

Д. Т. Н. Б. Л. Красный<sup>1</sup>, К. Т. Н. В. П. Тарасовский<sup>1, 2</sup>,  
К. Т. Н. А. Б. Красный<sup>1</sup>, К. Т. Н. А. Ю. Омаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

<sup>2</sup> ФГБУ ВПО МГИУ, Москва, Россия

УДК 666.3-127:66.067.124

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО АНАЛИЗА РЭМ-ИЗОБРАЖЕНИЯ

В настоящее время отмечено несовпадение расчетных и экспериментальных данных о скорости пропитки пористых материалов, влиянии пористости на термостойкость и др. Это несовпадение нельзя объяснить погрешностью расчетов или экспериментальных данных. В представленной работе проведено исследование поровой структуры пористой керамики с мембранным покрытием с использованием методики количественного анализа изображения на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с целью получения таких ее количественных показателей, как форма пор, распределение пор по форме, коэффициент извилистости пор и др. Показано, что на основании полученных численных значений параметров поровой структуры материала появилась возможность целенаправленного проектирования требуемой для каждого конкретного изделия структуры материала.

**Ключевые слова:** керамика, структура, поры, коэффициент удлинения частиц, извилистость, проницаемость.

Из всего многообразия характеристик структуры материала одними из наиболее важных являются количественные значения показателей, характеризующих поровую структуру материала. Для характеристики порового пространства керамики были введены и наиболее часто применяют следующие понятия: общая пористость, открытая и закрытая пористость, капиллярная и проницаемая пористость, эффективная и канальная пористость, фактор лабиринта и фактор структуры, величина пор и их распределение по размерам, средний размер пор, удельная поверхность, газопроницаемость, водопроницаемость [1]. Получение количественных оценок этих параметров обеспечивалось существующими методиками измерения [2]. Для решения задач, стоящих перед исследователями и технологами, этих параметров, как правило, было достаточно.

В то же время в литературе накопилось много данных, показывающих, что для описания влияния параметров поровой структуры на свойства пористых материалов недостаточно имеющихся параметров пористой структуры. Так, например, для описания процесса транспорта вещества (уравнение Козени – Кармана) в пористых мембранах исследователями была введена константа, которая зависит от формы пор и их извилистости [3]. При изучении влияния пористости на прочность и модуль упругости автор работы [4] при выводе уравнения, адекватно описывающего процесс, ввел эмпирический коэффициент  $k$ , зависящий от формы пор и их распределения. В работе [5] показано, что если

кристаллы заполнителя имеют одинаковый размер, но различную форму, то пористый материал имеет различную проницаемость. По аналогии с протеканием воды в трубах различного сечения (круг, эллипс с различным соотношением малой и большой полуосей) [6] нами высказано предположение о том, что различие в проницаемости связано с такими параметрами поровой структуры, которые не удается определить традиционно используемыми методами измерения.

Кроме того, необходимо отметить, что все методы определения параметров поровой структуры применимы только к однородному массиву материала. Измерить параметры поровой структуры пористой подложки с мембранным слоем отдельно для подложки и мембранного слоя с целью определения их отдельного влияния на свойства материала этими методами не удастся. В связи с этим нами были предприняты попытки поиска методов и методик измерения, которые позволяют измерить такие параметры, как форма пор, коэффициент извилистости пор и др. Это позволило бы объяснить полученные результаты проведенных ранее исследований.

Среди многочисленных методов, применяемых для изучения микроструктуры керамических материалов, наиболее информативна и наглядна растровая электронная микроскопия. Важным преимуществом РЭМ является то, что она дает возможность получать изображение исследуемой микроструктуры и выполнять различные операции по обработке этого изображения и количественной оценке ее морфометриче-

Таблица 1. Химический состав электрокорунда и технологического связующего

Материал	Содержание, мас. %								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Электрокорунд:									
F 240	99,77	0,03	—	0,015	—	—	—	0,18	—
F 1200	99,74	0,03	—	0,017	—	—	—	0,019	—
Алюмосиликатное связующее	31,67	51,58	0,45	0,86	7,52	0,57	0,42	0,47	2,41

ских и геометрических признаков. Этот метод разработан на геологическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова и применяется для количественного анализа грунтов [7].

В представленной работе проведено исследование поровой структуры пористой керамики с мембранным покрытием с использованием методики количественного анализа РЭМ-изображения с целью получения ее количественных показателей.

Для исследования были изготовлены образцы корундовой керамики из порошка электрокорунда марок F 240 и F 1200 производства ОАО «РУСАЛ Бокситогорск» (ТУ 3988-064-00224450—94) с использованием технологического связующего, синтезированного в ЗАО «НТЦ «Бакор». Химический состав электрокорунда и технологического алюмосиликатного связующего представлен в табл. 1. Шихта для формования образцов (подложка) состояла из 85 мас. % электрокорунда F 240 и 15 мас. % алюмосиликатного связующего. Использовали временное технологическое связующее марки KB 2097 фирмы «Zscimmer&Schwarz GmbH», Германия. Связующее вводили в количестве 10 мас. % сверх 100 мас. % по отношению к шихте.

Образцы формовали методом полусухого двухстороннего прессования на гидравлическом прессе в виде цилиндров диаметром 40 и высотой 3–5 мм под давлением 30 МПа. Затем их обжигали

при 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч в печи с нагревателями из карбида кремния. На поверхность спеченного образца наносили мембранное покрытие в виде суспензии на водной основе из порошка электрокорунда марки F 1200 и алюмосиликатного связующего с влажностью 80 мас. %. Мембранное покрытие наносили распылением под давлением 0,12–0,14 МПа (избыточное 1,2–1,4 ат) на обожженную подложку и после высушивания образцы обжигали при 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч. Характеристики гранулометрического состава используемых порошков приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Микроструктура пористой керамики с мембранным покрытием представлена на рис. 2. Толщина мембранного слоя 250–300 мкм. Результаты компьютерного анализа образца пористой керамики с мембранным покрытием представлены на рис. 3–5 и в табл. 3, 4.

Анализ распределения пор по коэффициенту формы (см. рис. 3) позволяет сделать вывод о том, что и в подложке, и в мембранном слое присутствуют поры различной формы. В мембранном покрытии количество пор округлой формы больше, чем в подложке, что с точки зрения гидродинамики должно играть положительную роль при фильтрации суспензий. Кроме того, можно сделать вывод о том, что при создании

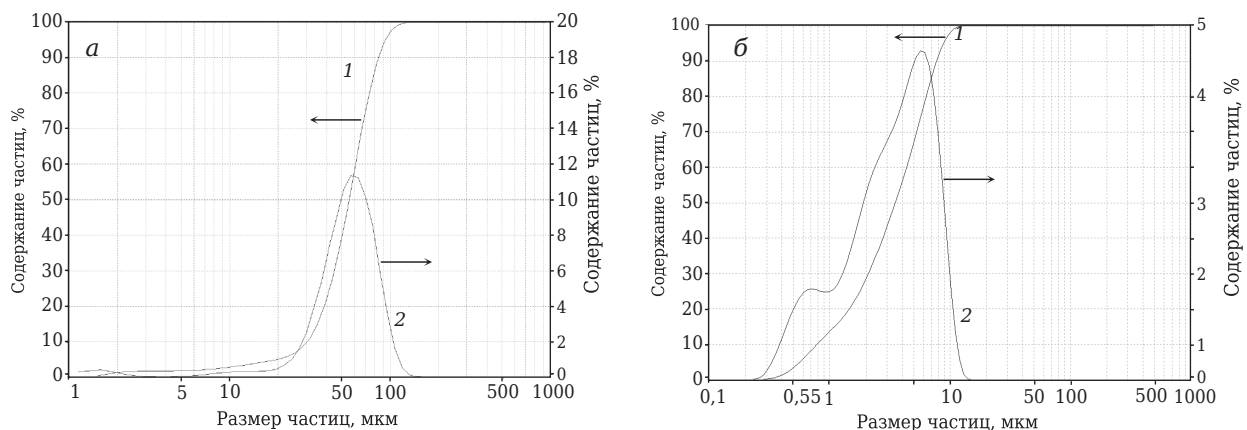


Рис. 1. Распределение частиц по размерам: а — подложка; б — мембранное покрытие; 1 — интегральная кривая распределения частиц порошка по размерам; 2 — дифференциальная



Рис. 2. Микроструктура образца пористой проницаемой керамики с мембранным покрытием.  $\times 500$

фильтрующих элементов из пористой керамики для получения изделий с высокой проницаемостью необходимо, чтобы в материале было по возможности максимальное количество округлых пор.

Максимальный вклад в проницаемость (см. рис. 4) вносят поры диаметром от 22 до

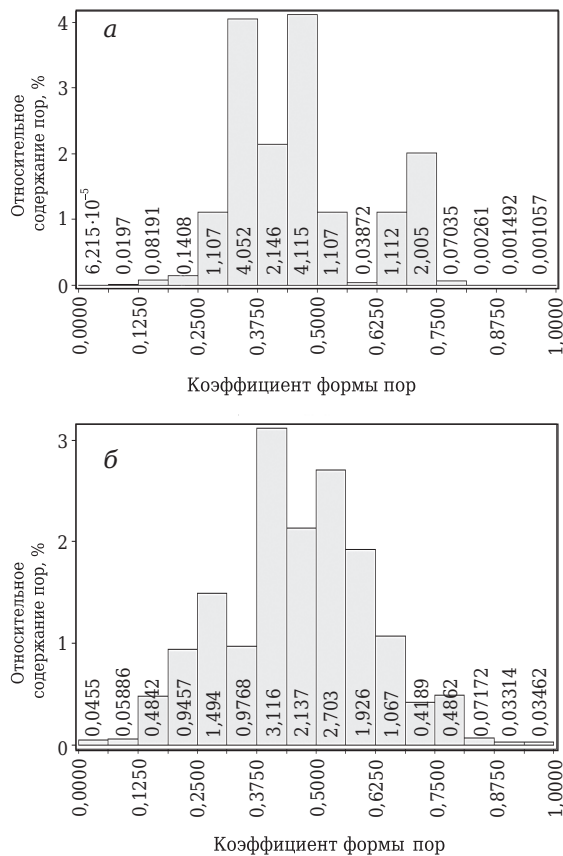


Рис. 3. Распределение пор по коэффициенту формы: а — подложка; б — мембранное покрытие;  $K_f$  — коэффициент формы 0–0,4 для щелевидных пор; 0,4–0,7 для эллипсовидных; 0,7–1,0 для округлых

Таблица 2. Характеристика порошка электрокорунда

Показатели	Порошок электрокорунда марки	
	F 240	F 1200
Эквивалентный размер частицы порошка $d$ [3, 4], мкм	56,27	3,96
Среднеарифметический размер частиц порошка, мкм	56,26	3,95
Размер частиц, мкм:		
$D_{10}$	30,41	0,78
$D_{50}$	55,42	3,51
$D_{90}$	84,78	7,70
Коэффициент удлинения частиц порошка	2,00	3,51

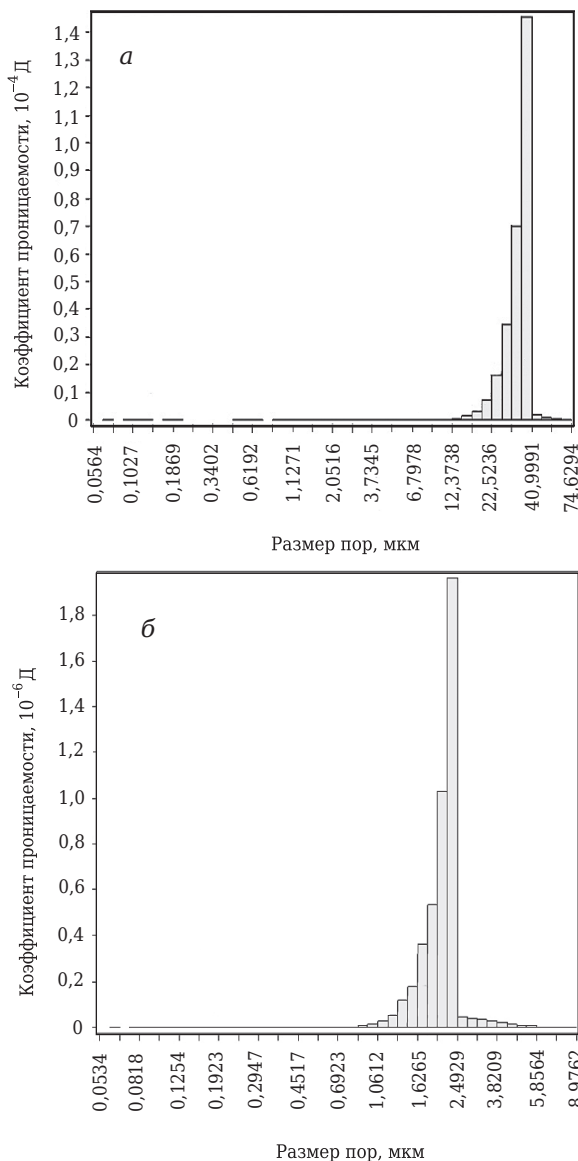


Рис. 4. Влияние пор различного размера на проницаемость материала: а — подложка; б — мембранное покрытие

Таблица 3. Результаты анализа распределения пор по размерам и коэффициенту формы пор

Показатели*	Категория пор			Общая пористость плоского сечения, %
	$D_1$	$D_2$	$D_3$	
Подложка:				
$D$ , мкм	0,05–0,15	0,15–12,96	12,96–74,62	41,5
$N$ , %	0,7	16,2	83,1	
$K_f$	0,31–0,50; 0,68–0,75			
Мембранное покрытие:				
$D$ , мкм	0,05–0,15	0,15–0,71	0,71–8,97	42,4
$N$ , %	0,4	3,2	96,4	
$K_f$	0,31–0,50; 0,68–0,75			

\*  $D$  — диаметр пор;  $N$  — содержание пор;  $K_f$  — коэффициент формы пор (0–0,3 — щелевидные; 0,3–0,6 — эллипсовидные; 0,6–1,0 — округлые).

40 мкм для подложки и от 1,5 до 2,5 мкм для мембранного покрытия.

Подложка и мембранное покрытие изготовлены из порошков с различной формой частиц (см. табл. 1). Частицы порошка марки F 1200 характеризуются коэффициентом удлинения 3,51, порошок марки F 240 величиной 2,00, т. е. частицы порошка F 1200 имеют более удлиненную форму. Кроме того, методы формования подложки и мембранного слоя различны. Все это нашло отражение в значении коэффициента анизотропии структуры  $K_a$ . Структура подложки ( $K_a = 19,61\%$ ) менее ориентирована, чем структура мембранного покрытия ( $K_a = 31,17\%$ ).

В табл. 3 приведены данные о распределении пор по размерам, на основании которых можно сделать вывод о том, что для создания перспективных фильтрующих элементов необходимо использовать порошки с более узким распределением зерен по размерам. Это позволит создавать материалы с более узким распределением пор по размерам, что очень важно для создания фильтрующих элементов, имеющих высокую селективность разделения суспензий.

Результаты определения общей пористости плоского сечения, т. е. определения именно той величины, которая входит в уравнение Козени – Кармана (а не по общему объему пор), позволяют сделать вывод о том, что практически величины для подложки и мембранного покрытия соизмеримы, так как максимальное значение этого показателя не может превышать 45 % для плотнейшей шаровой упаковки.

Структура мембранного покрытия, как отмечено выше, является более анизотропной, что нашло свое отражение в таком показателе, как коэффициент извилистости пор (рис. 6 и табл. 4). Разница между коэффициентом извилистости в двух взаимно перпендикулярных направлениях

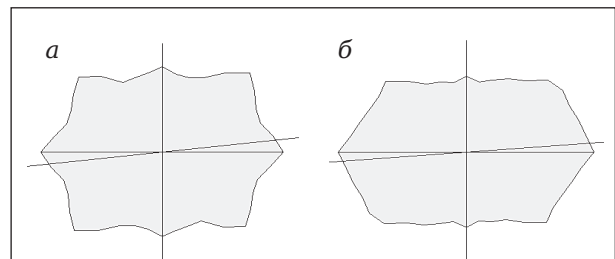


Рис. 5. Ориентация структурных элементов в пространстве: а — подложка (×125); б — мембранное покрытие (×500); а —  $K_a = 19,61\%$ , угол разориентации структурных элементов  $\alpha = 6,73^\circ$ ; б —  $K_a = 31,17\%$ ,  $\alpha = 4,99^\circ$

Таблица 4. Значения коэффициентов извилистости поровых каналов и проницаемости образцов из корундовой керамики

Образец	Коэффициент извилистости в направлении		Коэффициент проницаемости
	вертикальным	горизонтальным	
Подложка	0,56	0,49	$2,83 \cdot 10^{-4}$
Мембранное покрытие	0,65	0,48	$4,47 \cdot 10^{-7}$

у мембранного покрытия значительно больше, чем у подложки.

Коэффициент проницаемости мембранного покрытия примерно в  $1,5 \cdot 10^{-3}$  раза меньше, чем коэффициент проницаемости подложки. Невысокий коэффициент проницаемости мембранного покрытия является основным препятствием для увеличения проницаемости фильтрующего элемента из такого материала. Для увеличения коэффициента проницаемости фильтрующего элемента необходимо особое внимание обратить на увеличение проницаемости мембранного покрытия. Этого можно добиться двумя



способами: увеличить в материале количество округлых пор и снизить количество эллипсовидных и особенно щелевидных; уменьшить анизотропию структуры материала, т. е. снизить коэффициент извилистости пор.

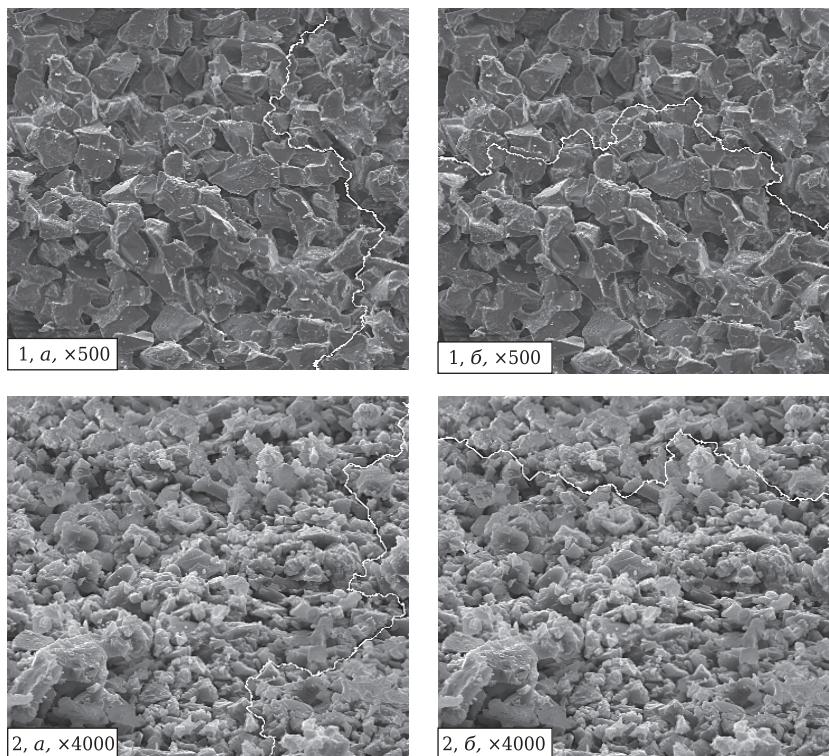
В результате проведенных исследований продемонстрирована возможность применения компьютерного анализа РЭМ-изображения для получения количественных параметров поровой структуры керамики. Получены численные значения коэффициентов извилистости пор и коэффициента формы пор для образца пористой керамики с мембранным покрытием. Показано, что на основании полученных численных значений параметров поровой структуры материала появилась возможность целенаправленного проектирования требуемой для каждого конкретного изделия структуры материала.

\* \* \*

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного контракта № 16.552.11.7082 и на оборудовании ЦКП «Наукоемкие технологии в машиностроении».

#### Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1982. — 207 с.
2. **Плаченов, Т. Г.** Порометрия / Т. Г. Плаченов, С. Д. Колосенцев. — Л.: Химия, 1988. — 176 с.
3. **Мулдер, М.** Введение в мембранную технологию: пер. с англ. / М. Мулдер. — М.: Мир, 1999. — 513 с.
4. **Hasstlman, D. P.** Effects of particle packing characteristics on solid-state sintering / D. P. Hasstlman // J. Amer. Ceram. Soc. — 1969. — Vol. 52, № 8. — P. 457.
5. **Красный, Б. Л.** Влияние размера и формы кристаллов электрокорунда на микроструктуру и про-



**Рис. 6.** Извилистость поровых каналов в вертикальном (1, а — подложка; 2, а — мембранное покрытие) и горизонтальном (1, б — подложка; 2, б — мембранное покрытие) направлениях

ницаемость пористой керамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 12. — С. 20–24.

**Krasnyi, B. L.** Effect of electromelted corundum crystal size and shape on the microstructure and permeability of porous ceramic / B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, A. B. Krasnyi [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 451–455.

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

7. **Соколов, В. Н.** Исследование микроструктуры грунтов с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображения / В. Н. Соколов, Д. И. Юрковец, О. В. Разгулина // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. — 2008. — № 4. — С. 1–6. ■

Получено 05.02.13

© Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. Ю. Омаров, 2013 г.