

ПОРИСТЫЙ КОРДИЕРИТОВЫЙ МАТЕРИАЛ КАК ОСНОВА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ**С.Г. Пономарев, Е.В. Фесик, В.В. Рыбальченко, В.Е. Базарова**

ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет", пр. Вернадского, д. 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: psgpsg1@ya.ru, vvr_01@mail.ru, BazarovaVE@yandex.ru, 1707-fesik@mail.ru

Рассматривался пористый композиционный материал на основе кордиерита. Для получения композитов использовались смеси гранул спеченного кордиерита и кордиерита, модифицированного смесью оксидов ZrO_2/CeO_2 . Такие композиты полученные при температуре спекания 1250 °C – 1300 °C имели развитую проницаемую поровую структуру (открытая пористость 40 - 54%). Образцы имели высокую механическую прочность (прочность на сжатие 100 Мпа) и термостойкость (до 1000 °C). Использование двух материалов близких по составу, но с разными термическими свойствами позволяет получать широкий спектр проницаемых материалов с различным распределением пор по размерам (от 2 мкм до 100 мкм) и объему. Полученный в работе композит может быть использован для изготовления либо основы газовых сенсоров, либо проницаемых защитных чехлов чувствительных элементов анализаторов.

Ключевые слова: кордиеритовая керамика, термостойкость, отечественное ископаемое сырье, композитные материалы, пористая проницаемая керамика

POROUS CORDIERITE MATERIAL AS THE BASIS OF GAS SENSORS**S.G. Ponomarev, E.V. Fesik, V.V. Rybalchenko, V.E. Bazarova**

MIREA–Russian Technological University, Vernadskogo pr. 78, Moscow Russia, 119454

E-mail: psgpsg1@ya.ru, vvr_01@mail.ru, BazarovaVE@yandex.ru, 1707-fesik@mail.ru

A porous composite material based on cordierite was considered. Mixtures of granules of sintered cordierite and cordierite modified with a mixture of ZrO_2/CeO_2 oxides were used to produce composites. Such composites are obtained at a sintering temperature of 1250 °C – 1300 °C had a developed permeable pore structure (open porosity 40 - 54%). The samples had high mechanical strength (compressive strength of 100 MPa) and heat resistance (up to 1000 °C). The use of two materials of similar composition, but with different thermal properties, makes it possible to obtain a wide range of permeable materials with different pore distributions in size (from 2 μm to 100 μm) and volume. The composite obtained in the work can be used to manufacture either the base of gas sensors or permeable protective covers of sensitive analyzer elements.

Keywords: cordierite ceramics, thermal shock resistance, native raw materials, ceramic composites, porous permeable ceramics

Для цитирования:

Пономарев С.Г., Фесик Е.В., Рыбальченко В.В., Базарова В.Е. Пористый кордиеритовый материал как основа газовых сенсоров. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 26–29. DOI: 10.6060/rcj.2025691.5.

For citation:

Ponomarev S.G., Fesik E.V., Rybalchenko V.V., Bazarova V.E. Porous cordierite material as the basis of gas sensors. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 26–29. DOI: 10.6060/rcj.2025691.5.

ВВЕДЕНИЕ

Очень часто газовые датчики работают в экстремальных условиях. Агрессивная среда, частая смена циклов «нагревание–охлаждение», механические воздействия предъявляют высокие требования к материалу, который используется в качестве либо основы газовых сенсоров, либо проницаемых защитных чехлов чувствительных элементов. Эти материалы должны иметь высокую газопроницаемость, широкий диапазон размеров пор, химическую стойкость, стойкость к перепадам температур [1].

Обычно, в этих целях используют керамику на основе модифицированного оксида алюминия Al_2O_3 . Это химически стойкий материал с высокой термостойкостью. Производство Al_2O_3 и электроплавленного корунда в РФ организовано на нескольких крупных предприятиях. Однако выпускаемый продукт не всегда имеет надлежащее качество. Состав примесей, присутствующих в материале, оказывает существенное влияние на технологический процесс и качество конечных изделий. В качестве замены Al_2O_3 для рассматриваемых приложений предлагается использовать материалы на основе кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ [2]. Особенность кордиеритовой керамики – низкое значение ТКЛР (вдвое ниже, чем для корунда), благодаря чему обеспечивается повышенная стойкость к тепловым ударам. При этом температура спекания этого материала более чем на 200 °C ниже, чем керамики из Al_2O_3 . Еще более значительного снижения температуры спекания можно достичь при использовании стеклокерамики кордиеритового состава [3]. Способы повышения стойкости к тепловым ударам для кордиеритовой керамики обсуждались в [4, 5]. Задача по использованию пористой керамики на основе кордиерита в качестве носителя катализаторов рассматривалась в работе [4], и для изготовления термостойких фильтров в [6]. С развитием автоматизированного мониторинга за состоянием атмосферы в настоящее время растет спрос на газовые сенсоры на основе пористой, проницаемой керамики [7].

В качестве сырья для производства кордиерита можно использовать тальк, глину, кварцевый песок и другие природные минералы. Синтез кордиеритовой керамики менее критичен к присутствию примесей, чем для корундовой керамики. Как правило в небольших количествах (до 1%) катионы переходных металлов образуют твердые растворы при замещении магния [2]. Возникающие при этом дефекты, способствуют ускорению диффузии ионов и кристаллизации α -кордиерита. Таким образом, высокая механическая прочность и

химическая стойкость позволяет рассматривать керамику на основе кордиерита в качестве термостабильной основы газовых сенсоров.

Цель настоящей работы – получение высокопористого материала на основе кордиерита, модифицированного ионами Ce^{4+} , Zr^{4+} и исследование его свойств. В качестве сырья использовались отечественные материалы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов при синтезе материалов использовались следующие реагенты: глина марки «Веско—Прима» (г. Донецк), глинозем Г-00 (компания «Бокситогорск», Ленинградская обл.), тальк (месторождение Онотское, Иркутская обл.), отходы производства кварцевой посуды («Гусь-Хрустальный», Московская обл.), оксиды ZrO_2 , CeO_2 (компания «ХИММЕД», квалификация Ч).

Общая схема синтеза материалов на основе кордиерита состояла в следующем. Исходные порошковые компоненты смешивались в соответствии со стехиометрическим составом. Затем, в течение нескольких часов проводили механоактивацию смеси порошков (шихта), после чего, используя гидравлический пресс, формовали гранулы объемом несколько кубических сантиметров, которые выдерживали при температуре 1200 – 1250 °C в течение 2–4 ч. Шихту для изготовления образцов керамики готовили из смеси измельченных гранул кордиерита и модификатора (5 мас. %) – смесь оксидов ZrO_2 , CeO_2 , в соотношении 1/1.

Гранулометрические характеристики порошков определяли на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц FRITSCН Analysette 22 NanoТесPlus (Германия).

Для рентгенофазового анализа использовали рентгеновский порошковый дифрактометр PowDIX600 (LINEVADANI, Беларусь, излучение $CuK\alpha$, шаг съемки 0,02°/с, напряжение/ток на трубке – 30 кВ/10мА) с использованием программных комплексов Crystallographica Search-match, Xrdserverfp и базы данных ICDDPDF2.

Открытая пористость P_o и кажущаяся плотность ρ_k , определялись методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда).

Поровое пространство исследовалось методом капиллярной порометрии согласно ГОСТам [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты проводились на образцах, полученных на основе кордиеритовых материалов, синтезированных из смесей порошков, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Смеси исходных порошков кордиеритовых составов

Компонент		Материал	
Название	Формула	Кор1, %	Кор2, %
тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	40	40
глинозем	Al_2O_3	28	28
глина «Веско прима»	$Al_2O_3 - 31\%$, $SiO_2 - 63\%$, $Fe_2O_3 - 1\%$, $TiO_2 - 1,6\%$	18	16
кварцевое стекло	SiO_2	10	10
полевой шпат	$K[AlSi_3O_8] -$ $Na[AlSi_3O_8] -$ $Ca[Al_2Si_2O_8]$	4	4
ZrO_2 / CeO_2	$ZrO_2 - 50\%$, $CeO_2 - 50\%$	-	5 (сверх 100%)

Синтез каждого материала указанных смесей проводился по стандартной спековой технологии. Проводилось совместное измельчение и механическая активация компонентов в планетарной мельнице (40 – 50 мин, 250 об/мин, шары 10 мм, соотношение порошок/шары 1/5) до дисперсности $d_{50} \sim 6 - 8$ мкм. Из увлажненного порошка (влажность порошка $\sim 10\%$) формовались брикеты массой ~ 100 г методом вибропрессования (см. [10]) при частоте колебаний 50 Гц, амплитуда 50 – 200 мкм, прижимное давление 0,07 МПа.

Синтез проводился при изотермической выдержке 1200 – 1260 °С в течении 2 ч. Брикеты (спеки) измельчались до дисперсности $d_{50} \sim 5 - 7$ мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что в синтезированных материалах основной фазой (более 92%) является кордиерит. В качестве примеси присутствует шпинель $MgAl_2O_4$.

Из синтезированных материалов КОР1, КОР2 были изготовлены группы образцов различной плотности КОР1к, КОР2к, КОР1п, КОР2п, КОР1пп, КОР2пп в виде цилиндров диаметром 24 – 26 мм и массой примерно 20 г. В качестве временного технологического связующего использовали 5% водный раствор поливинилового спирта в количестве 10% от массы порошка. Формование образцов проводилось с помощью вибро прессования (частота 50 Гц, $A=100$ мкм, внешнее давление 0,07 МПа). Обжиг образцов проходил при температуре 1200 – 1440 °С в течении 1 ч.

Образцы КОР1к, КОР2к имеют незначительную открытую пористость, но получены при разных температурах обжига T^* (см. табл. 2). Добавка оксидов ZrO_2 , CeO_2 значительно понизила

температуру спекания базового материала. Образцы пористой керамики получены при более низких температурах. Полученные таким образом образцы были подвергнуты испытанию на стойкость к термоудару. Образцы выдерживались в печи разогретой до 1000 °С и охлаждались в ванне с проточной водой при температуре 15 °С. Такой цикл термообработки повторялся до тех пор когда образец не терял целостность. В табл. 2 приведены усредненные данные по термическим испытаниям (N – количество термоциклов до разрушения) образцов керамики с различными значениями открытой пористости.

Таблица 2

Образцы керамики на основе кордиерита

Обозначение	$T^*, ^\circ C$	$\rho_k, г/см^3$	$P_o, \%$	N
КОР1к	1440	2,31	0,5	8
КОР1п	1400	2,02	20	10
КОР1пп	1300	1,65	45	11
КОР2к	1380	2,40	0,3	8
КОР2п	1300	1,82	36	9
КОР2пп	1200	1,60	47	11

Проводились исследования композитных материалов на основе составов КОР1 и КОР2. Из спеченных материалов КОР1 (температура спекания 1300 °С) и КОР2 (температура спекания 1250 °С) были изготовлены гранулированные порошки КОР1_1 (средний размер частиц d_{50} примерно 200 мкм), КОР1_2 ($d_{50}=80$ мкм), КОР2_1 ($d_{50}=80$ мкм). Шихта для формования образцов содержала 70% гранул и 30% исходного порошка. В табл. 3 приведен состав этих композиций. Температура обжига образцов 1300 °С. Здесь же приведены характеристики образцов пористой керамики из материала КОР1. Примерно 90% порового пространства этой керамики представляет собой сеть открытых каналов с наибольшим размером $D_0 = 2 - 3$ мкм и средним размером пор $D_1 = 3 - 4$ мкм. Остальная часть порового объема представлена порами с характерным размером 7 нм (по результатам БЭТ).

Очевидно, что при измельчении такой керамики полученные гранулы будут иметь тот же состав порового пространства. Следовательно, композитный материал на основе таких гранул частично наследует свойства исходного материала. При этом формируются дополнительные поровые каналы большего сечения (см. табл. 3), образованные вследствие неплотной укладки гранул в композите. В данном случае поровая структура композита аналогична поровому пространству грунтов, содержащих пористые частицы разных размеров [11].

Таким образом поровое пространство композитов представляет собой сеть сквозных каналов

щелевого вида, образованных гранулами. В этом случае размер таких каналов определяется гранулометрическими характеристиками используемых гранулированных порошков. Кроме того, сами гранулы пористые и содержат сеть более мелких пор.

Таблица 3

Состав образцов композитов и их свойства

Состав	П _о , %	D ₀ , мкм	D ₁ , мкм
100% КОР1	45	3	2,5
70% КОР1_1 + 30% КОР2	54	110	80
70% КОР1_2 + 30% КОР2	50	70	50
70% КОР2_1 + 30% КОР1	47	11	7

ВЫВОДЫ

Продемонстрирована возможность получения высокопористого композитного материала с высокой стойкостью к термоудару. Этот материал имеет развитую поровую структуру, образованную системой проникаемых каналов с различным сечением. Открытая пористость может достигать 54%. Поровое пространство этих композитов представ-

ляет собой несколько наборов пор различного размера: крупные поры наибольшего размера порядка 100 мкм, среднего 2 – 3 мкм и поры размера 1 – 7 нм. Данные композиты представляют собой проницаемые материалы с развитой поровой структурой и, следовательно, пригодны для изготовления газовых сенсоров и защитных колпачков чувствительных элементов датчиков, эксплуатируемых при значительных перепадах температуры.

Работа выполнена в рамках учета индикаторов по проектам, финансируемым из гос. бюджета или других внешних источников: Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей (нарастающий итог)». FSFZ-2022-0003. Использовалось оборудование ЦКП РТУ МИРЭА с привлечением оборудования ЦКП «Научные технологии в машиностроении» Московского Политеха.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хатько В.В. Приборы и методы измерения. 2014. № 2(9). С. 5–16.
2. Авакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал: монография, Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 1999. – 166 с.
3. Шарафеев С.М., Шеховцов В.В., Звягина Е.Е. Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7032.
4. Ванчурин В.И., Федотов А.В., Беляков А.В., Петров А.Ю. Стекло и керамика. 2019. №8. С. 49–54.
5. Пономарев С.Г., Резниченко А.В., Кормилицин М.Н., Корнюшин М.В. Новые огнеупоры. 2023. № 6. С. 20–25.
6. Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В., Дудкин Б.Н. Известия Коми научного центра УрО РАН. 2011. Вып. 3(7). С. 27–32.
7. Щербаклова С., Венгеров А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2021. Т. 65(4). С. 77–81.
8. ГОСТ Р 50516-93 «Мембраны полимерные. Метод определения точки пузырька плоских мембран».
9. ГОСТ 26849-86 (действ) Материалы порошковые. Метод определения величины пор.
10. Ponomarev S.G., Smirnov A.V., Reznichenko A.V., Vasin A.A., Tarasovskii V.P., Shlyapin A.D., Solov'ev I.S. Glass and Ceramics. 2020. V. 76. N 9/10. P. 346–350.
11. Аснин Л.Д., Самойлов М.С., Перишина М.В., Целищев Ю.Г., Слюсарь Н.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 55–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6996.

REFERENCES

1. Khatko V.V. Measurement devices and methods. 2014. N 2(9). P. 5–16.
2. Avakumov E.G., Gusev A.A. Cordierite – a promising ceramic material: monograph, Novosibirsk: Publishing house of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, 1999. 166 p.
3. Sharafeev S.M., Shekhovtsov V.V., Zvyagina E.E. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 7. P. 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7032.
4. Vanchurin V.I., Fedotov A.V., Belyakov A.V., Petrov A.Yu. Glass and ceramics. 2019. N 8. P. 49–54.
5. Ponomarev S. G., Reznichenko A. V., Kormilitsyn M. N., Korniyushin M. V. Refractories and Industrial Ceramics. 2023. V. 64. N 3. P. 311–317.
6. Krivoshapkina E.F., Krivoshapkin P.V., Dudkin B.N. News of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2011. N 3(7). P. 27–32.
7. Shcherbakova S., Vengerov A. Ros. Khim. Zh. 2021. V. 65(4). P. 77–81.
8. GOST R 50516-93 "Polymer membranes. Method for determining the bubble point of flat membranes".
9. GOST 26849-86 (active) Powder materials. Method for determining pore size.
10. Ponomarev S.G., Smirnov A.V., Reznichenko A.V., Vasin A.A., Tarasovskii V.P., Shlyapin A.D. Solov'ev I.S. Glass and Ceramics. 2020. V. 76. N 9/10. P. 346–350.
11. Asnin L.D., Samoylov M.S., Pershina M.V., Tselishchev Yu.G., Sliusar N.N. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 6. P. 55–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6996.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024