

# Карбидтитановый фильтр с градиентной структурой для фильтрации жидкостей и газов.

М.И. Алымов, В.И. Уваров, В.С. Шустов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
Российской академии наук

## **Актуальность работы.**

К мембранам на основе пористой керамики и металлокерамики принято относить материалы с пористостью более 30 %. Практическая реализация технологии пористой керамики и в России, и в других странах началась в 30-х годах прошлого столетия. В настоящее время выпускаются самые разнообразные пористые изделия с целью снижения теплопроводности, повышения газо- и жидкостной проницаемости и увеличения внутренней поверхности порового пространства для возможности пропитки. Подобные материалы находят применение во многих областях техники: теплоизоляция строительных сооружений и тепловых агрегатов; теплозащита летательных, прежде всего космических, аппаратов; фильтрация жидкостей, горячих газов, расплавленных металлов и сплавов; рафинирование металлов и сплавов методами продувки их расплавов инертными газами через пористую керамику; охлаждение горячих поверхностей путем подачи под давлением газов через такую керамику; каталитические процессы, носители катализаторов в различных, в том числе, высокотемпературных химических процессах; носители электролитов в топливных элементах; мембранные устройства для разделения и очистки газов и жидкостей.

Следует отметить, что производимые в настоящее время органические полимерные фильтры имеют существенные недостатки: низкие прочность, коррозионная стойкость, термостойкость, отсутствие сорбционных свойств и т.д. Большинство этих недостатков отсутствует у фильтров из пористых керамических материалов, которые используются, например, когда процессы фильтрации, разделения газов, различные электрохимические процессы и т.п. проводятся при высоких температурах и в агрессивных средах. Другие материалы здесь оказываются непригодными. Особым преимуществом таких фильтров является возможность их регенерирования путем термообработки или промывки кислотами либо другими растворителями [1].

В принципе, современное состояние технологии керамики и металлокерамики позволяет изготавливать пористые образцы из любого неорганического сырья. Свойства пористой керамики и металлокерамики зависят от вида исходного материала, пористости и структуры изделия. Характеристиками структуры являются общая, открытая и закрытая пористость, проницаемость, величина пор и их распределение по размерам, форма пор, удельная поверхность. Из указанных показателей структуры важнейшие - это пористость и размер пор. Размер последних может изменяться в широких пределах - от нанометров до нескольких миллиметров. При этом могут быть

получены изделия, пористость которых составляет 20 - 30 %. Однако изготовление пористой керамики с высокой и особенно сверхвысокой пористостью требует применения специальных приемов и процессов. Одним из таких процессов является синтез высокопористых материалов в вакууме.

К фильтрам предъявляются требования высокой проницаемости и хорошей степени очистки, что находится в противоречии. Например, при ситовом механизме фильтрации уменьшение размера пор, т.е. возможность улавливать фильтром более мелкие частицы, уменьшает проницаемость, и наоборот. Поэтому эффективность фильтра не может определяться только проницаемостью или только степенью очистки. С помощью соответствующих технологических мероприятий даже при высокой степени очистки можно достигнуть довольно хорошей проницаемости, и наоборот [2].

В данной работе было проведено исследование по получению фильтров с градиентной пористой структурой консолидацией порошков прессованием и последующей их термообработкой. В случае изготовления фильтров из однослойного пористого материала, полученного методом прессования и спекания, с изотропным распределением пористости и величины пор, наблюдается быстрое снижение проницаемости из-за закупорки пор коллоидными и взвешенными частицами, содержащимися в фильтруемых растворах [3]. Создание же тонкопористой структуры на высокопористом основании позволяет повысить эффективность высокотемпературной очистки агрессивных сред от субмикронных дисперсных загрязнений при незначительном увеличении сопротивления потоку технологической среды по сравнению с однослойным высокопористым материалом. При этом преимуществом таких фильтров помимо возможности их регенерирования путем термообработки, промывки кислотами либо другими растворителями, служит также возможность регенерирования с помощью обратного тока жидкости или газа.

#### **Материалы и методы исследования.**

В данной работе за основу пористого материала, который может быть использован в качестве фильтров, был взят карбид титана, что обусловлено его физико-химическими свойствами - достаточно высокая температура окисления (~1000°C), устойчивость к воздействию агрессивных жидкостей и газов, низкая плотность.

Градиентный фильтрующий материал получали в два этапа. Сначала проводилось формование на гидравлическом прессе (рис.1) и спекание высокопористой подложки из грубодисперсного порошка карбида титана. Спекание проводилось в шахтной электропечи СШВ-1.25/24-И1 (рис.2) в вакууме  $10^{-7}$  Па. Далее создавался селективный фильтрующий тонкопористый слой. Для этого на уже спеченную подложку наносили методом spin-coating суспензию частиц ультрадисперсного порошка карбида титана и порошков никеля и молибдена и далее подвергали образец термообработке в вакууме. Применение добавок никеля и молибдена к основному материалу обусловлено следующим. Известно, что никель хорошо смачивает карбид титана, а исследование добавок



Рис.1. Гидравлический пресс.

различных металлов к никелю показало, что только молибден снижает краевой угол смачивания карбида титана никелем до нуля. Такая смачиваемость карбида титана сплавом Ni - Mo обеспечивает образование мелкозернистой структуры сплавов, возможность снижения температуры спекания, тем самым уменьшив степень зарастания пор [4].



Рис.2. Фотография вакуумной электропечи.

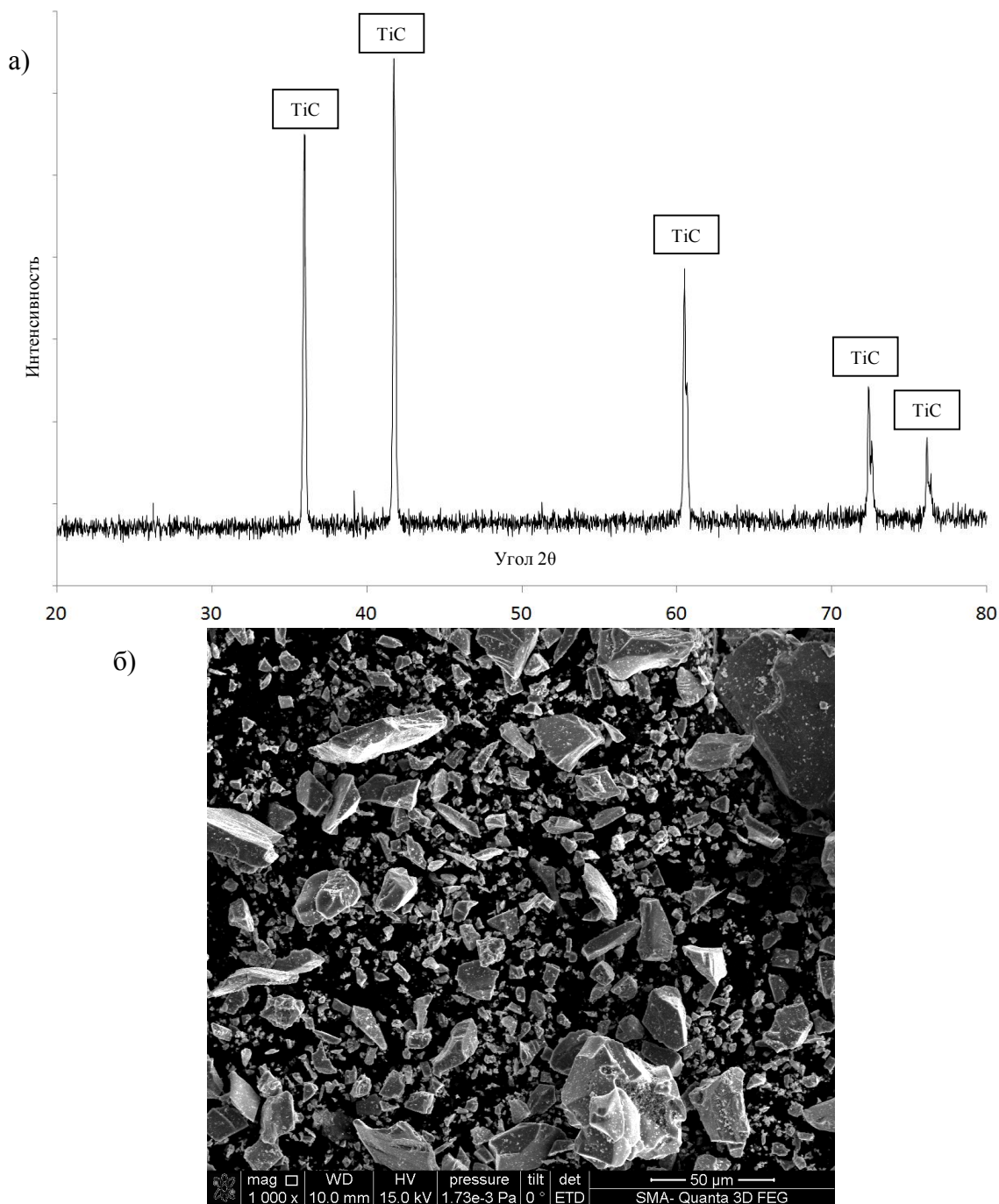
Для создания высокопористой основы использовали порошок карбида титана фракцией менее 56 мкм, полученного методом плавления в электродуговой печи расходного электрода в графитовом тигле с его последующим дроблением и рассевом [5]. Химический состав порошка, % (масс.): TiC – основа; углерод общий - 19,2; углерод свободный - 1,0. Рентгеноструктурный анализ порошка проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Содержание фазы TiC с параметром решетки  $a = 4,3238 \text{ \AA}$  составило 98,87 % (об.), содержание графита - 1,13 % (об.). Рентгенограмма порошка и РЭМ-фотография представлены на рисунке 3.

Добавка Ni и Mo позволила существенно снизить температуру спекания грубо- и мелкодисперсного порошков карбида титана. Это в свою очередь при одинаковом давлении прессования, может позволить снизить количество дефектов, таких как микротрещины, расколы, возникающие при высокотемпературном спекании и влияющие на механические свойства материала, а также сократить диффузионное зарастание пор. При этом высокопористая структура характеризуется малым сопротивлением потоку фильтруемой среды [4].

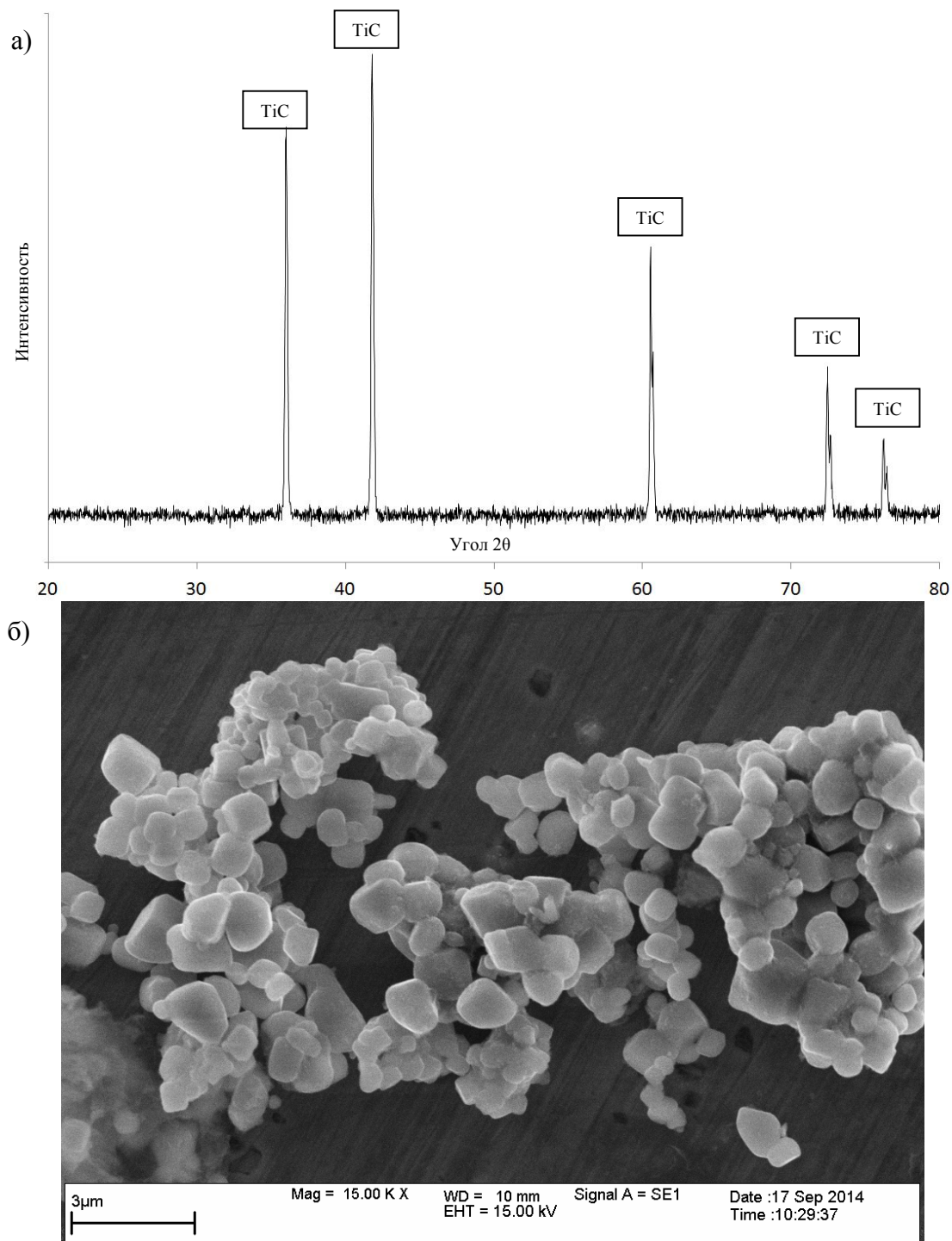
Селективный фильтрующий слой с более мелкими порами получали путем последовательного нанесения тонкопористых слоев и термообработки. Это позволяет создать структуру с высокой эффективностью улавливания высокодисперсных загрязнений. Слои наносились путем покрытия фронтальной поверхности образца тонким равномерным слоем суспензии из нанопорошка карбида титана и порошков никеля и молибдена. В зависимости от необходимой эффективности и сопротивления материала потоку фильтруемого вещества можно наносить различное количество таких слоев.

В качестве основы селективного слоя использовали монокристаллический порошок карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом [5]. Средний размер частиц определялся расчетом из удельной поверхности и

составил 130 нм (что соответствует  $S_{уд}=9,12 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Химический состав порошка, % (масс.): TiC – основа; углерод общий - 19,1; углерод свободный – менее 0,07. Рентгенофазовое исследование (рис.4а) показало 99% содержание фазы TiC с параметром решетки  $a = 4,3245 \text{ \AA}$ , содержание соединения  $\text{CaTiO}_3$  - около 1 %. Растровая электронная микроскопия установила, что частицы порошка представляют собой, преимущественно, близкие к кубической форме монокристаллы с размерами не более 1 мкм и их агрегаты (рис.4б).



**Рис.3.** Рентгенограмма (а) и РЭМ-фотография (б) порошка карбида титана, полученного методом плавления в электродуговой печи расходного электрода в графитовом тигле с его последующим дроблением.



**Рис.4.** Рентгенограмма (а) и РЭМ-фотография (б) порошка карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом.

Используемые в работе порошки никеля марки ПНК-УТ-1 и молибдена ПМ99,5 были также исследованы на фазовый состав и была проведена электронная микроскопия. Результаты рентгеноструктурного анализа и изображение частиц порошков никеля и молибдена представлены на [рисунках 5 и 6](#), соответственно. Применяемые в работе порошки обладают хорошей способностью к смешиванию благодаря развитой форме и большой удельной поверхности. Поэтому смешение порошков проводилось лишь вручную в керамической ступке.

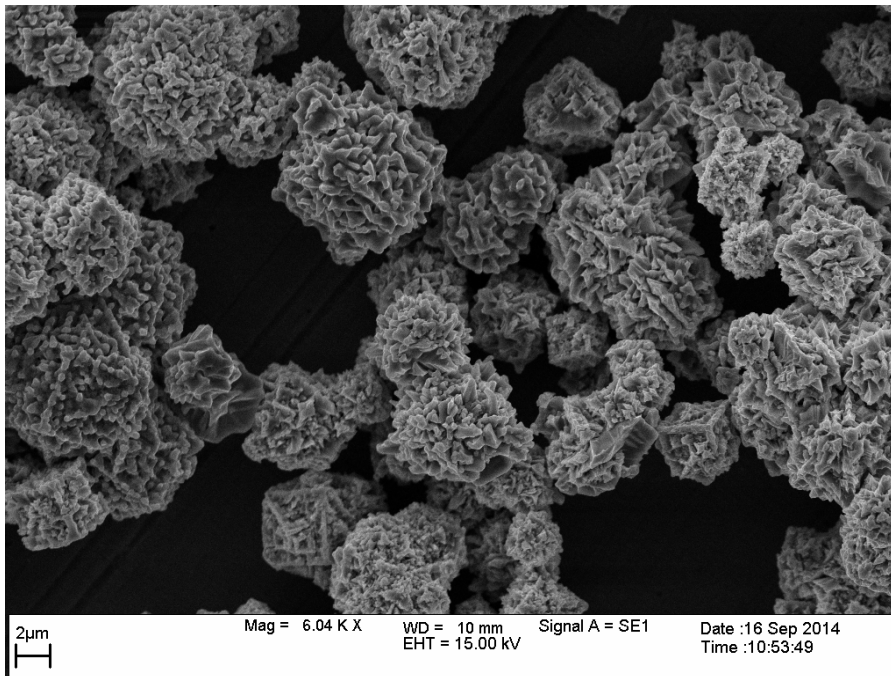
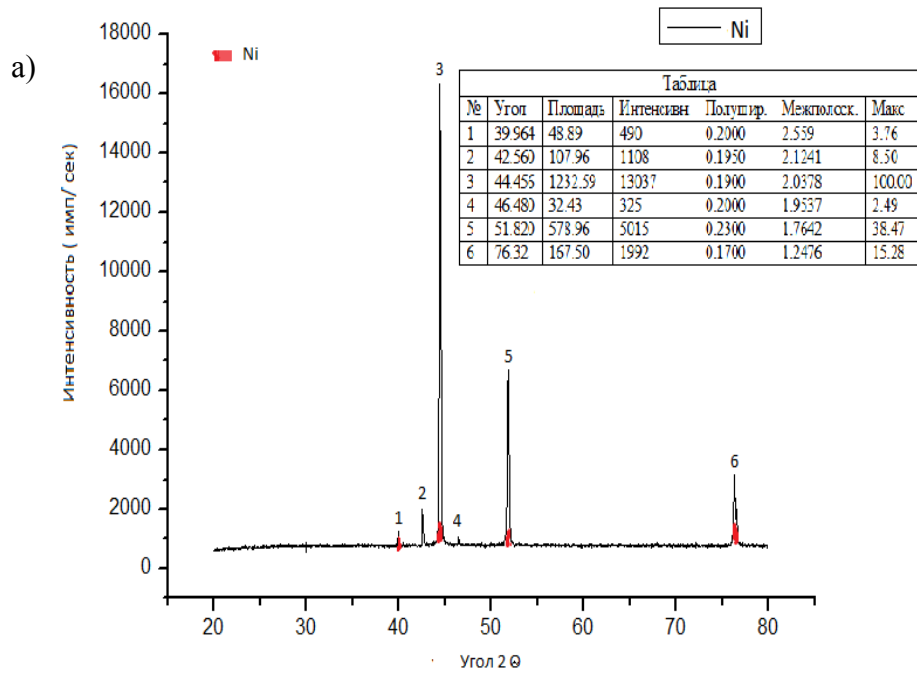


Рис.5. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка никеля ПНК-УТ-1.

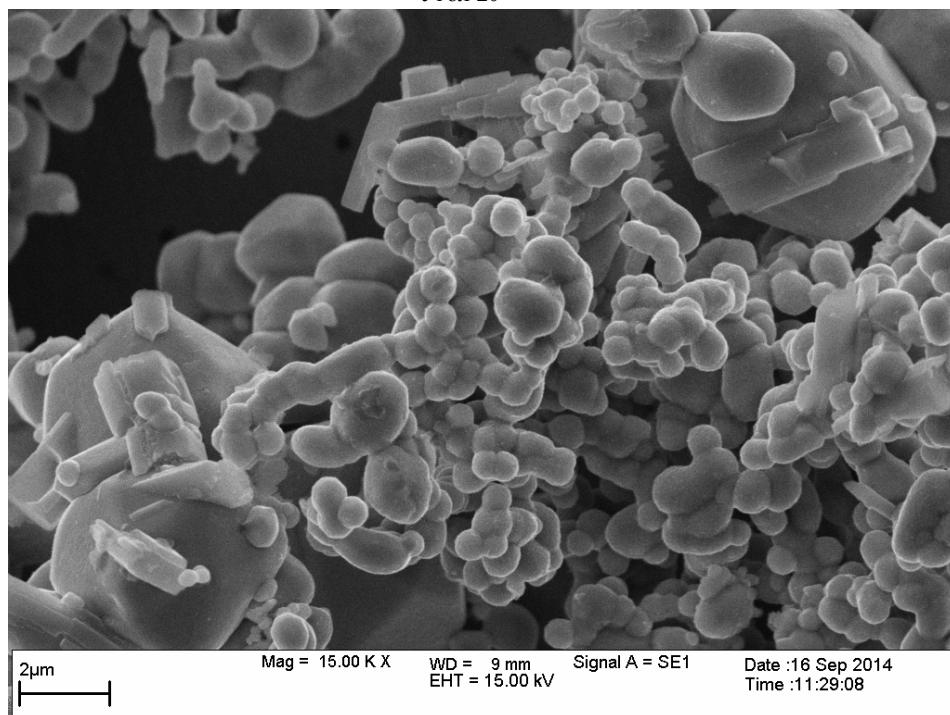
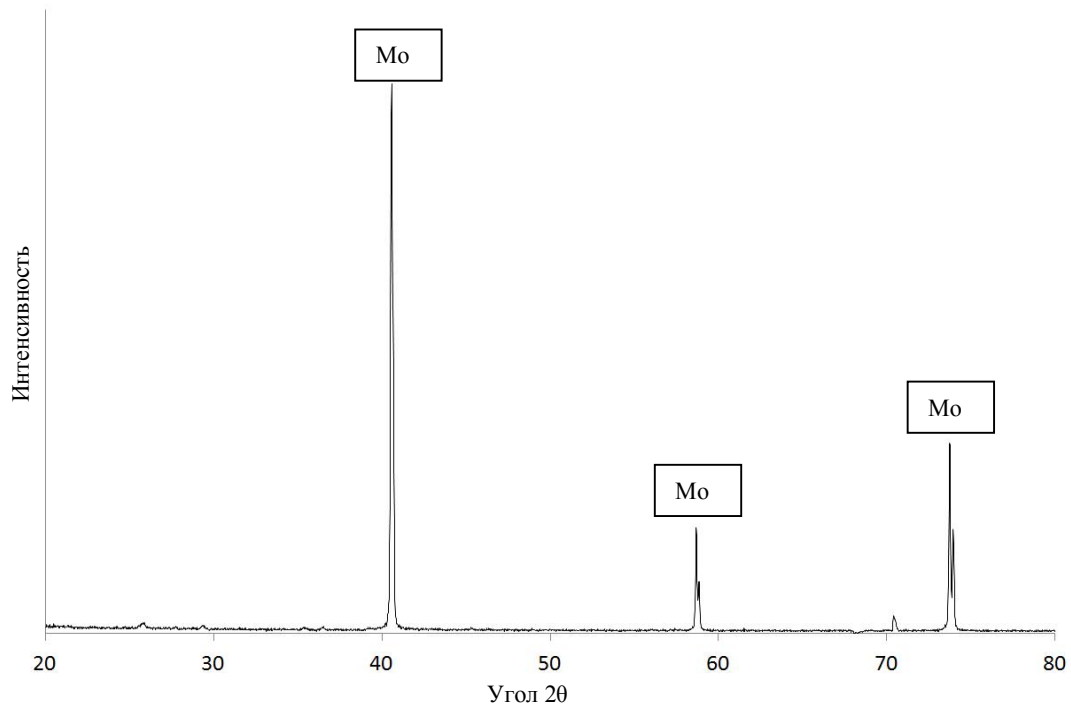


Рис.6. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка молибдена.

Важнейшей характеристикой пористых материалов помимо пористости и величины пор является также их проницаемость, которая зависит от величины открытой пористости и размера пор, т.е. определяется геометрией поровой структуры в целом. Проницаемость керамических материалов, как правило, характеризуют коэффициентом газопроницаемости, который является более стабильной величиной, нежели коэффициент проницаемости жидкостей, меняющийся во времени даже при наличии постоянной разности давления.

Так для пористой корундовой керамики установлена весьма сложная зависимость коэффициента газопроницаемости от пористости и размера пор, которая может быть выражена эмпирическим уравнением:

$$K = 0,32\Pi^{1,8}R^{1,6}, \quad (1)$$

где  $K$ - коэффициент газопроницаемости, мкм<sup>2</sup> (какое количество флюида в единицу времени протекает через единицу площади и единицу толщины пористого тела при единице разности давления с обеих сторон испытуемого образца),  $R$ - средний размер пор,  $P$ - плотность в долях единицы [6].

Математическое выражение для коэффициента газопроницаемости выводится при допущении, что течение флюида по капиллярам подчиняется закону Пуазейля:

$$V_k = \pi R^4 \tau (P_1 - P_2) / 8 \mu h, \quad (2)$$

где  $V_k$  - количество флюида, протекающее через один капилляр;

$R$ - радиус капилляра;

$P_1$  и  $P_2$  - давление соответственно на входе и выходе капилляра;

$h$  - длина капилляра, или высота образца;

$\mu$  - вязкость флюида;

$\tau$  - время.

Практически коэффициент проницаемости  $K$  рассчитывают по следующему уравнению:

$$K = \mu h V \times 2P / (S \tau \times (P_1^2 - P_2^2)) \text{ Пм (перм)}, \quad (3)$$

где  $V$  – объем газа, проходящего через испытуемый образец в см<sup>3</sup>;  $h$  – высота образца в см;  $S$  – площадь образца в см<sup>2</sup>;  $\mu$  – вязкость газа в пз;  $\tau$  – время в сек;  $P$  – давление, при котором определяется объем газа в дин/см<sup>2</sup>;  $P_1$  и  $P_2$  – давление газа соответственно до образца и после образца в дин/см<sup>2</sup>. Применительно к определенному газу из формулы можно исключить величину вязкости [7].

Установлено, что уравнение Пуазейля можно применять лишь в условиях, при которых справедлив закон Дарси, согласно которому расход линейно связан с потерей напора. Поскольку высота и площадь образца известны, определение коэффициента газопроницаемости практически сводится к измерению скорости протекания (расхода) газа  $V/\tau$  в зависимости от разности давления [7].

Определение размера пор в образцах проводилось методом «пузырька» (ГОСТ Р 50516-93. Мембраны полимерные, метод определения точки пузырька плоских мембран). Настоящий стандарт распространяется на полимерные ультра- и микрофильтрационные плоские гидрофильные и гидрофобные мембраны и устанавливает метод определения точки пузырька мембран по дистиллированной воде или спирту. Метод распространяется на



Рис. 7. Внешний вид ячейки для определения размера пор методом пузырька.

на мембраны с максимальным размером пор от 0,1 до 15 мкм и заключается в определении минимального давления газа, необходимого для продавливания пузырька газа через поры плоской гидрофильной мембраны, пропитанной водой, или через поры плоской гидрофобной мембраны, пропитанной спиртом. Для этого тонкую пористую мембрану вымачивают в жидкости и зажимают в ячейку (рис. 7). Заполняют ячейку жидкостью так, чтобы поверхность жидкости полностью покрывала поверхность пористой мембраны. В ячейку под мембрану подают газ. Непрерывно измеряют давление газа. Максимальный размер пор



рассчитывают по давлению, при котором первый пузырек газа проходит через мембрану.

### **Результаты и их обсуждение.**

Способ изготовления материала с градиентной пористой структурой заключается в следующем. Первоначально крупнозернистый порошок плавленного карбида титана перемешивался с добавкой 7,5 масс.% никеля и 2,5 масс.% молибдена. После введения в шихту раствора связующего, её просушивали и формовали одноосным прессованием в цилиндрической матрице при давлении ~75 МПа. Полученная прессовка в дальнейшем подвергалась термообработке при температуре 1250°C в течение 5 минут с нагревом от комнатной до температуры выдержки за три часа и последующем остывании до комнатной температуры за то же время. В результате получили образец в виде таблетки диаметром 38,0 мм и высотой 5,5 мм, достаточно прочные для манипулирования с ними. Следует отметить, что спекание образца из того же порошка плавленного карбида титана без металлических добавок при этой же температуре не привело к образованию достаточно прочных связей между частицами и в результате образец рассыпался при малейшем взаимодействии с ним. После были проведены эксперименты по определению проницаемости полученного материала и наибольшего размера пор. Данные представлены в [таблице 1](#).

Далее на фронтальную поверхность полученного высокопористого образца методом spin-coating наносили суспензию из наноразмерного порошка карбида титана, полученного гидридно-кальциевым методом, и раствора поливинилового спирта с добавлением 50 масс.% никеля и 25 масс.% молибдена. Использование за основу суспензии ультрадисперсного порошка карбида титана позволяет получить селективный фильтрующий слой с порами субмикронных и нано размеров. Температура спекания была выбрана равной 1000°C. Нагрев до заданной температуры составил 3 часа, выдержка в течение 7 минут и далее охлаждение до комнатной температуры за 3 часа. После спекания образца на селективном слое отсутствовали макротрещины и отслаивания. На растровом электронном микроскопе была исследована микроструктура полученного пористого образца. На [рис. 9](#) можно заметить наличие в объеме образца области с грубопористой (размер пор ~10 мкм) структурой и поверхностный слой с более мелкими порами. На [рис.10](#) представлено РЭМ изображение микроструктуры крупнопористой подложки. Хорошо видно, как в результате спекания произошло «обволакивание» частиц порошка карбида титана сплавом никеля и молибдена, что подтверждает хорошую смачиваемость этими металлами.



Рис.9 Микрофотография приповерхностной области образца.

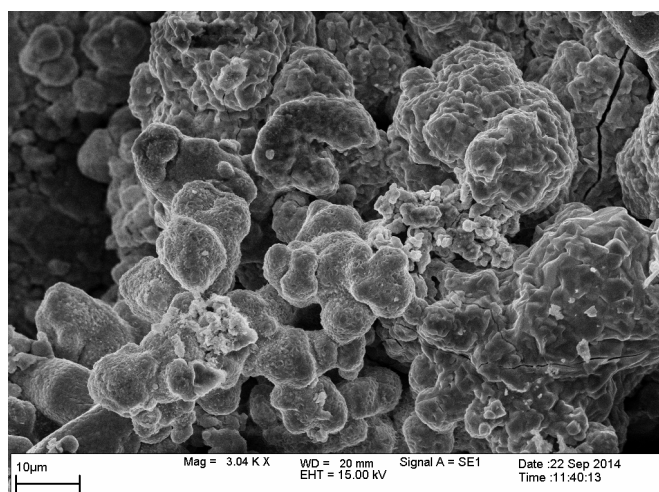


Рис.10 Микрофотография спеченного образца.

Результаты исследования полученного пористого образца представлены так же в [таблице 1](#). Обработка экспериментальных данных позволила определить такие характеристики спеченного образца, как пористость, проницаемость и максимальный размер пор (тонкость фильтрации). Результаты расчетов представлены в [таблице 2](#).

Таблица 1.

Образец	Поток воздуха через образец при перепаде давления 0,5 атм, л/(мин×см <sup>2</sup> )	Поток воздуха через образец при перепаде давления 1 атм, л/(мин×см <sup>2</sup> )	Поток воды через образец при перепаде давления 0,5 атм, л/(мин×см <sup>2</sup> )	Поток воды через образец при перепаде давления 1 атм, л/(мин×см <sup>2</sup> )	Давление, при котором появляется первый пузырек воздуха на поверхности образца, атм
до нанесения селективного слоя	26,2	32,0	0,09	0,18	0,3
с селективным слоем	18,9	-	0,05	0,1	0,4

Таблица 2.

Образец	Общая пористость, %	Тонкость фильтрации, мкм	Проницаемость при перепаде давления 0,5 атм, рассчитанная по формуле (3), нПм
до нанесения селективного слоя	39	0,46	5,7
с селективным слоем	~39	0,32	4,1

Как можно заметить, нанесение селективного слоя и его спекание при температуре 1000°C сократило пропускную способность фильтра почти в полтора раза по сравнению с образцом без такого слоя. Максимальный размер пор также уменьшился приблизительно в полтора раза. Снижение потока воздуха или жидкости говорит о том, что крупные поры подложки после нанесения селективного слоя оказались перекрыты тонкопористой структурой. Нанесение дополнительных слоев позволит повысить и регулировать степень очистки такого материала.

### **Выводы.**

1. Синтезированы фильтры, изотропная пористая структура которых обладает следующими характеристиками: тонкость фильтрации около 460 нм при общей пористости 39%, газовая проницаемость 5,7 нПм при перепаде давления 0,5 атм.
2. Синтезированы фильтры с градиентной структурой с тонкостью фильтрации 320 нм и газовой проницаемостью 4,1 нПм при перепаде давления 0,5 атм.
3. Расход воды при перепаде давления 0,5 атм на фильтре с градиентной структурой составлял 3 л/(ч×см<sup>2</sup>).
4. Расход газа при перепаде давления 0,5 атм на фильтре с градиентной структурой составлял около 19 л/(мин×см<sup>2</sup>).
5. Многократная регенерация фильтров осуществляется обратным импульсным потоком очищенной воды или высокотемпературным отжигом.

### **Литература**

1. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Уваров В.И. Капиллярно-пористые СВС-материалы для фильтрации жидкостей и газов // Наука-производству. 2001. № 10. С. 28-32.
2. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1980, 496.
3. Уваров В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Способ получения пористого материала и материал, полученный этим способом // Патент Российской Федерации № 2175904. 2011. Бюл. № 32.
4. Янюшкин А.С., Якимов С.А., Петров Н.П., Архипов П.В. Исследование поверхности безвольфрамового твердого сплава, шлифованного комбинированным методом // Системы. Методы. Технологии. 2009. № 2. С. 70-77.
5. Алымов М.И., Шустов В.С., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Синтез нанопорошков карбида титана и изготовление пористых материалов на их основе// Российские нанотехнологии. 2011. № 1-2. С.84-89.
6. Керамика из высокоогнеупорных окислов, под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. М., Металлургия, 1977. 304 с.
7. Бакунов В.С., Балкевич В.Д. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М. Изд-во литературы по строительству. 1972г. 352 с.