

*Д-р. техн. наук С.М. Логвинков, канд. техн. наук О.Н. Борисенко
(Харьковский национальный экономический университет
имени Семена Кузнеця, г. Харьков, Украина)*

Особенности организации поровой структуры керамических мембранных подложек

Введение

Интенсивность развития науки и техники в настоящее время взаимосвязана с разработкой функциональных материалов, которые являются носителями специфического свойства и определяют реализуемость конкретных современных технологических процессов. К группе мембранных процессов и соответствующих технологий относят процессы разделения на составные части смесей различной физико-химической природы, причем реализуется селективная по размерным признакам выборочность этих отдельных частей в микро-, ультра- и нанодиапазонах. По сути, мембранные процессы являются фильтрацией смеси через тонкий слой материала, характер структуры и размеры пор в котором строго заданы.

Первые из мембранных процессов заимствованы человеком из природы. Биологические мембраны в процессах метаболизма живых организмов выполняют многие специфические функции. Синтетическими аналогами биологических мембран являются специально перфорированные полимерные пленки. Ужесточение эксплуатационных параметров проведения технологических процессов послужило стимулом для разработки мембран на основе металлов и сплавов. Стремление устранить недостатки полимерных и металлических мембран – существенные эксплуатационные ограничения при совместном воздействии давления (Р), температуры (Т) и химической агрессивности фильтрата (рН), - потребовало разработки керамических мембран. Однако, характерное свойство керамики – хрупкость, определяет невозможность существования керамических мембран в качестве индивидуального товарного продукта. Керамическую мембрану требуется наносить и закреплять на специальной подложке являющейся сплошным конструктивным каркасом, что обуславливает неразъемный характер такого фильтрующего изделия и соответствующие недостатки (табл. 1). Подложка является полуфабрикатом для изделий с мембранным слоем, но может быть индивидуальным товарным продуктом в процессах адсорбции, носителя катализаторов, фильтров грубой очистки и др. Наиболее востребованными в современных

технологических процессах оказались керамические подложки на основе амфотерных или сложных оксидных соединений (корундовые, кордиеритсодержащие, корундомуллитовые, шпинельные) из-за их повышенной универсальности в агрессивных средах с различным значением рН [1 – 5].

Таблица 1

Достоинства и недостатки мембран

Показатели	Полимеры	Ме сплавы	Керамика
1. Отношение к комплексному действию рН, Т, Р	Нестойкие	Относительно стойкие	Стойкая
2. Конструктивная сложность	Конструкция несложная	Конструкция несложная	Конструкция сложная
3. Разнообразие методов контроля организуемой пористости	Очень много	Много	Ограниченное количество
4. Компактность агрегата для мембранного процесса	Компактный	Относительно компактный	Некомпактный
5. Способность к регенерации: - обратным давлением - химической - термической	Ограниченная Ограниченная Нет	Да Возможна Возможна	Возможна Да Да
Аэро- или гидравлическое сопротивление	Низкое	Среднее	Высокое

Широкое распространение получили подложки в форме тонких плоскопараллельных пластин и изделий трансропной симметрии, которые в иностранной научно-технической литературе называют гоникомбами. Трансропная симметрия – вид симметрии, материальных фигур, имеющих ось трансляции и центр симметрии в плоских перпендикулярных сечениях. Чаще всего элементы сечений гоникомбов представлены набором каналов треугольной, квадратной, круглой и шестиугольной формы с тонкими перегородками между ними, что отвечает типичному методу оформления заготовок экструзией. Шестиугольные ячейки обуславливают гоникомбам сходство с пчелиными сотами и в отечественных публикациях такие подложки называют изделиями с сотовой

структурой. Ограничения толщины перегородок в гоникомбах или толщины плоскопараллельных пластин обусловлены стремлением минимизировать давление при проведении мембранных процессов. Плоскопараллельные пластины и гоникомбы позволяют упростить конструкцию фильтрующих сборочных единиц и сменных наборов картриджей.

Характер пористости материала подложки стремятся обеспечить либо с одномодальным – узким распределением пор по размерам либо с бимодальным [1, 2]. Наличие крупных пор при бимодальном характере пористости полагают [2, 3] важным для осуществления диффузионнотранспортных процессов и при нанесении прекурсора мембран, а также при эксплуатации. Наличие крупных пор в материале подложки играет также позитивную роль для адгезионно-механического закрепления прекурсора мембранного слоя. Полагают [1] рациональным выдерживать соотношение между средним диаметром пор селективного слоя и подложки в интервале от 1 до 200, а соотношение между максимальным диаметром пор подложки и толщиной мембраны: от 1 до 5.

В связи с ограниченным выбором методов закрепления мембран на керамических подложках специально предусматриваются технологические операции для подготовки их поверхности под наносимый прекурсор. Наиболее распространены абразивные методы и метод выщелачивания стеклофазы [3]. Содержание стеклофазы в материале подложек стремятся максимально ограничить, а для регулирования открытой пористости применяют те методы керамической технологии, которое обеспечивают надежное прогнозирование эффективного диаметра пор в требуемом интервале размера.

Цель работы – оценить возможности организации поровой структуры материалов подложек с применением реакционного спекания при температурах сопряжения твердофазных реакций обмена в системах $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$.

Материалы и методы исследований

В работе применяли огнеупорные глины Часов-Ярского месторождения марки Ч-1 (ТУ 14-162-75) и Ново-Райского месторождения марки ДН-0 (ТУ 14-8-183-75). В качестве магнийсодержащего сырья использовали тальк ТМК-28 (ГОСТ 21234-75). Глинозем применяли марок Г-00 (ГОСТ 6912-94) и ГК (ГОСТ 6912-87). Использовали также концентраты: цирконовый марки КЦП (ГОСТ 42-82-81) и дистенсиллиманитовый марки КДСП (ТУ 48-4-307-74). В качестве пластифицирующей и порообразующей добавки применяли пищевой крахмал (ДСТУ 3976-2000).

Кажущуюся плотность и открытую пористость образцов определяли в соответствии с ГОСТ 10181.3-81, предел прочности при сжатии – по ГОСТ 10180-90. Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3м, структурные особенности исследовали

на растровом EM-106И (ВАТ «Selmi», г. Сумы) и просвечивающем ЭМВ-100 ЛМ электронных микроскопах. Характеристики поровой структуры изучали на ртутном поромере «CARLO ERBA» (Италия).

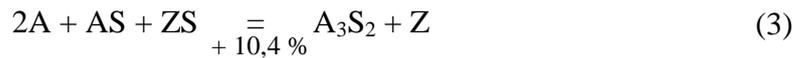
Технология образцов материала подложек включает стадии: мокрого помола сырьевых компонентов до полного прохода через сито № 0063; сушку шликера до влажности 20 – 24 %; формование образцов в металлических формах при давлении 15 Мпа; сушку образцов в сушильном шкафу при 60 °С в течение 3 часов и обжиг в лабораторной печи с карбидкремниевыми нагревателями. Контроль температуры осуществлялся термопарой типа «ТППР».

Теоретические предпосылки

Основным способом регулирования пористости материала выбран способ реакционного спекания при котором реализуются структурно-фазовые особенности материалов при протекании в них в процессе обжига твердофазных обменных реакций, способных сопрягаться или достигать стационарного состояния при определенных температурах [6 – 9]. При возможности сопряжения параллельно протекающих твердофазных реакций достигается температура, отвечающая равенству термодинамической вероятности их развития, следствием чего является скачкообразная смена механизма взаимодействия с доминантным развитием нового, суммарного по отношению к исходным реакциям механизма. Вблизи температуры сопряжения материал представляет собой конгломерат фаз наноразмерной дисперсности, т.к. устанавливается динамическое равновесие или стационарное состояние между всеми структурно-фазовыми элементами, когда одни из них исчезают, а другие синтезируются с равной вероятностью. При таких температурах объемные эффекты от протекания твердофазных реакций проявляются менее значимо, т.к. материал стремится сохранить свою целостность за счет самоорганизации фаз и адаптации структурных элементов к изменениям параметров внешней среды [6, 9]. В частности, в системе Z – A – S (здесь и далее используются следующие сокращения: Z – ZrO₂, A – Al₂O₃, S – SiO₂) возможны взаимодействия по реакциям:



При температуре 1175 °С термодинамические вероятности развития реакций (1) и (2) равны и они могут сопрягаться в новый, доминантный механизм взаимодействия:



Из реакции (3) видно, что реакция является суммарной по отношению к исходным (1) и (2) с вдвое меньшими стехиометрическими коэффициентами. В механизме реакции (3) при 1175 °С находится в динамическом равновесии пять фаз, а муллитодиоксидциркониевая композиция может быть получена при температуре на 255 °С ниже и с меньшим эффектом объемных изменений по сравнению с реакцией (1).

В талькоглиноземистых составах М – А – S (здесь и далее М – MgO) до 1000 °С могут синтезироваться промежуточные продукты взаимодействия, в т.ч. тройное оксидное соединение – сапфирин (M₄A₄S₂ или M₂A₂S), которые способны вступать в медленно развивающиеся реакции с образованием кордиерита (M₂A₂S₅):



С повышением температуры обжига до 1087 °С в таких составах активно развивается твердофазное взаимодействие с образованием кордиерита и установлением стационарного состояния в механизме реакции [9]:



При таких температурах наряду с реакцией (6) протекает еще ряд побочных реакций [7, 9] с возможностью модулирования структурных элементов, а объемные эффекты в твердофазных реакциях существенно ниже, чем в системе Z – А – S, что обуславливает необходимость применения порообразующих выгорающих добавок в некоторых составах подобных материалов.

Стехиометрия реакций (1) – (6) составляла основу для расчета количества исходных ингредиентов для синтеза материалов.

Результаты и обсуждения.

Образцы материалов мембранных подложек системы Z – А – S после обжига при различных температурах (изотермическая выдержка 1 час) и охлаждения вместе с печью характеризовались физико-механическими свойствами, представленными в табл. 2.

Свойства образцов материалов Z – A – S

Индекс состава	Температура обжига, °C	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1Г	1250	2,38	44,7	23
2Г	1300	2,53	42,2	43
3Г	1380	2,64	37,3	64

Из данных табл. 2 видно, что образцы имеют сравнительно высокий предел прочности при сжатии и открытую пористость при различных температурах обжига. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают теоретические положения о сопряжении твердофазных реакций при 1175 °C в единый механизм взаимодействия (3), т.к. в образцах обожженных при 1250 °C идентифицируются диоксид циркония и муллит (рис. 1).

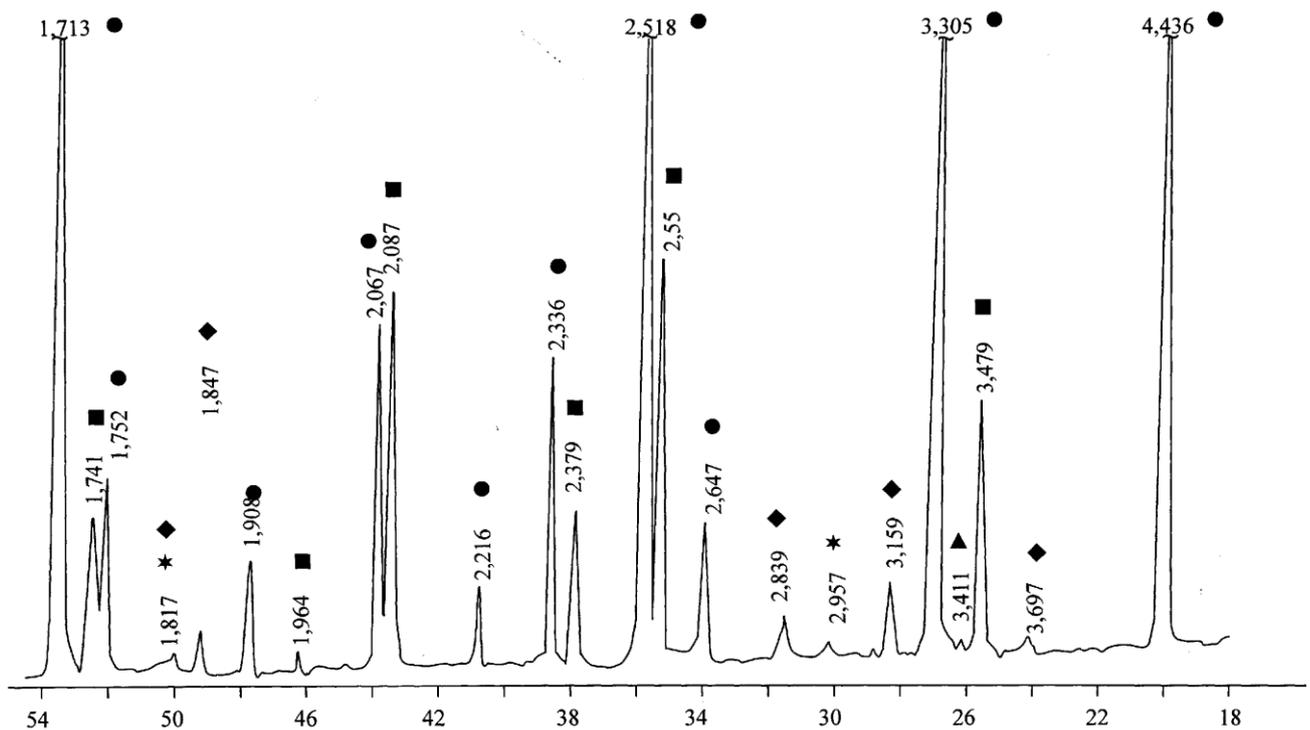


Рис. 1. Участок дифрактограммы средней пробы материала 1Г системы Z – A – S:

- – $ZrSiO_4$, ■ – $\alpha-Al_2O_3$, ▲ – $Al_6Si_2O_{13}$, * – ZrO_2 тетрагональный,
- ◆ – ZrO_2 моноклинный

В микроструктуре образцов материала системы Z – A – S, обожженных при 1200 °C (изотермическая выдержка 1 час) и закаленных при охлаждении на воздухе комнатной температуры, зафиксирована модулированная микроструктура (рис. 2) – результат

достижения стационарного состояния в реакции (3) и развития самоорганизующихся процессов со структурно-фазовой адаптацией всех элементов реакционной системы к изменению механизма взаимодействия на более эффективный для сохранения целостности материала в условиях изменения температуры окружающей среды.



Увеличение 750



Увеличение 3000

Рис. 2. Модулированная микроструктура материала ZAS, закаленного от температуры обжига 1200 °С, как результат сопряжения TOP

Очевидно, что сформировавшаяся модулированная структура будет обеспечивать характерный тип проницаемости, определяемой отклонениями от среднего размера между «стенками лабиринта» и степенью пространственной извилистости «лабиринта». Эта ситуация опосредованно отображается результатами ртутной порометрии (рис. 3), т.к. в поромере «CARLO ERBA» используется автоматическая программа расчета применительно к модели плотноуложенных цилиндрических капилляров. Характер распределения пор по размерам – бимодальный (рис. 3); наиболее представительна по объему порового пространства (суммарный объем пор 0,246 см³/г) мода с усредненным количеством пор в интервале значений радиуса 0,5 – 5,0 мкм; крупные поры составляют около 14 % общего объема и имеют модальный радиус 50 мкм.

Синтез образцов материалов системы М – А – S при 1100 °С (с изотермической выдержкой 1 час и охлаждением вместе с печью) обеспечивал формирование гетерофазного состава со значительным содержанием кордиерита (рис. 4), что свидетельствует о развитии реакции (6). Образцы без порообразующей добавки (№ 0) и с 2 % крахмала (№ 2) характеризовались пределом прочности при сжатии 75 и 30 МПа, открытой пористостью 39,9 и 43,2 %, кажущейся плотностью 1,91 и 2,01 г/см³, соответственно.

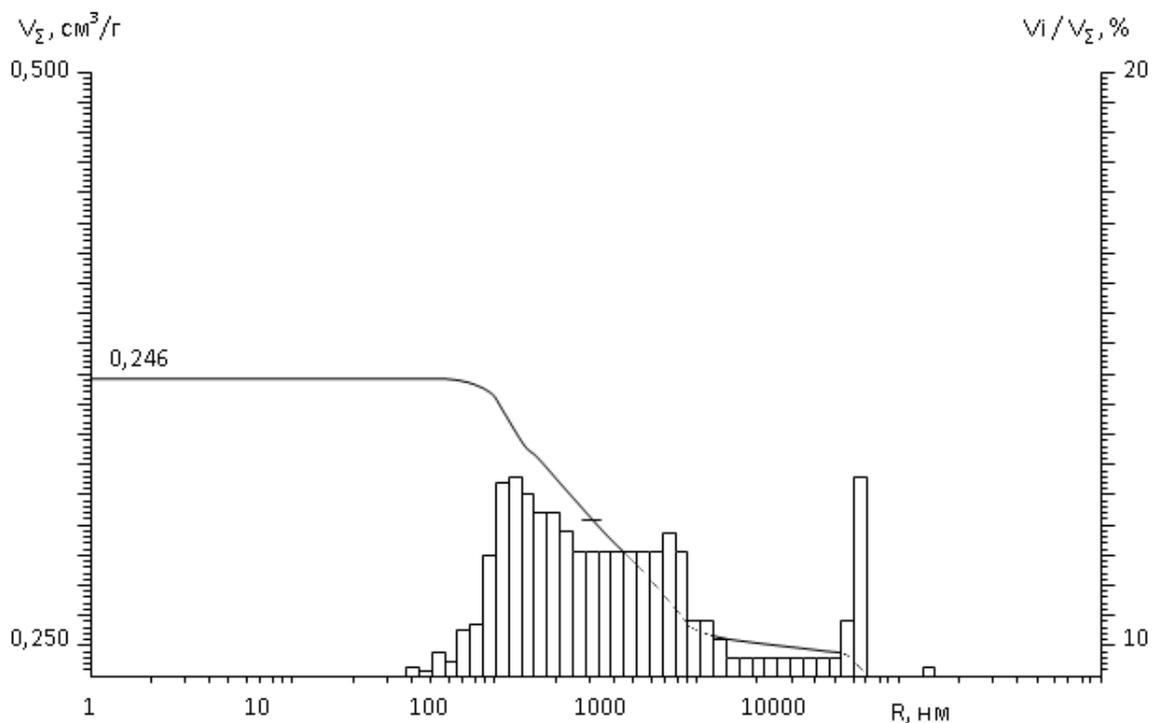


Рис. 3. Результаты ртутной порометрии

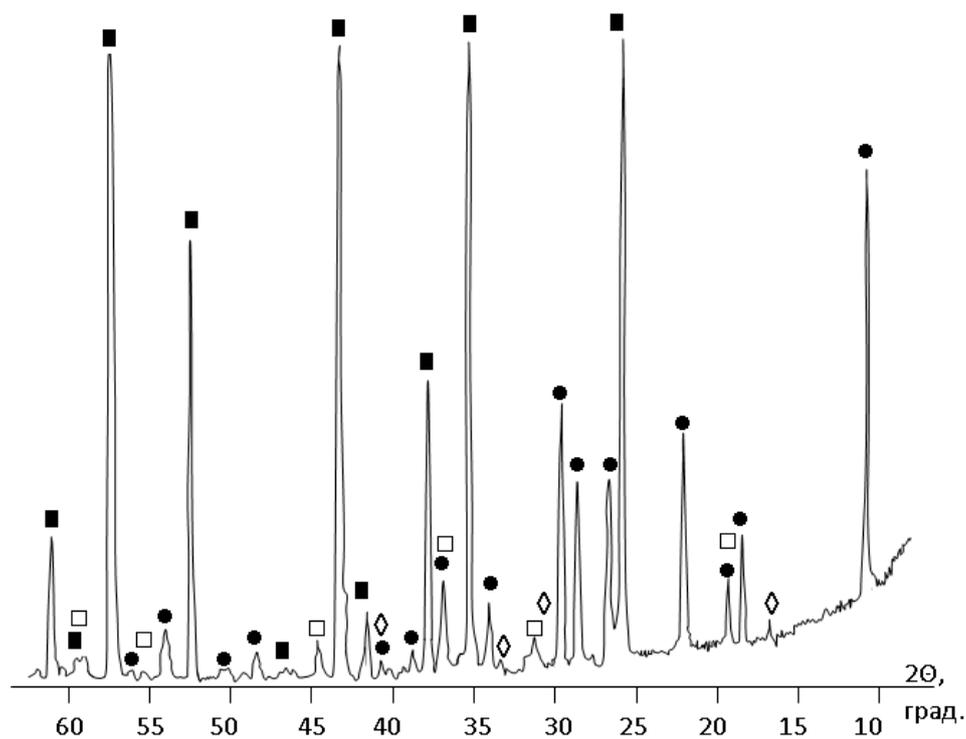


Рис. 4. Дифрактограмма материала системы М – А – S:

■ – корунд, ● – кордиерит, □ – шпинель, ◇ - муллит

Достигнутое стационарное состояние при реакционном формировании фазового состава и микроструктуры этих материалов проявляется, как и в случае с материалами

системы Z – A – S, в аналогии характера распределения пор по размерам (рис. 5). Порообразующая добавка увеличивает характерный для определяющей моды размер пор и расширяет интервал значений радиусов пор этой моды (рис. 5).

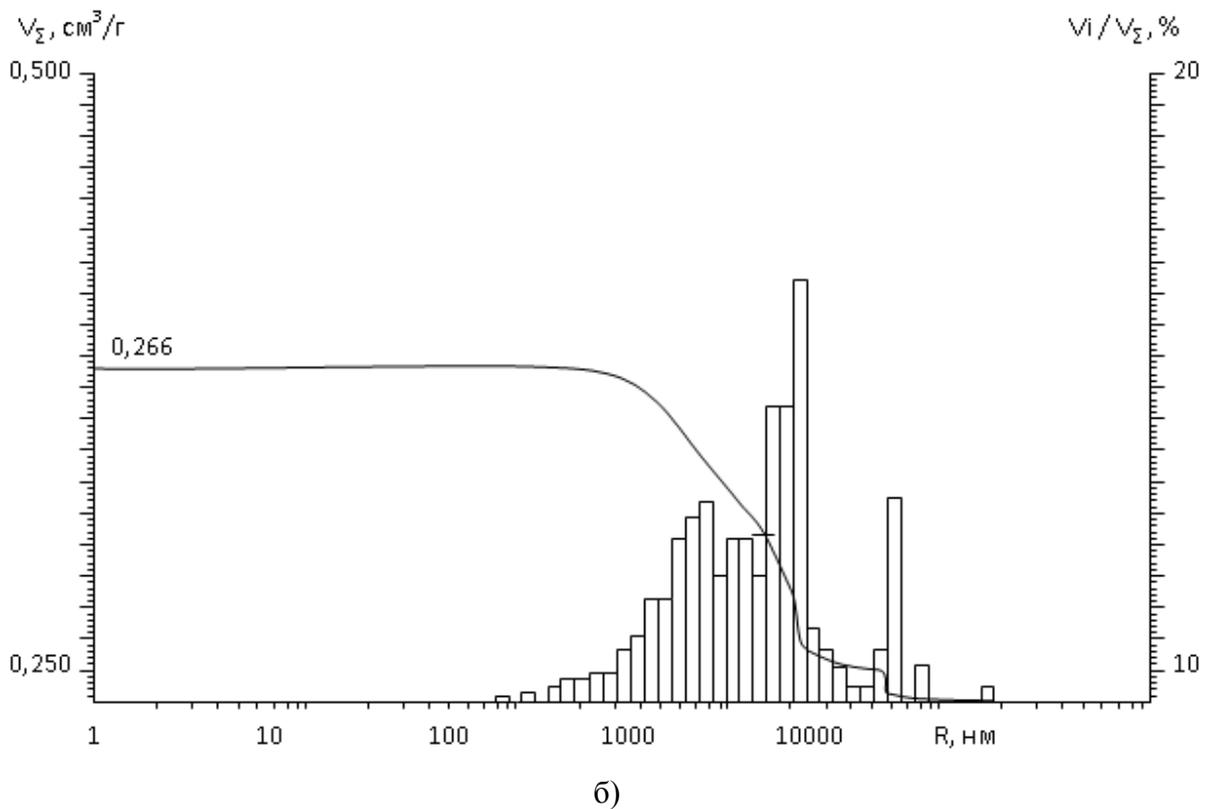
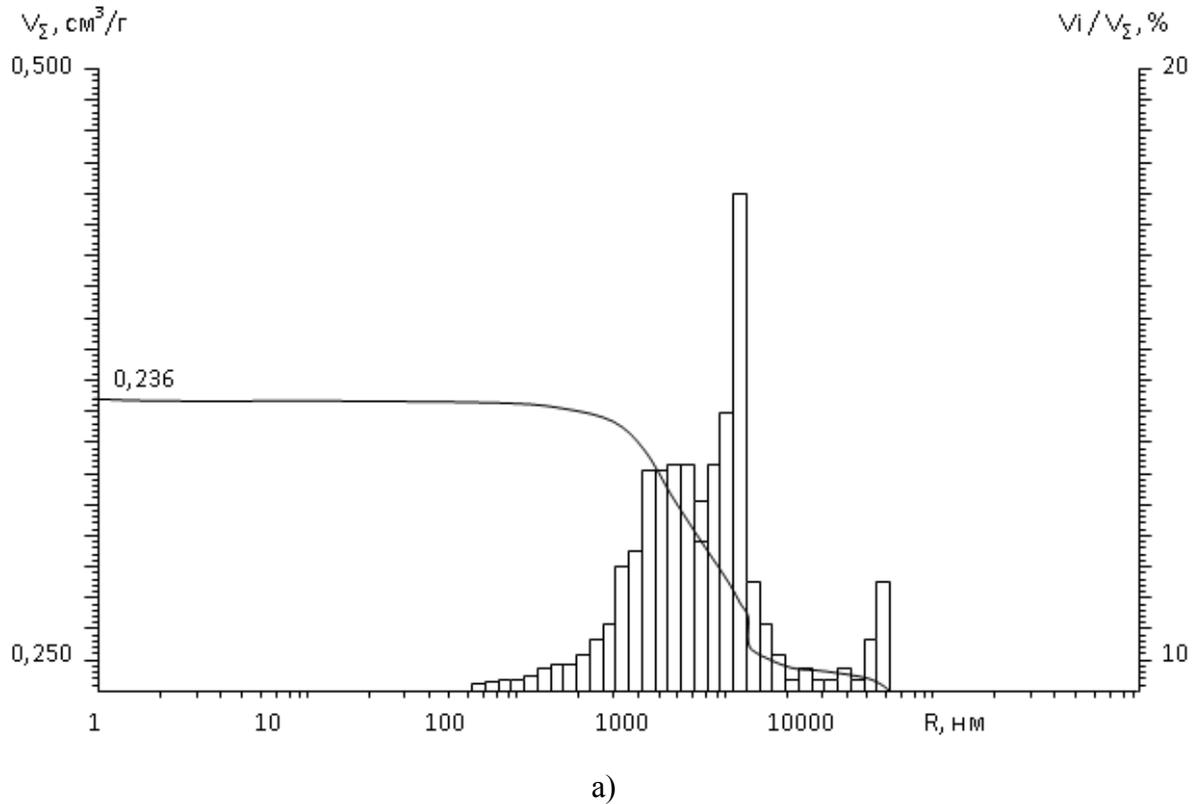


Рис. 5. Результаты ртутной порометрии: а) образец без добавки, б) образец с 2 % добавки

Микроструктура образцов материалов системы М – А – S преимущественно представлена контактными сrostками короткопризматических кристаллов муллита с кристаллами корунда в составе кордиеритовой матрицы, слагающих «стенки лабиринта» (рис. 6).

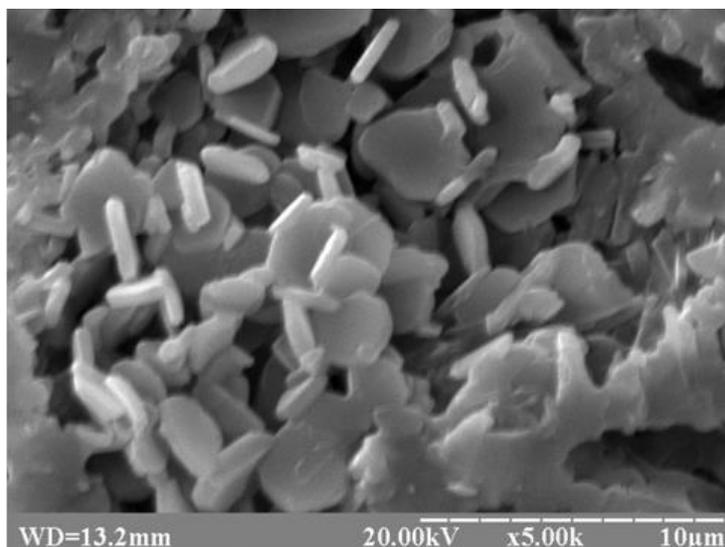


Рис. 6. Характер пористости микрофильтрующей пластины (излом)

Модельные представления о проницаемости структуры материалов, подобных полученным в системах Z – А – S и М – А – S, позволяет дать теория перколяции, в частности, модель Шиловского – де Жена [10].

Заключение

Полученные и исследованные материалы доказывают возможность организации специфического характера порового пространства за счет реакционного твердофазного спекания при температурах, отвечающих условию стационарного состояния между реагентами и продуктами взаимодействия. Физико-механические свойства и количественные характеристики пористой структуры позволяют рассматривать синтезированные материалы перспективными для решения задач микрофильтрации и в качестве подложек селективных мембран различного назначения

Библиографический список.

1. Каграманов Г. Г. Моделирование золь-гель процесса получения селективных слоев керамических мембран / Г. Г. Каграманов, П. В. Холкин, Е. А. Лукашев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 5. – С. 2–13.

2. Hashimoto S. Formation of porous aggregations composed of Al_2O_3 platelets using potassium sulfate flux / S. Hashimoto, A. Yamaguchi // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19. – No 3. – Pp. 335–339.
3. Морозова Л.В. Получение пористой керамики на основе алюмомагниевого шпинели методом селективного выщелачивания / Л.В. Морозова, Е.А. Васильева, А.Е. Лапшин, И.А. Дроздова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. - № 9. – С. 33 – 37.
4. Каграманов Г. Г. Разработка керамических микро- и ультрафильтрационных мембран / Г. Г. Каграманов, А. С. Овсянников, Ю. И. Дытнерский // Вестник МГТИ им. Н. Э. Баумана. Сер. Машиностроение. – 1992. – № 4. – С. 25–30.
5. Керамические носители катализаторов и катализаторы для проведения химических процессов очистки газовых выбросов / Е. Я. Медведовский, А.В. Федотов, В.П. Рудницкая и др. // Стекло и керамика. – 1992. – № 1. – С. 3–6.
6. Логвинков С. М. Управление фазовыми равновесиями в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ с помощью твердофазных обменных реакций / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Остапенко И. А. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х.: Каравелла, 2010. – № 110. – С. 64–51.
7. Логвинков С. М. Эффекты от твердофазных обменных реакций при получении гетерофазных тугоплавких оксидных материалов / С. М. Логвинков // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравела, 2009. – № 109. – С. 132–138.
8. Специфика организации структуры фильтрующего типа в кордиеритсодержащих материалах / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Бражник и др. // Новые огнеупоры. – 2004. – № 6. – С. 35–38.
9. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: Монография / С.М. Логвинков. – Харьков: Издательство ХНЭУ, 2013. – 248 с.
10. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка / А.Л. Эфрос. – М.: Наука, 1982. – 176 с.