

УДК 66.04 : 666.76 (575.2) (04)

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ПОР,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫЖИГАНИЯ УГЛЕРОДА
В МАТРИЦЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ**

В.П. Макаров, О.Л. Тузова, В.В. Виноградов, Н.В. Виноградов

Представлен материал, свидетельствующий о том, что отсутствие крупных пор в лидитах позволяет отнести их к классу беспористых огнеупорных кварцевых материалов. Предложена методика визуализации пор с помощью пропитки их красителем для определения пористости.

Ключевые слова: лидит; динас; огнеупоры; оксид кремния; углерод.

Природные образования можно разделить на образования с большой наружной поверхностью (они могут быть непористыми) или внутренней поверхностью (пористые). Любая поверхность может адсорбировать на себе соприкасающиеся с ней вещества: газы, жидкости, растворенные вещества. Это свойство веществ называется адсорбцией. Чем больше внутренняя поверхность (пористость), тем больше адсорбция.

Путем измельчения вещества (даже непористого) можно увеличить удельную поверхность. Пористость можно изучать, исследуя адсорбционные свойства. Поры классифицируют по их линейным размерам (радиус для отверстия или половина щели для плоских пор). Если размер пор меньше или равен 0,6–0,7 нм, это микропоры; 0,65–1,55 нм – супермикропоры; 1,55–150 нм – мезопоры; больше 100–200 нм – макропоры. Для адсорбции в микропорах, соизмеримых по размерам с молекулами, действует механизм объемного заполнения. Аналогично происходит адсорбция в супермикропорах. Механизм адсорбции в мезопорах заключается в последовательном образовании адсорбционных слоев. Макропоры служат транспортными каналами, подводящими молекулы к адсорбционному пространству. Часто соотношение между микро-, мезо- и нанопорами выражают в их удельном объеме относительно сорбента: микропоры могут иметь удельный объем 0,5 см³/г, супермикропоры – 0,2 см³/г, мезопоры – 0,1 см³/г, а макропоры – 0,8 см³/г. При этом удельная поверхность макропор может быть всего 0,5 м²/г, а мезопор – 70 м²/г [1].

Размеры пор можно определить с помощью ртутного поромера. Можно исследовать истинную плотность методом погружения в жидкость, например, керосин, гексан, воду. Определенную таким методом “истинную” плотность можно соотнести с внешней расчетной плотностью и по разности этих значений рассчитать сквозную пористость твердых тел, так как жидкости проходят в поры. Если “истинная” плотность не соответствует теоретической, то можно говорить о наличии в подобных структурах объема пор, недоступного для жидкости. Блокированные поры можно исследовать при использовании гелия. Но иногда даже гелиевый метод не всегда определяет поры радиусом в 3,0 нм.

Для исследования “истинной” плотности был взят порошок лидита (фракция меньше 0,25 мм). Применялся пикнометрический метод, в качестве заполняющего вещества был выбран гексан. Образцы предварительно прокаливались при различных температурах и хранились в эксикаторе с хлористым кальцием в качестве осушителя.

Плотность альфа-кварца, согласно литературным данным, равна 2,65 г/см³ [2], образец исходного лидита, высушенный при 105 °С имеет плотность 2,55 г/см³, что уже говорит о “раздутости” структуры или наличии пористости. Это, в свою очередь, компенсирует расширение образцов примерно на 4 %. При прокалке до 600 °С плотность плавно уменьшается (медленное расширение образца), с 600 до 800 °С изменение плотности более резкое, далее до 1200 °С отмечается ее незначительное уменьшение. Максимальное увеличение объема образца происходит

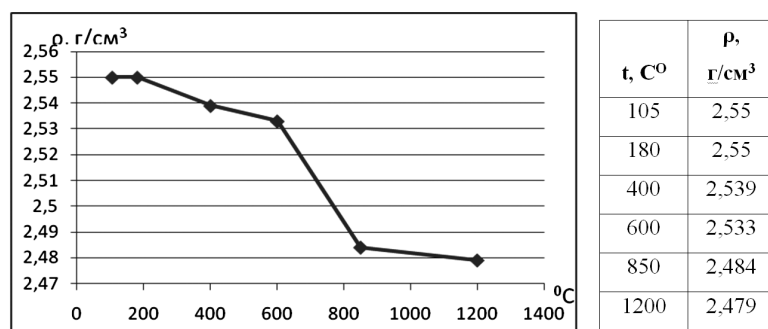


Рис. 1. График зависимости плотности порошка лидита от температуры предварительной прокалики (фракция 0,25 мм), гексан

в интервале от 600 до 850 °С. В этом интервале устойчива тридимитная фаза с плотностью 2,28 г/см³, но, похоже, что ее образуется чрезвычайно мало или вообще не образуется. Возможно, происходит прямой переход в кристобалит с плотностью 2,32 г/см³. Тем не менее, таких низких плотностей в эксперименте не зафиксировано: плотность и близко не подходит к отметке 2,4 г/см³ и находится около значения 2,5 г/см³. Общее изменение “истинного” объема составляет 2,8 %, а для массивных тел – еще меньше.

Визуализацию пористости шлифованных и полированных образцов можно проводить методом пропитки красителем (рис. 1). При нагреве образца до 105 °С из пор выходят воздух и пары воды, затем горячий образец помещается в спиртовой раствор красителя и оставляется на час. В качестве красителя был выбран эозин (тетрабромфлуоресцеин). Прокрашенный образец обмывают спиртом, протирают и опять высушивают. При этом спирт выходит на поверхность, испаряется, а высохший краситель остается на поверхности вблизи пор и трещин.

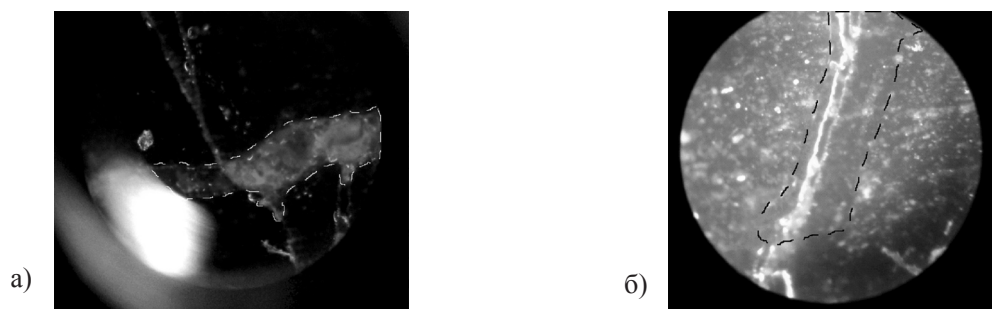


Рис. 2. Шлифованный термообработанный при 1200 °С образец лидита, пропитанный спиртовым раствором эозина, с последующей промывкой и сушкой при 105 °С (увеличение 500); пунктиром обозначены зоны, прокрашенные йодом в красный цвет

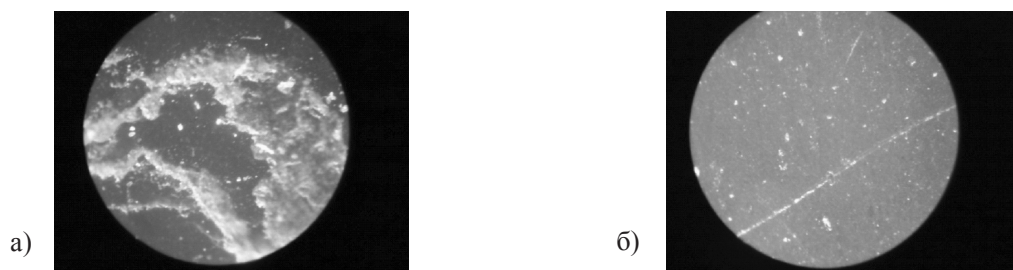


Рис. 3. Шлифованный образец лидита, пропитанный спиртовым раствором эозина, с последующей промывкой и сушкой при 105 °С (увеличение 500)

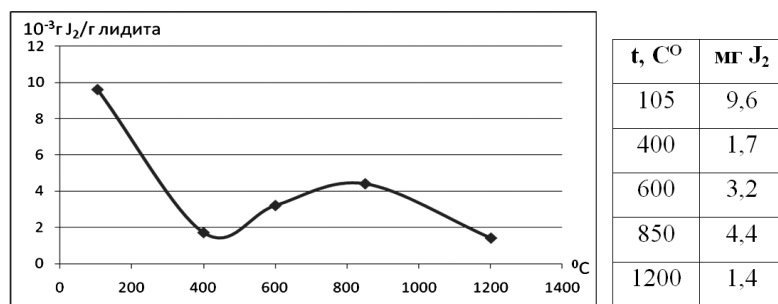


Рис. 4. График сорбции йода лидитом, термически обработанным на воздухе при различных температурах

Таким образом, наличие и распределение окраски показывает распределение пор, а интенсивность свидетельствует о глубине и ширине пор в образце лидита. На рис. 2 показан выход красителя на поверхность образца лидита, прогретого при 1200 °С и покрашенного описанным методом. Красный цвет (зоны, выделенные на рисунках пунктиром) говорит о наличии большого количества эозина около массивных гнезд кварцита (рис. 2а), а наличие небольших красных точек на поверхности и красной полосы вокруг прослойки кварцита говорит о появлении слабой пористости при прокалке на всей поверхности (рис. 2б) и появлении трещиноватости около прослоек кварца, не содержащего углерод. Появление пористости на всей поверхности можно объяснить выжиганием поверхностного углерода на небольшую глубину. Для сравнения на рис. 3а,б приводится образец лидита, покрашенный по такой же методике, но не прошедший термообработку при высоких температурах. Окраска, а соответственно и трещиноватость, и пористость, практически отсутствуют.

Для измерения пористости порошковых образцов применялся простой йодидный метод. Этот метод заключается в адсорбции раствора йода поверхностью исследуемого вещества с последующим определением остаточного количества не поглощенного йода и выражается в граммах поглощенного йода на 1 грамм сорбента. Метод обычно применяется при исследованиях углей, глин, силикагелей и др. На рис. 4 изображен график сорбции йода лидитом, термически обработанным на воздухе при различных температурах.

При температурах до 400 °С происходит раскрытие скрытых пор, которые, возможно, были заполнены сорбционной водой. Поэтому наблю-

дается увеличение сорбционной способности порошка лидита. При температурах от 400 до 850 °С адсорбционные свойства ухудшаются, хотя при этой температуре уже начинается выжигание поверхностного углерода и удельная поверхность должна возрастать. По-видимому, часть сорбционного процесса происходила именно на поверхностной углеродной составляющей и его удаление приводит к уменьшению общей удельной поверхности. При температуре от 850 до 1200 °С происходит удаление сильно связанной воды с более глубоких структур образца и частично вскрываются закрытые поры, появляется новая поверхность для адсорбции. Также происходит разрушение связности между прожилками кварца, не содержащего углерод, с массивной частью лидита. Эти трещины дают дополнительную пористость.

В результате исследований выяснено, что в лидитах практически отсутствуют крупные поры, поэтому их можно отнести к беспористым огнеупорным материалам динасового класса. Для выяснения причин малого температурного расширения лидитов, в отличие от обычного альфа-кварца, не содержащего углерод, необходимо продолжить исследования как с точки зрения влияния пористости, так и возможных химических реакций оксида кремния на изменение плотности, объемного расширения и на фазовые переходы альфа-кварц → тридимит → кристобалит.

Литература

1. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988, Т.1. 623 с.
2. Огнеупорное производство: справочник / Под ред. Д.И. Гавриша. М.: Металлургия, 1965, 578 с.