ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ, СОЗДАННОЙ ПО МЕТОДУ SPS

THE STUDY OF NANOPOROUS CERAMICS CREATED BY SPARK PLASMA SINTERING

В.Лысенко¹, д.ф.-м.н., В.Мали², к.ф.-м.н.,
А.Анисимов², к.ф.-м.н., Д.Труфанов¹, к.ф.-м.н. /vl@itam.nsc/ru
V.Lysenko¹, D.Sc., V.Mali², Ph.D., A.Anisimov², Ph.D., D.Trufanov¹, Ph.D.

Получение керамики с открытой пористостью из нанопорошка диоксида кремния "Таркосил" методом электроискрового спекания (spark plasma sintering – SPS) – перспективная технология, которая в будущем может найти использование в производстве фильтров для промышленного разделения газов.

Obtain ceramics with open porosity of the Tarkosil silicon dioxide nano-powder by spark plasma sintering (SPS) is a promising technology, which in the future may find use in the manufacture of filters for industrial gas separation.

Для разделения фракций жидкостей и газов, например, нефти и природного газа, применяется фильтрация – пропускание через пористые среды, то есть тела, пронизанные системой сообщающихся между собой пор. Фильтрацию можно выполнять с помощью мембран, избирательно проницаемых для отдельных веществ и позволяющих разделять компоненты в смесях.

Мембранные методы экологически целесообразны и наиболее экономичны в сравнении с конкурирующими технологиями разделения веществ. Например, гелий в промышленном масштабе получают из природного и нефтяного газов, в которых его концентрация очень мала, поэтому криогенные методы малоэффективны. Использование же мембранных методов получения гелиевого концентрата может существенно улучшить экономику процесса.

Важнейшая характеристика пористых тел – пористость m , определяемая как доля объема тела, приходящаяся на поры, или их объем в единице объема материала. Обычно при этом игнорируются замкнутые изолированные полости и учитываются только соединенные между собой проточные поры, которые образуют сложную разветвленную и нерегулярную сеть – поровое пространство. Пористость

большинства материалов находится в пределах 0,1–0,4.

Если мембрана имеет сравнительно крупные поры, то разделение происходит преимущественно за счет различия молекулярных масс компонентов. Когда длина свободного пробега молекул газов значительно больше диаметра пор (эффузия, течение Кнудсена), коэффициент разделения является степенной функцией отношения их молекулярных масс. В мембранах с малым размером пор действуют и другие механизмы разделения, в том числе важную роль приобретает взаимодействие компонентов со стенками пор в мембране (ситовый эффект, адсорбция).

Для разделения газов применяют мембраны из силиконов, тетрафторэтилена, полиэфиримидов, ацетилцеллюлозы, керамики, стекла [1]. Для мембранного разделения гелия и метана обычно используют либо композитные кремнийорганические, либо ацетатцеллюлозные мембраны (например, [2]). Для промышленного разделения таких газовых смесей, как CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 и O_2/N_2 , в последнее время часто используют керамические мембраны. Например, в работе [3] смесь CO_2/N_2 разделялась с помощью нанопористой керамики из диоксида кремния.

¹ Институт теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича СО РАН, Новосибирск / Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of Siberian Branch of RAS

² Институт гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН, Новосибирск / Lavrent'ev Institute of Hydrodynamics of Siberian Branch of RAS

В работе [4] на основе нанопорошка диоксида кремния "Таркосил" была создана керамика с открытой пористостью для фильтрации и сепарации газов, в частности, для обогащения смеси гелием. Керамика изготавливалась по следующей методике: порошок был смочен дистиллированной водой и просушивался в течение 2 месяцев при комнатной температуре, в результате чего были получены довольно прочные пористые заготовки, которые спекались при максимальных температурах от 600 до 1100°C. Чтобы избежать разрушения образцов при удалении из них связанной воды, использовалась низкая скорость нагрева – 4°C/мин. После 180-минутной выдержки при максимальной температуре печь отключалась, и остывала до комнатной температуры в течение 12 ч. Исследование фильтрационных и сепарационных свойств фильтров из полученной керамики показало возможность обогащения гелия в его смесях с азотом и метаном (коэффициент обогащения составил, соответственно, 0,7 и 0,6), что говорит о возможности применения таких фильтров для выделения гелия из природного газа.

В целом работа [4] показала возможность применения созданной авторами керамики для сепарации газов, однако использовавшийся процесс синтеза очень длительный и не позволяет задавать и контролировать фильтрационные и сепарационные свойства фильтров. Поэтому целью нового исследования стало определение возможности получения керамики с заданными фильтрационными и сепарационными свойствами с помощью метода спекания в электрическом поле SPS, который ранее был успешно применен для получения плотной (непористой) керамики [5].

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Используемая в работе керамика создавалась на базе нанодисперсного порошка диоксида кремния SiO_2 "Таркосил" с удельной поверхностью 140 м²/г и средним размером первичных частиц около 20 нм. Нанопорошок был получен в ИТПМ СО РАН и ИЯФ СО РАН путем испарения чистого оксида кварца пучком высокоэнергетических электронов, созданного электронным ускорителем, после чего насыщенные пары

For the separation of fractions of liquids and gases, such as oil and natural gas, filtering is used – passing through the porous medium, i.e. the body, filled with a system of interconnected pores. Filtering can be performed using membranes that are selectively permeable to certain substances and allow to separate the components in mixtures.

Membrane methods are environmentally friendly and most cost-effective in comparison with competing technologies for the separation of substances. For example, helium in the industry is produced from natural and petroleum gases, where its concentration is very low, therefore cryogenic methods are ineffective. The use of membrane methods for producing helium

concentrate can significantly improve process economics.

The most important characteristic of porous solids is porosity, defined as the proportion of body volume attributable to pores, or their volume per volume unit of the material. Usually the closed isolated cavities are ignored and only the interconnected flow-through pores, which form a complex branched and irregular network (a pore space) are considered. The porosity of most materials is in the range of 0.1–0.4.

If the membrane has a relatively large pores, the separation occurs mainly due to differences in molecular masses of the components. When the mean free path of gas molecules is much larger than the diameter of the pores (effuse, Knudsen flow), the separation factor is a power-law function of the

ratio of their molecular masses. In membranes with small pore size, there are other mechanisms of separation, including an important role of the interaction of components with the walls of the pores in the membrane (sieve effect, adsorption).

For gas separation membrane from silicones, tetrafluoroethylene, polyetherimides, cellulose acetate, ceramic, glass are used [1]. For the membrane separation of helium and methane typically membrane of organic-silicon composite or cellulose acetate are used (for example, [2]). For the industrial separation of such gas mixtures as CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 and O_2/N_2 , recently often ceramic membranes are used. For example, in [3] a mixture of CO_2/N_2 were separated using nanoporous ceramics of silicon dioxide.

вещества быстро охлаждались в потоке и коагулировались, образуя агломераты из твердых наноразмерных частиц [6].

Как и в [5], спекание производилось методом SPS в Институте гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН на установке Sinter Land Labox 1575. Основным отличием метода SPS от традиционного прессования в порошковой металлургии является приложение электрических импульсов непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву и сохранению микроструктурных параметров порошка в консолидированном материале [7–12].

Если в работе [5] для получения плотной керамики из "Таркосила" прессование проводилось при скорости нагрева 50°C/мин с максимальной температурой 1000, 1100 и 1200°C и максимальным давлением 50 МПа, то для получения пористой керамики было решено спекать нанопорошок без прессования, используя для получения образцов разной плотности и пористости разное количество порошка (разные "навески") в одном и том же объеме пресс-формы. Скорость нагрева для всех образцов была 60°C/мин с максимальной температурой 900 и 1000°C. При таких температурах образцы выдерживались в течение 1 мин, а затем ток отключался.

У полученных образцов измерялась удельная поверхность методом адсорбции и десорбции газа с использованием автоматического

прибора "Сорби-М": образец помещался в жидкий азот, через него пропускалась смесь газов азота и гелия, на выходе измерялся состав газа, после чего образец нагревался с высвобождением связанного с поверхностью азота, и состав газа измерялся повторно.

Исследования микротвердости полученной пористой керамики проводились с помощью микротвердомера ПМТ-3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Особый интерес представляло сравнение фильтративных характеристик керамических фильтров, полученных при одной и той же температуре, но при существенно разной пористости образцов, а также сравнение этих данных с результатами работы [4], когда использовался другой метод синтеза керамики. На всех нижеприведенных графиках полученные экспериментальные точки накладывались на зависимости, зафиксированные в [4].

В ходе исследования образцов керамики сначала измерялась их удельная поверхность $S_{уд}$. При температуре спекания 1000°C для образца с пористостью 48% она равнялась 108 м²/г, а для образца с пористостью 70% – 119 м²/г. На рис.1 эти экспериментальные данные сопоставляются с зависимостью удельной поверхности керамики от максимальной температуры спекания T_c [4]. Видно, что и различие в значениях $S_{уд}$ для обоих образцов, и их отличие

In [4] on the basis of the Tarkosil silicon dioxide nano-powder ceramics with open porosity was created, which can be used for filtration and separation of gases, in particular, for the enrichment of the mixture with helium. Ceramics was produced by the following method: the powder was moistened with distilled water and was dried within 2 months at room temperature. The result is a pretty solid porous workpieces, which were baked at a maximum temperature of 600 to 1100°C. To avoid the destruction of the samples at the removal of bound water was used a low heating rate of

4°C/min. After 180 minute exposure at a maximum temperature, the furnace was turned off and cooled down to room temperature for 12 hours. The study of filtration and separation properties of the filters obtained from such ceramics showed the possibility of enrichment of helium in its mixtures with nitrogen and methane (enrichment ratio of 0.7 and 0.6), which suggests the possibility of application of such filters for separation of helium from natural gas.

In General, [4] has shown the possibility of application of ceramics created by the authors for gas separation, however, used

synthesis process is very long and does not allow to set and control the filtration and separation properties of filters. Therefore, the aim of the new study was to determine the possibility of obtaining ceramics with desired filtration and separation properties using spark plasma sintering (SPS), which was previously successfully applied for obtaining of dense (non-porous) ceramics [5].

THE METHOD OF OBTAINING NANOPOROUS CERAMICS

The ceramics was created on the basis of the Tarkosil silicon dioxide nanosized powder with a specific

Рис.1. Зависимость удельной поверхности керамики из нанопорошка диоксида кремния "Таркосил" от максимальной температуры спекания

Fig.1. The specific surface of ceramics made from Tarkosil nano-powder and its dependence on the maximum sintering temperature

от зависимости [4] – небольшие, причем ближе к этой зависимости характеристика образца с пористостью 48%.

На рис.2 приведена зависимость объемной пористости m образцов керамики

Рис.2. Зависимость пористости образцов керамики от температуры ее спекания

Fig.2. Dependence of porosity of ceramic samples on the sintering temperature

от температуры ее спекания T_c . Пористость определялась по соотношению веса сухих и мокрых (выдержанных в воде около 10 мин.) образцов. Значение $m = 0,48$ для первого образца близко к значению $m = 0,45$ для 1000°C в [4], а

surface area of 140 m²/g and an average size of primary particles of about 20 nm. The nano-powder was obtained in Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics and Budker Institute of Nuclear Physics by evaporation of pure oxide quartz under the influence of beam of high-energy electrons created by an electron accelerator, after which the saturated vapors of the substance were rapidly cooled in a stream and coagulated, forming agglomerates of solid nano-particles [6].

As in [5], spark plasma sintering was performed at the Lavrent'ev Institute of Hydrodynamics using

Sinter Land Labox 1575 facility. The main difference of SPS in comparison with traditional pressing in powder metallurgy is an application of electrical impulses directly to the sample, which facilitates rapid heating and preservation of the microstructural parameters of the powder in the consolidated material [7-12].

In [5] to obtain of dense ceramics from Tarkosil pressing at heating rate 50°C/min with a maximum temperature of 1000, 1100 and 1200°C and a maximum pressure of 50 Pa was carried out. To obtain a porous ceramics the nano-powder sintered without pressing,

using different amounts of powder in the same volume of the mold to obtain samples of different density and porosity. The heating rate for all samples was 60°C/min with a maximum temperature of 900 and 1000°C. At such temperatures, the samples were aged for 1 minute, and then the current was turned off.

The specific surface area of the obtained samples was measured by adsorption and desorption of the gas with the use of automatic instrument Sorbi-M: the sample was placed in liquid nitrogen, through which a gaseous mixture of nitrogen and helium was

Рис.3. Зависимость размера пор полученных образцов керамики от температуры ее спекания

Fig.3. Dependence of the pore size of ceramic samples on the sintering temperature

значение $m = 0,70$ существенно отличается. Усредненная плотность первой таблетки-филтра ($m = 0,48$) составила $1,17 \text{ г/см}^3$, а второй ($m = 0,70$) – $0,79 \text{ г/см}^3$.

На рис.3 показана зависимость от T_c приблизительного размера (диаметра)

пор в полученных образцах керамики, рассчитанного по значениям удельной поверхности и пористости (рис.1 и 2) в достаточно грубом предположении о наличии в образцах лишь равномерно распределенных цилиндрических пор. Из рис.3 следует, что значение $d = 18 \text{ нм}$ для первого образца ($m = 0,48$) близко к значению $d = 15 \text{ нм}$ для 1000°C в [4], а значение $d=30 \text{ нм}$ для второго образца ($m = 0,70$) существенно отличается.

Затем были проведены газодинамические испытания полученных образцов керамики при фильтрации через них гелия и азота. Чистота обоих газов превышала 99,9%. Диаметр испытываемых таблеток-филтров составлял примерно 10 мм, толщина варьировалась от 1,8 до 2,3 мм. Использована следующая схема испытаний: к одной стороне таблетки-филтра постоянно подводился рабочий газ под давлением 3 атм. Прошедший через филтр газ заполнял емкость контрольного объема, и фиксировалось время t их заполнения. Эксперименты проводились для контрольных объемов 15 и 300 см^3 .

На рис.4 представлены зависимости для азота и гелия относительного времени заполнения контрольного объема $\bar{t}$ от размера пор. Пунктиром показано значение 2,65, соответствующее относительному времени для этой пары газов при протекании по крупным каналам (эксперимент был проведен для канала диаметром 0,7 мм). На графике видно, что при

passed, the output composition of the gas was measured, and then the sample was heated to release nitrogen bound to the surface nitrogen, and the gas composition was measured again.

Study of microhardness obtained porous ceramics was carried out by means of microdurometer PMT-3.

THE STUDY OF SAMPLES OF NANOPOROUS CERAMICS

Of particular interest was the comparison of the filtration characteristics of ceramic filters, obtained at the same temperature, but at significantly

different porosity of the samples, and the comparison of these data with the results of [4], which used a different method for the synthesis of ceramics. In all the graphs below, the experimental points superimposed on the dependencies documented in [4].

In the study of samples of ceramics, their specific surface area SS was first measured. When the sintering temperature of 1000°C for the sample with a porosity of 48%, it was equal to $108 \text{ м}^2/\text{г}$, while for the sample with a porosity of 70% – $119 \text{ м}^2/\text{г}$. In fig.1 these experimental data are compared with the dependence of the specific surface of ceramics on

the maximum sintering temperature T_c [4]. It is evident that the difference in the values of S_s for both samples and their difference from data of [4] are small, and closer to this dependence is the characteristic of the sample with a porosity of 48%.

Fig.2 shows the dependence of the volumetric porosity m of samples of ceramics on the sintering temperature T_c . The porosity was determined by the ratio of weight of dry and wet (aged in water for about 10 minutes) samples. The value $m=0.48$ for the first sample is close to the value $m=0.45$ for 1000°C [4], and a value of $m=0.70$ is significantly

уменьшении размера пор (по крайней мере, когда он меньше 20 нм) относительное время заполнения контрольного объема растет. Это объясняется тем, что при уменьшении размера пор атомы гелия, имеющие радиус около 0,12 нм, замедляются в них меньше, чем более крупные молекулы азота, имеющие радиус примерно 0,18–0,19 нм.

Рис.4 показывает, что значение $\bar{t} = 2,75$ для первого образца ($m = 0,48$) близко к значению $d = 2,7$ для 1000°C в работе [4]. В то же время оно превышает значение 2,65 для крупных каналов. Это говорит о возможности частичной сепарации газов из их смесей с помощью полученной керамики, в частности, из смеси гелия и азота, или, например, выделения гелия из природного газа, состоящего в основном из метана.

Микротвердость полученной по методу SPS пористой керамики оказалась довольно высокой – 4–6 ГПа.

Из рис.1–4 следует, что изготовленный по методу SPS первый образец ($m=0,48$) по своим характеристикам близок к пористой керамике, полученной в работе [4], а второй образец ($m = 0,70$) сильно отличается. Это свидетельствует о том, что с помощью метода SPS можно за относительно малое время получать образцы керамики с заранее заданными и контролируемыми характеристиками (пористостью и размером пор) и, соответственно, заданными коэффициентами разделения и обогащения газов.

Рис.4. Зависимость относительного времени заполнения контрольного объема от размера пор для азота и гелия
Fig.4. Dependence of the relative filling time of control volume on the pore size for nitrogen and helium

Таким образом, проведенные исследования, включавшие апробацию получения керамики с открытой пористостью из нанопорошка диоксида кремния "Таркосил" методом электроскрова спекания SPS, изучение возможностей и преимуществ этого метода перед традиционным способом спекания керамики, исследование фильтрационных свойств полученной керамики для гелия и азота, определение удельной поверхности, пористости, относительного времени заполнения контрольного объема и микротвердости полученных фильтров позволяют сделать вывод о возможности получения с помощью метода SPS керамики с заданными (в широком

different. The average density of the first tablet-filter ($m=0.48$) amounted to 1.17 g/cm³, and the second ($m=0.70$) – 0.79 g/cm³.

Fig.3 shows the dependence of T_c on approximate size (diameter) of the pores in the samples of ceramics, calculated from the values of specific surface area and porosity (fig.1 and 2) with a rough assumption of the presence in the samples of only uniformly distributed cylindrical pores. Fig.3 shows that the value $d=18$ nm for the first sample ($m=0.48$) is close to the value $d=15$ nm for 1000°C [4], and a value of $d=30$ nm for the second sample ($m=0.70$) differs significantly.

This was followed by a gas-dynamic tests of the samples of ceramics for filtration of helium and nitrogen. Purity of both gases exceed 99.9%. Diameter of the tablets of tested filters was approximately 10 mm, the thickness ranged from 1.8 to 2.3 mm. The following scheme of tests was used: working gas under pressure of 3 atm was continuously supplying to one side of the tablet filter, the gas, which passed through the filter, filled the control capacity and the time of filling was fixed. The experiments were conducted for control volumes 15 and 300 cm³.

Fig.4 shows the dependence of relative time of filling $\bar{t}$ of control volume on the pore size for nitrogen and helium. Dotted line shows the value of 2.65 corresponding to the relative time for this pair of gases when the flow through the major channels (the experiment was conducted for the channel with a diameter of 0.7 mm). The graph shows that with decreasing pore size (at least when it is less than 20 nm) relative time of the filling of control volume grows. This is because helium atoms, having a radius of about 0.12 nm, slow down in the pores of small size smaller than larger molecules of

диапазоне) фильтрационными и сепарационными свойствами.

Работа выполнена в рамках проекта фундаментальных исследований СО РАН III.234.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991.
2. Патент РФ № 2026725. Мембранный аппарат для разделения газов / Савинов А.В., Ковтеба Е.М., Тарасов А.В. – Бюл. № 2, 1995.
3. Lee Y.E., Kang B.S., Hyun S.H., Lee C.H. Organic-Templating Approach to Synthesis of Nanoporous Silica Composite Membranes (II): MTES-Templating and CO₂ Separation. – Separation Science and Technology, 2005, V. 39, issue 15, p. 3541–3557.
4. Лысенко В.И., Труфанов Д.Ю., Бардаханов С.П. Фильтрация и сепарация газов через нанопористую керамику. – Теплофизика и аэромеханика, 2011, т. 18, № 2, с. 285–292.
5. Анисимов А.Г., Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Зобов К.В., Лысенко В.И., Мали В.И., Труфанов Д.Ю. Влияние условий спекания на структуру и свойства керамики из наноразмерных порошков оксида кремния. – Вестник НГУ. Серия «Физика», 2013, т. 8, вып. 1, с. 107–114.
6. Патент РФ № 2067077. Способ получения ультратдисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния / Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А. и др. – Бюл. № 27, 1996.
7. Garay J.E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials. – Annual Review of Materials Research. 2010, V. 40, p. 445–468.
8. Hulbert D.M., Anders A., Dudina D.V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E.J., and Mukherjee A.K. The absence of plasma in "spark plasma sintering". – Journal of Applied Physics, 2008, V. 104(3), № 033305, p. 1–7.
9. Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. – Powder Metallurgy. 2002. V. 45, № 4, p. 322–328.
10. Munir Z.A. and Quach D.V. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. – Journal of American Ceramic Society, 2011, V. 94, № 1, p. 1–19.
11. Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R., Munir Z.A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. I. Effect of dc pulsing on reactivity. – Materials Science and Engineering A, 2005, V. 394, p. 132–138.
12. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. – Journal of Materials Science, 2006, V. 41, p. 763–777.

nitrogen, having a radius of about 0.18 to 0.19 nm.

Fig.4 shows that the value of $t=2.75$ for the first sample ($m=0.48$) is close to the value of $d=2.7$ for 1000°C in [4]. At the same time, it exceeds the value of 2.65 for large channels. This suggests the possibility of partial separation of gases from mixtures using the obtained ceramics, in particular, from a mixture of helium and nitrogen, or, for example, of separation of helium from natural gas consisting mainly of methane.

Microhardness obtained porous ceramics was quite high – 4–6 GPa.

Fig.1-4 shows that characteristics of the first sample ($m=0.48$) are similar to porous ceramics obtained in [4], and the second sample ($m=0.70$) is very different. It can be concluded that by using the SPS method it is possible to produce in a relatively short time the ceramics samples with predetermined and controllable characteristics (porosity and pore size) and, respectively, specified coefficients of the separation and enrichment of gases.

Thus, the conducted researches included approbation of producing of ceramics with open porosity using Tarkosil silicon dioxide nanopowder and method of spark plasma

sintering, the study of the possibilities and advantages of this method compared to the traditional sintering of ceramics, the study of the filtration properties of the obtained ceramics for helium and nitrogen, determination of specific surface area, porosity, relative time of the filling of control volume and microhardness of obtained filters, allow to draw a conclusion about the possibility of obtaining using SPS of ceramics with desired filtration and separation properties.

The study is done in the framework of the project of fundamental research of SB RAS III.234.1. ■