

Выводы

Путем использования в составе исходной шихты природных сырьевых материалов осуществлен синтез муллитоподобной фазы игольчатой структуры в системе Al_2O_3 - B_2O_3 . Установлено, что введение CaO в исходную шихту увеличивает выход количества бората алюминия, способствует формированию кристаллов игольчатой формы. Большая степень протекания синтеза подтверждается снижением плотности образцов с добавкой CaO .

Выявлено, что введение CaO в уже сформированную на этапе предварительного обжига структуру бората алюминия не оказывает положительного влияния на формирование игольчатой структуры. Модификация структуры добавками целесообразна на первой стадии процесса производства изделий.

Двухстадийный обжиг керамики на основе бората алюминия с добавкой CaO в состав сырьевой смеси позволяет повысить прочность образцов с сохранением пониженной плотности и игольчатой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mazza D., Vallino M. Mullite-Type structures in the System Al_2O_3 - Me_2O ($Me=Na, K$) and Al_2O_3 - B_2O_3 // J. Amer. Ceramic Soc. – 1992. – V. 75. – № 7. – P. 1929–1934.
2. Gunenli E.I. Chemical Preparation of Aluminum Borate Wiskers // Powder diffraction. – 2000. – № 15. – P. 104–107.

3. Fisher M., Armbruster T. Crystal-chemistry of mullite type aluminoborates $Al_{18}B_4O_{33}$ and Al_5BO_5 : A stoichiometry puzzle // J. Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – P. 70–80.
4. Siba P.R. Preparation and characterization of aluminum borate // J. Amer. Ceramic Soc. – 1992. – V. 75. – № 9. – P. 2605–2609.

Поступила 01.06.2011 г.

УДК 544.774.2

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛИКОФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.П. Борило, Т.С. Петровская*, Е.С. Лютова, Л.Н. Спивакова

Томский государственный университет

*Томский политехнический университет

E-mail: borilo@mail.ru

Золь-гель методом из пленкообразующих растворов синтезированы силикофосфатные пленки и дисперсные материалы на основе системы SiO_2 - P_2O_5 - CaO . Изучены основные физико-химические процессы, протекающие в пленкообразующих растворах, а также процессы, протекающие при формировании оксидных пленок после нанесения пленкообразующих растворов на подложки и воздействия температуры. Определен фазовый состав и физико-химические свойства полученных материалов.

Ключевые слова:

Золь-гель метод, пленкообразующий раствор, тонкая пленка, силикофосфатные материалы.

Key words:

Sol-gel method, film-forming solution, thin film, silicophosphate materials.

В настоящее время ведутся активные исследования в области синтеза функциональных керамических материалов. Это обусловлено увеличением потребностей современного рынка наукоемких разработок в новых материалах, с одной стороны, и широким спектром физико-химических и целевых свойств керамических материалов, с другой [1, 2]. В связи с этим особую актуальность приобретает золь-гель метод синтеза, т. к. обеспечивает химическую чистоту исходных компонентов, высокую степень гомогенизации продуктов на всех стадиях синтеза и позволяет снизить энергозатраты при получении материалов различных классов [3, 4].

Большинство публикаций, посвященных применению и развитию золь-гель технологии, относятся к композициям на основе кремнезема, со-

став которых постоянно расширяется. Однако физико-химические процессы, лежащие в основе каждой стадии технологии, а также свойства полученных материалов в зависимости от условий синтеза изучены не достаточно подробно, что ограничивает сферы их применения. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в получении тонкопленочных и дисперсных материалов на основе системы SiO_2 - P_2O_5 - CaO , изучении физико-химических процессов, лежащих в основе их получения, и физико-химические свойства полученных материалов.

Для получения тонкопленочных и дисперсных оксидных материалов заданного состава использовали пленкообразующие растворы (ПОР), которые готовили на основе 96 % этилового спирта, тетроз-

Третья стадия соответствует переходу систем из свободнодисперсной системы в связнодисперсную: из состояния «золь» в состояние «гель». В этом состоянии растворы теряют пленкообразующую способность и остаются пригодными только для получения дисперсных продуктов.

Таким образом, можно отметить, что первый этап получения пленок из пленкообразующих растворов ограничен стадией созревания и старения раствора и зависит от концентрации исходных компонентов и динамики изменения вязкости растворов.

Возможность самопроизвольного образования пленки на поверхности твердого тела определяется отношением между значением величины работы адгезии пленки и поверхности вещества пленки, или коэффициентом растекания по Гаркинсу. Пленка может образоваться только тогда, когда работа адгезии больше работы когезии растекающегося вещества. Процесс образования пленки на поверхности подложки характеризуется двумя стадиями. На первой, так называемой транспортной стадии, происходит перемещение молекул адгезива (ПОР) к поверхности и их определенное ориентирование в межфазном слое, в результате чего обеспечивается тесный контакт между молекулами и функциональными группами молекул пленкообразующего раствора. Вторая стадия состоит в непосредственном взаимодействии пленкообразующего раствора и поверхности подложки, природа которого может быть различной: ван-дер-ваальсово или химическое взаимодействие, а также процессы адсорбции и десорбции, как с поверхности подложки, так и из атмосферы воздуха. Силы ковалентных связей начинают действовать на расстоя-

ниях между атомами и молекулами, не превышающих 0,5 нм. Действие ионных и ван-дер-ваальсовых сил проявляется на более дальних расстояниях – приблизительно от 2 до 100 нм.

При нанесении исследованных пленкообразующих растворов методами центрифугирования и вытягивания на поверхность кремния происходит улетучивание растворителя и образование сплошной пленки на поверхности. Однако такая пленка легко стирается с поверхности подложки, что означает, что на этом этапе происходит только межмолекулярное взаимодействие контактирующих фаз. Закрепление пленки на подложке происходит после термообработки, в результате которой формируется оксидная система пленки.

Как показал термический анализ, процесс получения оксидных тонкопленочных и дисперсных материалов под воздействием нагревания происходит в несколько стадий. Сначала происходит удаление физически и химически связанной воды. Вторая стадия обусловлена сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, а третья стадия связана с полиморфными превращениями SiO_2 .

Данные ИК-спектроскопии (табл. 1) показывают, что в пленках, полученных при 25 °С, присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель, а также фиксируются химические связи, характеризующиеся валентными колебаниями $\text{P}=\text{O}$ и PO_4^{3-} групп, цепочек силоксанов $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ и колебаниями связей кальция с кислородом. Наличие характерных полос доказывает присутствие воды в пленках вплоть до 800 °С и на ее полное удаление органических соединений при термообработке до 600 °С.

Таблица 1. Отнесение полос ИК-спектров пленок, полученных из ПОР при различных температурах прокаливания

Наличие полос в ИК-спектрах, см^{-1} , при температурах отжига, °С					Колебания (тип)
25	60	150	500	800	
3393,8	3458,6 3376,4	3389,2	–	–	Адсорбированная вода (валентные колебания OH^-)
2918,8 2850,3	2918,7 2849,7	2920,1 2847,5	–	–	Валентные колебания C-H
1631,0	1634,0	1633,8	–	–	Деформационные колебания воды
1469,4	1467,9	1427,3	–	–	Деформационные CH_2 , CH_3
–	–	–	1166,5	1259,4	Деформационные колебания OH^-
1069,0 950,4	1069,4 947,1	1070,0 947,8	1040,1 929,4	1078,0 965,5	Валентные колебания $\text{P}=\text{O}$, PO_4^{3-} группа
779,2 –	789,4 680,7	773,6 680,7	776,4 680,9	788,5 681,3	$\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
–	–	–	681 667,8	680,9 668,5	Валентные SiO-колебания
–	–	–	622,3 592,3	619,3 610,2	$[\text{SiO}_4]$
–	–	–	584,1 547,7 501,8	566,6 516,2 502,0	Деформационные SiO-колебания
450,2	445,5	445,4	472,9 458,3	472,9 457,8	$[\text{CaO}_6]$

Группу полос в области $550...750\text{ см}^{-1}$ можно отнести к симметричным колебаниям мостиковых связей Si-O-Si в $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрах [9]. Полосы поглощения в низкочастотной области $400...550\text{ см}^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями связей O-Si-O и валентными колебаниями связей кальция с кислородом в $[\text{CaO}_6]$ -октаэдрах. Структура пленок формируется кремнийкислородными и фосфоркислородными атомными группами, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектре полос $667...680$, $590...620$, $930...965$ и $920...950$, $1040...1078\text{ см}^{-1}$. Имеются также тетраэдрические группировки SiO_4 и PO_4 ($592...681$, $929...1078\text{ см}^{-1}$).

По методу Метцера–Горовица [10] были рассчитаны кинетические параметры. Более низкие значения энергии активации для первых стадий от 33 до 56 кДж/моль позволяют предположить, что в это время происходит удаление физически адсорбированной воды и растворителя, в то время как энергия активации последующих стадий от 150 до 245 кДж/моль характерна для химических процессов, связанных с полиморфными превращениями SiO_2 .

По данным рентгенофазового анализа продукты кристаллизации представлены кремнеземом в форме тридимита, с возможным переходом в кристобалит, волластонитом $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ортосиликатом кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, двукальциевым фосфатом $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$.

Толщины и показатели преломления пленок, полученных из растворов, приведены в табл. 2.

На основании определения толщины и показателя преломления пленок можно сделать вывод, что с уменьшением содержания оксида кремния получают более тонкие пленки.

Результаты атомно-силовой микроскопии показали, что при высоком содержании SiO_2 в пленке образуется однородное пленочное покрытие. Уменьшение содержания кремния до 50 % в системе приводит к образованию покрытий с достаточно

равномерно расположенными кристаллоидными образованиями диаметром до $10...11\text{ мкм}$ и высотой не более 2 мкм на расстоянии от 1 до 30 мкм (рис. 2).

Таблица 2. Показатель преломления и толщина пленок, полученных на кремниевых подложках

Содержание CaO в пленке, мас. %	Показатель преломления	Толщина, нм
10	$1,4119 \pm 0,0002$	$88,46 \pm 0,03$
20	$1,4335 \pm 0,0002$	$86,41 \pm 0,03$
30	$1,4368 \pm 0,0002$	$86,10 \pm 0,03$
40	$1,4462 \pm 0,0002$	$85,51 \pm 0,03$
50	$1,4526 \pm 0,0002$	$84,94 \pm 0,03$

Выводы

Исследованы физико-химические процессы, лежащие в основе получения силикофосфатных материалов по золь-гель технологии, определяющие три технологических этапа. На первом этапе протекают процессы в жидкой фазе, которые обусловлены реакциями гидролиза и поликонденсации исходных компонентов. Критерием пленкообразующей способности является вязкость растворов. Установлено критическое значение вязкости для получения качественных пленок – $5 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$. Второй этап характеризуется образованием пленки на поверхности подложки за счет межмолекулярных сил взаимодействия. Твердофазные процессы под воздействием нагревания протекают через ряд стадий: удаление физически адсорбированной воды и растворителя, удаление химически связанной воды, сгорание спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, кристаллизация.

С помощью метода рентгенофазового анализа прокаленных при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ образцов установлены продукты кристаллизации: SiO_2 в тридимитопо-

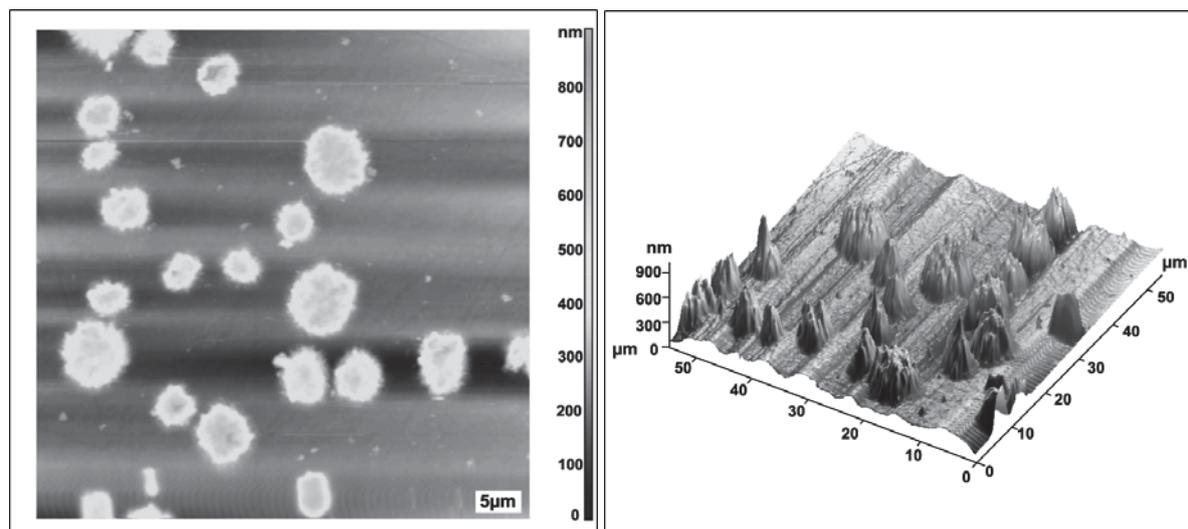


Рис. 2. Результаты атомно-силовой микроскопии для пленки $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ (содержание CaO 30 мас. %)

добной форме с возможным переходом в кристобалит, волластонит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ортосиликат кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и двухкальциевый фосфат $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$.

Изучены структура и физико-химические свойства полученных пленок. Показатель преломления пленок изменяется в пределах от 1,41 до 1,45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – С. 44–50.
2. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. – 2010. – № 79. – С. 15–31.
3. Петровский Г.Т., Шашкин В.С., Яхкин А.К. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23. – № 1. – С. 43–53.
4. Цветкова И.Н., Шилова О.А., Воронков М.Г., Гомза Ю.П. Золь-гель синтез и исследование гибридного протонпроводящего материала // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – № 1. – С. 88–98.
5. Петровская Т.С., Борило Л.П., Верещагин В.И., Козик В.В. Структура и свойства нанопродуктов системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 29–33.
6. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы / под ред. д-ра техн. наук проф. В.В. Козика. – Томск: Изд-во ТГУ, 2003. – 134 с.
7. Петровская Т.С., Борило Л.П., Козик В.В. Физико-химические процессы при формировании тонких пленок в системе $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – Вып. 8. – С. 120–124.
8. Белецкий Б.И., Свентская Н.В. Кремний в живых организмах и биоконпозиционных материалах нового поколения // Стекло и керамика. – 2009. – № 3. – С. 26–30.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических молекул. – М.: Мир, 1965. – 219 с.
10. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. – 110 с.

Поступила 08.09.2011 г.

УДК 666.973.6.572

ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГАЗОБЕТОНА НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛЕВОШПАТОВО-КВАРЦЕВОГО ПЕСКА И ВОЛОКОН АСБЕСТА

Р.Г. Долотова, В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская

Томский политехнический университет
E-mail: dolot63@mail.ru

Изучены процессы фазообразования, структура порового пространства и межпоровых перегородок неавтоклавнога газобетона плотностью 500 кг/м³ на основе портландцемента с использованием кремнеземистого заполнителя полевошпатово-кварцевого песка в сочетании с волокнами асбеста. Рассмотрены условия формирования равномерной пористой структуры газобетона и образования низкоосновных гидросиликатов кальция в мелкодисперсном состоянии с формой кристаллов в виде игл и волокон.

Ключевые слова:

Ячеистый бетон, структура, фазовый состав, волокна, макроструктура, микроструктура, пора, пористая перегородка.

Key words:

Cellular concrete, structure, phase structure, fibres, macrostructure, microstructure, porous, porous partition.

Введение

Решение вопроса организации производства энергосберегающего неавтоклавнога ячеистого бетона связано, прежде всего, с наличием сырьевых материалов – кремнеземистых заполнителей. В современной строительной практике, использующей более 1000 видов различных по природе, свойствам и назначению сырьевых материалов, исключительно важное место принадлежит как природным, так и техногенным материалам, позволяющим организовать производство эффективных строительных изделий с заданным набором эксплуатационных свойств и востребованных на рынке местных строительных материалов. Традиционно в составах ячеистых бетонов в качестве крем-

неземистого компонента применяется хорошо изученный кварцевый песок, содержащий не менее 90 % SiO_2 [1, 2]. Использование природных заполнителей другой минерализации в технологии ячеистого бетона рассмотрено в работах авторов [3–5].

Доступными источниками местного кремнеземистого сырья, как потенциального резерва минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов, являются полевошпатово-кварцевые пески, использование которых в производстве ячеистых бетонов предусматривается минимумом требований соответствующих стандартов. Ранее проведенные комплексные исследования [6] позволили оценивать качество и пригод-