

МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНАЯ ТОМОГРАФИЯ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Е. В. Морозов^{1,2,*}, академик РАН В. М. Бузник^{3,4},
А. С. Беспалов³, Д. В. Гращенков³

Поступило 20.07.2018 г.

С помощью магнитно-резонансной томографии впервые продемонстрирован нетривиальный характер водопоглощения в высокопористых керамических материалах. Обнаружено явление гигроскопической памяти, состоящее в концентрировании адсорбированной воды в определённых зонах внутри образца, повторяемом при последующих смачиваниях водой. Показано, что нанесение на оксидные волокна фторпарафиновых покрытий с применением технологии их растворения в сверхкритическом CO_2 с целью гидрофобизации материала оказывает существенное влияние на транспорт воды в изделия и может считаться эффективным средством защиты пористых материалов от воздействия влаги. Полученные результаты демонстрируют возможности метода магнитно-резонансной томографии в изучении закономерностей водопоглощения и выявления путей миграции воды в высокопористых материалах.

Ключевые слова: магнитно-резонансная томография, пористость, керамические материалы, гидрофобные покрытия, адсорбция, капиллярные явления.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524845563-567>

Метод магнитно-резонансной томографии (МРТ) получил колоссальное применение в современной медицине за счёт своей неразрушающей природы и высокой информативности, однако его применение в области наук о материалах в значительной степени ограничено в силу определённых технических трудностей. Лишь в последние годы в результате накопления необходимого опыта наметился устойчивый рост материаловедческих приложений МРТ. Необходимо отметить особую перспективу метода в изучении композиционных [1, 2] и пористых материалов [3], которые находят широкое применение, к примеру, в качестве тепло- и огнезащитных материалов при производстве различных фильтров в каталитических системах. Следует отметить высокопористые

керамические материалы (ВПКМ) марок ТЗМК (на основе волокон SiO_2) и ВТИ (на основе Al_2O_3) [4] с пористостью до 90–95%, созданные во ФГУП “ВИАМ” ГНЦ РФ. За счёт низкой теплопроводности (0,05–0,07 Вт/(м·К)) и высокой термостойкости материалы использовали в качестве теплозащитного покрытия космического летательного аппарата “Буря”. При большом количестве достоинств ВПКМ имеют и ограничения, основное из которых это гидрофильность. Из-за высокой пористости влагопоглощение в материале может достигать 2000%, что существенно осложняет изготовление, хранение и эксплуатацию изделий. Вода, обладая высокой теплопроводностью, не только ухудшает теплофизические свойства материала, но и при высоких температурах может реагировать с оксидами, нарушая их структуру и состав, а при отрицательных температурах, превращаясь в лёд, может разрушать целостность изделия. В силу последнего данные материалы не применимы в условиях Арктики с высокой влажностью и низкими температурами. Отсюда очевидна чрезвычайная важность гидрофобизации ВПКМ, которая может осуществляться с применением органосилоксановых жидкостей или путем конденсации на поверхности оксидных волокон газообразных

¹ Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Красноярск

² Институт физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Красноярск

³ Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов, Москва

⁴ Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

*E-mail: morozovev@iph.krasn.ru

продуктов на основе метилтриэтоксисилана [4]. Хорошие гидрофобные свойства проявляют фторполимерные материалы [5], для применения которых в случае ВПКМ разработаны технологии сверхкритических (СК) флюидов: на поверхность волокон осаждаются гидрофобные покрытия из фторпарафинов, растворённых в СК- CO_2 [6, 7].

В подавляющем большинстве случаев поглощение воды пористыми материалами изучается гравиметрическим методом, основанным на измерении веса. Данный метод и ряд других, используемых для изучения адсорбированной воды (ИК-спектроскопия, диэлькометрия, резонансные методы), являются интегральными и недостаточно эффективными, поскольку дают информацию о количестве и состоянии воды в материале безотносительно её локального распределения. Для получения информации о пространственном распределении воды внутри ВПКМ и путях её транспорта в представленной работе впервые был использован метод МРТ. Помимо гидрофобизированных (с нанесёнными на оксидные волокна фторпарафинами) образцов изучались также образцы в исходном состоянии. Использована серия образцов ТЗМК-25, изготовленных в форме параллелепипеда со сторонами $10 \times 10 \times 20$ мм, а также ВТИ-17, обработанные перфторированными порошковыми ускорителями марки ППУ-90 (производства ООО «ГалоПолимер», Кирово-Чепецк) в СК- CO_2 . Насыщение образцов водой осуществлялось в стеклянной ампуле при комнатной

температуре (22°C). МРТ-визуализация процесса поглощения воды производилась с помощью ЯМР-спектрометра Bruker Avance DPX 200 (резонансная частота на ядрах ^1H 200,13 МГц), оборудованного томографической приставкой, обеспечивающей максимальную амплитуду градиента магнитного поля 1 Тл/м.

Томографические изображения образца ТЗМК, погруженного в воду на два часа, демонстрируют формирование внутренней области, заполненной водой, молекулы которой обладают высокой локальной подвижностью, сопоставимой с таковой у молекул жидкой воды (рис. 1). Можно видеть, что размеры области с адсорбированной водой ($6 \times 7 \times 9$ мм) существенно меньше габаритов самого образца. В периферийной части образца сигнал не фиксируется, что обусловлено отсутствием поглощённой воды. Изображения, записанные с помощью специальной методики, позволяющей визуализацию сред с короткими временами спин-спиновой релаксации, подтвердили отсутствие даже малоподвижной (связанной с поверхностью волокон) воды.

Относительно свободное состояние молекул воды в матрице ТЗМК приводит к её быстрому испарению из области концентрирования без заметного перераспределения внутри пористого образца (рис. 1). Полное испарение поглощённой воды происходит через 100 ч, что позволяет утверждать о возвращении образца в исходное состояние. Повторение эксперимента — помещение высушенного образца в воду — приводит к идентичному

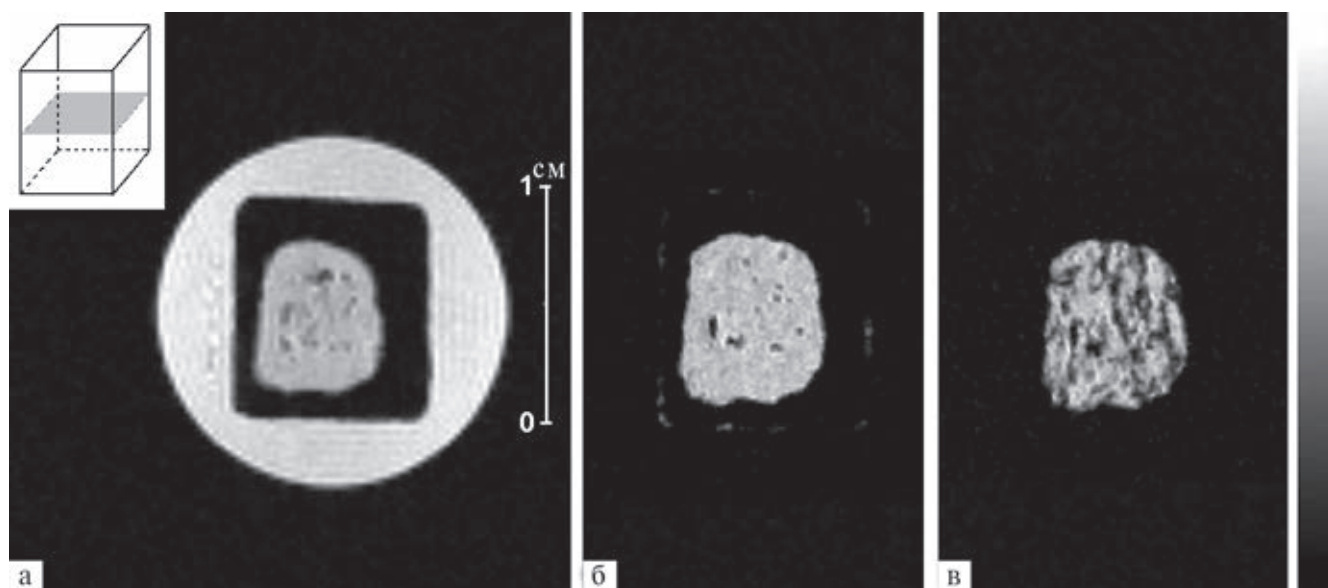


Рис. 1. Томограммы образца ТЗМК через два часа пребывания в воде (а), сразу же после извлечения из воды (б) и через 24 ч пребывания на открытом воздухе (в). Указано сечение томографического среза толщиной 1 мм (а) и 0,5 мм (б, в) относительно геометрии образца.

характеру поглощения воды, протекающего за 5 мин. Вода проникает в тот же объём, что занимала при первичном поглощении, при этом не наблюдается её поступления в другие области образца или формирования характерного для пористых сред фронта пропитывания (рис. 2). Более того, дальнейшее пребывание образца ТЗМК в воде в течение 14 сут не меняет контура водосохраняющей зоны.

Полученный результат свидетельствует о наличии у пористого образца гигроскопической памяти, обуславливающей наличие зоны предпочтительного концентрирования поглощённой воды. По-видимому, в процессе изготовления образца была сформирована пространственная структура из волокон оксидного материала, обладающая определённым сочетанием физико-химических свойств (смачиваемость поверхности волокон водой, локальная геометрия порового пространства, диаметр капилляров и их связанность между собой и др.). Благодаря этому транспорт воды внутрь образца отклоняется от классических закономерностей, описывающих движение жидкостей в капиллярно-пористых телах под действием собственного капиллярного давления [8]. Таким образом, зона с адсорбированной водой формируется только там, где присутствуют необходимые для этого параметры (нужное сочетание вязкости, поверхностного натяжения, краевого угла смачивания и др.).

Ускоренное заполнение водой отмеченной области при повторении экспериментов объясняется тем, что поверхность периферийных волокон, по которым осуществлялся первичный транспорт в зону заполнения, сохраняет тонкий слой адсорбированных молекул воды, не фиксируемый в эксперименте. Он не исчезает при высыхании

образца при комнатной температуре и при последующем контакте с водой способствует более быстрому транспорту воды и занятию ею прежнего объёма. После дополнительного прогрева высокопористого образца в течение двух часов при $T = 150^\circ\text{C}$ томограмма повторного поглощения воды коренным образом меняется (рис. 2в): через 5 мин погружения наблюдается пропитка всего образца, а не отдельных зон. Можно утверждать, что прогрев полностью разрушает имевшуюся у образца гигроскопическую память. Очевидно, что специальным прогревом можно регулировать сорбционные свойства ВПКМ и характер адсорбции воды.

Исследование процессов взаимодействия с водой образцов ВПКМ, обработанных фторпарафинами в СК-СО₂, выявило значительное отличие в характере поглощения воды по сравнению с исходными образцами. Продолжительное пребывание в воде образца ТЗМК+ППУ-90 не приводит к формированию внутренних областей с высоким содержанием адсорбированной воды. Только через 24 ч на томограммах можно обнаружить следы незначительного присутствия воды в форме локальных областей размером менее 1 мм (рис. 3). С течением времени их размер не увеличивается; также не наблюдается формирования новых зон концентрирования воды, а суммарный объём поглощённой воды остаётся постоянным. Транспорт воды в указанные локальные области, по-видимому, протекает по определённым путям с меньшей гидрофобностью (например, вдоль волокон, не покрытых или покрытых лишь частично гидрофобным агентом), что обусловлено случайными технологическими факторами.

Замена материала керамических волокон с SiO₂ на Al₂O₃ приводит к изменению механизма

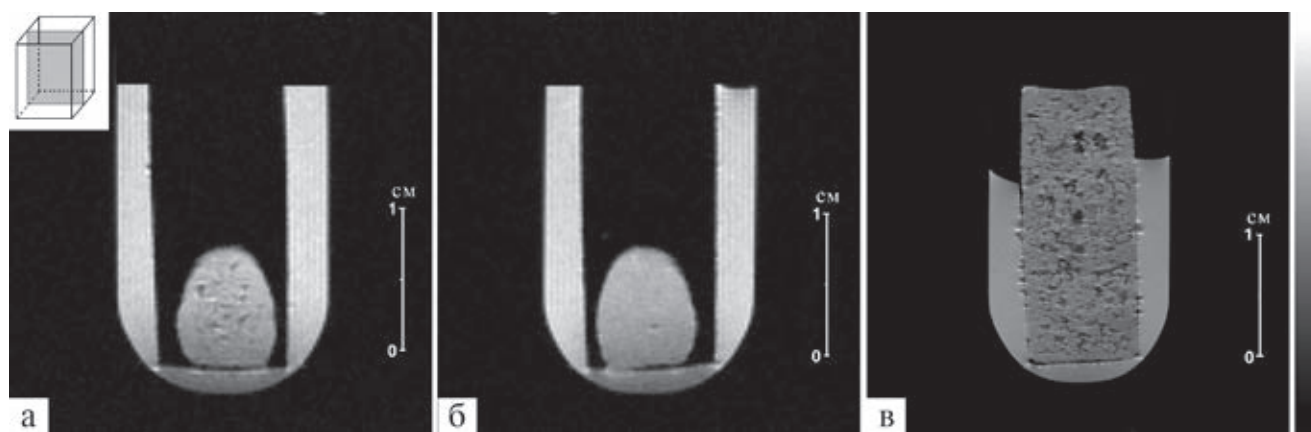


Рис. 2. Томограммы образца ТЗМК через 5 мин (а) и 14 сут (б) после повторного погружения в воду, а также образца, подвергнутого предварительному прогреву (в). Указано сечение томографического среза толщиной 1 мм относительно геометрии образца.

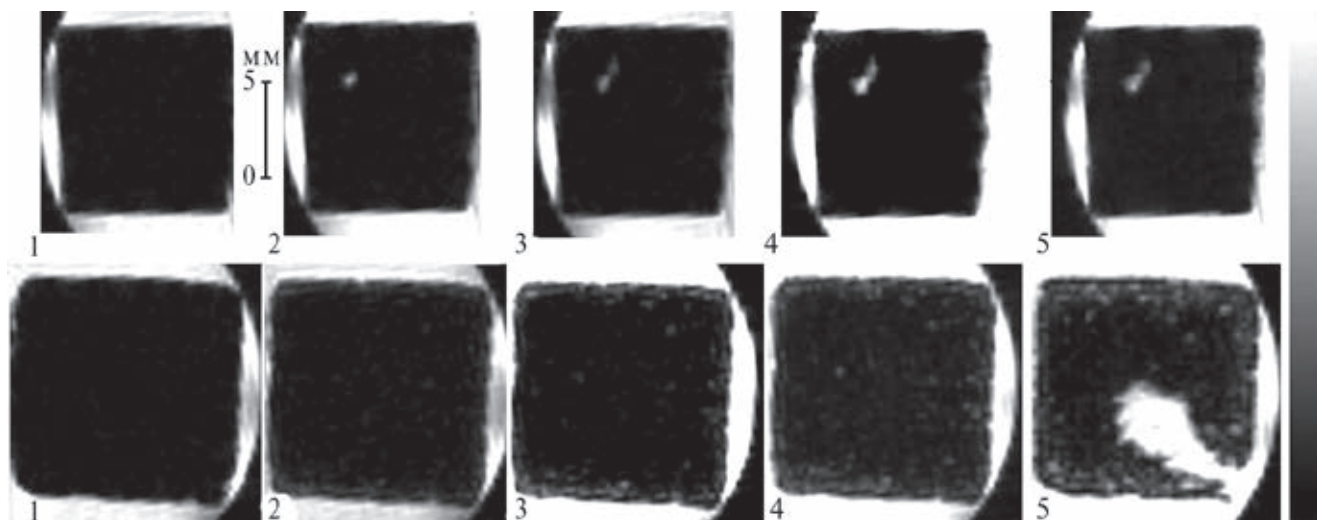


Рис. 3. Верхний ряд: томограммы образца ТЗМК+ППУ-90 через 5 мин (1), 24 ч (2), 120 ч (3), 192 ч (4) и 312 ч (5) после погружения в воду. Нижний ряд: томограммы образца ВТИ+ППУ-90 через 5 мин (1), 120 ч (2), 192 ч (3), 312 ч (4) и 456 ч (5) после погружения в воду. Сечение томографического среза толщиной 1 мм относительно геометрии образца аналогично представленному на рис. 1.

проникновения воды в материал. Образец ВТИ+ППУ-90 демонстрирует превосходную устойчивость в течение первых 3–4 сут после контакта с водой – отсутствуют как объемные, так и локальные области влагосодержания (рис. 3). Однако дальнейшее пребывание образца в воде приводит к формированию характерного для пористых сред фронта пропитывания, движущегося от поверхности в глубь образца. По мере аккумуляции воды в приповерхностных областях и продвижения фронта пропитывания через 15–18 сут эксперимента происходит спонтанное проникновение значительного количества воды внутрь образца с формированием области, наблюдавшейся в необработанном образце. Для появления такого эффекта необходимо достижение некоторого значения критического влагосодержания в материале. Сравнительно медленная диффузия и капиллярный транспорт воды приводят к постепенному изменению сочетания физико-химических параметров среды и при наступлении определённых условий (капиллярного давления, локальной геометрии пористого пространства, степени заполнения капилляров водой и др.) меняется характер массопереноса с формированием пространственной структуры водопроводящих путей. Данный эффект имеет ту же природу, что и перколяционный переход, наблюдаемый при адсорбции пара пористыми средами [9]. Кроме того, топология пор делает более предпочтительными некоторые маршруты движения воды, если они неэффективно обработаны гидрофобными покрытиями, эти области становятся

“слабым звеном”, через которое и происходит прорыв воды в образец.

В заключение необходимо отметить, что в представленной работе впервые продемонстрирован нетривиальный характер взаимодействия высокопористых керамических материалов с водой, выявленный с помощью МРТ. На примере образцов с исходным состоянием оксидных волокон и таковых, обработанных гидрофобными фторпарафинами с применением технологии их растворения в СК-СО₂, показано существенное различие в поглощении воды. В образцах марки ТЗМК, полученных из волокон диоксида кремния, обнаружено явление гигроскопической памяти, состоящее в концентрировании адсорбированной воды в определённых зонах внутри образца, повторяемом при последующих смачиваниях водой. Заполнение объёма образцов происходит без формирования фронта пропитывания или градиента влагосодержания. Устранить этот фактор можно специальной термической обработкой, что можно рассматривать как технологический приём, регулирующий сорбционные свойства высокопористого материала. Проведёнными исследованиями продемонстрировано, что нанесение фторпарафиновых покрытий на оксидные волокна с целью гидрофобизации материала является эффективным средством защиты ВПКМ от воздействия влаги. Полученные результаты демонстрируют возможности метода МРТ в изучении закономерностей водопоглощения и выявления путей миграции воды в высокопористых материалах.

Источник финансирования. Исследования выполнены с использованием оборудования КРЦ-КП ФИЦ “КНЦ СО РАН” в рамках программы фундаментальных научных исследований РАН (Проект № V.44.1.7.) в части разработки методики МРТ исследований композиционных и пористых материалов, а также поддержаны фондом РФФИ (грант РФФИ 16–29–05334 офи_м “Научные основы создания тонкоплёночных покрытий с управляемой смачиваемостью”) в части создания гидрофобизированных пористых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов Е.В., Коптюг И. В., Бузник В.М. // Авиационные материалы и технологии. 2014. Т. 5. № S1. С. 17–29.
2. Авилова И.А., Бузник В.М., Волков В.И., Железина Г.Ф., Морозов Е.В., Раскутин А.Е., Фалалеев О.В. // Авиационные материалы и технологии. 2014. Т. 5. № S1. С. 30–36.
3. Koptuyug I.V. // Progress in Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. 2012. V. 65. P. 1–65.
4. Кутаева Н.С., Муханова Е.Е., Деев И.С. // Авиационные материалы и технологии. 2013. Т. S1. С. 125–130.
5. Бузник В.М. // Авиационные материалы и технологии. 2013. Т. 1. № 26. С. 29–34.
6. Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В., Никитин Л.Н., Иванов В.К., Лебедь В.О., Чащин И.С. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 431–437.
7. Беспалов А.С., Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Чащин И.С., Бузник В.М., Никитин Л.Н. Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения. Пат. РФ №2630523. // Бюлл. 2016.
8. Sahimi M. Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: From Classical Methods to Modern Approaches. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 709 p.
9. Parlar M., Yortsos Y.C. // J. Colloid and Interface Sci. 1988. V. 124. № 1. P. 162–176.

MAGNETIC RESONANCE IMAGING OF WATER ABSORPTION BY HIGHLY POROUS CERAMIC MATERIALS

E. V. Morozov^{1,2}, Academician of the RAS V. M. Bouznik^{3,4},
A. S. Bepalov³, D. V. Graschenkov³

¹ Krasnoyarsk Science Centre of the Siberian Branch of Russian Academy of Science, Krasnoyarsk, Russian Federation

² Kirensky Institute of Physics of the Siberian Branch of Russian Academy of Science, Krasnoyarsk, Russian Federation

³ Federal State Unitary Enterprise All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Research Center of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

⁴ Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russian Federation

Received July 20, 2018

By using the magnetic resonance imaging method the nontrivial character of water absorption was demonstrated for the first time in highly porous ceramic materials. The effect of hygroscopic memory was found out which is that the preferable concentration of absorbed water in certain areas within the sample persists regardless the subsequent sample wetting history. Coating the oxide fibres with fluorine-containing hydrocarbons in supercritical CO₂ in order to hydrophobize the material has been shown to affect substantially the water transport within the sample that can be referred to as an effective approach to protect the porous materials from humid environment. The results obtained demonstrate the advantages of the magnetic resonance imaging in studying the water absorption processes and visualization of water pathways in highly porous ceramic materials.

Keywords: magnetic resonance imaging, porosity, ceramic materials, hydrophobic coatings, adsorption, capillary phenomena.