

УДК 666.295.4:666.75

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЖЕСТКОЙ СИСТЕМОЙ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ ПОР, ПОЛУЧЕННЫЕ СПЕКАНИЕМ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН, С ДОБАВКАМИ CuS и ZrO₂

© 2023 г. С. М. Азаров^{1, *}, Е. Е. Петюшик², Е. М. Шишонок¹,
С. В. Злоцкий³, А. А. Дробыш¹, А. В. Дрозд²

¹Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, Минск, 220013 Беларусь

²Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии,
ул. Платонова, 41, Минск, 220005 Беларусь

³Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

*e-mail: azarov@bntu.by

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 05.04.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

Получены пористые керамические материалы из рубленого базальтового волокна BC16-6-76 с добавками CuS и ZrO₂ путем гранулирования, прессования и последующего спекания на воздухе. Дифрактометрические исследования с использованием программного обеспечения позволили реализовать профильный анализ, провести и оценить качественный и относительный количественный фазовый состав полученных материалов. Определена последовательность фазовых превращений в базальтовых волокнах. Подтверждено, что кристаллизация в волокнах при охлаждении после спекания начинается с образования зародышей алюмосиликатного шпинелида, которые действуют как центры кристаллизации и являются частью структуры ортоклаза. Последней в иерархии фаз является низкомолекулярная железосодержащая фаза – гематит [α -Fe₂O₃], внедренный в каркасный силикат изоморфного ряда. Показано, что поверхность базальтового волокна в спеченном пористом материале с добавками сульфида меди и оксида циркония содержит включения кристаллической фазы размерами ~500 нм.

Ключевые слова: базальт, волокно, оксиды железа, алюмосиликаты, структура, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0002337X23060015, **EDN:** EVVHQT

ВВЕДЕНИЕ

Применение пористых материалов на основе керамических волокон в системах каталитического крекинга и очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания определяется условиями их эксплуатации при высоких температурах с сохранением технологической прочности. Интерес к использованию базальтового волокна для каталитических реакций в газовых потоках основан на возможности формирования пористой волокнистой матрицы с жесткой системой микрофильтрационных пор, обладающей высокой воздухопроницаемостью. В работах [1, 2] исследованы особенности структурообразования пористых материалов, спеченных из базальтового волокна; установлено влияние режимов формования, термообработки и свойств шихты на характеристики экспериментальных образцов. Диапазон характеристик полученных материалов достаточно велик: размеры пор могут изменяться в пределах 2.7–16 мкм,

прочность на сжатие – 0.2–2.1 МПа, воздухопроницаемость – $(2-9) \times 10^{-10}$ м². В работах [3, 4] доказан факт сохранения технологической прочности спеченного из базальтового волокна пористого материала после дополнительной термообработки после спекания и последующего резкого охлаждения в различных средах.

На сегодняшний день порядка 75% всех реакций в процессах нефтепереработки являются каталитическими. Используемые в указанных процессах промышленные катализаторы представляют собой одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентные системы на базе оксидов цветных металлов [5]. Длительное время считалось, что наличие серы в катализаторах негативно влияет на интенсивность любых реакций, протекающих на поверхности катализаторов. Однако исследования хорошо известных сульфидов [6] позволили установить каталитические свойства соединений серы, в частности сульфида меди CuS [7].

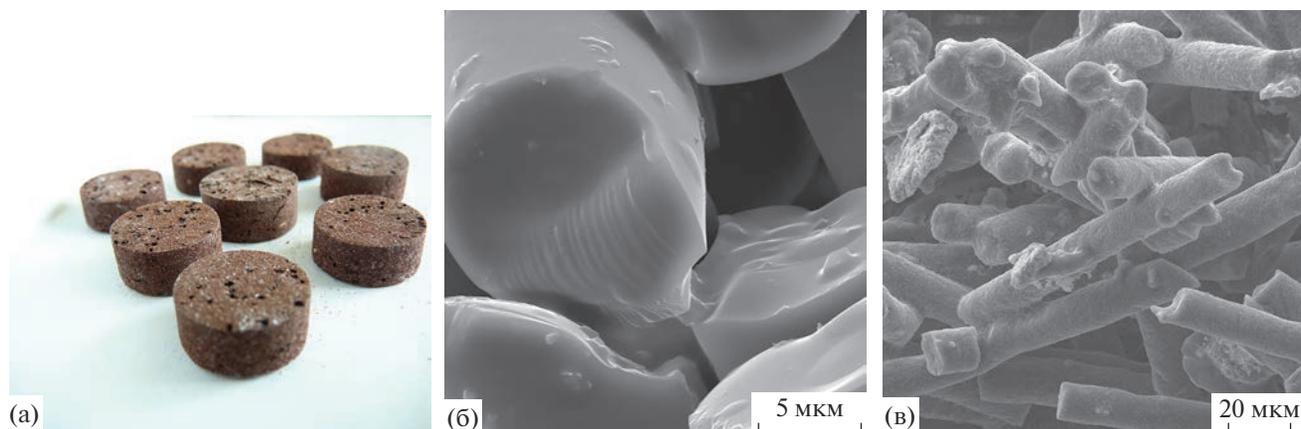


Рис. 1. Образцы из базальтового волокна (а), структура базальтового волокна (б) и материал на его основе (в).

Целью настоящей работы является исследование фазового состава пористых материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученных спеканием базальтовых волокон с добавками соединений серы и циркония для использования при каталитической обработке газовых потоков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах пористых материалов (далее образцы) диаметром 17 и высотой 5–17 мм, спеченных на воздухе при 1075°C из базальтового волокна с добавками оксида циркония и/или сульфида меди, с соблюдением условий, изложенных в [1]. Вид образцов и структура пористого материала представлены на рис. 1.

Прочность, плотность, пористость, удельную поверхность и фазовый состав образцов исследовали по стандартным методикам, принятым в материаловедении. Рентгендифрактометрические исследования по определению фазового состава материалов проводили на дифрактометре ULTIMA IV (Rigaku) в геометрии параллельного пучка с использованием излучения CuK_{α} с длиной волны 0.154179 нм. Программный пакет-PDXL 2 дифрактометра применялся для профильного анализа ди-

фрактограмм и определения качественного и относительного количественного (см. табл. 1) фазового состава полученных образцов, а также структурного анализа и расчета параметров решетки установленных кристаллических фаз как стандартный подход, в частности использованный в [8].

Рентгендифрактометрически исследовали как исходные образцы, представленные на рис. 1а, так и порошкообразные продукты их дробления (далее порошковые материалы). Обзорные дифрактограммы регистрировали по стандартной методике в диапазоне 0° – 100° в непрерывном режиме со скоростью 2 град/мин, с шагом сканирования 0.05° .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы, представленные на рис. 2, отражают различное структурное и фазовое состояние двух видов порошковых материалов с различными добавками. Обращают на себя внимание более интенсивное гало в интервале $2\theta \sim 20^{\circ}$ – 40° с угловой шириной $\Delta \sim 20^{\circ}$, а также более широкая область увеличенной интенсивности в интервале малых углов $2\theta \sim 0^{\circ}$ – 20° на рис. 2б по сравнению с рис. 2а. Кроме этого, более высоким является фон дифрактограммы на рис. 2б. Мы можем сравнивать интенсивности на рис. 2а и 2б, поскольку

Таблица 1. Фазовый состав материалов, полученных спеканием базальтового волокна при 1075°C, с относительным количественным содержанием фаз, оцененным в программном обеспечении PDXL 2 (Rigaku)

С, отн. ед.										
Добавка сульфида меди и оксида циркония										
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	K ₂ O	CuS	MgO	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	ZrO ₂	SiO ₂
1.57	1.665	1.026 (~6%)	1.4	1.49	0.976	1.24	2.819	2.607	1.37	1.101
Добавка сульфида меди										
2.086	2.114	0.663 (~4%)	1.817	2.026	1.424	1.642	1.687	2.986		1.23

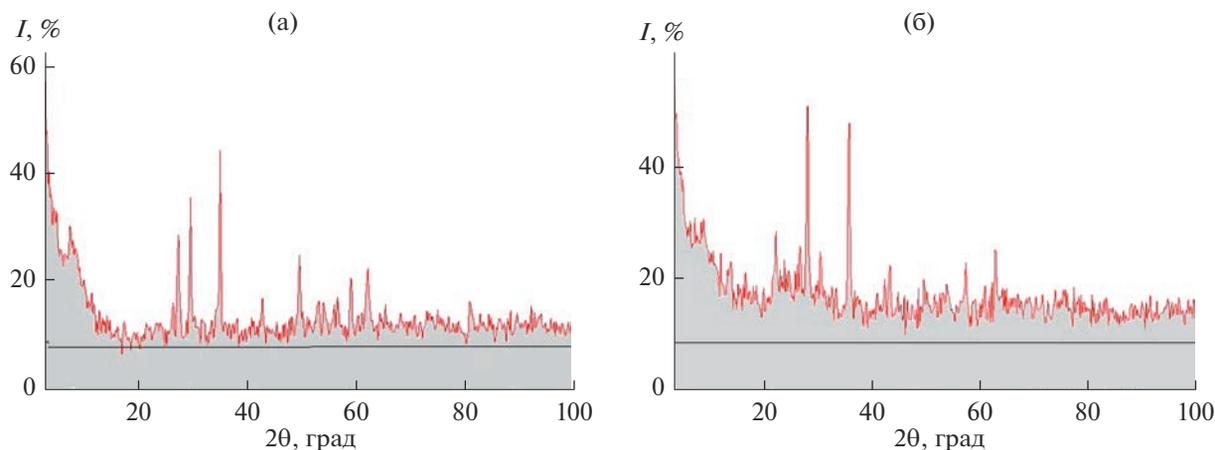


Рис. 2. Дифрактограммы порошковых материалов с добавками CuS + ZrO₂ (а), CuS (б) (масса навесок и условия регистрации дифрактограмм в обоих случаях одинаковы).

условия записи дифрактограмм являлись одинаковыми.

Известно [9], что наличие аморфной фазы в составе любого материала приводит к появлению гало, как правило шириной от $\Delta(2\theta) \sim 20^\circ$, в любом угловом интервале дифрактограммы. Общий фон дифрактограммы при этом является весьма значительным, что является следствием рассеяния на неупорядочениях в структуре материала. В полностью аморфных материалах узкие рефлексы отсутствуют [10]. С другой стороны, полная кристаллизация аморфной фазы приводит к резкому падению интенсивности гало и фона и немедленному появлению узких рефлексов закристаллизованной фазы. Частичная кристаллизация, естественно, ведет к частичным изменениям в интенсивностях фона и гало при наличии узких рефлексов, изменяющих свою полуширину.

Согласно приведенным представлениям становится очевидным, что порошковый материал с добавкой CuS по своей структуре может быть отнесен к неполностью аморфным материалам, но с большей совокупной аморфной составляющей, чем порошковый материал с добавками CuS и ZrO₂. Второй совокупной фазой обоих материалов является кристаллическая фаза, в нашем случае — несколько фаз, которые проявляют себя через интенсивные узкие линии. Из исследований недробленных керамических материалов узкие рефлексы имеют полуширины $\text{HWHM} \sim 0.06^\circ\text{--}0.5^\circ$ (согласно профильному анализу), и именно благодаря их наличию определен фазовый состав полученных материалов.

Повышенная интенсивность гало в интервале углов $2\theta \sim 0^\circ\text{--}20^\circ$ на обеих дифрактограммах и бóльшая на рис. 2б являются следствием рассеяния рентгеновского излучения на неоднородностях малых размеров, не имеющих упорядочен-

ной структуры, при этом их больше в порошковом материале с добавкой CuS.

На рис. 3 для сравнения приведены дифрактограммы в диапазоне $2\theta = 15^\circ\text{--}40^\circ$ порошковых (а) и пористых материалов, из которых порошки получены (б), зарегистрированные со скоростью 0.1 град/мин и шагом сканирования 0.2° . Видно, что гало является более широким как для образцов, так и для порошков с добавкой CuS по сравнению с добавками CuS и ZrO₂. Причем для порошковых материалов, где условия съемки близки к классическим, эта разница более значительна.

На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов с добавками CuS + ZrO₂ (1) и CuS (2) в диапазонах углов $10^\circ\text{--}120^\circ$ и $15^\circ\text{--}65^\circ$. Определенно образец, спеченный с добавкой CuS (рис. 4а, дифрактограмма 2), содержит аморфную фазу в меньшем количестве, чем он же после дробления (рис. 3а, дифрактограмма 2), т.к. угловой интервал расположения гало меньше в первом случае. Поскольку фон на дифрактограмме материала с добавками CuS + ZrO₂ слабее, то в целом количество неоднородностей и несовершенств кристаллической структуры в этом материале меньше.

Еще одна особенность в поведении фона дифрактограмм обнаруживается при рассмотрении рис. 4а и 4б, а именно: усиление фона по мере увеличения угла 2θ , причем в большей степени для материала с добавками CuS + ZrO₂ (дифрактограммы 1). Известно, что подобное поведение может быть обусловлено флуоресценцией на атомах железа и характерно для образцов, содержащих соединения железа. Судя по дифрактограммам 1, этого соединения больше в материале, содержащем добавки CuS + ZrO₂, и его количество не является значительным. Этот вывод хорошо подтверждается тем, что дифрактограммы регистрировались в CuK_α -излучении, а в этом слу-

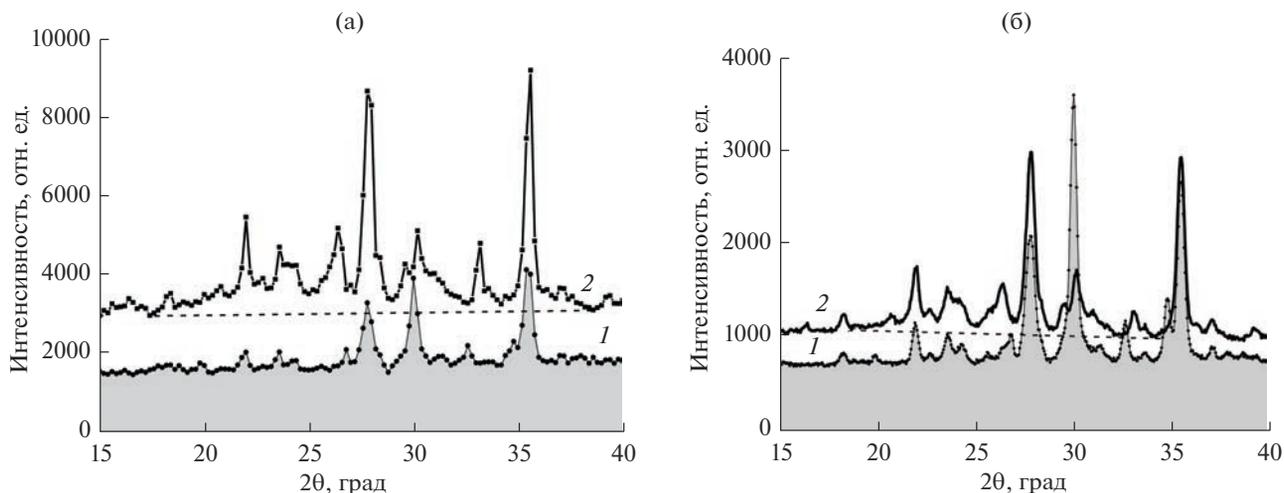


Рис. 3. Дифрактограммы порошковых материалов (а) и образцов (б) в диапазоне 15°–40°: 1 – с добавками CuS + ZrO₂, 2 – с добавкой CuS.

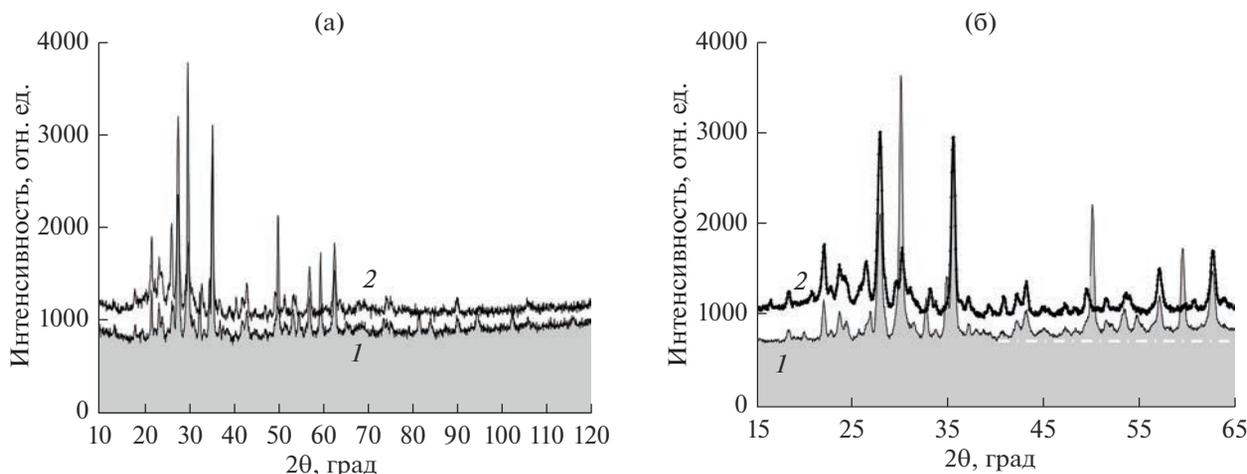


Рис. 4. Дифрактограммы образцов в диапазоне 10°–120° (а) и 15°–65° (б): 1 – с добавками CuS + ZrO₂, 2 – с добавкой CuS.

чае флуоресценция ожидается для атомов Fe и Co [11]. Присутствие в материалах кобальта маловероятно. Из данных табл. 1, в которой приведен фазовый состав полученных материалов с относительным содержанием фаз, оцененным в программном обеспечении PDXL 2 (Rigaku), а также несложных математических вычислений следует, что относительное содержание Fe₂O₃ в 1.5 раза выше в материале с добавками CuS + ZrO₂, чем в материале с добавкой CuS.

Как известно, в отличие от базальта, где основными минералогическими составляющими являются алюмосиликаты, основными компонентами базальтового волокна являются SiO₂, Al₂O₃, CaO и т.д. [12]. Из табл. 1 следует, что количество фаз,

выявленных в полученных материалах, достигает как минимум 11, в т.ч. Fe₃O₄, Fe₂O₃, ZrO₂, CuS.

Оценочно фазовый состав материалов, спеченных из базальтового волокна с добавками CuS + ZrO₂ и CuS, определялся на глубину до 80 мкм для угла дифракции 30°.

Анализируя представленные в табл. 2 результаты с учетом структуры пористого материала (рис. 1в), можно допустить, что поры в нем являются практически открытыми. При средней плотности базальта ~3 г/см³ расчетная пористость образцов составляет 50–80%.

На рис. 5 представлена микроструктура поверхности базальтового волокна в составе образцов с добавками CuS, CuS + ZrO₂. Результаты микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) по эле-

Таблица 2. Свойства образцов, спеченных при 1075°C

Прочность на сжатие, МПа	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, %
С добавкой сульфида меди			
2.0–2.2	0.8–0.85	0.237–0.376	47–57
С добавками сульфида меди и оксида циркония			
1.9–2.7	0.91–0.93	0.467–0.654	49–54

ментам Si, Cu, Fe, O, S, Ca, Al, Zr вдоль отрезка *AB* (вставка на рис. 6) поверхности волокна в материале с добавками CuS + ZrO₂ подтверждают присутствие фаз, перечисленных в табл. 1.

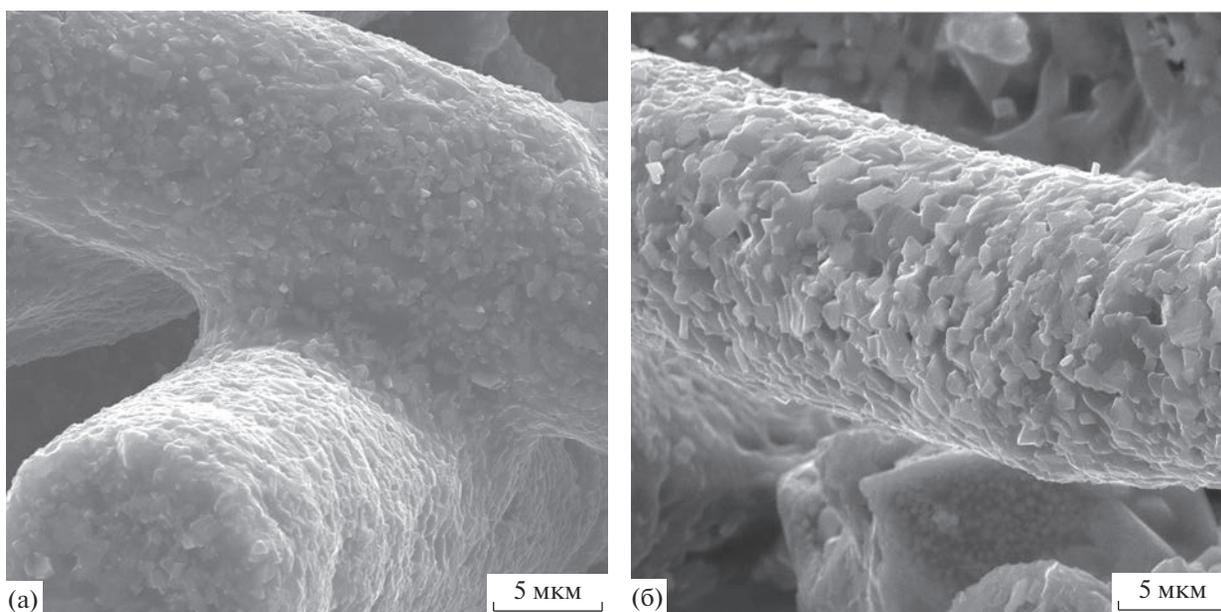
Известно, что основными минералогическими составляющими базальта являются алюмосиликаты – минералы, относящиеся к группам пироксенов и плагиоклазов, представляющие собой твердые растворы переменного состава. Оксиды железа входят преимущественно в состав магнетита, андрадита и других минералов [13]. В источниках [14–17] установлено, что при нагреве базальтового волокна выше 1000°C наблюдается разрушение цепочечных силикатных структур, сопровождающееся образованием низкомолекулярной железосодержащей фазы – гематита α -Fe₂O₃ – и каркасного силиката изоморфного ряда.

В то же время, как указано в работе [16], нагрев выше 1000°C приводит к понижению вязкости аморфной матрицы волокна. Исходя из представленных в [17] результатов по расчету энергии кристаллизации шпинельной, пироксеновой и плагиоклазовой фаз, наиболее вероятным результатом охлаждения является формирование шпинелида.

Это в свою очередь говорит о трех- и двумерном характере роста кристаллов на фиксированном количестве зародышей [18].

Таким образом, кристаллизация в волокнах при охлаждении начинается с формирования зародышей калий-алюмосиликатного шпинелида, выступающих в роли центров кристаллизации и входящих в структуру ортоклаза. Последней в иерархии фаз образуется низкомолекулярная железосодержащая фаза, встроенная в каркасный силикат изоморфного ряда.

Представленные на рис. 6 изображения структуры поверхности базальтового волокна в составе материала образца, полученного спеканием с добавками соединений серы и циркония, а также результаты его МРСА подтверждают сделанные предположения. Из данных МРСА следует, что в исследуемой зоне на поверхности базальтовых волокон формируются области ~100–500 нм, в пределах которых регистрируется увеличение концентрации железа, меди и кислорода (что косвенно указывает на присутствие Fe₃O₄ и CuS) на фоне существенного снижения содержания кремния и незначительно алюминия.

**Рис. 5.** Микроструктура поверхности базальтового волокна в составе образцов с добавками CuS (а), CuS + ZrO₂ (б).

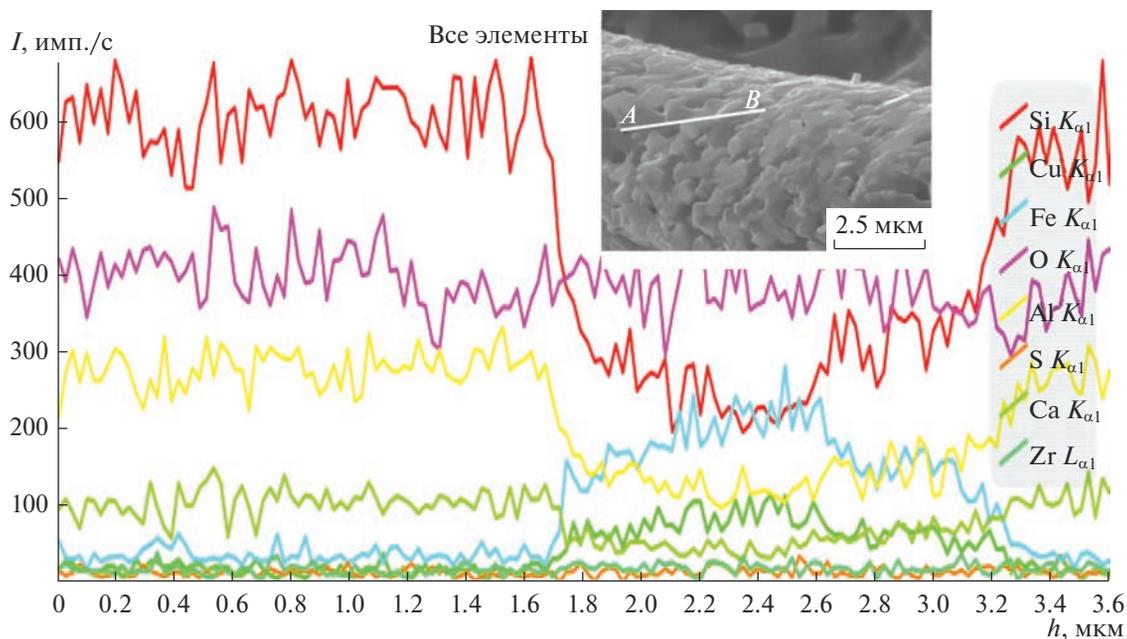


Рис. 6. Результаты МРСА по элементам Si, Cu, Fe, O, S, Ca, Al, Zr поверхности образца с добавками сульфида меди и оксида циркония (на вставке изображение исследуемой области вдоль отрезка *AB*).

В работе [19] было подчеркнуто, что способность к кристаллизации порошковых стекол, богатых железом, на воздухе снижается из-за поверхностного окисления Fe_2O_3 до Fe_3O_4 . В настоящем исследовании обнаружено, что при спекании базальтового волокна с добавками сульфида меди поверхностного окисления Fe_2O_3 в Fe_3O_4 не происходит (табл. 1). Отсутствие окисления из-за наличия нейтральной атмосферы наблюдали в работе [20]. Следовательно, на поверхности базальтового волокна, согласно механизму, описанному в работе [21], кристаллизация начинается с образования магнетита (Fe_3O_4) и ковеллина (CuS), затем кристаллы становятся ядрами для формирования анортита ($CaAl_2Si_2O_8$). В то же время процесс кристаллизации с образованием совокупности кристаллических фаз магнетита (Fe_3O_4), ковеллина (CuS) и анортита ($CaAl_2Si_2O_8$) не только ингибирует поверхностное окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} , но и создает условия для формирования на поверхности большого количества кристаллов размером ~ 500 нм (рис. 5).

Отличия в морфологии поверхностей базальтового волокна в образцах с добавками CuS и $CuS + ZrO_2$ (рис. 5) определяют различия в их удельной поверхности. Результаты, представленные в табл. 2, свидетельствуют об увеличении удельной поверхности образцов, спеченных с добавками сульфида меди и оксида циркония в ~ 2 раза по сравнению с удельной поверхностью образцов без оксида циркония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования фазовой структуры образцов пористых материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученных спеканием базальтовых волокон, модифицированных оксидом циркония и/или соединением серы, в материале с добавками $CuS + ZrO_2$ выявлено преобладающее количество более однородной и совершенной кристаллической фазы по сравнению с материалом с добавкой CuS , в котором наблюдается относительно большее количество аморфной фазы.

Установлено, что на поверхности базальтового волокна в спеченном материале с добавками сульфида меди и оксида циркония присутствуют включения кристаллической фазы размерами ~ 500 нм. В материале с добавками $CuS + ZrO_2$ наблюдается увеличение удельной поверхности по сравнению с материалом с добавкой CuS . Увеличение удельной поверхности пористого материала перспективно для повышения каталитической активности.

Предполагается, что наличие наноразмерных включений оксида железа (Fe_3O_4) и сульфида переходного металла (CuS) в сочетании с преобладанием кристаллической фазы в образцах с добавками $CuS + ZrO_2$ [5, 6] обеспечат каталитическую активность исследованных пористых материалов, в частности, при алкилировании ароматических углеводородов и превращениях высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти в углекислотной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азаров С.М.* Условия формирования композиционных пористых материалов повышенной прочности на основе алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон. Сообщение 1 // Порошковая металлургия: респ. межведомств. сб. науч. трудов. Минск: Беларус. навука, 2018. Вып. 41. С. 90–94.
2. *Петюшик Е.Е., Азаров С.М., Дробыш А.А., Маркова Л.В., Гамзельва Т.В.* Структура и свойства пористых композиционных материалов на основе порошков алюмосиликатов и базальтового волокна // Порошковая металлургия: респ. межведомств. сб. науч. трудов. Минск: Беларус. навука, 2018. Вып. 41. С. 147–152.
3. *Petyushik E., Azarau S., Azarava T., Besarab S., Drobysch A., Sauka J.* Investigation of the Structure and Properties of Ceramic Materials with a Rigid System of Microfiltration Transport Pores Based on Basalt Fibers // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2022. V. 34. P. 13–18.
4. *Вусихис А.С., Сергеева С.В., Гуляева Р.И., Рябов В.В., Ченцов В.П.* Структурно-чувствительные свойства расплавов и термические свойства стекол системы V_2O_5 –CaO–Al₂O₃–PbO // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 1. С. 102–109. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22010146>
5. *Хисамов Р.С.* Высокоэффективные технологии освоения нефтяных месторождений. М.: Недра, 2004. 638 с.
6. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К.* Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // *Росс. хим. журн.* 2008. Т. LII. № 4. С. 41–52.
7. *Каюкова Г.П., Феоктистов Д.А., Вахин А.В., Косачев И.П., Романов Г.В., Михайлова А.Н., Хисамов Р.С.* Преобразования тяжелой нефти в углекислотной среде с использованием природного катализатора — дисульфида железа // *Нефтяное хозяйство.* 2017. № 4. С. 100–102. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-4-100-102>
8. *Шишонков Е.М., Стидс Дж., Пыск А.В., Мосунов Е.И., Абдуллаев О.Р., Якунин А.С., Жигунов Д.М.* Структурные исследования микропорошков кубического нитрида бора, активированного редкоземельными элементами // *Порошковая металлургия.* 2011. № 11/12. С. 95–114.
9. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н.* Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 417–423.
10. *Ковалев Д.Ю.* Динамическая рентгенография материалообразующих процессов горения: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Черноголовка. 2021. 249 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/dinamicheskaya-rentgenografiya-materialoobrazuyushchikh-protsessov-goreniya>. — Дата доступа: 15.03.2023
11. *Абызов А.М.* Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ. СПб: СПбГТИ (ТУ), 2008. 95 с.
12. *Энциклопедия неорганических материалов.* Киев: Главная редакция украинской советской энциклопедии, 1977. Т. 1. 840 с.
13. *Стрелов К.К.* Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 1982. 208 с.
14. *Karamanov A., Pelino M.* Crystallization Phenomena in Iron-Rich Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 281. P. 139–151. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00436-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00436-1)
15. *Джигуриц Д.Д., Махова М.Ф.* Основы производства базальтовых изделий. М.: Теплоэнергетика, 2002. 412 с.
16. *Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.Л.* Образование шпинелидов в пироксеновых стеклах, содержащих окислы железа // *Физика и химия стекла.* 1976. Т. 2. Вып. 3. С. 242–245.
17. *Маньлов М.С., Гутников С.И., Липатов Я.В., Похолок К.В., Филимонов Д.С., Лазорак Б.И.* Кристаллизация базальтовых непрерывных волокон в окислительной атмосфере // *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38. № 4. С. 565–573.
18. *Gutnikov S.I., Manylov M.S., Lipatov Ya.V., Lazoryak B.I., Pokholok K.V.* Effect of the Reduction Treatment on the Basalt Continuous Fiber Crystallization Properties // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 368. P. 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.007>
19. *Augis J.A., Bennett J.E.* Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method // *J. Thermal. Anal.* 1978. V. 13. P. 283–292. <https://doi.org/10.1007/bf01912301>
20. *Karamanov A., Piscicella P., Pelino M.* The Crystallisation Kinetics of Iron-Rich Glass in Different Atmospheres // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. P. 2233–2237. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00077-7)
21. *Пух В.П., Байкова Л.Г., Киреев М.Ф., Тихонова Л.В., Казанникова Т.П., Синани А.Б.* Атомная структура и прочность неорганических стекол // *Физика твердого тела.* 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 850–855.