

Изучение газовой проницаемости рутильной керамики, полученной окислительным конструированием

И. А. Ковалев, А. В. Воробьев, А. С. Чернявский, А. Н. Нечаев, К. А. Солнцев

В результате экспериментов по моделированию стенки керамических сотовых блоков, получаемых с применением подхода окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК), были синтезированы образцы рутильной керамики. Изучена их газовая проницаемость относительно кислорода во всем временном интервале синтеза для температуры 875°C и свыше 40 суток для температуры 750°C.

Ключевые слова: ОКТК, компактный рутил, удельный поток кислорода, коэффициент газовой проницаемости, кнудсеновская диффузия, пористость.

As a result of simulation experiments walls of ceramic honeycomb blocks obtained using by means of thin-walled ceramic oxidative constructing approach, rutile ceramic samples were synthesized and their gas permeability with respect to oxygen in the whole time interval for the synthesis temperature 875°C and more than 40 days for the temperature of 750°C was studied.

Keywords: OCTWC, compact rutile, flux of oxygen, gas permeability coefficient, Knudsen diffusion, porosity.

Введение

Ежегодно в мире производится более 100000 м³ сотовых керамических носителей катализаторов [1]. Одним из способов получения таких керамических носителей является ОКТК [2]. Суть ОКТК заключается в предварительном формировании металлической преформы из отдельных тонкостенных изделий практически любой сложности и последующем прямом окислении этой металлической преформы с получением сотового монолитного керамического изделия, сохраняющего геометрию исходных фрагментов. Таким же образом были изготовлены монолитные керамические фильтры для очистки раскаленных газов, керамические теплообменники, другие тонкостенные и ажурные керамические изделия [2 – 5]. Важными характеристиками керамического сотового монолита являются свойства стенки получаемого блока, в частности, ее газовая проницаемость.

Цель данной работы — определение газовой проницаемости стенки керамического сотового блока на модельных пластинах рутильной керамики, полученных окислительным конструированием.

Материалы и методы исследования

Пластины рутильной керамики выбирали из образцов компактного рутила, полученного на различных стадиях окисления титановых преформ в печи со свободным доступом воздуха при 750 и 875°C. Кинетику окисления контролировали термогравиметрическим методом [6]. Газовую проницаемость изготовленных пластин рутила исследовали методом газовой хроматографии с помощью хрономатографа “Кристалюкс 4000М” при нормальных условиях [7]. Относительная погрешность измерений 5 – 6%.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для ранних стадий окисления исследование газовой проницаемости проводили на модельных керамических пластинах, синтезированных при температуре 875°C. Пластины рутила получали окислением титановых дисков марки ВТ1-00, диаметром $d = 60$ мм и толщиной $h = 10$ мм в одинаковых условиях и температурных режимах. Время синтеза образцов выбирали таким образом, чтобы на

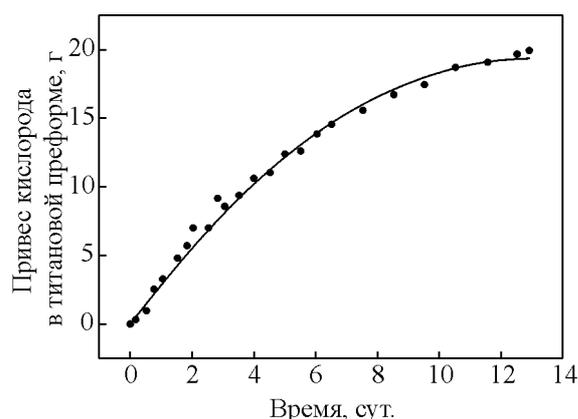


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода воздуха титановой преформой $d = 60$ мм, $h = 10$ мм при температуре 875°C .

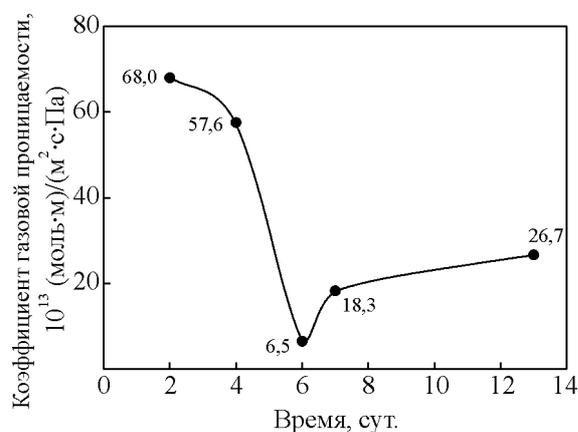


Рис. 2. Зависимость коэффициента газовой проницаемости образцов рутила относительно кислорода, полученных из окисления литых титановых дисков ($d = 60$ мм, $l = 10$ мм) при 875°C в зависимости от времени окисления.

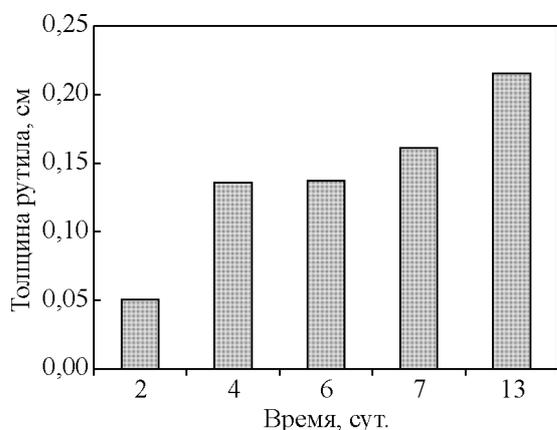


Рис. 3. Зависимость толщины рутила от времени окисления титановой преформы.

основании данных, полученных с кинетической кривой (рис. 1), изучить свойства керамики в ее наиболее важных точках: 2, 4, 6, 7 и 13 суток окисления (табл. 1). Для каждой точки синтезировали по 3 образца.

Таблица 1

Усредненные результаты экспериментальных данных исследования газовой проницаемости модельных пластин рутила относительно кислорода при температуре синтеза 875°C

Время синтеза, сут.	Коэффициент газовой проницаемости	
	$\text{П} \cdot 10^{13}$, (моль·м)/(м ² ·с·Па)	$\text{П} \cdot 10^7$, (см ³ ·см)/(см ² ·с·см рт.ст.)
2	68,0	20,3
4	57,6	17,2
6	6,48	1,93
7	18,3	5,47
13	26,7	7,97

Зависимость значений коэффициентов газовой проницаемости керамики, синтезированной на начальном этапе окисления при 875°C от времени окисления, представляет кривую с минимумом в точке 6 суток (рис. 2). Для рутильных пластин, полученных на начальном участке кинетической кривой, также контролировали толщину образовавшегося керамического слоя (рис. 3).

Для изучения газовой проницаемости модельных пластин, полученных при более длительном времени окисления преформ, были синтезированы две серии образцов керамики: для температуры 750°C время синтеза составляло 40, 86, 130, 150 и 210 суток, а для температуры 875°C — 40, 50, 105, 158 суток (табл. 2). На рис. 4 представлены кинетические кривые поглощения кислорода воздуха титановыми преформами. Для каждой отмеченной точки синтезировали по 3 рутильных образца.

Из рис. 5 и табл. 2 видно, что значения коэффициентов газовой проницаемости образовавшегося слоя рутила изменяются нелинейно с течением времени. Плотный слой рутила, обладающий достаточной прочностью для того, чтобы использовать его как модельную пластину, сформировался на вторые сутки окисления титанового диска. С ростом толщины слоя окислы вплоть до шестых суток, ее газовая проницаемость непрерывно уменьшалась и на шестые сутки окисления диска достигла своего минимального значения. В это же время произошла остановка прироста толщины рутила с одновременным возрастанием газовой проницаемости образовавшегося керамического слоя практически в три раза от минимального значения. Сопоставление толщины образовавшегося слоя керамики со значе-

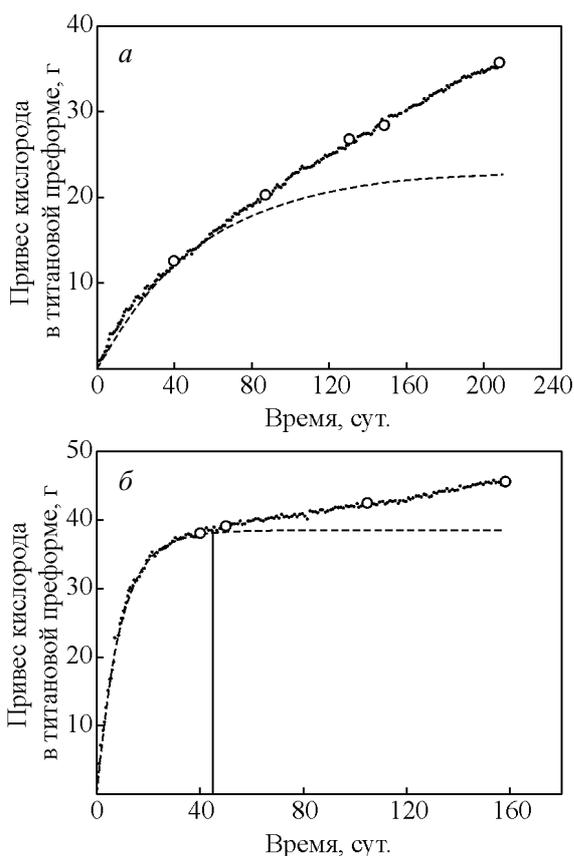


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода из воздуха титановой преформой ($d = 60$ мм, $l = 33$ мм) при температурах: а – 750°C, б – 875°C.

ниями его газовой проницаемости показывает, что наименьшую проницаемость имели образцы, синтезированные за 6 суток. Из рис. 3 видно, что этому времени синтеза соответствует остановка роста толщины керамического оксидного слоя. Время остановки прироста толщины составляло прибли-

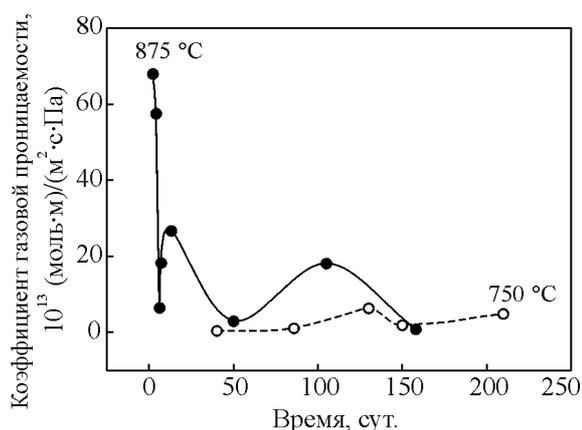


Рис. 5. Изменение коэффициентов газовой проницаемости образцов рутила.

зительно 24 часа. Затем, в течение следующих 24 часов, толщина слоя выросла на 17%, одновременно увеличилась и газовая проницаемость образца. Газовая проницаемость керамики возрастала до некоторого предельного значения, после чего вновь начинала уменьшаться. Всего в интервале 210 суток таких чередований наблюдали три. Прирост массы преформы за счет поглощенного кислорода происходил непрерывно. С понижением температуры окисления титановых преформ до 750°C так же наблюдали чередование снижения и роста значений коэффициентов газовой проницаемости. Так как при более низких температурах синтеза образовывалась более плотная керамика, значения коэффициентов газовой проницаемости для нее были ниже чем для керамических пластин, полученных при 875°C. Значения коэффициентов газовой проницаемости компактного рутила относительно кислорода коррелируют с ранее полученными данными по газовой проницаемости относительно азота [7], что подтверждает прони-

Таблица 2

Усредненные результаты экспериментальных данных, полученных при исследовании газовой проницаемости образцов рутила относительно кислорода

Температура синтеза, $T_{\text{синт}}$, °C	Размеры исходной преформы $d \times l$, мм ²	Время окисления титановой преформы, $T_{\text{окисл}}$, сут.	Коэффициент газовой проницаемости $P \cdot 10^{13}$, (моль·м)/(м ² ·с·Па)
875	60 × 10	2	68,0
	60 × 10	4	57,6
	60 × 10	6	6,48
	60 × 10	7	18,3
	60 × 10	13	26,7
	60,7 × 33	50	2,98
	60,7 × 33	105	18,2
	60,7 × 33	158	0,77
	750	60 × 33,5	40
60 × 33,5		86	1,1
60 × 33,5		130	6,15
60 × 33,5		150	1,88
60 × 33,5		210	4,78

цаемость плотного слоя рутила для кислорода и азота по механизму кнудсеновской диффузии. Экспериментальные данные согласуются с теоретической математической моделью, предложенной в работе [8].

Заключение

В результате экспериментов по моделированию стенки керамических сотовых блоков, получаемых окислительным конструированием, были синтезированы образцы рутильной керамики и изучена их газовая проницаемость во всем временном интервале синтеза для температуры 875°C и свыше 40 суток для температуры 750°C.

Изучение газовой проницаемости относительно кислорода модельных образцов рутила выявило нелинейную закономерность ее изменения в зависимости от времени окисления преформы.

На протяжении всего окисления титановых преформ для различных температур проведения процесса наблюдали чередование снижения и роста значений коэффициентов газовой проницаемости компактной керамики.

Образовывающийся в течение всего процесса окисления титановой преформы слой компактного рутила проницаем для газов и не является препятствием для транспорта кислорода в зону реакции.

Литература

1. Boger T., Heibel A.K., Sorensen C.M. Monolithic catalyses for the chemical industry. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, v. 43, p. 4602 – 4611.

2. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Буслев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. *Докл. АН.*, 2001, т. 378, № 4, с. 492 – 499.
3. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Чернявский А.С., Дуденков И.В. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОТК) при температуре выше точки плавления металла. *Докл. АН*, 2002, т. 385, № 3, с. 372 – 377.
4. Shustorovich E., Solntsev K.A., Shustorovich V. Monolithic metal oxide thin-wall substrates with clothed and open sells: optimal designs by theoretical modeling and experiment. *Proc. SAE Congress*. 5 – 8 March 2001, Detroit, USA. SAE Paper 2001-01-0931.
5. Shustorovich V., Shustorovich E. Actual relationship between load and deflection for cellular ceramic substrates effective module of substrates and materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, v. 23, no. 10, p. 1715 – 1722.
6. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Кинетика получения рутила прямым окислением титана на воздухе при 850°C. *Неорганические материалы*, 2004, т. 40, с. 1 – 5.
7. Ковалев И.А., Воробьев А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Определение газовой проницаемости рутила, полученного окислительным конструированием. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2012, т. 78, № 3, с. 44 – 46.
8. Солнцев К.А., Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А. Явление бифуркации в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики при нагреве массивных титановых преформ. *Органические материалы*, 2010, т. 46, № 2, с. 1 – 6.

Статья поступила в редакцию 13.12.2012 г.

Ковалев Иван Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), младший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения и термической обработки металлов. E-mail: vankovalskij@mail.ru.

Воробьев Анатолий Валентинович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области хроматографического анализа. E-mail: avvorob@imet.ac.ru.

Чернявский Андрей Станиславович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: andreych_01@mail.ru.

Нечаев Александр Николаевич — Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н.Флерова (г. Дубна, Московская обл.), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области мембранных процессов. E-mail: nechaeffalexander@yandex.ru.

Солнцев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), доктор химических наук, академик РАН, директор института. Ведущий специалист в области неорганической химии, керамических материалов и материаловедения. E-mail: ksolntsev@mtu-net.ru.