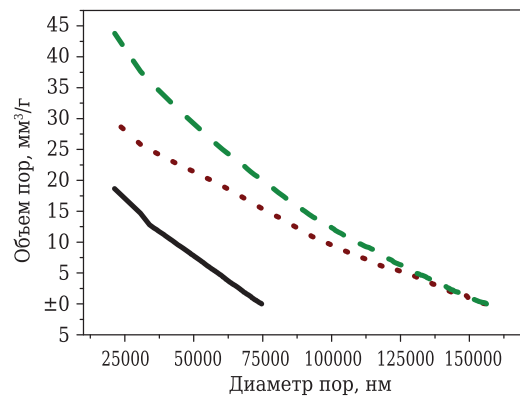


Рис. 5. Результаты исследования распределения пор по размерам образцов на микротомографе; обозначения такие же, как на рис. 4

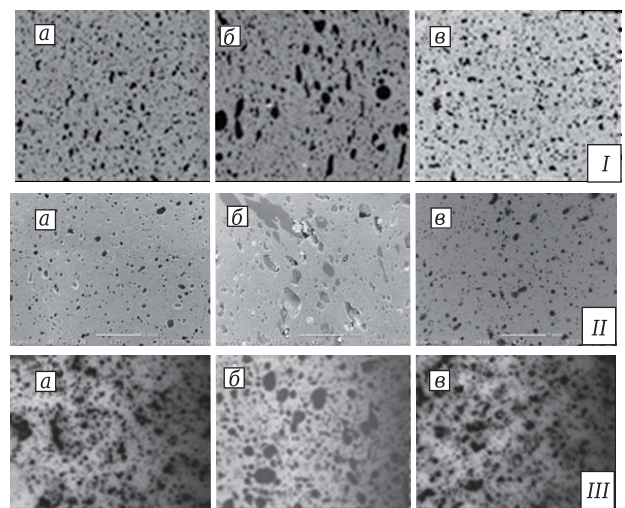


Рис. 6. Микроструктура образцов с добавками древесного угля (а), ламповой сажи (б) и угля из нефтяных остатков (в), полученная на рентгеновском микротомографе (I), растровом электронном микроскопе (×27, II) и оптическом микроскопе (×40, III)

нефтяных остатков, меньше, чем у материалов с добавкой ламповой сажи. Ламповая сажа способствует образованию большего количества мезопор, чем другие источники углерода. Это объясняется трудностью дисперсии наночастиц углерода.

6. **Wong-Ng, W.** Standard X-Ray diffraction powder patterns of fourteen ceramic phases / W. Wong-Ng, H. McMurdie [et al.] // Powder Diffraction. — 1988. — № 3. — P. 113–121.
7. **Schneider, H.** Structure and properties of mullite (review) / H. Schneider, J. Schreuer [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 2. — P. 329–344.
8. **Shelby, J. E.** Introduction to glass science and technology ; 2nd ed. / J. E. Shelby. — Cambridg : The Royal Society of Chemistry, 2005. — 291 p. ■

Получено 17.11.16

© А. Мокчаро, М. Б. Ломбарди, А. Н. Шан, 2017 г.
Пер. — С. Н. Клявлина
(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2017 г.