К. т. н. В. П. Тарасовский^{1, 2} (🖂), д. т. н. Б. Л. Красный², д. ф.-м. н. В. И. Кошкин³, Ю. М. Боровин³, А. А. Васин³, А. Д. Смирнов³

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)», Москва, Россия

² ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка, Москва, Россия

³ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»,

г. Севастополь, Россия

УДК 666.3:666.762-127.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

Приведены результаты исследований поровой структуры проницаемой керамики из порошков узкофракционированного электрокорунда марки Alodur F240 с различной формой частиц методом компьютерной микротомографии. Построены сеточные модели порового пространства образцов керамики. Рассчитано распределение радиусов и объемов пор, а также длин и диаметров каналов по размерам. На основании полученных численных значений пор и каналов объяснена различная проницаемость образцов из порошков электрокорунда с разной формой кристаллов.

Ключевые слова: проницаемая керамика, поровая структура, электрокорунд, сеточная модель, рентгеновская микротомография.

Акопленные к настоящему времени экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что свойства керамики (в том числе и пористой проницаемой) определяются ее структурой независимо от того, какими путями эта структура была получена. Поэтому возникает особый интерес к регулированию свойств материалов за счет изменения их структуры. Чтобы целенаправленно конструировать структуру керамического материала, необходимо знать ее количественные характеристики [1].

Для расчета эффективных свойств материала нужно знать точное распределение фаз в пространстве. Для получения четких двухмерных срезов высокого разрешения (до нанометров) используют метод растровой электронной микроскопии [2]. Однако двухмерные изображения дают лишь косвенную информацию о форме, размерах и связности порового пространства и потому недостаточны для расчета его свойств. Трехмерная структура анизотропных образцов может быть восстановлена по двухмерным срезам с помощью статистических реконструкций [3], но для проверки качества модели необходима информация о трехмерном строении, которая может быть получена с помощью рентгеновской микротомографии [4].

Метод рентгеновской микротомографии хорошо зарекомендовал себя во многих областях

⊠ В. П. Тарасовский E-mail: tarasvp@mail.ru науки для исследования различных материалов и сред, как естественных, так и изготовленных человеком [5]. Провести лабораторные измерения свойств материалов иногда трудно из-за хрупкости образца, возможных необратимых его изменений, сложности или трудоемкости процедуры. Томография не нарушает изначальной структуры образца и не приводит к растворению или преобразованию его составляющих. В отличие от таких методов исследования порового пространства, как капиллярометрия или ртутная порометрия, результатами которых являются полуинтегральные характеристики, рентгеновская микротомография предоставляет информацию о связности и распределении пор в пространстве. Для исследования взаимосвязи структуры порового пространства, методов изготовления керамики и ее фильтрационных свойств такая характеристика является важнейшей.

Цель настоящей работы — исследование влияние формы зерен наполнителя на структуру порового пространства образцов проницаемой керамики с помощью рентгеновской микротомографии и получение его количественных характеристик. В качестве объектов исследования использовали образцы пористой проницаемой керамики, изготовленные из узкофракционированных порошков электрокорунда марки Alodur F240 трех типов — WSK, ZWSK и SWSK производства фирмы «Traibacher Schleifmittel», Австрия. Гранулометрический состав, реологические свойства и микроструктура порошков электрокорунда приведены в табл. 1, 2 и показаны на рис. 1.

Распределение частиц по размерам и коэффициент формы частиц порошка электрокорунда по размерам измеряли на лазерном анализаторе частиц «Analyzette 22» фирмы «Frutsch GmbH», Германия. Реологические характеристики порошков электрокорунда измеряли статическим методом на приборе для определения насыпной плотности, сыпучести, угла естественного откоса по ГОСТ 27802, удельную поверхность (методом БЭТ) — на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020, США. Микроструктуру порошков и пористой проницаемой керамики изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV фирмы JEOL, Япония.

Образцы проницаемой керамики формовали методом полусухого двухстороннего прессования под давлением 30 МПа. Температура обжига образцов 1280 °С, выдержка при максимальной температуре 2 ч. Соотношение компонентов электрокорунд : алюмосиликатная связка в шихте составляло 85 : 15 (мас. %). В качестве временной технологической связки использовали связку фирмы «Zschimmer & Schwarz GmbH & Со. КС», Германия, марки КВ 2097, которую вводили в количестве 10 мас. % (сверх 100 мас. %). Физико-технические свойства образцов пористой проницаемой керамики после обжига приведены в табл. З. Изображения скола керамики (рис. 2), полученные на растровом электронном микроскопе, не позволяют судить о связности порового пространства и анизотропии.

Образцы исследовали с помощью рентгеновского микротомографа «SkyScan-1172» с разрешением 1 мкм. В результате проведенных исследований получили двухмерное изображение структуры керамики (рис. 3). Двухмерные изображения бинаризировали (выделяли две фазы: твердое вещество и поры) на основе одного зна-

Таблица 1. Гранулометрический	состав	порошков
электрокорунда		

Тип	Размер ча	астиц поро	Коэффициент	
порошка	d_{10}	d_{50}	d_{90}	формы частиц
WSK	31,3	55,2	84,9	1,44
ZWSK	32,4	60,5	96,5	2,22
SWSK	32,6	60,6	97,3	2,47

Таблица	2.	Реологические	свойства	порошков
электро	кор	унда		

-				
Тип порошка	Удельная поверх- ность, м²/г	Насыпная плотность, г/см ³	Сыпу- честь, г/с	Угол есте- ственного откоса, град
WSK	0,2833	1,59	226	30
ZWSK	0,2312	1,64	202	25
SWSK	0,2607	1,52	197	35

чения порога сегментации, выбираемого по гистограмме градаций серого оригинального томографического изображения. Сегментированные изображения использовали для визуализации трехмерного строения порового пространства. Для сравнения пор в исследуемой керамике из трехмерных изображений порового пространства при помощи метода вписанных сфер [6] выделяли сеточные модели. На рис. 4 показана схематическая визуализация сеточной модели образца керамики из порошка ZWSK: в виде сфер изображены поры, в виде вытянутых цилиндров — соединяющие поры каналы [7].

С помощью полученных таким образом сеточных моделей рассчитано распределение радиусов и объемов пор (рис. 5), а также длин и диаметров каналов (рис. 6) по размерам (табл. 3).

Полученные численные количественные характеристики сеточной модели порового пространства использовали для расчета газопроницаемости с помощью конечно-разностного чис-



T-6	.						
	Физико-технические	CROMCTRA OD	NASILOB KA	измики из п	ODOLIKOR 3	электноко	пунпа
таолица э.		CDONCIDU OU	разцов ке	purmin no n	орошков.	menipono	рупди

Tun nonouuro	Кажущаяся	Открытая		Предел прочности, МПа	
тип порошка	плотность, г/см ³	пористость, %	при сжатии	при диаметральном сжатии	при изгибе
WSK	2,22	40,4	74,0	14,0	39,5
ZWSK	2,26	39,5	56,4	13,8	41,6
SWSK	2,25	42,0	67,0	14,5	43,0



Рис. 3. Результаты микротомографического исследования структуры образцов керамики (слева направо) (1 — WSK, 2 — ZWSK и 3 — SWSK): 1–1, 2–1, 3–1 — начальное изображение; 1–2, 2–2, 3–2 — отсегментированное бинарное изображение — поры (белое)



Рис. 4. Пример схематической визуализации сеточной модели порового пространства образца проницаемой керамики из порошка ZWSK

ленного решения уравнения Стокса. Значения газопроницаемости, полученные расчетным методом (из-за изотропии образцов показано лишь среднее значение для вычислений по трем ортогональным направлениям), находятся в хорошем

Ta	блица	4.	Влиян	иe ф	oop	мы зер	ен эле	экт	роко	рунда
на	расп	pe,	делени	ie pa	эді	иусов и	объем	IOB	пор	в про-
ни	цаем	ОЙ	керам	ике,	а	также	длин	И	диам	іетров
ка	налов	з по	разме	ерам	1					

_	Керамика из порошка				
Параметр	ZWSK	SWSK	WSK		
Анализируемый объем	500×500×500 вокселей				
Пористость, %	38,4	40,1	38,6		
Число пор	11,499	9,461	10,361		
Число каналов	39,212	31,460	35,101		
Координационное число поры	6,72	6,55	6,68		
Число изолированных пор	66	206	153		
Среднее отношение длины	12,28	12,41	12,38		
канала к радиусу					
Объем поры, мкм ³ :					
минимальный	$2,5.10^{2}$	$1, 1.10^{2}$	$0,7.10^{2}$		
максимальный	8,2·10 ⁵	9,4·10 ⁵	9,6·10 ⁵		
средний	4,3·10 ⁴	$5,5.10^{4}$	4,8·10 ⁴		
Объем канала, мкм ³ :					
минимальный	1,1.10	1,1.10	1,1.10		
максимальный	7,9·10 ⁴	$12,3.10^{4}$	$14,9.10^{4}$		
средний	1,0·10 ³	1,3·10 ³	1,1·10 ³		
Радиус поры, мкм:					
минимальный	1,0	0,2	0,2		
максимальный	24,1	25,3	24,0		
средний	9,9	10,3	10,2		
Радиус канала, мкм:					
минимальный	0,2	0,2	0,2		
максимальный	21,7	19,6	21,5		
средний	4,7	5,1	4,9		
Длина канала, мкм:					
минимальная	2,2	2,2	2,2		
максимальная	261,0	300,8	346,9		
средняя	73,7	80,5	76,9		

соответствии со значениями газопроницаемости, полученными на реальных образцах (табл. 4).

При анализе полученных результатов следует отметить, что у образца проницаемой керамики из порошка ZWSK значительно больше элементов поровой структуры (как пор, так и каналов), чем у двух других. Два других образца из порошков WSK и SWSK имеют примерно одинаковое количество элементов поровой структуры с небольшим преобладанием этих элементов у образцов из порошка WSK. Эти наблюдения находятся в полном согласии с распределением частиц порошка электрокорунда по размерам (см. табл. 1), так как при уменьшении зерен их в одном и том же объеме упаковать можно больше. Несмотря на большее количество каналов в структуре образца проницаемой керамики из порошка ZWSK они в целом меньше по диаметру и длиннее, чем у других образцов керамики. Это приводит к тому, что образцы из такой керамики имеют минимальную проницаемость, при этом экспериментальные данные находятся в полном соответствии с численными значениями проницаемости, полученными расчетным методом.

Образцы керамики, изготовленные из порошка SWSK, имеют наибольший размер каналов и пор (см. рис. 5, 6, табл. 3). При этом следует отметить, что каналы у этих образцов короче, чем

60

у двух других. Это приводит к тому, что численное значение проницаемости образцов керамики, полученное расчетным и экспериментальным методами, имеет максимальное значение, причем численное значение проницаемости, полученное расчетным методом, несколько выше, чем полученное экспериментальным методом. Скорее всего, это определяется недостаточной представительностью объема, выбранного для моделирования, так как во всех образцах отмечаются некоторые неоднородности порового пространства. обусловленные неоднородной упаковкой частиц порошка электрокорунда после формования. При этом следует отметить, что объем области для моделирования на несколько порядков меньше, чем объем образца для лабораторных измерений. Проведение моделирования на таком же объеме образца из проницаемой керамики, как и используемом для проведения экспериментального определения численного значения проницаемости, в настоящее время пока невозможно изза ограничений метода рентгеновской микротомографии, а также вычислительных требований при решении уравнения Стокса в трехмерной геометрии значительного размера. Основной проблемой томографии является необходимость поиска компромисса между размером сканируемого образца и разрешением съемки, т. е. для получения структуры керамики с необходимыми структурными элементами в микронном масштабе для моделирования с необходимой точностью размер сканируемого образца должен быть значительно меньше, чем размер образца, используемого для определения численного значения проницаемости экспериментальным методом.

У образца проницаемой керамики из порошка WSK характеристики каналов близки к характеристикам каналов образцов керамики из порошка ZWSK, но при этом каналы немного короче, а поры шире. Это приводит к некоторому увеличению численного значения проницаемости, полученной как экспериментально, так и в результате проведенного расчета, по сравнению с керамикой из порошка ZWSK.

В целом несмотря на значительную близость значений проницаемости у всех трех образцов, очевидно, что форма порошка электрокорунда влияет на



Рис. 5. Распределение пор по размерам (радиус самой большой сферы, вписанной в трехмерную геометрию поры) в пористой проницаемой керамике из порошка: WSK (*a*), ZWSK (*б*) и SWSK (*в*)

Таблица 5. Влияние формы частиц порошка электрокорунда на газопроницаемость керамики

	Газопроницаемость*, Д						
Тип порошка	по экспериментальным данным	по расчету					
WSK	1,96	2,03					
ZWSK	1,93	1,85					
SWSK	1,99	2,50					
* Определяли по МИ 11773998-5-2007 при расходе воздуха 10 см ³ /с и							
перепаде давления 314 Па.							





строение порового пространства, а значит, и на ее фильтровальные, капиллярные, каталитические и адсорбционные свойства. Очевидно, что трехмерное исследование структуры материала не только позволяет точно определить эффективные свойства численными методами, но и необходимо для обнаружения и объяснения различий в кажущихся одинаковыми, на первый взгляд, материалах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

62

Проведено исследование структуры пористой проницаемой керамики методом рентгеновской

микротомографии. Полученные количественные значения порового пространства керамики использованы для определения ее проницаемости. Для всех трех исследуемых образцов, изготовленных из зерен электрокорунда различной формы, полученные численным методом величины проницаемости хорошо соответствуют результатам проницаемости, полученным в лаборатории на экспериментальных образцах.

На основе морфологического анализа структуры образцов показано, что наблюдаемые значения проницаемости можно легко объяснить строением пор и каналов.

* * *

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

Библиографический список

1. *Стрелов, К. К.* Структура и свойства огнеупоров / *К. К. Стрелов.* — М. : Металлургия, 1972. — 110 с.

2. **Красный, Б. Л.** Количественный анализ структуры проницаемой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда различной дисперсности / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, В. И. Кошкин [и др.] // Новые огнеупоры. — № 11. — 2015. — С. 58-62.

Krasnyi, B. L. Quantitative structural analysis of permeable ceramic made from narrow-fraction electrocorundum powder of different fineness / B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, V. I. Koshkin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 626–630.

3. *Герке, К. М.* Описание и реконструкция строения порового пространства почвы с помощью корреляционных функций / *К. М. Герке, М. В. Карсанина, Е. Б. Скворцова* // Почвоведение. — 2012. — № 9. — С. 962–973.

4. *Salvo, L.* 3D Imaging in Material Science: Application of X_Ray Tomography / *L. Salvo, M. Suery, A. Marmottant, N. Limodin, D. Bernard //* Comptes Rendus Physique. — 2010. — Vol. 11. — P. 641–649.

5. **Корост, Д. В.** Применение компьютерной микротомографии для изучения строения терригенных коллекторов / Д. В. Корост, Г. А. Калмыков, В. О. Япаскурт, М. К. Иванов // Геология нефти и газа. — 2010. — С. 36-42.

6. **Dong, H.** Pore Network Extraction from Micro Computerized Tomography Images / H. Dong, M. J. Blunt // Phys. Rev., E. — 2009. — Vol. 80. — P. 36–39.

7. **Тарасевич, Ю. Л.** Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Л. Тарасевич. — М. : Едиториал УРСС, 2002. — 112 с. ■

Получено 24.07.16 © В. П. Тарасовский, Б. Л. Красный, В. И. Кошкин, Ю. М. Боровин, А. А. Васин, А. Д. Смирнов, 2016 г.