

Романенков В.Е., Клевченя Д.И., Петюшик Т.Е.

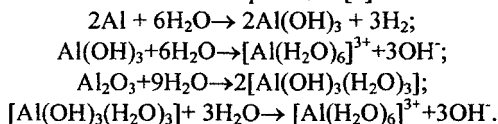
**ГИДРАТАЦИОННОЕ ТВЕРЖДЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СРЕД
НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ***Белорусский национальный технический университет,
Минск, Республика Беларусь**Features of formation of a microstructure of porous materials on the basis
of disperse aluminum are considered*

Пористые неорганические материалы получают методами спекания и гидратационного твердения исходных порошковых сред. Принципиальное различие между этими методами заключается в механизме массопереноса материала в область контакта между частицами. При спекании массоперенос происходит в теле частиц, при гидратационном твердении – в водном растворе. Однако оба метода преследуют одну цель - создание механически прочного тела с открытой пористостью и с глобулярной структурой, представляющей систему пористых или непористых частиц, определенным образом пространственно расположенных и соединенных между собой в местах контакта.

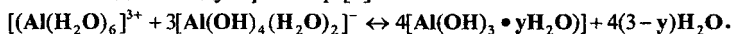
В основе гидратационного твердения порошковых сред лежат процессы растворения химически активных компонентов исходной порошковой среды (цемента, гипса, нитрида алюминия, алюминия) в воде, образования пересыщенного раствора и массовой кристаллизации гидратов различного состава из пересыщенного раствора в области контакта и на поверхности исходных частиц. Концентрация пересыщения достигается разными путями: - снижением температуры водных растворов; - испарением растворителя; - тепловая конвекцией раствора (гидротермальный метод). Рост кристаллов из водных растворов происходит при достижении концентрации пересыщения, при этом из раствора осаждается растворенное вещество.

Дисперсный алюминий (порошки и пудры различного размера частиц и химического состава) является характерным примером вяжущего вещества. При формировании прочной кристаллизационной структуры пористого материала (искусственного камня) на основе дисперсного алюминия исходный алюминий растворяется в воде, образуя алюминатный раствор, пересыщенный по отношению к новой фазе – гидроксиду алюминия. Этот кристаллогидрат термодинамически более устойчив, чем алюминий, а поэтому и менее растворим в воде. Из раствора, пересыщение которого поддерживается растворением новых порций алюминия, выделяются кристаллики $Al(OH)_3$. Процесс твердения будет продолжаться

до тех пор, пока весь исходный алюминий не перейдет в гидроксид в процессе гидролитической химической реакции [1]:



Возникающие кристаллики гидроксида, соприкасаясь друг с другом, могут удерживаться в фиксированном положении, и соединяться между собой фазовыми кристаллизационными контактами с образованием единой прочной кристаллизационной структуры на поверхности исходных частиц алюминия и в области межчастичных контактов. Строительным материалом для кристалликов гидроксида и контактов между ними являются ионы алюмината, которые включаются в решетку растущего кристаллика и отдают воду в раствор [2]:



В результате на поверхности частиц формируется пористый слой гидроксида, препятствующий доступу растворителя к поверхности алюминия и способствующий переходу процесса в диффузионную область и уменьшению скорости реакции. По кинетике выделения водорода можно определить скорость протекания реакции и всего процесса твердения.

При формировании неорганических материалов на основе минеральных вяжущих широко используются различные инертные наполнители (песок, гравий, керамзит и т.п.), которые в воде не растворяются, однако образуют кристаллизационные контакты с гидратами вяжущего вещества и способствуют формированию полезных свойств пористого тела. Введение порошкообразных промышленных адсорбентов (цеолитов, силикагеля и активного оксида алюминия) позволяет сформировать пористое тело с высокими значениями сорбционного объема пор и удельной поверхности, которые обеспечиваются перечисленными наполнителями, и высокой механической прочностью, которая обусловлена образованием кристаллизационных контактов в виде пористого поликристаллического агрегата первичных частиц гидроксида алюминия между гидратированными частицами алюминия и наполнителем.

Исследование полученных образцов на сканирующем электронном микроскопе позволило визуально оценить структуру, форму, размеры, характер агрегации частиц в синтезированном сорбционном материале, а также структуру сформированных межчастичных контактов. В изученных образцах основу текстуры составляют пористые агрегаты, состоящие из частиц порошкообразного адсорбента размером 600-1000 мкм и частиц алюминия (30-50 мкм) (рис. 1,а-г). Частицы адсорбента, имеющие произвольную осколочную форму с широкими плоскостями хрупкого

разрушения, образовавшимися при диспергировании гранул адсорбента, покрыты слоем частиц алюминия. Частицы алюминия связаны между собой и частицами адсорбента оксидными контактами, сформированными в процессе гидратационного твердения. Материал имеет полидисперсную структуру. Сформированы транспортные поры двух типов - представляющие собой промежутки между сросшимися частицами алюминия и промежутки между пористыми агрегатами. Объединяясь между собой, цепочки гидратированных частиц алюминия образуют ажурный локально - упорядоченный пространственный каркас, в котором закономерно чередуются пустоты и частицы. Наблюдаются так же области с неупорядоченной упаковкой частиц, что обусловлено неравномерной толщиной слоя порошка алюминия, покрывающего частицы адсорбента. Введение инертных порошкообразных наполнителей позволяет получать блочную пористую керамику с высокими газопроницаемостью, механической прочностью, теплопроводностью и полидисперсной пористой структурой [3,4]. Микро- и мезопоры содержатся в исходных стандартных адсорбентах, а также образованы в процессе кристаллизации гидроксида алюминия из раствора, а ультрамакропоры поры диаметром 40...250 мкм образованы зазорами между контактирующими частицами исходных порошков.



а) $\times 100$

б) $\times 6000$

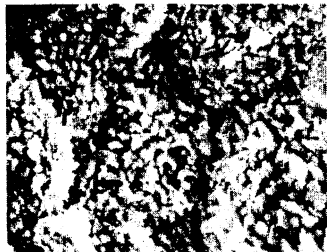
в) $\times 1000$

г) $\times 1000$

Рис.1. Микроструктура композитной керамики составов цеолит $\text{NaX}/\text{Al}/\text{Al}(\text{OH})_3$ (а, б) и активный оксид алюминия/ $\text{Al}/\text{Al}(\text{OH})_3$ (в), силикагель/ $\text{Al}/\text{Al}(\text{OH})_3$ (г)

По основным внешним признакам процесс твердения дисперсного алюминия аналогичен гидратационному твердению минеральных вяжущих веществ, например, цемента или полуводного гипса. Причем, размер кристаллитов гидроксида алюминия и их агрегатов существенно зависит от условий твердения. При увеличении температуры раствора или при введении в раствор небольшого количества щелочи пересыщение системы резко уменьшается, вследствие чего уменьшается количество кристаллитов в единице объема, но увеличивается их размер до 1 мкм (рис. 2), что согласуется с фундаментальными положениями физической химии [5].

Значительный интерес представляет процесс твердения дисперсного алюминия, частицы которого имеют форму пластин –алюминиевых пудр различных марок. Вследствие более высокой удельной поверхности (до 0,6

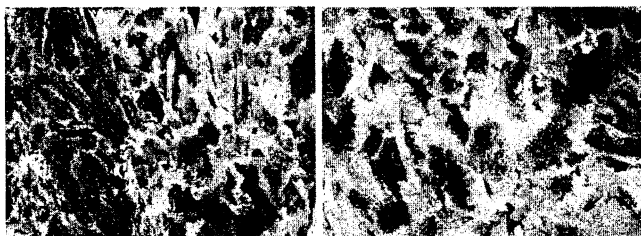


× 10000

Рис.2. Морфология поверхности частиц порошка ПА-1, обработанного при 250°С [4]

существенному изменению структуры материала (рис.3,б) и формированию пор равновесной конфигурации.

м²/г) реакционная способность пудр существенно выше, чем у порошков. На рис.3,а приведена фотография микроструктуры материала, полученного из пудры ПАП-2. Вследствие пластинчатой формы частиц плоско-параллельная укладка наиболее вероятна, вследствие чего образуется система параллельных щелевидных пор, шириной менее 1 мкм и длиной до 20 мкм. Введение инертного, но химически родственного гидроксиду алюминия наполнителя – порошкообразного фарфора с частицами осколочной формы, способствует



а) ×1000

б) ×1000

Рис. 3. Микроструктура пористого материала на основе алюминиевой пудры ПАП-2 (а) и ПАП-2+фарфор (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Жилинский, В.В., Локенбах, А.К., Лепинь, Л.К. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Химия. – 1986. - № 2. - С. 151-156.
2. Ратько, А.И., Романенков, В.Е., Болотникова, Е.В., Крупенькина, Ж.В. // Кинетика и катализ, 2004, т.45, № 1, с. 154-161.
3. С.Ф.Тихов, В.Е. Романенков, В.А. Садыков, В.Н. Пармон, А.И. Ратько. // Кинетика и катализ, 2005, т.46, № 5, с. 682-700.
4. Пористые композиты на основе оксид - алюминиевых керметов (синтез и свойства) / С.Ф. Тихов, В.Е. Романенков, В.А.Садыков, В.Н. Пармон, А.И. Ратько. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 205 с.
5. Щукин, Е.Д., Перцов, А.В., Амелина, А.А. Коллоидная химия. М., Изд. Моск. ун-та, 1982.-348 с.