

На правах рукописи

Савченко Наталья Сергеевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ (IV)**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2008

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Шиманский Александр Федорович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Вакалова Татьяна Викторовна

доктор технических наук, профессор

Бурученко Александр Егорович

Ведущая организация:

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Защита диссертации состоится «27__»мая 2008 г. в 14.30 на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2 ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «__»_____2008 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Конструкционные материалы на основе оксида кремния обладают большой термостойкостью, постоянными стабильными электрофизическими свойствами, высокими теплоизоляционными характеристиками и низким коэффициентом термического линейного расширения. Благодаря уникальному сочетанию свойств они применяются в черной и цветной металлургии, химической, атомной и ракетной промышленности, а также в полупроводниковой технике в качестве тиглей для плавления кремния. В современном производстве монокристаллического кремния используются большегрузные установки, оснащенные кварцевыми тиглями диаметром до 406 мм. Отечественные производители выпускают тигли диаметром лишь до 300 мм, изделия больших размеров приходится приобретать за рубежом. В мировой практике для изготовления кварцевых тиглей используется, преимущественно, электротермический метод. Основной его проблемой является необходимость получения тонкодисперсной кварцевой крупки высокой чистоты, которая достигается путем многократного чередования химической очистки и магнитной сепарации. Следствием этого является высокая цена изделий, достигающая 400 долларов. Одним из путей ее снижения должно явиться создание отечественного производства кварцевых тиглей, основанного на современных технологиях, использующих синтетическое силикатное сырье, полученное эффективными и экономичными способами, разработка которых позволила в последнее время распространить возможности дизайна оксидных силикатных материалов в нанометровый диапазон и создать новые системы на основе оксида кремния. К их числу относятся мезоструктурированные мезопористые силикаты, с появлением которых возникли перспективы создания уникальных материалов функционально-конструкционного типа.

Тем не менее, проблемы синтеза диоксида кремния и получения на его основе разнообразных материалов с заданными эксплуатационными характеристиками, далеки еще от своего окончательного разрешения.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научным направлением работ кафедры-лаборатории «Физико-химия процессов и материалов» Сибирского федерального университета по госбюджетной теме «Физико-химические исследования металлургических процессов и неорганических материалов»; в рамках индивидуального гранта для молодых ученых на 2006 год (рег. № 16G219); а также в рамках тематического плана научно-исследовательских работ Министерства образования и науки РФ «Исследование ионного переноса в оксидных висмутсодержащих фазах и создание композиционных ионопроводящих материалов на их основе» на 2006-2010 годы (рег. № 01200605477).

Цель работы: разработка составов и технологии получения силикатных керамических материалов и изделий различного назначения на основе диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

- исследование физико-химических процессов получения синтетического диоксида кремния с контролируемыми свойствами с использованием тетрахлорсилана и кремнийорганических соединений;
- изучение влияния режимов формования и обжига керамики, полученной на основе синтетического сырья, на ее микроструктуру и эксплуатационные характеристики;
- разработка способов регулирования скорости процесса спекания и микроструктуры керамических изделий из SiO_2 ;
- проведение и исследование реакций синтеза ионопроводящих фаз на основе оксида висмута в порах мезоструктурированных мезопористых силикатных материалов.

Научная новизна работы

1. Установлено, что устойчивый золь диоксида кремния образуется при объемном соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{SiCl}_4=6:1$, стабилизация температуры дисперсионной среды при 313 ± 10 К способствует коагуляции и формированию геля, сушка и отжиг которого приводит к получению аморфного высокочистого оксида кремния, необходимого для приготовления литейного шликера.

2. Установлено, что минимальная вязкость и максимальная плотность шликера на основе синтетического диоксида кремния достигается при концентрации твердой фазы, равной 65 масс. %, в интервале pH от 1 до 3,5, а также при pH=10-12, что обеспечивает плотность готового изделия 1950 кг/м^3 .

3. Впервые установлена возможность синтеза оксидных висмутсодержащих ионопроводящих фаз типа $\text{Bi}_x\text{Ln}_y\text{O}_z$ в порах мезоструктурированного мезопористого силиката, полученного золь-гель методом. Последовательность стадий, включающая пропитывание мезопористой матрицы растворами нитратов висмута и лантаноидов, взятых в стехиометрических соотношениях, и термолиз в интервале температур от 723 К до 773 К, приводит к формированию комбинированных ионопроводящих систем конструкционно-функционального типа с проводимостью по кислороду.

Практическая значимость работы

Разработаны технологические режимы синтеза порошка высокочистого оксида кремния с использованием тетрахлорсилана и кремнийорганических соединений.

На основе выявленных закономерностей влияния свойств шликера на эксплуатационные характеристики керамических изделий впервые показана возможность изготовления тиглей для полупроводникового производства из полученного синтетического сырья.

Предложены способы использования продуктов золь-гель синтеза SiO_2 в качестве связок для формирования изделий различного назначения, в том

числе, волластонитовой керамики, применяемой для изготовления огнеупорных элементов литейной оснастки в алюминиевой промышленности.

Разработан метод синтеза ионопроводящих систем на основе мезопористой матрицы типа МСМ-41. Получены комбинированные ионопроводящие материалы, которые могут быть использованы при создании разнообразных электрохимических устройств.

На защиту выносятся:

- научно и экспериментально обоснованные составы и технологические режимы, необходимые для получения синтетического диоксида кремния с контролируемыми свойствами;
- новые сведения о влиянии режимов формования методом шликерного литья и обжига керамики из синтетического SiO_2 на ее микроструктуру и эксплуатационные характеристики;
- закономерности процессов синтеза ионопроводящих систем на основе мезопористых материалов МСМ-41.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийская научно-техническая конференция «Перспективные материалы, технологии, конструкции – экономика» (Государственный университет цветных металлов и золота, г. Красноярск, 2004 г.); Научная конференция молодых ученых «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, 2006 г.); Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука – третье тысячелетие» (Государственный университет цветных металлов и золота, г. Красноярск, 2006 г.); Межрегиональная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Совершенствование методов поиска и разведки, технологии добычи и переработки полезных ископаемых» (Государственный университет цветных металлов и золота, г. Красноярск,

2006 г.); Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2006 г.); Межрегиональная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Совершенствование технологий производства цветных металлов» (Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, 2007 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, в том числе 2 статьи и 6 тезисов докладов, положительное решение о выдаче патента, отражающие научные и практические результаты работы.

Объем и структура диссертации. Диссертация, изложенная на 127 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, основных выводов, библиографического списка из 121 наименования, содержит 14 таблиц, 56 рисунков, 5 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрено современное состояние производства конструкционных материалов на основе оксида кремния. Особое внимание уделено технологиям получения кварцевых тиглей, используемых в качестве контейнеров для расплава при выращивании монокристаллов полупроводников. Для их изготовления, как правило, применяются два способа. В основу первого положен парофазный высокотемпературный гидролиз SiCl_4 . По второму - кварцевые изделия получают методом электротермического наплавления кварцевой крупки. Недостатком первого способа является образование газообразных хлора и хлористого водорода. Кроме того, получение изделий большого диаметра, свыше 300 мм, по данной схеме представляет собой сложную техническую проблему, так как

прочность напыленной заготовки с увеличением диаметра оказывается недостаточной для ее транспортирования на последующие технологические переделы. Основной проблемой электротермического способа является трудоемкое и энергозатратное получение кварцевой крупки высокой чистоты.

Указанные недостатки можно устранить, используя керамическую технологию и синтетическое сырье, полученное эффективными экономичными способами, например, золь-гель методом. В настоящее время известно применение порошков синтетического SiO_2 в качестве связующих при производстве различных огнеупорных изделий, а также в качестве покрытий. Данные по использованию продуктов золь-гель синтеза для изготовления кварцевых изделий, например, тиглей для полупроводникового производства в современной литературе не найдены.

В то же время развитие золь-гель метода с применением жидкокристаллического темплатирования силикатного геля способствовало созданию принципиально новых неорганических систем, мезоструктурированных мезопористых материалов. Одним из важнейших вопросов в исследовании этих систем является поиск путей их практического использования, в частности, создание на этой основе материалов конструкционно-функционального типа, в которых в качестве конструкционных материалов используются мезоструктурированные силикаты, а материалы с функциональными, например, с ионопроводящими свойствами, синтезируются в их порах.

Во второй главе приведены характеристики применяемых реагентов, описаны методики синтеза и определения физических свойств экспериментальных образцов.

Для изучения морфологии частиц и гранулометрического состава порошкообразного оксида кремния использовали электронную микроскопию (растровый электронный микроскоп РЭМ – 100 У), лазерную гранулометрию (микросайзер 201А), а также седиментационный анализ.

Величину pH зелей и суспензий кремнезема контролировали при помощи иономера ЭВ-74 с индикаторным стеклянным электродом марки «ЭСЛ-43-07» и хлорсеребряным электродом марки «ЭВЛ-1М3» в качестве электрода сравнения.

Оптическую плотность зелей измеряли с использованием спектроколориметра КФК-2 на длине волны 490 нм.

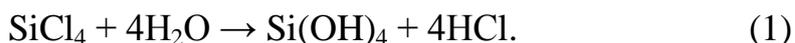
Съемку рентгенограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu (излучение CuK_α). Рентгенограммы записывали в широком интервале углов дифракции 2Θ от 5° до 80° . Исследование структуры мезопористых мезоструктурированных материалов осуществляли методом рентгенофазового анализа в области малых углов 2Θ $1-7^\circ$, с шагом $0,04^\circ$.

Дифференциальный термический анализ проводили с использованием дериватографа фирмы «МОМ» Q-1500 в атмосфере воздуха при скорости нагревания 15 К/мин.

Определение плотности шликеров осуществляли пикнометрическим методом. Плотность керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах марки WA-21. Относительная ошибка в определении плотности не превышала 0,5 %.

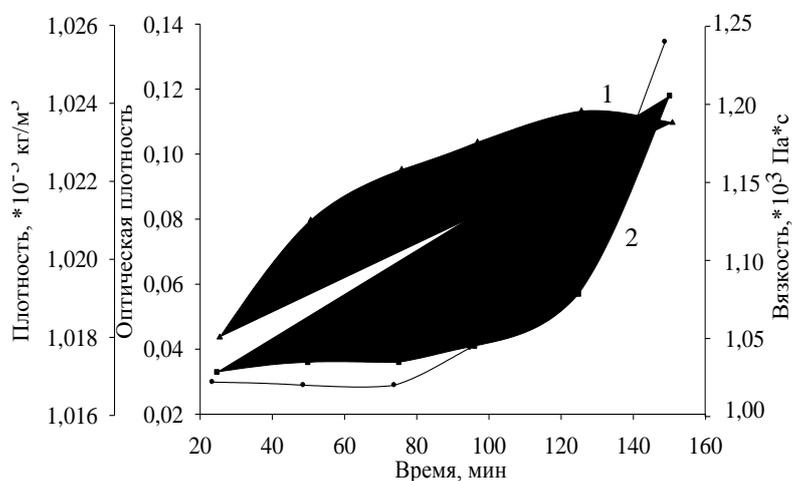
В главе 3 представлены результаты исследования золь-гель синтеза диоксида кремния с использованием тетрахлорсилана и кремнийорганических соединений.

Золь кремневой кислоты получали в процессе титрования SiCl_4 в воду. Реакцию гидролиза можно представить в следующем виде:



Установлено, что кремнезоли, получающиеся методом гидролиза тетрахлорсилана, в области pH от 1,5 до 6, обладают достаточно высокой агрегативной устойчивостью. Вместе с тем, поведение исследуемых систем

имеет кинетический характер. На это указывает резкое возрастание плотности, оптической плотности и вязкости золя, происходящее в течение двух часов после его получения (рисунок 1).



1 – плотность; 2 – оптическая плотность; 3 - вязкость

Рисунок 1 - Изменение плотности, оптической плотности и вязкости золя SiO₂, полученного гидролизом SiCl₄, с течением времени

Кинетика перехода коллоидного раствора в гель и, соответственно, характеристики получаемых полупродуктов и порошков зависят от ряда факторов, прежде всего, от соотношения количеств тетрахлорсилана и воды. Согласно уравнению протекания реакции гидролиза на 1 моль тетрахлорсилана должно приходиться 4 моля воды. Соответствующее отношение объемов SiCl₄ и H₂O составляет 3 : 2. Однако выявлено, что при таких условиях в начальный период титрования происходит значительное газовыделение и резкое повышение температуры. Выявлено, что наиболее эффективно гидролиз протекает при соотношении SiCl₄:H₂O, равном 1:6. Сушку образующегося геля производили в интервале температур 373-585 К. На следующем этапе ксерогель подвергали отжигу с целью удаления остаточной влаги. На основании данных ДТА установлено, что потеря массы, отвечающая удалению механически и физико-химически связанной

влаги, происходит, преимущественно, в интервале температуры от 373 до 585 К. Изменение массы вследствие потерь воды полностью прекращается при температуре ~ 1063 К, а значит, температура отжига ксерогеля должна быть не ниже этого значения.

Согласно данным электронной микроскопии (рисунок 2, а), частицы полученного порошка в значительной степени агломерированы.

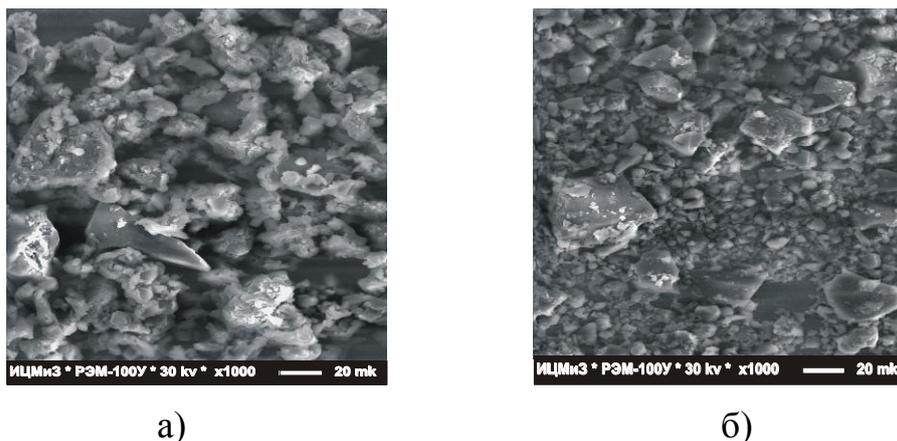


Рисунок 2 - Микрофотографии порошка SiO_2 после синтеза (а) и механического измельчения (б). $\times 1000$

Размеры агломератов достигают 300 мкм. В связи с этим завершающим этапом получения синтетического сырья являлось механическое измельчение в планетарной мельнице. Микрофотография порошка SiO_2 после отжига при температуре 1423 К и измельчения в течение 45 мин представлена на рисунке 2, б. Средний размер частиц в полученном порошке составляет 3-5 мкм.

Приведенное на рисунке 3 распределение частиц по размерам демонстрирует полидисперсность измельченного материала, обеспечивающую плотную упаковку при наборе массы изделия в процессе шликерного литья.

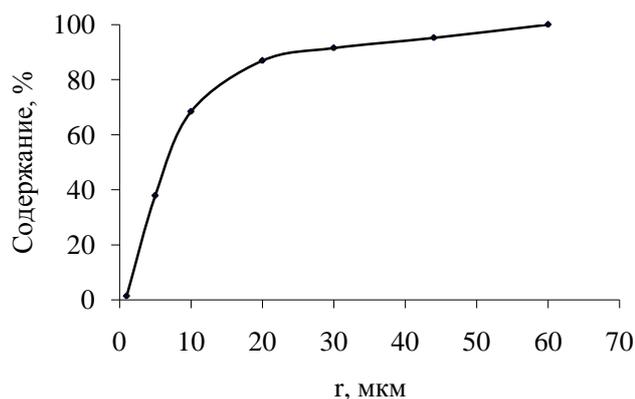


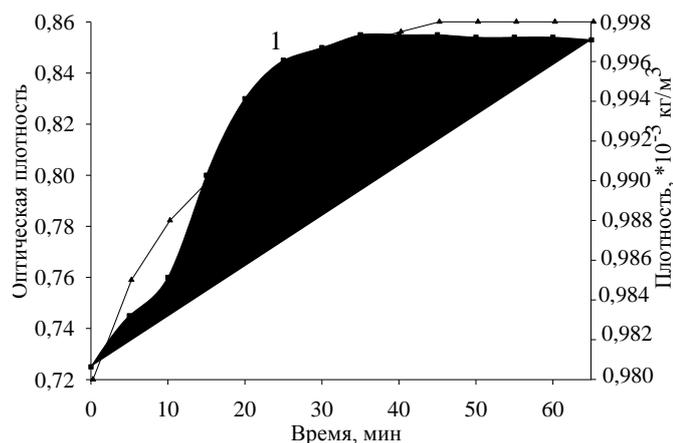
Рисунок 3 - Распределение частиц по размерам в порошке диоксида кремния после отжига при температуре 1423 К и измельчения в течение 45 минут

В настоящей работе диоксид кремния также получали золь-гель методом с использованием кремнийорганических соединений, таких как, этилсиликат (ЭТС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС) с общей химической формулой - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Протекающую реакцию гидролиза можно представить в следующем виде:

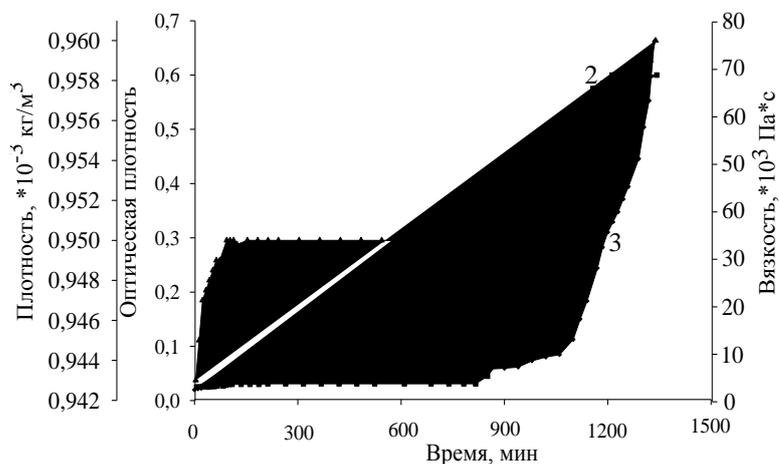


Согласно уравнению 2, для протекания реакции гидролиза на 1 моль алкоксисилана должно приходиться 4 моля воды. Проведенные эксперименты показали, что при данном соотношении компонентов в начальный период тормозится массоперенос и доступ исходных веществ в зону реакции. Установлено, что соотношение ЭТС: H_2O при объемном дозировании должно составлять 2:3, ТЭОС: H_2O - 5:2. При таких параметрах образуется однородный золь. На рисунках 4 и 5 представлены графики изменения плотности, оптической плотности и вязкости золь с течением времени.



1 – оптическая плотность; 2 – плотность

Рисунок 4 – Изменение оптической плотности и плотности золя диоксида кремния, полученного гидролизом ЭТС, с течением времени



1 – плотность; 2 – оптическая плотность; 3 - вязкость

Рисунок 5 – Изменение плотности, оптической плотности и вязкости золя диоксида кремния, полученного гидролизом ТЭОС, с течением времени

Установлено, что золь диоксида кремния, полученный гидролизом ЭТС не стабилен во времени, о чем свидетельствует резкое возрастание плотности и оптической плотности вследствие формирования геля в течение 40 минут. Вязкость геля составляет $12 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, плотность - 995 кг/м^3 . Для золя, полученного гидролизом ТЭОС, установлен период стабильности, составляющий 15 ч. Далее в течение 5–6 ч происходит созревание геля. Вязкость геля составляет $80 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, плотность - 960 кг/м^3 .

Синтезированные таким образом гели в результате сушки и отжига при температуре 873 К в течение 2 ч трансформируются в высокодисперсный аморфный порошок SiO_2 с размером частиц менее 1 мкм (рисунок 6, а). Следствием высокой дисперсности полученного порошка является снижение температуры его размягчения. На это указывает микрофотография порошка SiO_2 , отожженного в течение 2 ч при температуре 1173 К (рисунок 6, б), на которой проявляются оплавленные агломераты.

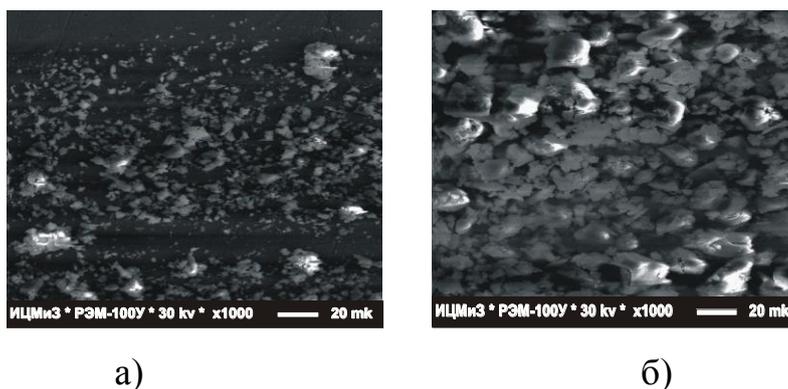


Рисунок 6 - Микрофотографии порошка SiO_2 , полученного гидролизом ТЭОС, отожженного при температуре 873 К (а) и 1173 К (б), $\times 1000$

Таким образом, диоксид кремния, полученный золь-гель методом из кремнийорганических соединений, размягчается при температуре существенно ниже температуры размягчения плавленого кварца (1673 К). Поэтому его целесообразно вводить в небольшом количестве в состав керамической массы в качестве легкоплавкой добавки, активирующей процесс спекания, поскольку в ее присутствии он протекает с участием жидкой фазы. В качестве подобных активирующих добавок предлагается использовать не сам порошок оксида кремния, а его источники - золь или гель, которые одновременно исполняют роль пластификатора и связующего, облегчающего формование и увеличивающего прочность полуфабриката.

В четвертой главе приведены результаты исследования и разработки технологических режимов получения керамических изделий из синтетического оксида кремния.

Тигли для полупроводникового производства формировали методом шликерного литья с использованием синтетического диоксида кремния, полученного на основе тетрахлорсилана.

Для приготовления шликера использовали двухстадийный метод с применением суспендирования. При этом стремились к получению максимально концентрированных суспензий. Установлено, что концентрация твердой фазы в шликере зависит от температуры отжига силикагеля (таблица 1).

Таблица 1 - Зависимость технологической концентрации твердой фазы в шликере от температуры отжига ксерогеля кремневой кислоты

Температура, К	873	1073	1273	1373	1423	1473
Концентрация твердой фазы, масс. %	33	36	44	57	65	70

Из приведенных данных следует, что концентрация твердой фазы с увеличением температуры отжига от 873 К до 1473 К возрастает от 33 до 70 масс. %, что приводит к увеличению плотности шликера от 1200 до 1800 кг/м³.

На рисунке 7 представлена зависимость времени набора черепка с толщиной 4 мм, от концентрации твердой фазы.

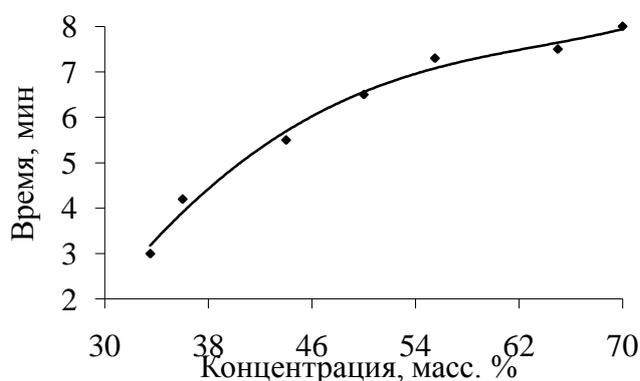


Рисунок 7 - Зависимость времени набора черепка толщиной 4 мм от концентрации твердой фазы

При увеличении концентрации твердой фазы от 33 до 65 масс. % время набора черепка возрастает с 3 до 7 мин. Кажущаяся плотность отливок, определенная методом гидростатического взвешивания при этом достигает 1900 кг/м^3 , что соответствует пористости $\sim 15\%$.

На основании проведенных экспериментов установлено, что температура отжига ксерогеля должна находиться в интервале $1373\div 1423 \text{ К}$. Экспериментально подобрана продолжительность отжига при 1423 К , которая составила $\sim 2 \text{ ч}$.

При исследовании процесса спекания изучали влияние температуры отжига на плотность и фазовый состав керамики при изотермической выдержке в течение 1 ч. Температуру отжига изменяли в интервале от 1373 до 1573 К . В таблице 2 представлена зависимость плотности керамики от температуры отжига.

Таблица 2 - Зависимость плотности образцов от температуры отжига

Температура, К	1373	1473	1523	1573
Плотность, кг/м^3	1900	1990	2030	2050

Таким образом, при температуре 1373 К уплотнение керамики практически не происходило, так как её плотность соответствует плотности сырца. С ростом температуры отжига плотность образцов увеличивается от 1900 до 2030 кг/м^3 .

По данным РФА установлено наличие следов кристобалита в образцах, отожженных при температуре 1523 К . В связи с этим проведение отжига при более высокой температуре нецелесообразно вследствие протекания кристаллизационных процессов.

С использованием приведенных технологических режимов изготовлены экспериментальные образцы кварцевых тиглей, которые прошли опробование в условиях выращивания монокристаллов на ФГУП «Германий».

Гели на основе кремнийорганических соединений использовали в качестве легкоплавкой добавки и пластификатора для формования изделий из синтетического диоксида кремния, полученного методом гидролиза тетрахлорсилана. Были приготовлены керамические массы с содержанием геля от 50 до 60 масс.%. Плотность изделий, отожженных при температуре 1373 К, изменялась от 1300 г/см³ до 900 кг/м³, что соответствует увеличению пористости от 42 до 57 %. Таким образом, продукты гидролиза кремнийорганических соединений целесообразно использовать для создания пористых изделий на основе диоксида кремния, которые могут применяться в качестве керамических мембран, например, для микро- и ультрафильтрации.

Установлено, что использование данных добавок в качестве связующего и активатора процесса спекания имеет универсальный характер. С их применением впервые получены керамические изделия из волластонита (CaSiO₃), главной особенностью которого является несмачиваемость жидким алюминием и отсутствие химического взаимодействия с ним. Инертность к расплаву при длительной эксплуатации, а также легкость механической обработки изделий позволяют эффективно использовать этот материал для изготовления огнеупорных элементов литейной оснастки в алюминиевой промышленности. С использованием синтезированного связующего на основе кремнийорганических соединений получены образцы керамики из волластонита. Наиболее эффективным соотношением CaSiO₃:связующее является 10:2. При этом соотношении плотность изделий минимальна и составляет 1340 кг/м³, ТКЛР - $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Пятая глава посвящена получению комбинированных силикатных материалов конструкционно-функционального типа, обладающих ионопроводящими свойствами.

В качестве конструкционного материала использовали мезоструктурированный силикат МСМ-41, а материалы с ионопроводящими

свойствами синтезировали методом пропитки мезопористой матрицы висмутсодержащими растворами с последующим термолизом.

С целью выявления локализации введенной ионопроводящей фазы в объеме MCM-41 проводили пропитку раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Заполнение пор осуществляли в несколько стадий. После каждого этапа пропитывания проводили съёмку рентгенограмм в области малых углов 2Θ от 1 до 5° . На рисунке 8 представлены соответствующие данные. По мере заполнения материала наблюдается монотонное уменьшение интегральной интенсивности дифракционных пиков. Изменение интенсивности пиков на дифрактограмме обуславливается изменением контраста плотностей между стенкой поры и ее объемом. После каждого этапа пропитывания средняя плотность в поре возрастает, что вызывает снижение контраста плотностей, и уменьшение интенсивности дифракционных пиков. Полученные результаты свидетельствуют о локализации твёрдой фазы в порах мезопористого материала.

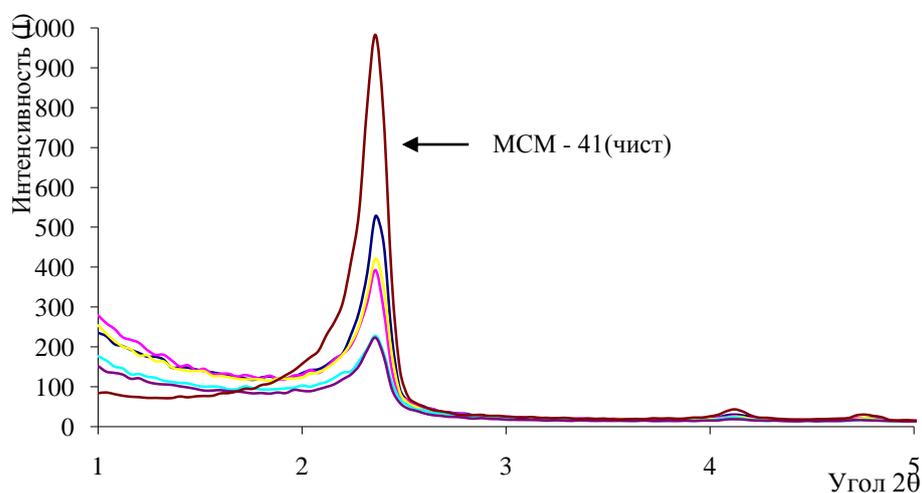


Рисунок 8 - Изменение интенсивности дифракционных пиков в результате заполнения пор матрицы MCM-41

Для создания ионопроводящей системы мезопористую матрицу пропитывали бинарным раствором нитратов висмута и эрбия, взятых в мольном соотношении 4÷1. Заполнение пор осуществляли аналогично

экспериментам, проведенным с $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, поэтому предположили, что локализация вещества в объеме МСМ-41 происходит по такому же принципу. Далее пропитанный материал подвергали термической обработке при $T=773 \text{ K}$ в течение 2 ч. Состав полученного композита контролировали методом рентгенофазового анализа в диапазоне углов 2Θ от 10 до 80° . Установлено, что в порах мезопористой мезоструктурированной матрицы преимущественно образуется ионопроводящая фаза $\text{Bi}_8\text{Er}_2\text{O}_{15}$.

На полученном образце проведены исследования электрических свойств (рисунок 9).

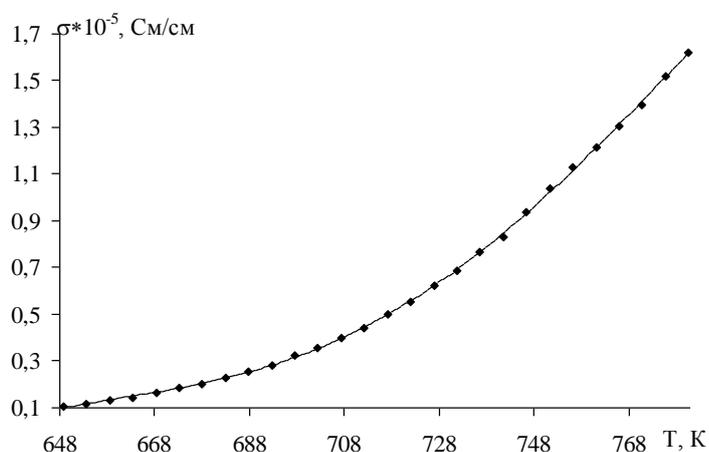


Рисунок 9 - Зависимость удельной электрической проводимости МСМ-41, содержащего ионопроводящую фазу $\text{Bi}_8\text{Er}_2\text{O}_{15}$, от температуры

В результате исследований, проведённых в интервале температур $650 \div 780 \text{ K}$, установлено, что удельная электрическая проводимость образца изменяется от $0,1 \times 10^{-5}$ до $1,6 \times 10^{-5} \text{ См/см}$, при температуре 773 K число переноса кислородных ионов достигает $\sim 0,9$. Рассчитана энергия активации электрической проводимости, составляющая $\sim 74 \text{ кДж/моль}$.

Полученные результаты открывают перспективы использования мезопористых материалов для создания разнообразных электрохимических устройств.

Основные выводы

1. Золь-гель синтез в системе тетрахлорсилан-вода при объемном соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{SiCl}_4=6:1$, температурах дисперсионной среды – 313 К, сушки геля – 585 К, отжига ксерогеля – 1063 К в течение 2 ч приводит к получению аморфного высокочистого оксида кремния, необходимого для изготовления методом шликерного литья кварцевых тиглей, используемых в технологии полупроводников.

2. С использованием новых количественных данных, характеризующих влияние концентрации синтетического диоксида кремния и стабилизирующих добавок на реологические свойства шликера на его основе и плотность керамики, полученной методом шликерного литья, показано, что при концентрации твердой фазы 65 масс.% и стабилизации шликера путем механического перемешивания его в течение 15 ч в интервале pH от 1 до 3,5, а также при pH=10-12 плотность отливки достигает 1900 кг/м^3 , что обеспечивает плотность готового изделия 1950 кг/м^3 .

3. Продукты гидролиза кремнийорганических соединений типа $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, проявляют высокие связующие свойства при компактировании и спекании конструкционных силикатных материалов. Спекание керамики, полученной с их применением, протекает в присутствии жидкой фазы.

4. С использованием геля диоксида кремния в качестве связующего получена волластонитовая керамика, пригодная для изготовления элементов литейной оснастки алюминиевого производства. При соотношении количеств порошка $\beta\text{-CaSiO}_3$:связующее, равном 10:2, достигается минимальная плотность изделий 1340 кг/м^3 .

5. Последовательность стадий, включающая пропитывание мезопористого мезоструктурированного силиката МСМ-41, полученного золь-гель методом, растворами нитратов висмута и лантаноидов, взятых в стехиометрических соотношениях, и термолиз в интервале температур от 723 К до 773 К, приводит к формированию комбинированных

ионопроводящих систем конструкционно-функционального типа с проводимостью по кислороду.

6. Удельная электрическая проводимость композита, содержащего двойной оксид висмута-эрбия, в интервале температур 650÷780 К изменяется от $0,1 \times 10^{-5}$ до $1,6 \times 10^{-5}$ См/см, удельная электрическая проводимость в системе, включающей двойной оксид висмута-лантана, в интервале температур 280÷480 К изменяется от $0,05 \times 10^{-5}$ до 1×10^{-4} См/см.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Шиманский, А.Ф. Разработка технологических режимов золь-гель процесса получения синтетического оксида кремния [Текст] / Шиманский А.Ф., Подкопаев О.И., Васильева М.Н., **Савченко Н.С.** // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Материалы Всероссийской конференции. - Красноярск.- 2003. - С.66-67.

2. **Савченко, Н.С.** Получение связующего для керамического производства золь-гель методом [Текст] / Н.С. Савченко, Ю.В. Лифшиц // Сб. материалов Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука-третье тысячелетие».- Красноярск, 2006. - С. 374-375.

3. **Савченко, Н.С.** Получение синтетического оксида кремния для изготовления кварцевой керамики [Текст] / Н.С. Савченко, Е.В. Астафьева, Ю.В. Лифшиц // Сб. материалов Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий».- Томск, 2006. - С. 123-124.*

4. **Савченко, Н.С.** Получение конструкционной керамики на основе оксида кремния [Текст] / Н.С. Савченко, Е.В. Астафьева, Ю.В. Лифшиц // Сб. материалов Межрегиональной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Совершенствование методов поиска и

разведки, технологии добычи и переработки полезных ископаемых».- Красноярск, 2006.- С. 165-166.

5. **Савченко Н.С.** Синтез висмутсодержащих ионопроводящих композитных систем на основе мезоструктурированных мезопористых силикатов типа МСМ-41 [Текст] / Н.С. Савченко, А.С. Самойло, В.А. Парфенов // Вестник Красноярского государственного университета.-2006.- №2.- С. 102-104.

6. **Савченко, Н.С.** Синтез висмутсодержащих ионопроводящих композитных систем на основе мезоструктурированных мезопористых силикатов типа МСМ-41 [Текст] / Н.С. Савченко, В.А. Парфенов // Сб. материалов конференции молодых ученых ИХиХТ СО РАН. – Красноярск, 2006. – С. 87-89.

7. **Савченко, Н.С.** Золь-гель синтез кремнезема и изготовление на его основе тиглей для плавления кремния [Текст] / Н.С. Савченко, О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский, М.Н. Васильева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. - №1.

8. **Савченко, Н.С.** Получение связующего на основе оксида кремния для керамической технологии [Текст] / Н.С. Савченко, М.И. Данилова // Сб. материалов конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Совершенствование технологий производства цветных металлов».- Красноярск, 2007.- С. 191-193.

9. Положительное решение о выдаче патента по заявке 2006142548/03(046456) Российская Федерация, МПК⁶ С 04 В 35/14. Способ получения кварцевых тиглей / А.Ф. Шиманский, Ю.Е. Пивинский, **Н.С. Савченко**, О.И. Подкопаев; заявл. 30.11.2006.