

Zofia Puff<sup>1</sup>, Jerzy Raabe<sup>2</sup>, Ewa Bobryk<sup>3</sup>

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

## METODA WYTWARZANIA WIELOWARSTWOWEJ CERAMIKI POROWATEJ

Ceramiczne elementy filtracyjne posiadające kształt rur jedno- i wielokanałowych są materiałami wielowarstwowymi składającymi się z podłoża (o wielkości porów  $5+10 \mu\text{m}$ ) i warstw filtracyjnych nakładanych na wewnętrzną powierzchnię kanałów. W przypadku warstwy mikrofiltracyjnej wielkość jej ziaren jest kilkanaście razy mniejsza od wielkości porów podłoża i ziarna te podczas nakładania warstwy mogą wnikać w głąb podłoża, zwiększając opory przepływu (rys. 2). Zwiększone opory przepływu utrudniają filtrację, szczególnie w wielokanałowych elementach filtracyjnych, w których droga przepływu przesąca jest znacznie wydłużona (rys. 3). Podjęte badania miały na celu wyeliminowanie zjawiska wzajemnego przenikania warstw o różnej granulacji ziaren podczas bezpośredniego nakładania warstwy mikrofiltracyjnej metodą zanurzeniową (rys. 4) na makroporowate podłoże bez stosowania warstw pośrednich. Zastosowano dwie metody „blokowania” przenikania warstw o znacznie różniące się wielkości tworzących je ziaren: przez nasycenie makroporowatego podłoża zolem akrylamidu oraz przez dodatek tego zolu do gęstwy używanej do nakładania warstwy mikrofiltracyjnej metodą zanurzeniową. W pierwszym przypadku nie uzyskano oczekiwanego efektu, ponieważ zaobserwowano zjawisko zasysania drobnych ziaren warstwy mikrofiltracyjnej do wnętrza podłoża (rys. 7a). Dobre wyniki uzyskano przy pokrywaniu makroporowatego podłoża gęstwą z drobnoproszkowego proszku ( $d \sim 0,5 \mu\text{m}$ ) YSZ, zawierającej w swoim składzie (w odpowiednich proporcjach) roztwór wodny alkoholu poliwinylowego i zol akrylamidu, powodujący „blokowanie” możliwości przenikania drobnoproszkowego proszku do wnętrza podłoża (rys. 7b).

**Słowa kluczowe:** membrany ceramiczne, mikrofiltracja, warstwy porowate nieprzenikające się wzajemnie, metoda zanurzeniowa

## PREPARATION OF MULTILAYERS POROUS CERAMICS

Ceramic filtering elements in the shape of single- or multi-channel pipes are multilayer materials composed of the substrate (with pore size of  $5+10 \mu\text{m}$ ) and filtering layers applied on the inner surface of channels. As for the microfiltering layer, its grains are more than ten times smaller than the size of substrate pores, and when the layer is applied, these grains may penetrate into the substrate, and increase the flow resistance (Fig. 2). The increased flow resistance obstructs the filtration, especially in multi-channel filtering elements, in which the filtrate flows along a significantly elongated route (Fig. 3). The research was undertaken to eliminate the phenomenon of mutual penetration of layers with varied grain sizes, when the microfiltration layer is applied directly using the dip-coating method (Fig. 4) on the macro-porous substrate, with no intermediate layers used. Two methods were used to „block” penetration of layers with significantly different grain sizes: saturation of the macro-porous substrate with acrylamide sol and adding that sol to the slurry used in the dip-coating method to apply the microfiltration layer. In the first case the expected effect was not detected, as the tiny grains were sucked into the substrate interior (Fig. 7a). Good results were obtained when the macro-porous substrate was covered with the slurry made of fine-grain powder ( $d \sim 0.5 \mu\text{m}$ ) of YSZ, composed of an adequate proportion of water solution of polyvinyl alcohol and acrylamide sol, which causes „blockage” of the potential penetration of the fine-grain powder into the substrate interior (Fig. 7b).

**Key words:** ceramic membranes, mikrofiltration layer, porous layer unpenetrating each other, dip-coating

## WPROWADZENIE

Rurowe ceramiczne elementy filtracyjne (membrany) mają budowę asymetryczną i składają się z makroporowatego podłoża oraz jednej lub kilku właściwych warstw filtracyjnych. W przypadku membran do mikrofiltracji (MF) wielkość porów podłoża wynosi zwykle  $1+10 \mu\text{m}$ , zaś właściwej warstwy MF  $>ca 0,1 \mu\text{m}$ . Grubość podłoża wynosi kilka milimetrów, zaś warstwy MF kilkanaście do kilkudziesięciu mikrometrów. Schemat działania ceramicznego rurowego elementu filtracyjnego przedstawiono na rysunku 1.

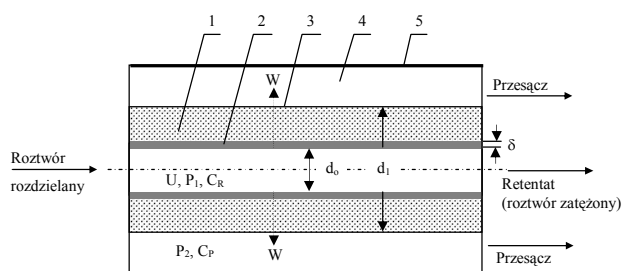
Rozmiar porów w każdej warstwie zależy od wielkości tworzących je ziaren. Według [1], zależność między

wielkością porów a wielkością cząstek tworzących warstwę filtracyjną jest zależnością liniową

$$d_p = \alpha D_z \quad (1)$$

gdzie  $d_p$  i  $D_z$  są średnicami porów warstwy tworzących ją ziaren, zaś  $\alpha$  jest współczynnikiem zależnym od ilości spoiwa, ciśnienia prasowania oraz kształtu ziarna, czyli, ogólnie mówiąc, od czynników technologicznych.

<sup>1,2</sup> dr inż., <sup>3</sup> mgr inż.



Rys. 1. Schemat działania ceramicznego rurowego elementu filtracyjnego: 1 - ceramiczne podłoże porowate, 2 - właściwa warstwa filtracyjna, 3 - kanał ciśnieniowy (roztwór rozdzielany), 4 - kanał odpływowy (przesącz), 5 - nieprzepuszczalny korpus modułu membranowego (moduł może zawierać kilka elementów filtracyjnych),  $W$  - strumień przenikający przez membranę,  $d_o$  - wewnętrzna średnica elementu filtracyjnego,  $d_1$  - średnica zewnętrzna porowatego podłoża,  $\delta$  - grubość właściwej warstwy filtracyjnej,  $U$  - szybkość przepływu,  $P_1, P_2$  - ciśnienie ( $P_1 > P_2$ ),  $C_R, C_p$  - stężenia składnika rozdzielanego w roztworze zateżonym i przesączu. Selektowność membrany  $R = 1 - C_p/C_R$

Fig. 1. Diagram of functioning ceramic filtering element: 1 - porous ceramic support, 2 - filtrating layer, 3 - pressure channel (seperating solution), 4 - outlet channel (permeat), 5 - impermeable body of membrane module (module includes some filtering elements),  $W$  - penetrating stream of membrane,  $d_o$  - inside diameter of ceramic element,  $d_1$  - outside diameter of porous support,  $\delta$  - thickness of quality filtering layer,  $U$  - rate of flow,  $P_1, P_2$  - pressure,  $C_R, C_p$  - concentration of separating ratio,  $R = 1 - C_p/C_R$  - selectivity of membrane

Spotykane są również inne zależności, np. K. Barczewski i in. [2] podają, że do projektowania cząstek warstwy filtracyjnej można wykorzystać tak zwany model 'gruntu filtracyjnego' i zależność

$$d_p = 0,155 D_z \quad (2)$$

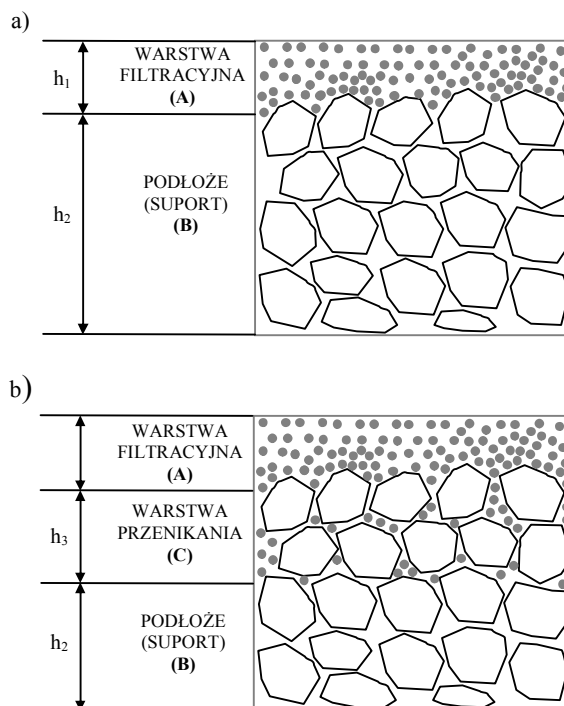
Natomiast według M. Szafrana [3], teoretyczne obliczenia wykazują, że średnica porów między ziarnami kulistymi o jednakowej średnicy wynosi

$$d_p = 0,315 D_z \quad (3)$$

Przyczyna niepowodzenia w stosowaniu prostych zależności pomiędzy wielkością ziarna a porowatością materiału, takie jak (2) i (3), wynika z nieuwzględniania współczynnika  $\alpha$  ze wzoru (1), a zatem i czynników technologicznych, od których jest on zależny. Czynniki te wskazują, że stałej wartości współczynnika  $\alpha$  można oczekiwać jedynie dla określonego proszku i wybranych warunków technologicznych jego zagęszczania. We wszystkich innych przypadkach wartość współczynnika  $\alpha$  będzie zmienna i możliwa do ustalenia jedynie na drodze doświadczalnej.

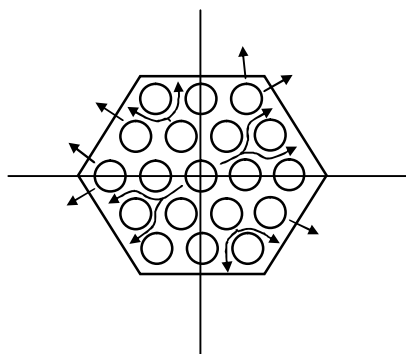
Poza wielkością porów drugim istotnym parametrem ceramicznych materiałów porowatych jest ich porowatość otwarta, decydująca o oporach filtracji i w konsekwencji o wydajności filtru. Dla danego proszku zarówno wielkość porów, jak i porowatość będzie największa, niezależnie od sposobu upakowania cząstek, dla wąskich frakcji ziarnowych proszku. W układach binarnych oba te parametry wykazują minimum przy tworzeniu mie-

szanin proszków o różnej wielkości. Stąd pojawia się problem przy wykonywaniu wielokanałowych elementów filtracyjnych złożonych z warstw proszków o różnej granulacji. W przypadku styku warstw proszków znacznie różniących się wielkością ziaren może występować powstawanie warstwy przenikania proszku drobnego w głąb warstwy proszku o znacznie większych ziarnach. Ma to miejsce właśnie podczas tworzenia warstw filtracyjnych na podłożach ceramicznych. Na przykład, przy formowaniu membran mikrofiltracyjnych stosunek wielkości ziaren warstwy filtracyjnej do ziaren podłoża może sięgać wartości 1:100. W związku z tym w trakcie osadzania warstwy filtracyjnej bezpośrednio na suporcie może tworzyć się warstwa przenikania (rys. 2). Warstwa ta wskutek obniżonej porowatości może stanowić istotne opory dla procesu filtracji i powodować obniżenie wydajności filtru. Istotną trudnością, jaką napotyka się w tym przypadku, jest brak możliwości precyzyjnej regulacji grubości warstwy filtracyjnej w procesie jej formowania. Problem ten dodatkowo komplikuje się w przypadku wielokanałowych elementów filtracyjnych. Na rysunku 3 pokazano schemat zróżnicowania długości przepływu przesączu w dziewiętnastokanałowym elemencie filtracyjnym o sześciokątnym przekroju w zależności od położenia otworu.



Rys. 2. Materiał porowaty z ostrą granicą rozdziału pomiędzy warstwami drobno- i gruboziarnistą (a) i z rozmytą granicą rozdziału (b). W przypadku (b) warstwa przenikania C o grubości  $h_3$  posiada porowatość niższą zarówno od warstwy drobnoziarnistej A, jak i gruboziarnistej B, stanowiąc największe opory filtracji

Fig. 2. Porous material with sharply outlined interface between fine-coarse grain structure (a) and with wash out boundary (b). In case (b) the penetrating layer C with thickness  $h_3$  has a low porosity as well as fine (A) and coarse (B) grain structure layer, casting the maximum resistance of filtering



Rys. 3. Schemat pokazujący zróżnicowanie długości przepływu przesączu w zależności od położenia otworu w 19-kanalowym elemencie filtracyjnym o przekroju sześciokątnym

Fig. 3. The diversification diagram of length flow permeat in relationship hole position in 19 inferned holes filtering element with hexagonal section

Obecnie stosowane są najczęściej dwie metody otrzymywania selektywnych warstw filtracyjnych. Pierwsza z nich polega na zastosowaniu warstwy lub warstw pośrednich odgradzających podłoże o dużych porach od właściwej warstwy filtracyjnej. Metoda ta wymaga jednak najczęściej kilkakrotnego wypalania podłoża z kolejno nakładanymi warstwami o różnym uziarnieniu. Dodatkowo wadą tej metody jest zmniejszenie otworów w elementach filtracyjnych wskutek nakładania warstwy lub warstw pośrednich przed nałożeniem właściwej warstwy filtracyjnej.

Inną metodą opracowaną przez zespół G.G. Karaganowa [4] jest nakładanie warstw mikro- i ultrafiltracyjnych metodą zol-żel. Jednak proces nanoszenia i otrzymywania metodą zol-żel selektywnych warstw jest złożony i wieloetapowy. Proces ten zależy od wielu czynników, takich jak wielkość i stężenie cząstek zolu, pH ośrodka, lepkość zestawu oraz związana z nią trwałość agregatów zolu, a także reżim temperaturowy suszenia i spiekania naniesionych tą techniką warstw. Opanowanie tego skomplikowanego i złożonego procesu wymaga żmudnych prac doświadczalnych w celu opracowania metodyki pozwalającej na prawidłowe poszukiwanie optymalnych warunków procesu tworzenia selektywnej warstwy filtracyjnej.

Celem pracy było wyeliminowanie wymienionych wyżej trudności przez poszukiwanie metod blokowania możliwości tworzenia się pośredniej warstwy przenikania pomiędzy właściwą warstwą filtracyjną a podłożem.

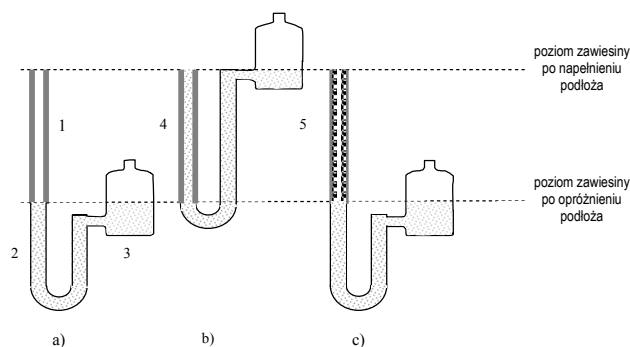
## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

- Materiałami wyjściowymi stosowanymi w badaniach były:
  - Podłoża ceramiczne: jednokanałowe rury porowate o  $\varphi_z = 21,5$  mm oraz  $\varphi_w = 14,0$  mm, porowatości otwartej 35% i średniej wielkości porów  $\sim 8$   $\mu\text{m}$ .
  - Proszki ceramiczne:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - bemit firmy Alcoa o wielkości ziarna 0,45  $\mu\text{m}$  i  $\text{ZrO}_2$  z dodatkiem 3%

mol.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) produkcji Unitec Ceramics (UK) o wielkości ziarna 0,58  $\mu\text{m}$ .

- Materiały pomocnicze do przygotowania zawiesin proszków: 10% wodny roztwór polialkoholu winylowego (PAW), dispeks amonowy, woda destylowana, środki antypieniące.
- Materiały do przygotowania zolu: monomer (AM) - akrylamid ( $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ), inicjator (NA) - nadsiarczan amonu ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) oraz (AIBN) - azoizobutyronitryl, katalizator (TEMED) - (N,N,N,N,-tetrametylenodiamid).

### • Badania wstępne



Rys. 4. Schemat urządzenia do pokrywania porowatych podłoży rurowych (jedno- i wielokanałowych) warstwami filtracyjnymi z zawiesiny proszków ceramicznych metodą zanurzeniową (dip-casting): a) położenie naczyń z gęstwą przed wypełnieniem podłoża, b) położenie naczyń z gęstwą przy wypełnionym podłożu, c) położenie naczyń z gęstwą po utworzeniu warstwy filtracyjnej i usunięciu nadmiaru gęstwy z podłoża; 1 - porowate podłoże ceramiczne przed wypełnieniem cieczą, 2 - przewód elastyczny, 3 - pojemnik wypełniony gęstwą, 4 - podłoże wypełnione gęstwą, 5 - podłoże z odłożoną surową warstwą filtracyjną, opróżnione z nadmiaru gęstwy

Fig. 4. Instalation of covering by dipcoating suspensions ceramic powders on porous tubular supports mono- and multiholes: a) position slurry-vessel before filling support, b) position slurry vessel with filling support, c) position slurry vessel after formation the filtering layer and elimination of excess slurry on support; 1 - ceramic porous support saturation slurry before, 2 - flexible conductor, 3 - slurry container, 4 - saturation support by slurry, 5 - fresh filtering layer on support after evacuation of excess slurry

Badania dotyczyły nakładania warstwy mikrofiltracyjnej z zawiesiny proszku metodą zanurzeniową (dip coating). Metoda ta stosowana powszechnie do powlekania podłoży rurowych jedno- i wielokanałowych przedstawiona została na rysunku 4. Do przygotowania zawiesin zastosowano dwa proszki:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bemit) i YSZ. Do kontroli porowatości i wielkości porów warstwy otrzymanej przez osadzanie z gęstwy przygotowano próbki w postaci pastylek o średnicy 20 mm i wysokości 10 mm, odlewane w formach gipsowych ze stężonych zawiesin obu proszków o składzie: (1) gęstwa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 120 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 4 krople dispeksu, oraz (2) gęstwa YSZ: 120 g YSZ, 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 kropli dispeksu. Uformowane pastylki suszono, a następnie wypalano w temperaturze 1200°C i oznaczono ich włas-

ciwości. Wartości średnie z pomiarów czterech próbek zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Właściwości spieków z proszków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i YSZ otrzymanych metodą odlewania z gęstwą  
TABLE 1. Properties of sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and YSZ powders obtained by slip-casting method

Rodzaj proszku	Właściwości spieków otrzymanych w temperaturze $1200^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$			
	Skurczliwość $S, \%$	Gęstość pozorną $d_v, \text{g}/\text{cm}^3$	Porowatość całkowita $P_c, \%$	Nasiąkliwość wodna $N, \%$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (bemit)	$5,0 \pm 0$	$2,4 \pm 0,1$	$39,9 \pm 2,1$	$16,6 \pm 1,4$
YSZ	$5,02 \pm 0$	$3,9 \pm 0,0$	$31,6 \pm 0,4$	$8,7 \pm 0,2$

Gęstość pozorną oznaczono metodą ważenia hydrostatycznego, a porowatość całkowitą obliczono ze wzoru

$$P_c = 1 - \left( \frac{d_v}{d} \right) \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:  $d_v$  - gęstość pozorną,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $d$  - gęstość,  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Ponadto wykonano badania porowatości w pozrometrze rtęciowym i zdjęcia przełomów próbek w mikroskopie skaningowym (SEM), które zamieszczono na rysunku 5. Wyniki tych badań można podsumować następująco:

- wielkość porów warstwy  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosiła  $d_{50} = 0,12\ \mu\text{m}$ ,
- wielkość porów warstwy  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) wynosiła  $d_{50} = 0,10\ \mu\text{m}$ .

Wynika stąd, że stosunek wielkości porów substratu do wielkości ziaren właściwej warstwy filtracyjnej dla obu warstw wynosi około 16.

W ramach badań wstępnych wykonano również próbę nakładania warstw mikrofiltracyjnych na podłoża rurowe jednokanałowe metodą zanurzeniową według schematu przedstawionego na rysunku 4. Skład gęstw (zawiesin proszków do powlekania podłoży metodą zanurzeniową) podano w tabeli 2.

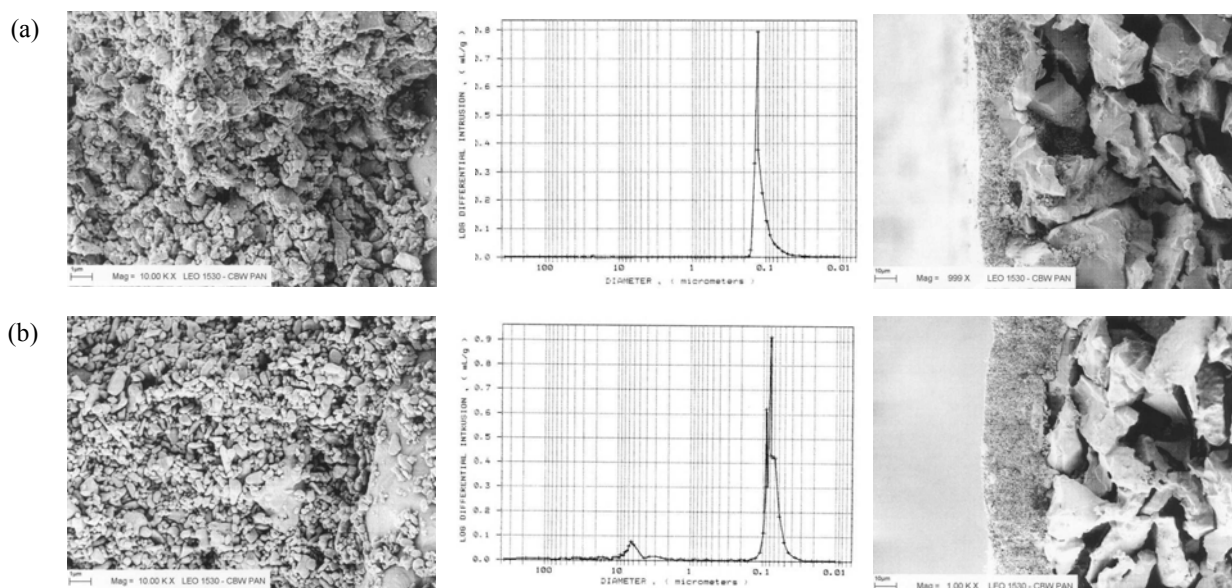
TABELA 2. Skład zawiesin do pokrywania podłoży  
TABLE 2. Suspensions composition to coating supports

Rodzaj proszku i oznaczenie gęstwy	Skład gęstwy				
	Proszek g	$\text{H}_2\text{O}$ (dest.), ml	10% PAW ml	dispeks ml	oktanol ml
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (1)	100	950	50	1	1
YSZ (2)	100	950	50	1	1

Po nałożeniu warstwy filtracyjnej z zawiesin (1) i (2) podłoża były suszone i wypalane w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  z przetrzymaniem w tej temperaturze przez 0,5 godziny. Grubość uzyskanych w ten sposób warstw filtracyjnych oceniano ze zdjęć przełomów wykonanych w mikroskopie skaningowym (rys. 5) oraz ze wzoru podanego przez Yunfeng Gu i Guangyao Meng [5]

$$L_m = \Delta m / \rho \cdot A \cdot (1 - \varepsilon) \quad (5)$$

gdzie:  $L_m$  - grubość warstwy w cm,  $\Delta m$  - masa warstwy po wypaleniu w g,  $\rho$  - gęstość proszku w  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $A$  - powierzchnia odkłania warstwy w  $\text{cm}^2$ ,  $\varepsilon$  - porowatość proszku wyrażona w skali 0-1.



Rys. 5. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego i rozkłady porowatości: a) przełom pastylki z mikroproszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , rozkład wielkości porów, warstwa filtracyjna z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na porowatym podłożu, b) przełom pastylki z mikroproszku YSZ, rozkład wielkości porów, warstwa filtracyjna z YSZ na porowatym podłożu

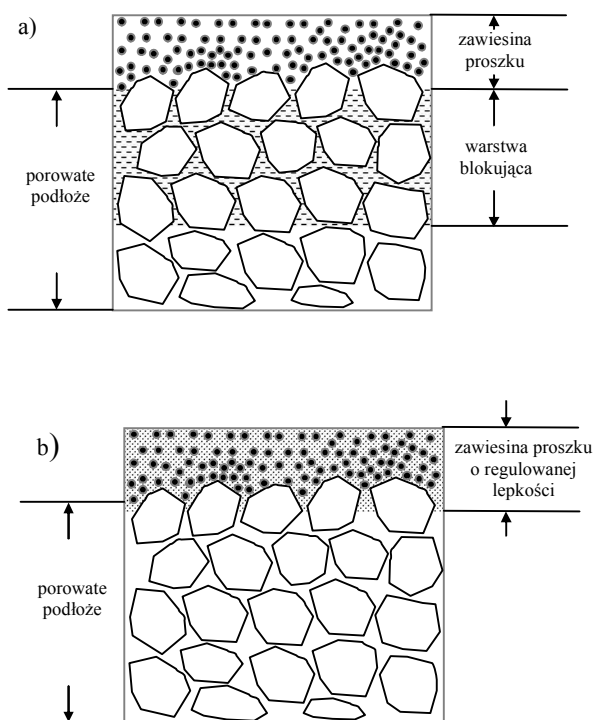
Fig. 5. Scanning electron microscope and distribution of porosity membranes: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) YSZ

Dla badanych podłoży powierzchnia  $A$  była równa  $175 \text{ cm}^2$ , pozostałe wartości oraz zmierzone (na podstawie zdjęć mikroskopowych) i obliczone ze wzoru (5) grubości warstw podano w zestawieniu:

<u>warstwa <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></u>	$\rho = 3,99 \text{ g/cm}^3$ , $(1 - \varepsilon) = 0,399$ , $\Delta m = 0,97 \text{ g}$ , grubość warstwy obliczona – $33,7 \text{ }\mu\text{m}$ , zmierzona $\sim 17 \text{ }\mu\text{m}$ (50,4%)
<u>warstwa YSZ</u>	$\rho = 5,73 \text{ g/cm}^3$ , $(1 - \varepsilon) = 0,316$ , $\Delta m = 1,15 \text{ g}$ , grubość warstwy obliczona – $37,3 \text{ }\mu\text{m}$ , zmierzona $\sim 21 \text{ }\mu\text{m}$ (56,3%).

Jak widać z powyższych obliczeń, jedynie  $\sim 50\pm 60\%$  masy proszku zatrzymuje się na powierzchni podłoża przy pokrywaniu go metodą zanurzeniową z gęstwy. Reszta proszku „przesypuje się” do wnętrza porowatego podłoża, powodując wzrost oporów przepływu.

Dla uniknięcia tego niekorzystnego zjawiska podjęto próbę zablokowania go dwiema metodami przedstawionymi schematycznie na rysunku 6.



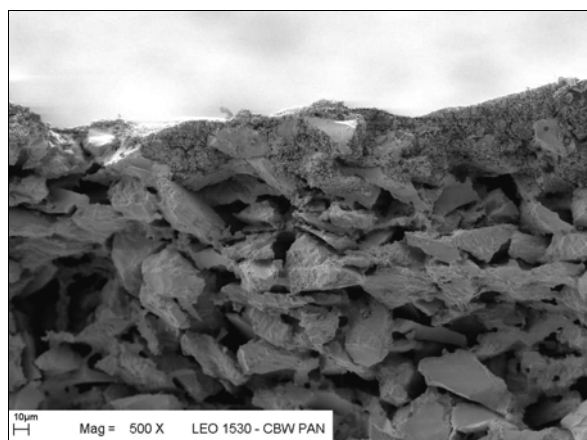
Rys. 6. Schematycznie przedstawione sposoby „blokowania” procesu przenikania warstwy drobnoziarnistej do makroporowatej warstwy podłoża: a) wytworzenie warstwy blokującej wewnątrz warstwy podłoża, b) utworzenie warstwy drobnoziarnistej z zawiesiny o regulowanej lepkości

Fig. 6. Schematic procedure the „blocking” process of penetration fine-grained layer to support: a) formation „blocking” layer inside support layer, b) formation fine-grained layer from controlable viscosity suspension

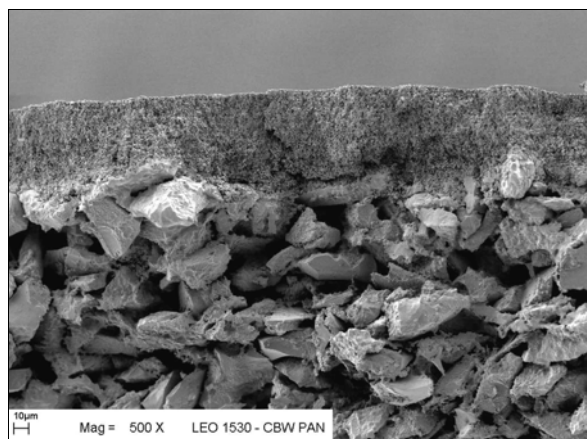
Próba realizacji pierwszej metody (rys. 6a) polegała na wstępnym nasyceniu porowatego podłoża zolem akrylamidowym, a następnie jego wygrzewaniu w celu przyspieszenia żelowania zolu. W tym celu przygotowano

roztwór 10% akrylamidu z dodatkiem inicjatora (NA) w ilości 0,02% i katalizatora (TEMED) w ilości 0,5%. Roztworem tym nasycono porowate podłoże metodą zanurzeniową, a następnie suszono go w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez 2 h. Podczas suszenia masa zolu w suporcie zmniejszyła się o 50%. Na tak przygotowane podłoże nałożono metodą zanurzeniową (60 sekund) gęstwę proszku YSZ (tab. 2 - gęstwa 2). Otrzymaną warstwę filtracyjną wysuszono, a następnie wypalono w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  przez 0,5 h. Obserwacje przełamów w mikroskopie skaningowym wykazały bardzo głębokie przenikanie warstw, będące prawdopodobnie efektem braku żelowania akrylamidu znajdującego się w porach podłoża.

a)



b)



Rys. 7. Przełomy podłoża i warstw mikrofiltracyjnych z gęstwą zawierającą mieszaninę roztworów AA i PAW w stosunku (a) 9:1, (b) 1:9

Fig. 7. Cross-section of support and microfiltering layers from slurry coating AA and PAW mixture in relation (a) 9:1, (b) 1:9

W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania drugiego sposobu „blokowania” procesu przenikania warstw o różnej granulacji (rys. 6b) wykonano z proszku YSZ gęstwy o różnej zawartości akrylamidu (AA) i alkoholu poliwinylowego (PAW). Otrzymano je przez mieszanie 5% roztworów wodnych AA i PAW w róż-

nych stosunkach, od 9:1 do 1:9. Roztwór AA przed wymieszaniem z roztworem PAW poddawano w temperaturze 50°C polimeryzacji z dodatkiem inicjatora AIBN, otrzymując lepłą ciecz. Z tak przygotowanych mieszanin roztworów AA i PAW wykonywano gęstwy przez dodanie do nich po 20% wag. proszku YSZ oraz środek dyspergujący (dolapix) i przeciwpieniący (oktanol), a następnie pokrywano nimi makroporowate podłoża metodą zanurzeniową przez 60 s. Podłoża z warstwami mikrofiltracyjnymi suszono i wypalano w temperaturze 1200°C przez 0,5 h.

Uzyskane wyniki wyraźnie zależały od zawartości AA w gęstwie. Dla gęstw o największych zawartościach AA (stosunek AA:PAW = 9:1 i 7:3) wyniki były tylko częściowo zadowalające, ponieważ osadzona warstwa wprawdzie nie przenikała w głąb podłoża, ale była cienka i „spulchniona”, co powodowało wzrost jej porowatości (rys. 7a). Najlepsze wyniki uzyskano dla gęstwy przygotowanej z mieszaniny o stosunku AA:PAW jak 1:9 (rys. 7b). Osadzona warstwa była dobrze zagęszczona, a jej grubość obliczona ze wzoru (5) wynosiła 58 µm, natomiast zmierzona w mikroskopie skaningowym (rys. 7b) wynosiła 51,7 µm. Oznacza to, że w tym przypadku ilość osadzonego na podłożu proszku YSZ wynosiła ~100%. Warstwa ta posiadała ponadto dobrą przyczepność do powierzchni podłoża i gładkość powierzchni.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone doświadczenia wykazały trudności w otrzymaniu selektywnych warstw na podłożach nasyconych wstępnie zolem polimerowym. Dobre wyniki uzyskuje się przy pokrywaniu podłoża gęstwą drobno-

ziarnistego proszku zawierającą w swoim składzie zol akrylamidu, powodujący „blokowanie” możliwości przesypania się ziaren do wnętrza podłoża. Najlepsze wyniki otrzymano dla gęstwy przygotowanej z mieszaniny 5% roztworu wodnego AA i 5% roztworu wodnego PAW w stosunku 1:9 i zawierającej 20% wag. proszku YSZ. Warstwa filtracyjna osadzona z tej gęstwy na makroporowatym podłożu metodą zanurzeniową przez 60 sekund posiadała grubość ~50 µm i jej ziarna nie przenikały w głąb podłoża.

*Badania zrealizowano w ramach projektu  
Nr 7T08D01117 finansowanego  
w latach 1999-2002 przez KBN.*

## LITERATURA

- [1] Chemiczeskaja tiechnologija kieramiki i ognieuprugow, pod ried. P.P. Budnikowa, D.N. Polubojarinowa, Moskwa 1972, 412.
- [2] Barczeski K. i in., Filtracja oleju, paliwa i powietrza w tłokowych silnikach spalinowych, WKiŁ, Warszawa 1977.
- [3] Szafran M., Makroskopowe i mikroskopowe aspekty projektowania ceramicznych tworzyw porowatych, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2000.
- [4] Kagramanow G.G., Cholkin P.W., Łukaszew E.A., Modielirowanije zol-gel processa połuczenija sielektiwnych słojew kieramiczeskich membran, Ognieupory i tiechniczeskaja 2001, 5, 2-13.
- [5] Yunfeng Gu, Guangyao Meng, A Model for Ceramic Membrane Formation by Dip-Coating, J. Europ. Cer. Soc. 1999, 19, 1961-1966.

Recenzent  
Henryk Morawiec