

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СЕЛЕКТИВНЫХ СЛОЕВ

Е. Е. Петюшик<sup>1</sup>, С. М. Азаров<sup>2</sup>, Е. С. Журавлева<sup>3</sup>,  
Д. Н. Балыдко<sup>2</sup>, О. А. Сычева<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ГНПО порошковой металлургии, ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт экспериментальной ветеринарии имени С. Н. Вышелеского,  
ул. Брикета, 28, 220003, г. Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь

Поступила 13.08.2018 г.

*В статье приведены результаты исследований по использованию волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ) и углерода (С) в качестве активирующих модификаторов, регулирующих структуру селективных слоев на крупнопористой алюмосиликатной подложке.*

**Введение.** Селективные слои на крупнопористых подложках из алюмосиликатных порошков имеют выраженную структуру, содержащую сообщающиеся транспортные поры. В то же время такая важная характеристика пористой структуры, как дисперсия размера пор для селективных слоев, возрастает с уменьшением толщины селективного слоя. Рост дисперсии размера пор, связанный с ограничениями на стадии формования и усугубляющийся при спекании, приводит к возникновению трещин и каверн в селективном слое, что ухудшает фильтрующие характеристики керамических материалов [1, 2].

**Экспериментальная часть.** Перспективными приемами, уменьшающими дисперсию размера пор в селективном слое (повышающем регулярность пористой структуры), является введение модифицирующего компонента в шихту, формирующую селективный слой. Использование такого приема позволяет менять механизмы контактообразования (от жидкофазного до реакционного спекания), что расширяет технологические возможности для организации селективного слоя в пространственную структуру с высокой регулярностью размеров пор. В результате формируется структура композита (крупнопористая подложка – селективный слой) с системой сообщающихся макропор, обеспечивающих при фильтрации жидкостей и газов достаточную проницаемость и качество очистки.

Известно, что в алюмосиликатных дисперсных системах ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ) при нагреве выше линии эвтектических превращений реализуется механизм жидкофазного спекания. В области контакта возникают области жидкой фазы, объем и состав которых определяются точками термодинамического равновесия на фазовых диаграммах. При этом ограниченное смачивание жидкой эвтектикой твердофазных областей создает предпосылки для уменьшения объемной усадки. Процессы спекания порошков системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  при температуре выше линии эвтектических превращений ранее исследовались в работе [3]. Показано, что введение активирующих модификаторов (например, волластонита) меняет структуру межчастичных контактов, что позволяет рассчитывать на повышение регулярности пористой структуры в селективных слоях.

В работе [4] приведены результаты, показывающие, что организация селективных слоев из порошков алюмосиликатов в присутствии углерода приводит к образованию межчастичных контактов с наличием соединений карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) по типу реакционного спекания. Наличие углерода уменьшает трение между частицами на стадии формирования, что способствует повышению плотности селективных слоев. Соединения карбида кремния создают включения, уменьшающие величину усадки до уровня усадки крупнопористой подложки. Такая

закономерность улучшает прочность соединения крупнопористой подложки и селективного слоя, не нарушая регулярности размеров пор.

На рис. 1–3 представлены результаты дифференциально термического анализа спекания порошков, использованных для формирования селективных слоев, структуры которых представлены на рис. 4–6. На рис. 1 изображены алюмосиликатные порошки без активирующих модификаторов, на рис. 2 – модифицированные волластонитом ( $\text{CaSiO}_3$ ), на рис. 3 – модифицированные углеродом по технологическим режимам согласно работе [4].

**Обсуждение результатов.** Сравнение кривых ДТА показывает, что в диапазоне исследуемых температур 0–900 °C для композиций  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

(алюмосиликатные порошки) не наблюдается фазовых переходов в отличие от композиций: алюмосиликат–волластонит ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaSiO}_3$ ) алюмосиликат–10 % С ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$ ). Для композиции алюмосиликат–волластонит результаты высокотемпературного дифференциального анализа иллюстрируют сложность взаимодействия компонентов исходного сырья в процессе спекания. Выделение тепла при температуре 295 °C связано с выгоранием порообразователя. Поглощение тепла при температуре 380–455 °C обусловлено удалением химически связанной воды. Широкий экзопик в диапазоне температур 500–685 °C обусловлен полиморфными превращениями  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц (575 °C). Эндопик при температуре 750–850 °C обусловлен

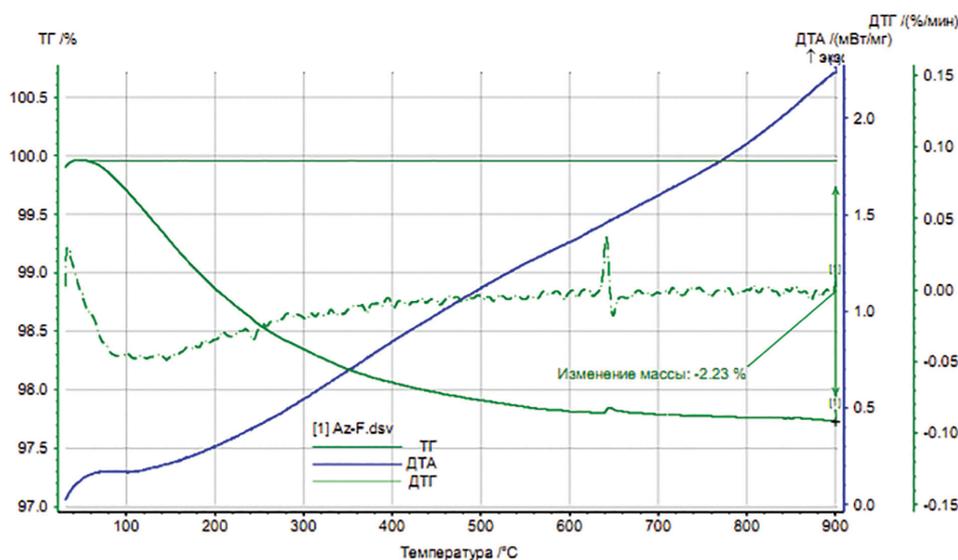


Рис. 1. ДТА спекания алюмосиликатного порошка

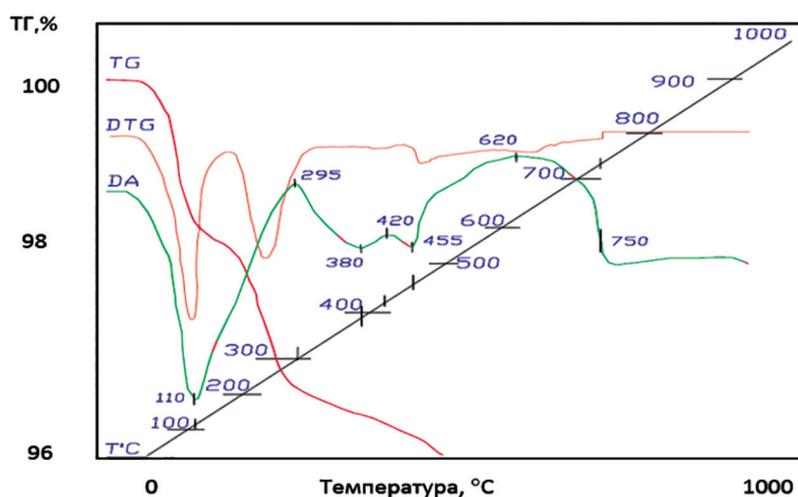


Рис. 2. ДТА спекания шихты на основе алюмосиликатного порошка, модифицированного волластонитом

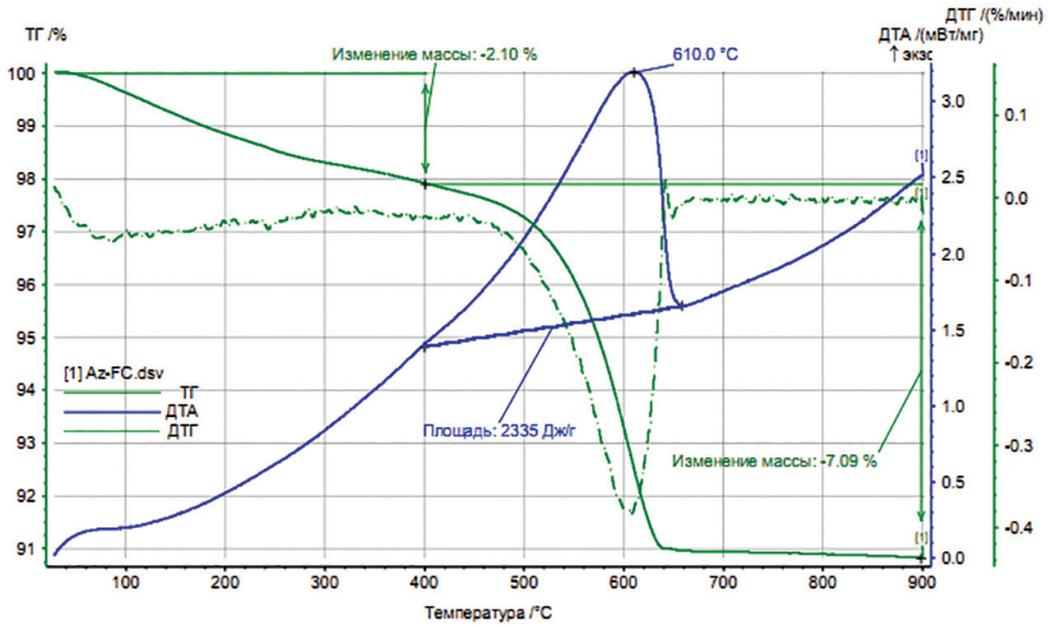


Рис. 3. ДТА спекания алюмосиликатного порошка, модифицированного углеродом

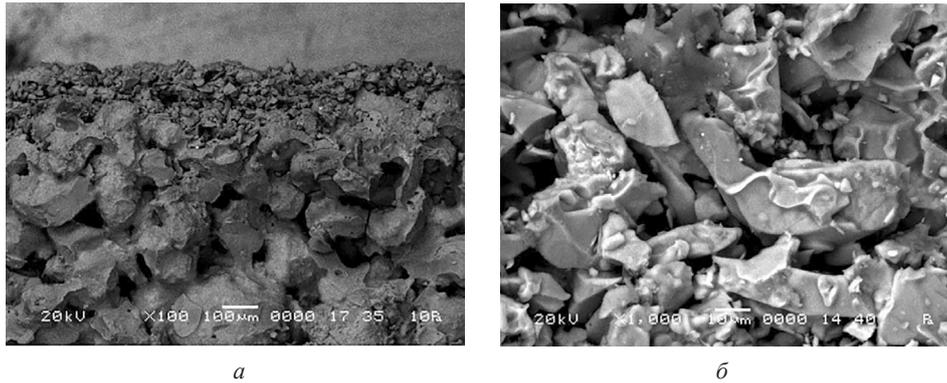


Рис. 4. Изображение структуры селективного слоя из алюмосиликатного порошка на крупнопористой подложке: *a* – вид крупнопористой подложки с селективным слоем; *б* – структура селективного слоя

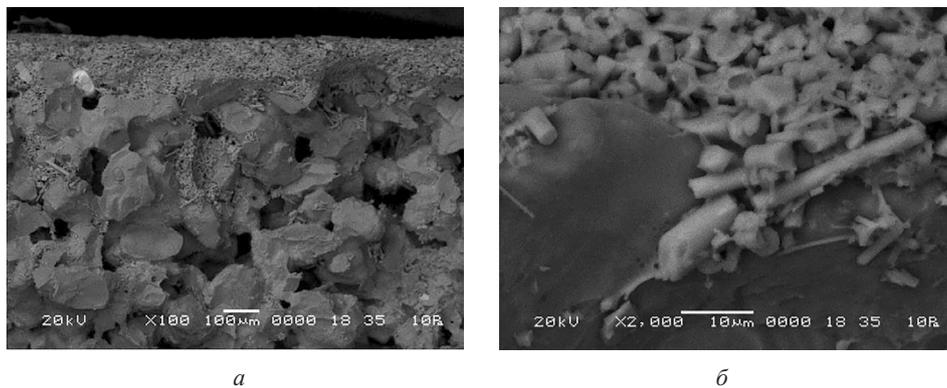


Рис. 5. Изображение структуры селективного слоя из алюмосиликатного порошка, модифицированного волластонитом на крупнопористой подложке: *a* – вид крупнопористой подложки с селективным слоем; *б* – структура селективного слоя

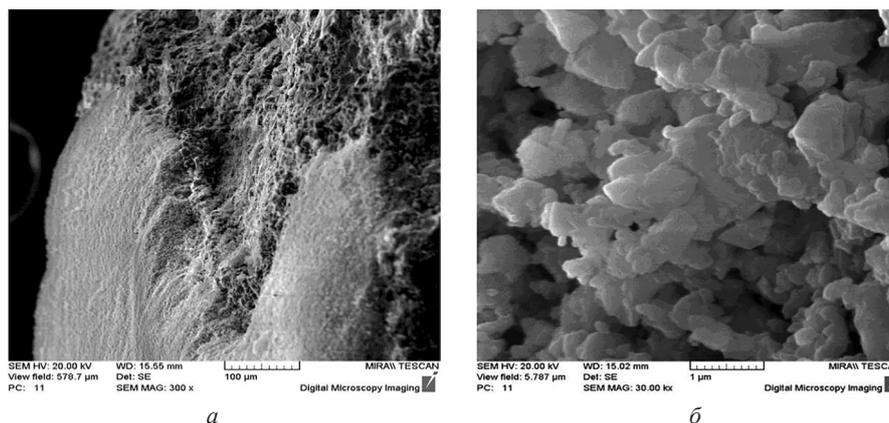


Рис. 6. Изображение структуры селективного слоя из алюмосиликатного порошка, модифицированного углеродом на крупнопористой подложке: *а* – вид крупнопористой подложки с селективным слоем; *б* – структура селективного слоя

структурными изменениями и эвтектическими превращениями системы при температурах 793 °С и 846 °С с образованием жидкой фазы. Структурные изменения и эвтектические превращения в композиции алюмосиликат–волластонит являются основными факторами, определяющими структуру селективного слоя.

Для композиции алюмосиликат–10 % С в диапазоне температур 400–650 °С наблюдается экзотермический пик, обусловленный сгоранием углерода и характеризующийся высокой энергонасыщенностью – 2335 Дж/г. Такое выделение тепла позволяет предположить, что в порах образующегося мембранного слоя возможен перегрев, повышающий температуру локальных областей поверхности пор на несколько сотен градусов. Поэтому можно предположить, что в силу локального перегрева и высокой реакционной способности поверхности за счет избытка СО существует вероятность образования карбида кремния (SiC).

Сделанные предположения подтверждает вид пористых структур, представленных на рис. 4–6. Результаты исследований показывают, что волластонит и углерод являются важным активизирующим материалом в исследуемой алюмосиликатной системе. Частицы алюмосиликатного порошка при спекании активно с ним взаимодействуют. Причем использование исследованных активаторов позволяет улучшить регуляр-

ность размеров пор и получать различные по характеру структуры селективных слоев на крупнопористых алюмосиликатных подложках.

**Заключение.** Представлены результаты исследований влияния активирующих добавок на процесс спекания селективных слоев на крупнопористых алюмосиликатных подложках. С целью повышения регулярности структуры мембраны в шихту добавляли модификаторы: волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ), углерод (С). Исследование влияния модификаторов на структуру селективных слоев свидетельствует о том, что композиционная структура контактов между частицами реализуется путем взаимодействия модификаторов с алюмосиликатными частицами. Наиболее интересными представляются результаты, полученные при использовании углерода. Анализ структуры показывает, что особенности процесса спекания в присутствии углерода приводят к образованию карбида кремния (SiC) и повышают регулярность пористой структуры мембранного слоя. Понимание механизма контактообразования при использовании модификаторов способствует созданию пористых материалов на основе алюмосиликатов для ультрафильтрации. Использование пористых материалов на основе алюмосиликатов с селективными слоями, модифицированными карбидом кремния (SiC), перспективно для осветляющей и стерилизующей фильтрации биологических жидкостей.

## Литература

1. **Композиционные материалы** на основе силикатов и алюмосиликатов / С. М. Азаров [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2014. – 175 с.
2. **Оценка эффективности очистки воды от механических и коллоидных примесей пористыми материалами различной природы** / С. М. Азаров [и др.] // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе : материалы

5-го Междунар. симп., Минск, 30–31 окт. 2014 г. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: П. А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2014. – С. 33–36.

3. **Problems** of forming the structure of porous materials at the sintering of silicates and aluminosilicates [Computer file] / S. M. Azarov [et al.] // Euro PM2014 Congress & Exhibition, September, 21–24, 2014 : Proceedings, Salzburg, Austria. – Salzburg : Copyright 2014 ©EPMA. ISBN:978-1-899072-45-3. – 1 USB.

4. **Азаров, С. М.** Формирование мембранных слоев на основе композиций алюмосиликат–оксид марганца / С. М. Азаров, Е. Е. Петюшик, А. А. Дробыш // Современные технологии в образовании : материалы Междунар. науч.-практ. конф. / редкол.: Б. М. Хрусталева [и др.]. – Минск : БНТУ, 2015. – Ч. 2. – С. 6–8.

#### THE USE OF AN ACTIVATING MODIFIER FOR REGULATING THE STRUCTURE OF THE SELECTIVE LAYERS

Ya. Piatsiushyk<sup>1</sup>, S. Azarau<sup>2</sup>, E. Zhuravleva<sup>3</sup>, D. Balydko<sup>2</sup>, O. Sytcheva<sup>4</sup>

<sup>1</sup>State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Institute of Experimental Veterinary Science of S. N. Vyshelsky, Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

*The article presents the results of studies on the use of wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) and carbon (C) as activating modifiers that regulate the structure of selective layers on a large-porous aluminosilicate substrate.*