

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕБОЛЬШИХ МИКРОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТ

АННОТАЦИЯ

Порометрия капиллярных потоков позволяет измерять наименьший/наибольший/средний диаметр пор, распределение пор по размерам, газовую/жидкостную проницаемость керамических трубок с ультра тонкими стенками. Ртутный порозиметр не в состоянии определять все эти свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические мембраны являются важными компонентами во многих отраслях промышленности, поскольку обладают важнейшими уникальными свойствами: температурная устойчивость, пригодность к многократному использованию, прочность, инертность и др. Современные технологии производства успешно наладили производство ультра тонких керамических компонент включая трубки диаметром до нескольких микрон. Функционирование и коэффициент полезного действия определяется размерами пор и распределением пор. Новый метод был разработан для измерения диаметров очень маленьких пор небольших трубчатых мембран с очень низкой проницаемостью. Метод позволяет определять диаметр наиболее узкой поры, которая действует как барьер. В статье приводятся результаты исследований характеристик пористой структуры микро трубчатых керамических мембран используя инновационный метод тестирования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материал

Исследуются тонкостенная микро трубчатая алюминиевая и композитная (двуокисная) мембраны. Обработка этих материалов основана на электрофоретическом смещении (EPD). Электрофорез – это движение заряженных частиц в суспензии под действием электрического поля [1]. Первое использование процесса EPD было нанесение ThO₂ и вольфрама на платиновом катоде в 1933 [2]. Далее процесс был модернизирован и использован для производства керамических трубок. Трубки были около 0.1 – 3 мм в диаметре в более 150 мм в длину. Поперечное сечение микро трубчатой алюминиевой мембраны показано на рисунке 1. Эта трубка около 1.3 мм в диаметре и 0.1 мм толщина стенок.

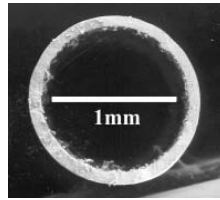
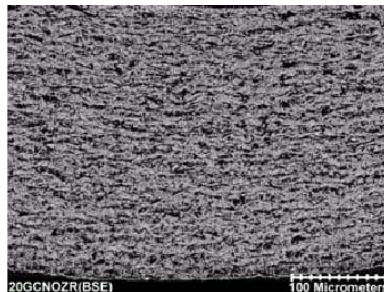
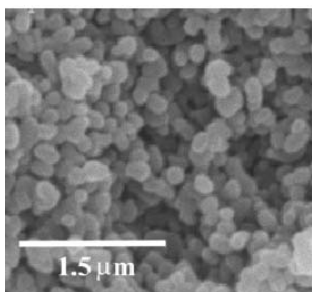


Рисунок 1. Поперечное сечение типичной пористой алюминиевой трубки.

SEM фотография поперечного сечения алюминиевой трубки показана на Рисунке 2 (а). Стенка трубки имеет гранулярную структуру и значительную межзеренную пористость. Структура композитной трубки показана на Рисунке 2(б). Композит также показывает значительную пористость.



(a) (b)

Рисунок 2. SEM структура. (а) Алюминиевая трубка. (б) Композитная трубка.

Синтезированная керамическая мембрана может содержать закрытые поры, глухие поры, и сквозные поры. Закрытые поры не доступны. Глухие поры не позволяют проходить потоку. Но только сквозные поры определяют заградительные свойства и проницаемость мембраны. Порометрия капиллярных потоков используется для оценки пористой структуры сквозных пор керамических микро трубчатых мембран.

Порометрия капиллярных потоков

Принцип действия: Поры исследуемого материала заполняются жидкостью, чья свободная поверхностная энергия с образцом меньше чем свободная поверхностная энергия образца с нереагирующим газом. Такая жидкость называется смачивающей жидкостью. Смачивающая жидкость спонтанно заполняет поры. Далее жидкость вытесняется давлением нереагирующего газа, подаваемого с одной стороны образца. Поры, из которых вытесняется жидкость, позволяют газу проникать сквозь образец. (Рисунок 3).

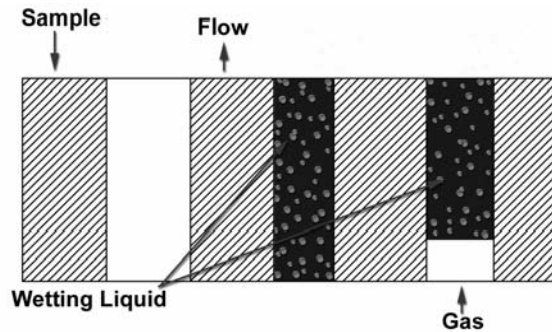


Рисунок 3. Принцип капиллярной потоковой порометрии

Давление, требуемое для вытеснения смачивающей жидкости из пор определяется следующей формулой [3]:

$$p = 4 \gamma \cos \theta / D \quad (1)$$

где, p это дифференциальное давление, γ поверхностное натяжение смачивающей жидкости, θ контактный угол смачивающей жидкости и D диаметр пор.

Измеряемое давление газа и скоростей потока газа через сухой и смоченный образец позволяют измерить многие свойства, включая диаметр суженой поры, диаметр самой большой поры, диаметр средней поры, распределение потока и газовую проницаемость [5].

Инструмент: Камера для образцов инструмента имеет уникальную структуру и дизайн, позволяющий тестировать очень маленькие образцы трубок. Поры образца заполняются специальной смачивающей жидкостью galwick™. Поверхностное натяжение 16 мДж/м². Низкое давление пара жидкости предотвращает ошибки благодаря испарению. Сухой воздух используется как рабочий газ. Инструмент также позволяет работать с высокими давлениями, требуемыми для анализа маленьких пор (~ 10 нанометров) образца. Несмотря на то, что скорости потока газа сквозь образец с маленькими порами очень низкие, прибор позволяет их точно определять. Прибор полностью автоматизирован - процесс тестирования, получение и хранение данных, составление отчетов совершаются автоматически, благодаря чему инструмент дает надежные и репродуцируемые результаты [5]. Порометр капиллярных потоков РМІ показан на Рисунке 4.



Рисунок 4. Порометр капиллярных потоков РМІ со способностью измерять газовую и жидкостную проницаемость.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Диаметр горловины сквозных пор

Давление газа и скорость потока сквозь алюминиевую трубку диаметром 2.93 мм и толщиной 0.026 мм показаны на Рисунке 5. На графике показаны кривые функции скорости потока от давления сквозь сухой и смоченный образцы соответственно. Полусухая кривая получена из сухой кривой с целью получения половины скорости потока сквозь сухой образец при любом давлении. Измеренные дифференциальные давления используются для вычисления диаметров пор по уравнению 1.

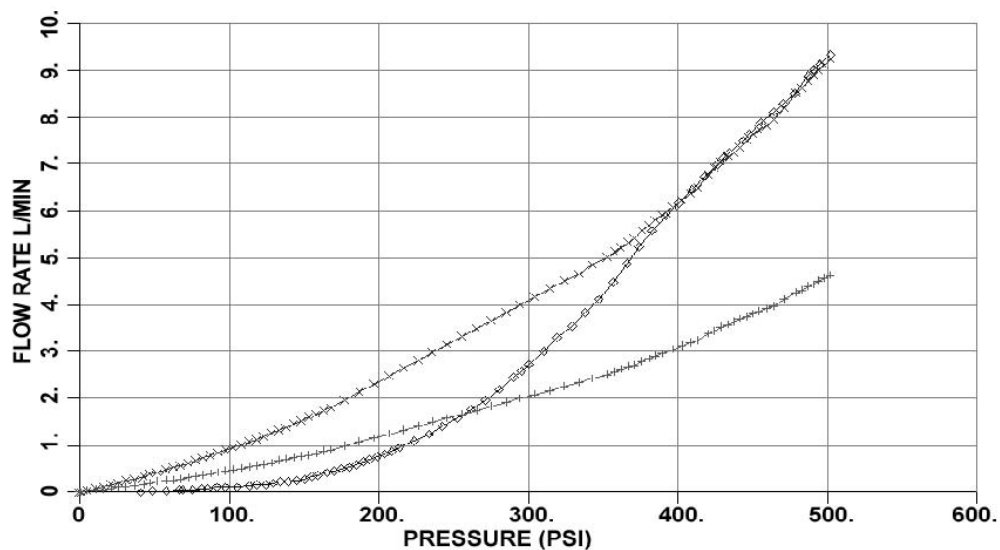


Рисунок 5. Скорость потока газа сквозь алюминиевую трубку измеренные как функция дифференциальных давлений в порометре капиллярных потоков.

Диаметр пор обычно меняется вдоль пути поры, поскольку поперечное сечение имеет тенденцию меняться по длине поры. (Рисунок 6). Когда дифференциальное давление увеличивается, газ вытесняет смачивающую жидкость из поры, и начинает свободно проникать сквозь образец. Уравнение 1 предполагает, что низкое давление требуется для вытеснения жидкости в широкой части поры. дальнейшее увеличение давления вытеснит жидкость из части поры с меньшим диаметром. (Рисунок 6). Когда давление достигает значения, достаточного для вытеснения жидкости из самой узкой части, газ вытесняет остатки жидкости из образца и свободно проходит сквозь поры. Капиллярно-потокосная порометрия определяет размеры пор при не изменяющейся скорости потока газа при заданном давлении. Следовательно, размеры поры, вычисляемые из давления, являются размерами самой узкой части поры. Диаметры сквозных пор в самой узкой части управляют потоком и барьерными свойствами трубчатой мембраны.

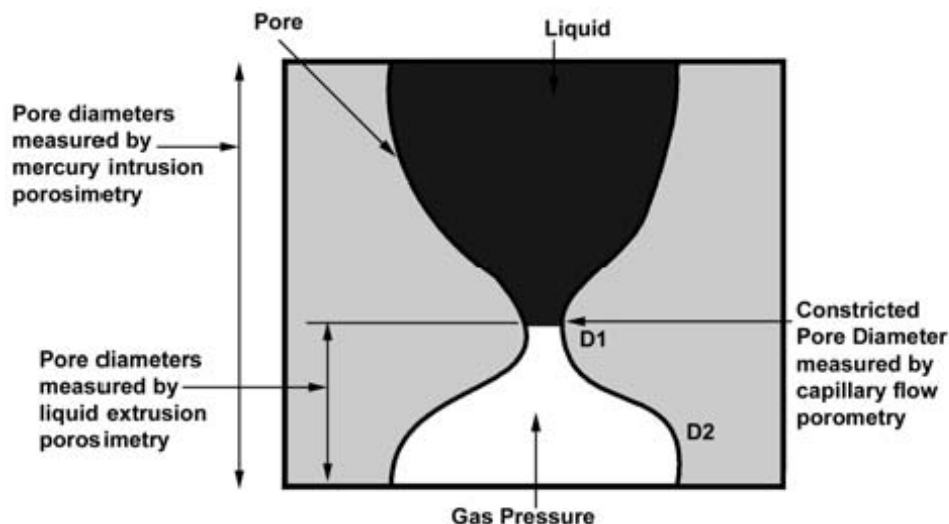


Рисунок 6. Наиболее узкая пора измеряется капиллярно-поточковой порометрией. Для сравнения показаны диаметры пор, исследуемые ртутным порозиметром.

Диаметр самой большой поры: The Наибольший диаметр сквозных пор получается из давления, необходимого, чтобы начать поток сквозь смоченный образец. Инструмент использует особый метод, регистрирующий начало потока с высокой точностью. Диаметр наибольшей поры, вычисленный из данных на Рисунке 5, является 164 нм в алюминиевой трубке. Наибольшая пора композита 487 нм. Результаты приведены в Таблице 1.

Table 1. Диаметр пор

Трубка	Размеры, мм		Диаметр пор, нм		
	Диаметр	Толщина	Наибольшая	Средняя	Диапазон
Алюминиевая	2,9	0,026	164	25,6	16-164
Композит	2,5	0,451	487	237	41-487

Средний диаметр пор: The Средний диаметр пор вычисляется из давления среднего потока, которое является давлением при котором измеряется скорость потока через полусухой образец. Поры, чей размер менее чем средняя, пропускают 50% потока, оставшиеся 50% пропускается порами размером более чем средняя. Диаметр средней поры используется для вычисления жидкостной и газовой проницаемости. [5]. Средний размер поры алюминиевой трубки, вычисленный под данным с Рисунка 5, является 25.6 нм, для композита гораздо больше (Таблица 1).

Диапазон диаметров пор: Наибольший размер диаметра поры получается из давления при котором стартует поток. Наименьший диаметр пор вычисляется из давления в точке, где встречаются кривые по сухому и смоченному образцу. Результаты двух исследованных мембран показаны в Таблице 1

Распределение потока по распределению пор

Распределение пор выражено следующей функцией f.

$$f = - d [(f_w/f_d) \times 100] / d D (2)$$

где f_w и f_d являются скоростями потока сквозь смоченный и сухой образцы при одном дифференциальном давлении. Распределение в алюминиевой трубке вычисляется из данных на Рисунке 7. Область под кривой распределения при данном диапазоне размеров дает процент потока в этом диапазоне. Трубка показывает четкое унимодалное распределение.

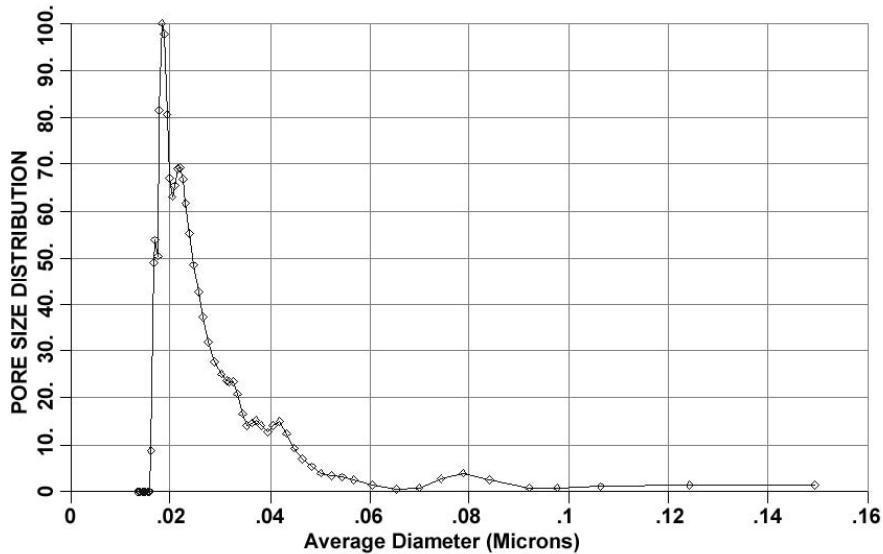


Рисунок 7. Распределение пор в алюминиевой трубке.

Распределение пор в композитной трубке показано на рисунке 8. Диапазон пор 41 - 487 нм. Хотя большинство пор находится в диапазоне 50 - 250 нм. Таким образом, распределение в композитной трубке унимодалное, но шире чем в алюминиевой.

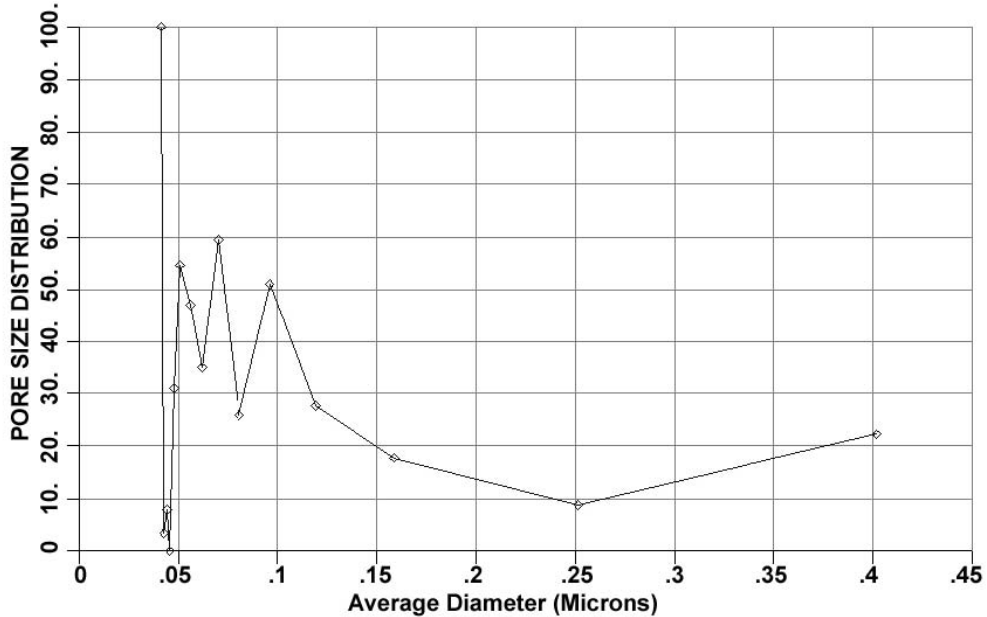


Рисунок 8. Распределение пор в композитной трубке.

Проницаемость

Проницаемость, k , определяется по закону Дарси [6].

$$\underline{F} = k [A /(\mu l)] p \quad (6)$$

где, \underline{F} – скорость потока в объеме при определенном давлении, k проницаемость, A – площадь образца, l – толщина образца, μ вязкость жидкости, p – дифференциальное давление сквозь образец.

Газовая проницаемость: Скорость потока газа, измеренная при прохождении сквозь сухой образец, (Рисунок 5) используется для вычисления газовой проницаемости образца. Инструмент обладает уникальной способностью измерить газовую проницаемость как функцию давления. Проницаемость может быть вычислена в любых требуемых единицах измерения: Darcy, Frazier, Gurley, Rayle. Воздушная проницаемость алюминиевой трубки (Рисунок 5) - 3.7×10^{-6} Дарси. Воздушная проницаемость композита 9.96×10^{-3} Дарси. Зависимость давления от проницаемости демонстрируется на Рисунке 9 посредством изменения скорости потока воздуха через образец как функцию давления до 180 PSI.

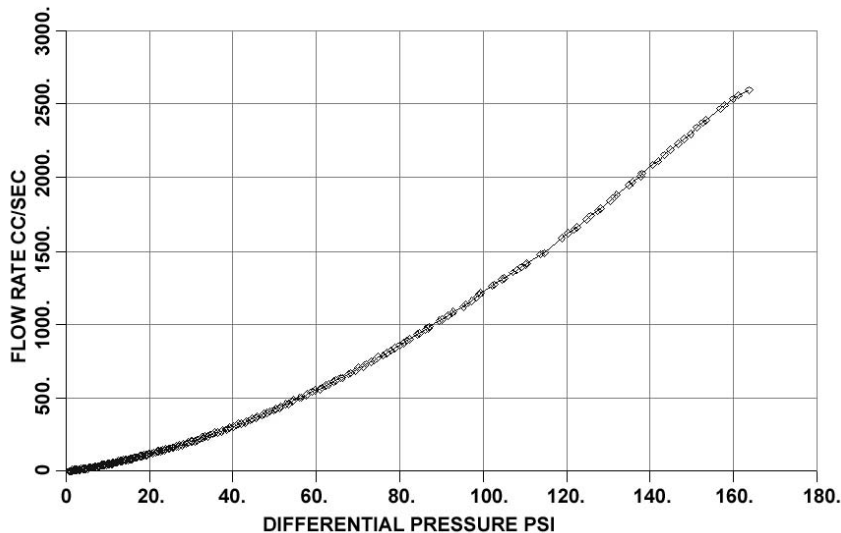


Рисунок 9. Изменение скорости потока воздуха через композит как функция давления.

Жидкостная проницаемость: Порометр капиллярных потоков позволяет измерять скорость потока жидкости сквозь образец как функцию дифференциального давления для оценки жидкостной проницаемости. Проницаемость алюминиевой трубки для воды измеренная порометром составляет 134×10^{-6} Дарси.

Сравнение с другими методами

Ртутная порозиметрия часто используется для анализа структуры пор. В этом методе ртуть под давлением проникает в поры образца. Давление и объем использованной ртути позволяют получить объем пор и распределение пор по размерам. Этот метод определяет общий объем сквозных и глухих пор. Но диаметр самой узкой части и самой широкой части пор остается неизвестным. Поскольку диаметр поры зависит от объема, каждая пора измеряется как несколько пор и широкие части пор приводят к сдвигу распределения к большим размерам пор (Рисунок 6). Распределение пор полученное ртутной порозиметрией не настолько точное, как полученное потоковой порозиметрией [7]. И газовая и жидкостная проницаемость не могут быть измерены методом ртутной порозиметрией. Кроме того, этот метод использует ртуть, которая токсична и давления очень высоки. Таблица 2 показывает сравнения двух методов.

Таблица 2. Сравнение порозиметрии капиллярных потоков с ртутной интрузионной порозиметрией.

Измеряемый параметр	Порозиметрия капиллярных потоков	Ртутная порозиметрия
Объем пор	Нет	Да
Распределение пор по объему	Нет	Да
Самый узкий диаметр поры	Да	Нет
Самый большой диаметр поры	Да	Нет
Средний диаметр пор	Да	Нет
Распределение потока	Да	Нет
Газовая проницаемость	Да	Нет
Жидкостная проницаемость	Да	Нет
Отсутствие токсичных материалов	Да	Нет
Отсутствие высоких давлений	Да	Нет
Тестирование при высоких температурах	Да	Нет
Тестирование в химических средах	Да	Нет

ЗАКЛЮЧЕНИЯ И ВЫВОДЫ

- 1 Исследовались трубчатые мембраны с диаметром в диапазоне от 0.1 до 3 мм, толщиной стенок порядка 0.1 мм и длиной несколько сантиметров, изготовленные способом EPD.
- 2 Исследование проводилось методом порозиметрии капиллярных потоков, для

характеризации любой маленькой трубчатой мембраны.

3 Алюминиевая мембрана обладает наибольшим размером пор 164 нм, средним диаметром пор 25.6 нм, диапазоном диаметров пор 16 – 164 нм, воздушной проницаемостью 3.7×10^{-6} Дарси и водной проницаемостью 134×10^{-6} Дарси. Также было измерено распределение потока через алюминиевую трубку.

4 Композитная мембрана обладает наибольшей порой 487 нм, средним диаметром пор 237 нм, диапазоном размеров 41 - 487 нм и воздушной проницаемостью 9.96×10^{-3} Дарси.

5 Исследование показало, что порометрия капиллярных потоков позволяет измерять пористые характеристики любых трубчатых мембран содержащих очень маленькие поры. Ртутная порозиметрия не позволяет измерять такие свойства.

PMIAPP, Russia

Храбров Андрей Валерьевич

107258, Москва, Россия, 1-я Бухвостова, 12/11

Тел/факс: +7-926-1328181, +7-495-2212142,

Website: www.pmiapp.ru

Email: info@pmiapp.ru