

СТРОИТЕЛЬСТВО

УДК 666.797

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
С СЕЛЕКТИВНЫМИ СЛОЯМИ ИЗ АЛЮМООКСИДНЫХ МИКРОСФЕРС.М. АЗАРОВ, Т.А. АЗАРОВА, А.А. ДРОБЫШ, Т.Е. ЕВТУХОВА, Д.Н. БАЛЫДКО,
(Белорусский национальный технический университет, Минск)

Е.Е. ПЕТЮШИК

(Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск)

Д.Л. ЛЕОНИК

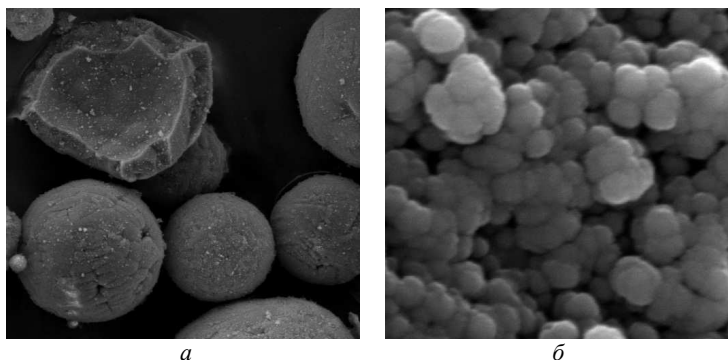
(ОАО «Полоцк-Стекловолокно»)

Исследованы структурно-фазовые превращения при формировании двухслойного пористого материала спеканием алюмооксидных микросфер на крупнопористой алюмосиликатной подложке. Установлено, что условием взаимодействия микросфер является жидкофазный механизм спекания, позволяющий получать мембранные слои регулярной структуры. В результате спекания алюмооксидных микросфер, легированных марганцевосодержащим комплексом с добавками оксида кремния наряду с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) образуется силлиманит орторомбической модификации в количестве 27%, гексагональный кварц – 26%, тетрагональный пиролюзит – 10% и гексагональный SiC (муассанит) – 6%. Повышение регулярности пор мембранного слоя способствует постоянству периода фильтрации между регенерациями.

Ключевые слова: структурно-фазовые превращения, двухслойный пористый материал, алюмооксидные микросферы, жидкофазный механизм, регенерация.

Введение. Тенденции развития современной техники направлены на увеличение ресурса работы пористых материалов для очистки жидкостей и газов, в частности воды и воздуха. Приемы и методы, решающие проблему созданием фильтров из полимерных материалов, металлических и керамических порошков представлены в большом количестве научных работ и реализуются целым рядом предприятий. В то же время анализ приведенных данных показывает, что мембранные материалы требуют увеличения межрегенерационных циклов. В связи с этим поиск новых керамических фильтровальных материалов, пригодных к внедрению в технологические схемы очистки воды и воздуха, является актуальным. Такие работы продолжают активно проводиться ведущими мировыми изготовителями фильтрующих мембранных материалов. Алюмооксидные микросферы (диаметр < 100 мкм), характеризующиеся практически идеальной шарообразной формой, наличием внутренней пористости и нанодисперсной структурой поверхности, создают предпосылки для формирования на крупнопористых алюмосиликатных подложках мембранных слоев, обеспечивающих увеличение межрегенерационных фильтроциклов.

В то же время алюмооксидные микросферы с нанодисперсной структурой поверхности, в отличие от алюмосиликатных микросфер, являются достаточно новым материалом. Способ приготовления микросферического алюмооксидного порошка осуществляется путем гидратации, сушки и прокаливания продукта термохимической активации тригидрата оксида алюминия. В результате получают полые сферы наружным диаметром от 1 до 100 мкм и толщиной стенки до 5 мкм (рисунок 1, а). Такие микросферы характеризуются нанодисперсной структурой поверхности с размером зерен около 100 нм (рисунок 1, б).



а – полые алюмооксидные микросферы; б – нанодисперсная структура поверхности

Рисунок 1. – Микроструктура алюмооксидных микросфер

Процесс спекания таких частиц мало изучен. Отдельных исследований требует случай формирования селективных слоев из алюмооксидных микросфер на крупнопористых керамических подложках, сопровождаемый не только сложными фазовыми превращениями в результате нагрева, но и практически неконтролируемой усадкой.

Материалы и методики исследований. Для приготовления шихты использовали полые алюмооксидные микросферы HCM-S размером менее 40 мкм. Состав микросфер согласно информации производителя θ - и α - Al_2O_3 . Алюмооксидные микросферы характеризуются наличием нанодисперсной поверхности, имеющей значительно большую активность при спекании, чем процесс формирования контактов между частицами. Поэтому формирование пористого тела при спекании алюмооксидных микросфер без применения специальных методов не представляется возможным. До момента плавления микросфер контактообразование между ними не представляется возможным, поэтому в шихту дополнительно вводили марганцевосодержащий комплекс с добавками оксида кремния, активирующий процесс спекания. Для измерения величин объемной усадки, прочности на сжатие и пористости использовали экспериментальные образцы в виде цилиндров диаметром и высотой 16 мм. Коэффициент проницаемости, размер пор определяли на двухслойных трубках с толщиной стенки 2 мм, диаметром 12 мм, длиной 100 мм. Длительность межрегенерационных циклов исследовали на трубках диаметром 65 мм и длиной 70 мм. Двухслойную структуру трубок формировали нанесением на предварительно спеченную крупнопористую алюмосиликатную подложку мембранных слоев из алюмооксидных микросфер. Спекание экспериментальных образцов проводили в лабораторной печи на воздухе. Нанесение мембранных слоев производили капиллярным всасыванием по методике, изложенной в [1].

Способ получения, давление прессования экспериментальных образцов и температуры их спекания представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Технологические режимы изготовления образцов

Вид образца	Способ получения	Давление прессования, МПа	Температура спекания, °С
Цилиндр, трубки	Прессование с последующим спеканием	40	900, 950, 1000
Крупнопористая подложка	Прессование с последующим спеканием	30	1200–1250
Мембрана	Капиллярное всасывание с последующей термообработкой	–	900, 950, 1000

Характеристики образцов (пористость, коэффициент проницаемости и др.), рентгеноспектральный, рентгенофазовый анализы и морфологию поверхности разрабатываемых материалов исследовали по стандартным методикам, принятым в порошковой металлургии и материаловедении.

Исследование элементного состава проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350» фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания). Погрешность метода составляет 10–15%.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Значения объемной усадки при спекании, прочности при сжатии, пористости образцов исследуемых материалов представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Характеристики цилиндрических алюмосиликатных образцов

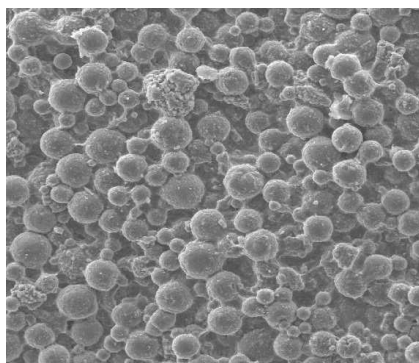
Крупнопористая подложка			
Температура спекания, °С	1200	1225	1250
Прочность при сжатии, МПа	27,5	32,6	39,9
Пористость, %	35,3	30,4	29,2
Объемная усадка, %	11,9	12,1	15,3
Мембранный слой			
Температура спекания, °С	900	950	1000
Прочность при сжатии, МПа	18,1	19,4	22,1
Пористость, %	46,3	42,8	36,1
Объемная усадка, %	10,2	14,6	16,1

Результаты рентгенофазового анализа мембранного слоя, спеченного при температуре 950 °С, представлен в таблице 3.

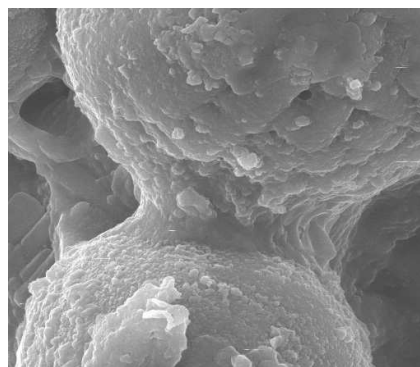
Изображения микроструктур поверхностей мембранного слоя на основе оксидных микросфер представлены на рисунках 2, 3.

Таблица 3. – Фазовый состав мембранного слоя после спекания при 950 °С, %

Элемент состава	Содержание, %
Корунд Al_2O_3 (ромбоэдрический)	31
Силлиманит Al_2SiO_5 (орторомбический)	27
Кварц SiO_2 (гексагональный)	26
Пирролюзит MnO_2 (тетрагональный)	10
Муассанит SiC (гексагональный)	6



а

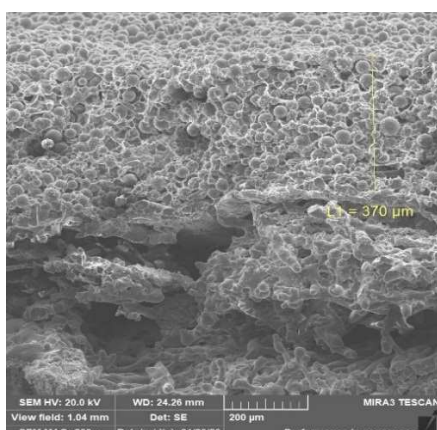


б

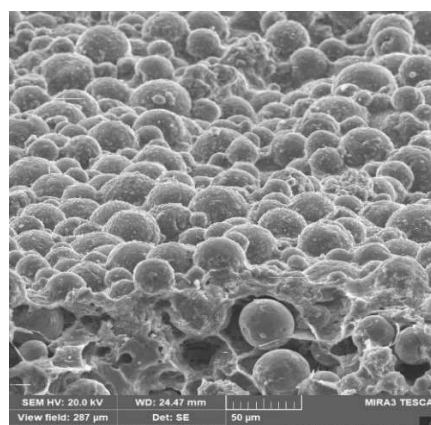
а – поверхность; б – межчастичный контакт, сформированный жидкофазным спеканием
Рисунок 2. – Структура мембранного слоя

Анализ результатов рентгенофазового анализа, представленных в таблице 3, показывает, что в результате спекания алюмооксидных микросфер, легированных марганцевосодержащим комплексом с добавками оксида кремния наряду с $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) образуется силлиманит орторомбической модификации в количестве 27%, гексагональный кварц – 26%, тетрагональный пирролюзит – 10% и гексагональный SiC (муассанит) – 6%. Присутствие некоторого количества карбида кремния в спеченном материале из исходного алюмосиликатного порошка можно объяснить использованием органического пластификатора (5% поливинилового спирта), используемого в процессе формирования мембранного слоя.

Нанесение суспензии из микросфер на предварительно спеченную при температуре 1200–1250 °С крупнопористую подложку приводит к формированию двухслойного материала (см. рисунок 3, а) с мембранным слоем регулярной структуры (см. рисунок 3, б).



а



б

а – излом; б – поверхность мембраны
Рисунок 3. – Структура мембранного слоя на крупнопористой подложке

Определение объемной усадки производили измерением геометрических размеров цилиндрических образцов (10 штук в каждой партии) до и после спекания при температуре 950 °С. Результаты изменения усадки в зависимости от количества марганцевосодержащего комплекса при постоянном содержании оксида кремния представлены в таблице 4.

Из представленных результатов следует, что величина объемной усадки не превышает 12%. Это говорит об ограниченном смачивании алюмооксидных микросфер жидкой фазой при спекании в исследуемом диапазоне температур.

Таблица 4. – Составы шихты и усадка образцов

Ингредиенты, мас. %	Составы			
	82	78	74	70
Микросферы	82	78	74	70
Марганцевосодержащий комплекс	18	22	26	30
Объемная усадка, %	5	6	8	12

Ограниченное смачивание подтверждается видом контакта, представленного на рисунке 3, б. При спекании алюмооксидных микросфер, легированных марганцевосодержащим комплексом, обеспечивается тип жидкофазного спекания, при котором над процессами диффузии преобладает движение жидкой фазы по поверхности частиц в область контакта без изменения конфигурации и объемного содержания областей твердой фазы. Малая объемная усадка при спекании объясняется ограниченным смачиванием жидкой фазой твердофазных областей [2].

Сравнительные характеристики исследуемых образцов в виде трубок (диаметр 16 мм, длина 40–70 мм и толщина стенки 4 мм) представлены в таблице 5.

Таблица 5. – Фильтрующие характеристики образцов

Характеристики	Трубки	
	Двухслойные	Крупнопористая подложка
Максимальный размер пор, мкм	15–20	100–200
Средний размер пор, мкм	6–9	40–60
Производительность (Q)*, м ³ /м ² ·с	0,15	0,85
Задерживание частиц > 5 мкм, %	100	72

Примечание: * – по водопроводной воде.

Из данных, представленных в таблице 5, следует, что двухслойный образец имеет средний размер пор 6–9 мкм, производительность по воде до 0,15 м³/м²·с и степень задерживания частиц 5 мкм и выше до 100%. Крупнопористая подложка характеризуется средним размером пор 40–60 мкм, производительностью по воде 0,85 м³/м²·с и степенью задерживания частиц 72%.

Для оценки влияния режимов фильтрации на межрегенерационный период использовали экспериментальные образцы диаметром 65 мм. Фильтрация производилась «снаружи – внутрь» трубчатого образца, его регенерация – обратным током «изнутри – наружу». Очистку водопроводной воды производили при рабочих давлениях 0,1–0,6 МПа. Регенерацию обратным током осуществляли при условии падения производительности до 90% от начальной. Время регенерации определялось опытным путем и составляло в каждом цикле 25 с. Результаты экспериментов по регенерации представлены на рисунке 4.

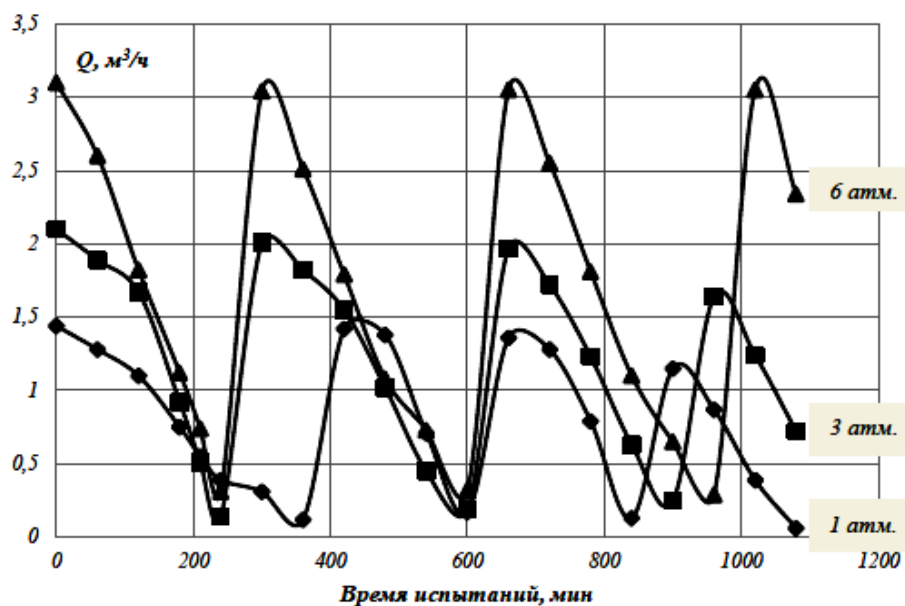


Рисунок 4. – Изменение производительности пористых материалов на основе алюмооксидных микросфер при очистке воды для различных рабочих давлений и регенерации обратным потоком

Видно, что при давлении фильтрации 1 атм период фильтроцикла с течением времени монотонно уменьшается. С увеличением рабочего давления от 1 до 6 МПа уменьшение периода фильтроцикла практически прекращается. Последний вывод является важным для проектирования установок очистки воды.

Проведенные исследования показывают, что получены двухслойные материалы, характеризующиеся размером пор подложки 40–60 мкм и мембранного слоя с размером пор до 6 мкм. Причем толщина крупнопористой подложки составляет 4–6 мм, а толщина мембранного слоя не превышает 400 мкм. Особенностью разработанных материалов является практически идеально сферическая форма частиц, формирующих мембранный слой. Указанное обстоятельство повышает регулярность пор мембранного слоя по сравнению с известными многослойными алюмосиликатными материалами, разработанными ранее [3]. За счет повышения регулярности структуры мембраны период между регенерациями становится постоянным при рабочем давлении 6 атм.

Заключение. Впервые в практике порошковой металлургии исследованы условия формирования двухслойного пористого материала спеканием алюмооксидных микросфер на крупнопористой алюмосиликатной подложке. Установлено, что условием взаимодействия микросфер является жидкофазный механизм спекания, позволяющий получать мембранные слои регулярной структуры. Повышение регулярности пор мембранного слоя способствует постоянству периода фильтрации между регенерациями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пористая алюмосиликатная керамика / С.М. Азаров [и др.]. – Минск : Ковчег, 2009. – 258 с.
2. Regulation of Sintering Process of Selective Layers on A Large-Porous Aluminosilicate Substrate by Activating Modifiers / Y.Y. Piatsiushyk [et al.] // Euro PM2018 – PM for Current & Future Applications : European Powder Metallurgy Association (EPMA), 14–18 October 2018 / Bilbao Exhibition Centre (BEC).
3. Влияние режимов фильтрации на межрегенерационный цикл многослойных материалов из порошков на основе силикатов и алюмосиликатов / С.М. Азаров [и др.]. // Порошковая металлургия. – где издан: издательство. – Вып. 40. – С. 113–118.

Поступила 08.07.2020

RESEARCH OF CERAMIC POROUS MATERIALS WITH SELECTIVE LAYERS OF ALUMINUM OXIDE MICROSPHERES

**Y. PIATSIUSHYK, S. AZARAU, T. AZARAVA, A. DROBYSH, T. EVTUHOVA,
D. BALYDKO, D. LEONIK**

Structural and phase transformations during the formation of a two-layer porous material by sintering aluminum oxide microspheres on a large-pore aluminum-silicate substrate are studied. It is established that the condition for interaction of microspheres is a liquid-phase sintering mechanism that allows obtaining membrane layers of a regular structure. As a result of sintering of aluminum oxide microspheres doped with a manganese-containing complex with additives of silicon oxide, along with α -Al₂O₃ (corundum), sillimanite of orthorhombic modification is formed in the amount of 27%, hexagonal quartz-26%, tetragonal pyrolusite – 10% and hexagonal SiC (moissanite) – 6%. Increasing the regularity of the membrane layer pores contributes to the constancy of the filtration period between regenerations.

Keywords: structural-phase transformations, two-layer porous material, aluminum oxide microspheres, liquid-phase mechanism, regeneration.