

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Скородумова Ольга Борисівна

УДК 666.3-121:544.022.822

**УЛЬТРАДИСПЕРСНІ ПОРОШКИ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ
СИСТЕМИ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків-2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей
Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”
Міністерство освіти і науки України, м. Харків

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Семченко Галина Дмитрівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та
емалей

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Ситник Римма Дмитрівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків
професор кафедри органічної хімії, біохімії і мікробіології

доктор технічних наук, старший науковий співробітник,
Пащенко Євген Олександрович,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля
НАН України, м. Київ,
завідувач лабораторії

доктор технічних наук, професор,
Вахула Ярослав Іванович
Національний університет “Львівська політехніка”, м Львів,
завідувач кафедри хімічної технології силікатів

Захист відбудеться « 12 » червня 2008р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський
політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного
університету “Харківський політехнічний інститут”

Автореферат розісланий “ 5 ” травня 2008р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одержання керамічних матеріалів заданого складу, структури і фізико-механічних властивостей є однією з найважливіших задач сучасного матеріалознавства.

Передові технологічні рішення останніх років, що пов'язані зі створенням конструкційної і композиційної кераміки, засновані на вивченні взаємозв'язку «склад – структура – властивості». Використання як вихідних матеріалів ультратонких порошоків, які отримані по золь-гель технології, призводить до необхідності розширення зазначеного взаємозв'язку і додаткового вивчення впливу хімічної передісторії порошку на властивості кераміки з нього.

Золь-гель технологія дозволяє одержувати порошки високої чистоти з рівномірним розподілом фаз і високою дисперсністю при значно більш низьких температурах і короткочасних помелах у порівнянні з традиційними технологіями, що забезпечує значну економію енергоресурсів.

Значний внесок у теорію золь-гель процесу та його використання при розробці адсорбентів зроблено українськими вченими під керівництвом проф. Неймарка І.Є.

Фундаментальні дослідження в напрямку низькотемпературного синтезу заданих безкисневих фаз при використанні золь-гель методу виконано в НТУ “ХПІ” під керівництвом проф. Семченко Г.Д. Дана робота є продовженням фундаментальних досліджень по вивченню багатокомпонентних систем, що були початі на кафедрі ще у 70-і роки під керівництвом акад. А.С.Бережного, та присвячена розробці ультрадисперсних порошоків в оксидній системі $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, яка найчастіше використовується при одержанні керамічних наповнювачів, а також охоплює склади корундо-корундомулітових вогнетривких бетонів для футерівки сталеківшів.

Однак певну складність у таких дослідженнях складає керування золь-гель процесом, що припускає дотримання кінетичних параметрів проведення основних стадій золь-гель переходу і розвиток колоїдно-хімічних уявлень про будову гетерогенного гелю та її вплив на фазовий склад синтезованого порошку при термообробці гелю.

У зв'язку з вищевикладеним, проблема розробки теоретичної концепції синтезу ультрадисперсних порошоків заданого складу і дисперсності поліфункціонального призначення є **актуальною**. Рішення цієї проблеми можливо здійснити шляхом виявлення основних закономірностей взаємозв'язку колоїдно-хімічної передісторії гелевих прекурсорів, фазового і дисперсного складу отриманих з них порошоків і фізико-механічних і структурних характеристик керамічних матеріалів на їхній основі, що складає напрямок дисертаційних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла й емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у рамках держбюджетних досліджень. Як науковий керівник очолювала держбюджетні науково-дослідні роботи: «Розробка фізико-хімічних основ нетрадиційних методів одержання ультрадисперсних порошків у системі $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ і матеріалів на їхній основі» (наказ ДКНТ України №82 від 2.08.93р.) і «Розробка теоретичних основ гель-синтезу керамічних поліфункціональних прекурсорів конструкційних композиційних матеріалів системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-MeO-Me_2O_3$ » (МОН України, № Д.Р. 0106U005159). Була відповідальним виконавцем науково-дослідних робіт МОН України: по напрямку 70 «Наукові основи хімічної технології одержання нових неорганічних речовин і матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України»: «Розробка теоретичних аспектів синтезу нанометричних новоутворень золь-гель методом і при модифікуванні ультрадисперсних порошків тугоплавких сполук елементоорганічними речовинами в технології конструкційних і композиційних матеріалів» (№ Д.Р. 0197U0019113), «Розробка теоретичних основ одержання конструкційних матеріалів і технічної кераміки системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ заданої структури і властивостей при об'єднанні принципів нетрадиційних методів синтезу, у тому числі золь-гель методу, з механохімією» (№ Д.Р. 0100U001078) і «Розробка теоретичних основ самоорганізації структур і синтезу нанорозмірних новоутворень у матеріалах системи $Al_2O_3-MgO-SiO_2-ZrO_2-Y_2O_3-NiO-SiC-Si_3N_4-B_4C-BN$ » (№ Д.Р. 0103U001529). Як науковий керівник очолювала госпдоговірні науково-дослідні роботи: «Дослідження можливості одержання гольчатого порошку» (Замовник – ТОВ «Лабораторія СТОМА-технологія», м.Харків) «Дослідження та розробка технологічних параметрів формування вогнетривких мас» (Замовник – ВАТ Кіндрат`ївський вогнетривний завод», м.Дружковка), «Оптимізація складів вогнетривких бетонів для конвертерного розливу сталі» (Замовник – ВАТ Кіндрат`ївський вогнетривний завод», м.Дружковка), «Розробка гранулометричного та речовинного складів сухих сумішей вогнетривких бетонів» (Замовник – ВАТ Кіндрат`ївський вогнетривний завод», м.Дружковка).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка теоретичної концепції синтезу ультрадисперсних порошків заданого складу і дисперсності поліфункціонального призначення з використанням золь-гель методу і матеріалів на їхній основі в системі $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- дослідити процеси золь- і гелеутворення в кислих і лужних гідролізатах етилсилікату і їхній взаємозв'язок з формуванням фазового складу кремнеземистого порошку

після термообробки;

- визначити особливості синтезу подвійних сполук у системі етилсилікатний золь – сіль металу;
- виявити закономірності одержання однорідних композицій на основі подвійних сполук і простого оксиду;
- дослідити синтез потрійних сполук у системі етилсилікатний золь - солі металів;
- сформулювати основні закономірності одержання ультратонких порошоків заданого складу в системі $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$;
- установити особливості одержання кераміки на основі синтезованих ультрадисперсних порошоків у зазначеній системі;
- реалізувати результати досліджень в умовах виробництва та навчальному процесі.

Об'єкт дослідження – технологічні процеси одержання ультрадисперсних порошоків системи $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ і матеріалів на їхній основі.

Предмет дослідження – закономірності синтезу заданої фази в системі $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ з гетерогенних етилсилікатних гелів, особливості одержання керамічних матеріалів на основі ультратонких порошоків із золь-гель передісторією.

Методи дослідження. Дослідження гелів та продуктів їхньої термодеструкції здійснювалися за допомогою комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу.

Характер структуроутворення в досліджуваних гелях зазначеної системи вивчали за допомогою інфрачервоної спектроскопії; процеси, що відбуваються в гелевих прекурсорах і матеріалах при термообробці досліджували з застосуванням інфрачервоної спектроскопії, а також диференційно-термічного, рентгенофазового, хімічного, петрографічного методів аналізу й електронної мікроскопії; показник переломлення порошоків визначали іммерсійним методом аналізу; розподіл часток порошоків по розмірах вивчали за допомогою оптико-електронної системи PIMS; параметри ґрат кристалічних фаз визначали, використовуючи рентгеноструктурний метод аналізу та програмне забезпечення Multi-Pattern; фізико-механічні властивості розроблених матеріалів досліджували відповідно до діючих ДСТ і міжнародних стандартів ISO.

Наукова новизна отриманих результатів. Розроблено нову теоретичну концепцію одержання ультрадисперсних порошоків і матеріалів на їхній основі в системі $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ з гетерогенних гелів етилсилікату, а саме:

1. Синтез заданої фази з гетерогенних гелів системи $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ обумовлений: термодинамічною ймовірністю утворення фази при термообробці, колоїдно-хімічними особливостями розчинів солей металів, що використовуються, та ступенем однорідності етилсилікатного гелю.

2. Утворення супутніх фаз у порошку при термообробці гелю пов'язане з нерівномірною орієнтацією в золі різнойменно заряджених міцел кремнієвої кислоти та гидроксидів металів, які витримують структурну перебудову й зміну величини заряду при старінні.

3. Одержання фази завданого складу з гетерогенних гелів можливо при дотриманні кінетичних параметрів проведення золь-гель переходу, що розділяють за часом протікання процесів гідролізу й поліконденсації етилсилікату.

Вперше сформульовано основи процесу фазоутворення при термообробці гетерогенних гелевих прекурсорів порошоків мулітового, мулітоцирконієвого, форстеритового, кордиєритового та кремнеземистого складів. Встановлено, що одним з визначальних факторів одержання однорідного гелевого прекурсора є кількість конденсованої частки, що міститься у вихідному етилсилікаті, присутність якої є причиною формування клатратів води при старінні гелю, а при термообробці – утворення опалоподібної склофази. Наявність конденсованої частки в етилсилікаті та ступінь її конденсації, що досягається в результаті протікання реакцій гідролізу та поліконденсації етилсилікату, впливають на процес старіння та механізм термодеструкції солей металів, що використовуються для одержання порошку заданого складу;

Вперше встановлено, що утворення опалоподібної склофази при термообробці затримує початок кристалізації заданої фази та сприяє підвищенню розміру часток порошку за рахунок їх скріплення у тверді агрегати;

Запропоновано механізм стабілізації ZrO_2 у тетрагональній модифікації при термообробці гетерогенних гелевих прекурсорів порошоків мулітоцирконієвого складу, який полягає в дії надлишкових тисків, що розвиваються в структурі гелю при усадці. Повнота стабілізації ZrO_2 залежить від ступеня однорідності гелю, тобто від наявності в його структурі клатратів води, які впливають на розподіл напруг в гелі при термообробці.

Практичне значення отриманих результатів. Проведені дослідження дозволили розробити технологію одержання ультрадисперсних порошоків кремнеземистого, мулітового, мулітоцирконієвого, кордиєритового і форстеритового складів із використанням золь-гель процесу як прекурсорів технічної та конструкційної кераміки (А.с. № 1781995, патент України на корисну модель № 27899). Показано можливість використання розроблених ультрадисперсних порошоків заданого складу як добавок-нуклеаторів спрямованої кристалізації та спікаючих агентів у технічній кераміці системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$.

Розроблено склади 5 типів вогнетривких бетонів корундового та корундо-мулітового складів для футерування сталевих труб. Встановлено можливість та підтверджено ефективність використання розроблених ультрадисперсних порошоків як компонентів

модифікуючих добавок кристалізаційно-затравочного типу в складах вогнетривких бетонів, що застосовуються для футерівки сталевих ковшепроводів киснево-конвертерного виробництва стали. Випущено дослідно-промислові і промислові партії в умовах ВАТ “Кіндрат”івський вогнетривний завод” (м.Дружківка) і розроблено відповідну технічну документацію. Промислові партії розроблених бетонів з використанням модифікуючих добавок успішно випробувані в умовах киснево-конвертерного цеху ММК ім. Ілліча (м.Маріуполь).

Доведено можливість використання кремнеземвміщуючих порошків як наповнювачів композиційних стоматологічних матеріалів. Запропоновано метод одержання кремнеземвміщуючого наповнювача з заданим показником переломлення в інтервалі 1,460-1,510 (Патент України на винахід № 62986С2). Визначено роль морфологічних характеристик наповнювачів у підвищенні фізико-механічних характеристик стоматологічних композиційних матеріалів. Випущено дослідно-експериментальні партії кремнеземвміщуючих наповнювачів, які успішно випробувані в умовах СДТЛ «СТОМА-лабораторія» (м.Харків) та СПФ «Кром Дентал». Теоретичні, технологічні і методологічні розробки, що приведені в дисертації, використовуються в навчальному процесі на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні дисциплін “Хімічна технологія тонкої кераміки” і “Сучасні процеси в технології, методи досліджень та прилади”, а також при виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

Особистий внесок здобувача. Усі положення, що виносяться на захист, отримані особисто здобувачем: визначення мети і задач, які пов'язані з виконанням дисертаційної роботи, проведення теоретичних досліджень процесів, узагальнення результатів досліджень. Здобувач брала безпосередню участь у постановці експерименту і реалізації методик лабораторних досліджень, розробці ресурсозберігаючої технології модифікованого кремнеземвміщуючого наповнювача стоматологічних композиційних матеріалів, а також розробці складів корундових і корундомулітових вогнетривких бетонів для футерівки сталевих ковшепроводів киснево-конвертерного виробництва стали, а також технологічних рекомендацій і промисловій реалізації.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на міжнародних науково-технічних конференціях: «Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов», (м. Обнінськ, Росія, 1990 р.), «Исследование и применение вяжущих для изготовления огнеупоров» (м. Свердловськ, Росія, 1990 р.), «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов» (м. Н.Новгород, Росія, 1991 р.), «Перспективное направление развития науки и технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов» (м. Дніпропетровськ, 1991, 2003, 2006 рр.), «Золь-гель процессы получения

неорганических материалов» (м. Пермь, Росія, 1991, 1996 pp.), «Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций» (м. Белгород, Росія, 1992 p.), Семинар Европейской экономической комиссии ООН «Новые материалы и их применение в машиностроении» (м. Київ, 1992 p.), XII конференции. по термическому анализу (м. Самара, Росія, 1993 p.), «Комплекс научных и научно-технических мероприятий стран СНГ» (м. Одеса, 1993 p.), «Качество огнеупоров – путь к энергосбережению и эффективности» (м. Харків, 1995 p.), European Ceramic Society Fourth Conference. (м. Ріціоне, Італія, 1995 p.), «Наукові і практичні результати в технології і службі вогнетривів» (м. Харків, 1996, 1998 p.), XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, посвященном 250-летию отечественной химической науки» (м. С.-Петербург, Росія, 1998 p.), III конгрессе двигателестроителей Украины с иностранным участием «Приоритеты и возможности» (м. Алушта, 1998 p.), Sulikatu technologija Tarptautines konferencijoz Pranesimu medziaga. (Каунас, Латвія, 1998 p.), «Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения» (м. Одеса, 1998, 2000-2006 pp), «Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (м. Харків, 2000, 2001, 2004-2006 pp.), IV Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства» (м. Сиктивкар, Росія, 2002 p.), 10th International Ceramic Congress CIMTEC'2002 (м.Флоренція, Італія), I и II читання ім. А.С.Бережного (м. Харків, 2002, 2004 pp.), «Сучасне матеріалознавство: досягнення і проблеми» (Київ, 2005 p.), VIII Всероссийск. научн.-практич. конф. студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (м. Томськ, Росія, 2007 p.); республіканських науково-технічних конференціях: Укр. конф. з неорганічної хімії (м. Ужгород, 1992, 1996, 2001, 2004 pp.), «Розвиток технічної хімії в Україні» (м. Харків, 1995 p.), Всеукраїнської конференції «Проблеми сучасної хімії» (м. Київ, 1999 p.), «Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій» (м. Дніпродзержинськ, 2000 p.), «Композиційні матеріали» (м. Київ, 2001 p.).

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 72 наукових працях, а саме: 26 статей у фахових виданнях ВАК України), 1 авторському свідоцтві СРСР на винахід, 2 патентах України.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, 27 додатків. Повний обсяг дисертації складає 392 сторінки; 26 ілюстрацій по тексту, 36 ілюстрацій на 35 сторінках; 34 таблиць по тексту, 12 таблиць на 11 сторінках; 27 додатків на 42 сторінках; список використаних літературних джерел з 483 найменувань на 44 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульовані мета і шляхи її досягнення, приведені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі наведено аналіз технічної і патентної літератури по питанню методів синтезу ультрадисперсних порошків, їх компактування, спікання і застосування. Особлива увага приділена одержанню ультрадисперсних порошків у системі $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ золь-гель методом: кремнеземистих, мулітових, мулітоцирконієвих, кордиєритових і форстеритових. Проаналізовано основні параметри одержання з гелів порошків заданого складу. Узагальнення літературних даних дозволило встановити, що визначальними факторами при синтезі заданої фази золь-гель методом є: ступінь однорідності вихідного етилсилікатного золю, на яку впливають рН середовища, температура і кількість каталізатора, а також співвідношення $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{вода}$, різна швидкість гідролізу етилсилікату і солей металів, а також різна швидкість старіння розчинів солей.

У технічній літературі недостатньо висвітлено питання аналізу основних закономірностей взаємозв'язку колоїдно-хімічної передісторії гелевих прекурсорів і фазового складу, дисперсності і морфології синтезованих порошків, що викликає певні труднощі при створенні теоретичної концепції одержання ультрадисперсних порошків, заданого складу і властивостей з гетерогенних гелів.

В другому розділі представлені відомості про використані матеріали і методики досліджень гетерогенних гелів і отриманих з них порошків і керамічних матеріалів.

Досліджені гелі готували на основі чистого тетраетоксисилану (надалі буде позначатися Т), а також технічних етилсилікатів марок 40 (Е40) і 32. Етилсилікат-32 використовували двох видів: зі змістом мономера близько 70 мас.% (надалі буде позначатися Е70) і 50 мас.% (Е50). Етилсилікати піддавали гідролізу і поліконденсації. Отримані гелі сушили і термообробляли в температурному інтервалі 200-1450 °С.

У залежності від типу етилсилікату швидкість поліконденсації гідролізатів знижували двома шляхами: 1) витриманням гідролізатів при знижених температурах (5-10 °С) до повного завершення гелеутворення (надалі такі композиції будуть позначатися R1T, R1E70, R1E50, R1E40), де R (у залежності від типу синтезованого порошку) - М (муліт), F (форстерит), MZ (мулітоцирконієвий порошок), К (кордиєрит); 2) різким переведенням рН гідролізату з кислої області рН у лужну додаванням водного розчину аміаку (надалі будуть позначатися: R2T, R2E70, R2E50).

У **третьому розділі** дисертації представлено результати теоретичних і експериментальних досліджень по синтезу ультрадисперсних порошків у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ з гетерогенних гелів. На основі вивчення колоїдно-хімічних особливостей компонентів золів, що досліджуються, сформульовані основні закономірності золь-гель переходу в композиціях системи етилсилікат – водорозчинні солі металів.

Вивчено процеси золь- і гелеутворення в кислих і лужних гідролізатах етилсилікату і їхній взаємозв'язок з формуванням фазового складу кремнеземистого порошку після термообробки.

Основною фазою в кислих гелях, що досліджуються, незалежно від виду кислотного каталізатора є полікремнієва кислота (смуги 470, 800, 950, 1090 cm^{-1}). У гелях з азотною і соляною кислотами, крім того, у невеликих кількостях присутні поліетоксисилоксани (смуга 1350-1450 cm^{-1}). При збільшенні тривалості дозрівання гелів інтенсивність смуги коливання зв'язків Si-OH при 950 cm^{-1} зростає, що свідчить про протікання залишкового гідролізу етоксильних груп з утворенням додаткових силанольних (рис. 1, б). Особливо це помітно в гелях з ортофосфорною кислотою. Це пояснюється тим, що найбільш слабка з усіх трьох використаних ортофосфорна кислота не забезпечує необхідної повноти проходження гідролізу на етапі одержання етилсилікатного гідролізату, тому слабо виражений процес гідролізу при дозріванні гелю активізується при підйомі температури при сушінні (рис. 1, г).

Конденсація силанольних груп призводить до утворення нових містків $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ і супроводжується на спектрах підвищенням інтенсивності смуги валентних коливань зв'язків $\equiv\text{Si-O-}$. При цьому подовження ланцюга $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ супроводжується незначним зниженням інтенсивності смуги 1090 cm^{-1} з одночасним її розширенням. По відношенню висоти смуги 1090 cm^{-1} до її напівширини (h_1/d_1) визначали переважний вплив одного з зазначених процесів на механізм гелеутворення в кислих етилсилікатних золях (рис. 1, а). При старінні гелів, які вміщують сильні кислотні каталізатори (HNO_3 , HCl), відношення h_1/d_1 зростає, що свідчить про те, що поліконденсація продуктів гідролізу етилсилікату протікає переважно шляхом утворення просторових сіток поліетоксисилоксанів за рахунок активізації процесу зшивання полімерних молекул поперечними зв'язками (містками) $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. Відношення h_1/d_1 для геля, що вміщує ортофосфорну кислоту, значно знижується в залежності від терміну дозрівання геля та свідчить про утворення переважно лінійних полімерів. Однак поряд зі зниженням швидкості поліконденсації спостерігається зниження і швидкості гідролізу етилсилікату, внаслідок чого ці два послідовно-паралельних процеси протікають з утворенням край неоднорідного гелю, у якому утримуються полімери різного ступеня конденсації і структури, а також компоненти вихідного гідролізату, що не прореагували. При цьому візуально спостерігаються помутніння та розшарування гелю.

При підйомі температури термообробки до 1000 °С відбувається розкладання етилсилікатних гелів до аморфного кремнезему (смуги 470, 800, 1090 cm^{-1}), що підтверджується рентгенофазовим і петрографічним методами аналізу. Однак, на ІЧ-спектрах гелів інтенсивність смуги при 1090 cm^{-1} , а також величина h_l/d_l , значно відрізняються в залежності від виду кислотного каталізатору (рис. 1, в). Крім того, показник переломлення аморфної кремнеземистої фази в термооброблених порошках також змінюється і залежить від виду кислотного каталізатору, співвідношення ЕТС/вода в гелях, а також кількості мономеру $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ у вихідних етилсилікатах (табл. 1).

При термообробці гелю розвиваються деформаційні процеси усадочного типу, що призводять до виникнення значних локальних тисків. Гелі, що містять полімери різної просторової будови, при термодеструкції будуть витримувати такі локальні тиски, величина яких буде залежати від кількості і співвідношення цих компонентів. Усадочний тиск при термообробці гелю протидіє виділенню з внутрішньоглобульного простору колоїдних агрегатів як молекулярно адсорбованої води, так і тієї, що відчепиться при конденсації внутрішньоглобульних силанольних груп, що сприяє утворенню клатратів води. Присутність клатратів води у термообробленому порошку ідентифікується петрографічно по наявності опалоподібної склофази – так названого технічного опалу $\text{Si}_2\text{O}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, який характеризується широким інтервалом показника переломлення, що залежить від кількості структурно зв'язаної води (1,400 – 1,490). Руйнування структури свіжого гелю за допомогою мокрого помелу з наступним відмиванням від кислотного каталізатора до рН 7 і центрифугуванням призводить до зниження вмісту опалоподібної склофази в порівнянні з порошками, отриманими з гелів з непорушеною структурою (табл. 1), що також підтверджується рентгенографічно по зменшенню інтенсивності гало на дифрактограмах.

Таблиця 1

Результати петрографічного аналізу кремнеземистих порошків,

що термооброблені при 800°C з ізотермічною витримкою 5 год.

Співвідношення E50/вода	Обробка гелю	рН просвітленого розчину	Вміст фаз з різним Nm, об.%					
			1,407	1,412	1,418	1,438	1,454	1,462
80/20	Мокрий помел	3	1-2	97-98	-	-	-	~1
	М. помел, 1 відмивання	5	~1	30-40	-	-	-	60-70
	М. помел, 2 відмивання	7	-	~10	-	-	-	~90
88/12	Мокрий помел	3	~1	-	89-93	6-10	-	-
	М. помел, 1 відмивання	5	5-10	-	-	88-94	1-2	-
	М. помел, 2 відмивання	7	5-10	-	-	-	90-95	-

Визначення параметрів решітки кристобаліту в досліджених порошках, які були одержані термообробкою гелів, показало, що напружено-деформована структура гелю сприяє утворенню деформованої решітки кристобаліту. Зняття напруги в структурі відмитого гелю приводить до одержання стандартного значення параметра «а» кристалічної решітки.

Вивчено процеси кристалізації кристобаліту при термообробці основних гелів, у яких як катализатор гідролізу етилсилікату використано водний розчин аміаку. Установлено, що іонний механізм поліконденсації, який реалізується в лужному середовищі, сприяє утворенню поліорганосилоксанів циклопросторової будови. Такі полімери легше дегидроксилюються в процесі термоокисної деструкції, запобігаючи утворенню клатратів води в структурі гелю, тому при його термообробці синтезується кристобаліт без включень опалоподібної склофази. Досліджено вплив ступеня однорідності основного гелю на відсоток виходу кристалічної фази при термообробці (рис. 2). Порошки одержували термообробкою гелів на основі чистого тетраетоксисилану (Т), а також етилсилікатів E40 і E50 при співвідношенні ETC/вода = 1/1 у присутності катализатора NH₄OH. Вміст мономера Si(OC₂H₅)₄ складав в гідролізатах: на основі Т – 50 мас. %, E50 – 25 мас. %, E40 – 17,5 мас. %. З графіка видно, що чим більше вміст мономера (тобто чим менш конденсованої частки) у вихідному гідролізаті, тим активніше відбувається кристалізація кристобаліту. Таким чином, чим однорідніший вихідний золь, тим вище вихід кристалічної фази. Для підтвердження цього припущення одержували однорідні гелі на основі етилсилікатів E40 та E50, використовуючи кислий катализатор гідролізу та органічний розчинник. Збільшення поверхні реакції гідролізу етилсилікату, яка йде на границі розподілу рідин, які не

змішуються, етилсилікату і води, шляхом використання органічного компонента, здатного розчиняти обидва реагенти, призводить до одержання найбільш однорідного золю внаслідок створення сприятливих умов для підвищення швидкості гідролізу етилсилікату і найбільш повного його проходження. При термообробці такого гелю опалоподібна склафаза не утворюється, що підтверджується петрографічно (Рис. 3).

Таким чином, ступінь однорідності етилсилікатного золю знаходиться в прямій залежності від кінетичних параметрів протікання послідовно-паралельних реакцій гідролізу і поліконденсації етилсилікату. Порушення однорідності в гелі незалежно від рН середовища приводить до одержання неоднорідного порошку як по фазовому, так і по дисперсному складу.

Досліджено особливості синтезу подвійних сполук у системі етилсилікатний золь - сіль металу. Синтез подвійної сполуки є безпосередньо зв'язаний з рішенням проблеми одержання однорідного золю, що містить крім етилсилікатного гідролізату водні розчини солей необхідних металів. У залежності від типу й індивідуальних хімічних особливостей солі металів можуть утворювати різні комплекси або їхню комбінацію з перемінним складом, зарядом і різним ступенем стійкості й активності. Одночасно з гідролізом ініціюється не тільки реакція поліконденсації продуктів гідролізу етилсилікату, але і перебудова комплексів солі металу в умовах змінення температури, рН, кількості каталізатору і співвідношення вихідних компонентів і напівпродуктів реакцій, що протікають. При такому наборі факторів, що сприяють протіканню одних процесів і інгібують дію інших, а при перерозподілі використовуваних каталізаторів, які сповільнюють проходження перших і підсилюють дію других, дуже складно одержати однорідний золь, а, отже, після його термообробки порошок заданого складу. Однак, можна впливати на протікання цих процесів, регулюючи кінетичні параметри, попередньо вивчивши їхній вплив на створення бінарної системи етилсилікатний золь - сіль металу, її перебудову внаслідок асоціації різнойменно заряджених міцел, утворення зародків нової фази, старіння гелю і т.д.

Синтез подвійних сполук у бінарних гелях етилсилікат – сіль металу вивчали при розробці ультратонких форстеритових та мулітових порошоків. Сучасними методами фізико-хімічного аналізу вихідних бінарних гелів і порошоків, отриманих після їхньої термообробки, встановлено вплив ступеню однорідності вихідного гелю на механізм терморозкладання хлориду магнію при одержанні форстеритових порошоків. Показано, що в неоднорідному етилсилікатному гелі (на основі етилсилікату Е50, що вміщує 50 мас. % конденсованої частки) присутні мікрооб'єкти, в яких знаходяться полімери різного ступеня конденсації, а, виходить, і різна кількість побічних продуктів, що виділилися: кислоти, води і

етанолу. Розчин хлориду магнію в цих мікрооб`ємах може бути як розведеним (багато води, що виділилася при поліконденсації), так і концентрованим (ділянки гелю із сітчастими полімерами, у яких вода, що виділилася, ізольована в клатратах). При цьому хлорид магнію може утворювати міцели гідроксиду магнію (у мікрооб`ємах з надлишком води) або гідратований оксид магнію, що має нестійку структуру брусита, яка переходить у стійку периклазову (мікрооб`єми з невеликим водою).

При термообробці такого гелю можна одержати порошок з низьким вмістом форстериту і переважним синтезом побічних продуктів (рис. 4). Використання етилсилікату, що забезпечує утворення полімерів циклопросторової будови (E40), запобігає формуванню клатратів води в структурі гелю, унаслідок чого формуються сприятливі умови для синтезу зародків форстеритової фази, кількість якої при термообробці різко зростає. Переважний вплив ступеню однорідності вихідного гелю на вихід заданої кристалічної фази підсилюється температурними режимами як одержання гелю, так і його термообробки. Отримані результати і висновки, зроблені на їхній основі, погодяться з результатами досліджень, проведених по синтезу мулітових порошоків. У табл. 2 представлені дані, що характеризують особливості тонкої структури мулітових порошоків, отриманих термообробкою гелів на основі E70 і T в швидкісному і повільному режимах при температурах 960-1200 °С.

У порошок, термообробленому при 960 °С у повільному (2 - 3 °С/хв) температурному режимі, розрахункова формула синтезованої фази відповідає формульному запису $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, що може бути пояснено можливою твердофазною взаємодією силіманіту і $\gamma-Al_2O_3$ з утворенням насичених по алюмінієвій підрешітці твердих розчинів зазначеного складу, що перетерплюють повний фазовий розпад до стехіометричного муліту і корунду при підвищенні температури термообробки до 1100 °С.

Таблиця 2

Параметри решітки муліту в порошках, що одержані з гелів на основі E70 і T

№	Порошок	Температура термообробки, °С	Режим термообробки	Параметр решітки а, нм	Вміст Al_2O_3		Розрахункова формула
					Мас.%	Мол.%	
1	M1E70	960	Повільний	0,7591(5)	79,9	0,783	$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$
2	M1E70	1200		0,7540(4)	72,0	0,706	$1,5Al_2O_3 \cdot SiO_2$
3	M1E70	1100	Швидкісний	0,7591(5)	79,9	0,783	$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$
4	M1E70	1200		0,7540(4)	72,0	0,706	$1,5Al_2O_3 \cdot SiO_2$
5	M2E70	1100		0,7581(6)	78,9	0,773	$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$
6	M2E70	1200		0,7534(4)	71,0	0,696	$1,5Al_2O_3 \cdot SiO_2$
7	M1T	1200		0,7579(6)	78,7	0,771	$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$
8	M2T	1200		0,7550(2)	73,8	0,724	$1,66Al_2O_3 \cdot SiO_2$

У порошках, термооброблених у швидкісному режимі ($30\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$), початок синтезу муліту і температурний інтервал його кристалізації зрушуються в область більш високих температур, що, очевидно, є причиною підвищення температури розпаду твердого розчину $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5). Гелі на основі етилсилікату E70, а також чистого тетраетоксисилану що одержані при повільній полімеризації (M1E70, M1T) мають однорідну структуру і практично однаковий склад. При термообробці таких гелів в інтервалі температур $900 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається інтенсивна мулітизація, що спостерігається під мікроскопом у виді криптокристалічної фази із сумарним показником переломлення, що відповідає муліту ($N_m = 1,642$).

При осадженні аміаком однорідність одержуваного гелю на основі чистого тетраетоксисилану (M2T) знижується за рахунок неповного проходження гідролізу при швидкій зміні рН розчину. Осадження гідролізату (M2E70, M2E50) водним розчином аміаку припиняє процеси поліконденсаційної полімеризації, тому в обсязі гелю присутні низькомолекулярні олігомери, утворені при гідролізі тетраетоксисилану, а також з конденсованої частини етилсилікату, що не встигла перетерпіти додатковий гідроліз і поліконденсацію.

Таким чином, у гелях переважають олігомери з близькими значеннями молекулярної маси, що створює відносну однорідність гелю, при термообробці якого муліт починає утворюватися вже при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5). При цьому в композиціях на основі етилсилікатів з різним вмістом мономеру тетраетоксисилану (M2E70, M2E50) ступінь однорідності буде підвищуватися зі зменшенням вмісту мономеру в етилсилікаті. Це підтверджується петрографічно: мулітизація композиції M2E50 відбувається лавиноподібно. Крім мулітової складової в порошках присутні тільки активні поліморфні модифікації Al_2O_3 (θ , δ , γ) та відсутня інертна α -форма. При підвищенні температури і збільшенні тривалості витримки кількість муліту буде зростати не тільки за рахунок кристалізації криптокристалічної мулітоподібної фази, але й у результаті реакції між перехідними формами Al_2O_3 , γ -формою й аморфним кремнеземом.

Швидкість термообробки впливає на повноту синтезу муліту тим сильніше, чим нижче ступінь однорідності гелевого прекурсор, що підтверджується рентгенофазовим аналізом і петрографічно (рис. 5). При швидкісній термообробці сутужніше руйнуються клатрати води, сформовані в конденсованій частині вихідного етилсилікату, що призводить до утворення опалоподібної склофази і, як наслідок, слабкої мулітизації порошку (M1E70, M2E70).

Повільна термообробка ($2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$) композицій M1E50, за результатами петрографічного аналізу, забезпечує практично повну мулітизацію вже при температурі $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ яка складає 80 – 85 об. % (рис. 6). Швидкісна термообробка композицій M1E50 і M2E50 призводить до утворення значної кількості опалоподібної склофази і слабкої мулітизації.

Ускладнення бінарного гелю на основі етилсилікату і хлориду алюмінію введенням розчину окисолі цирконію обумовлює необхідність детального розгляду поведінки солі цирконію в розчині з погляду визначення шляхів створення найбільш сприятливих умов для рівномірного розподілу компонентів у золі і гелі. Безпосередньо з гідролізом солей цирконію зв'язане утворення полімерних координаційних структур, у яких іони цирконію з'єднуються оловими містками, здатними до переходу в оксомістки при старінні або нагріванні.

У золі системи етилсилікат – сіль алюмінію – сіль цирконію присутні колоїдні частки, які мають позитивний і негативний заряди, що обумовлює їхнє зближення і просторову орієнтацію одна відносно другої. Старіння такого золю відбувається відповідно до декількох процесів, що відбуваються одночасно:

1) безпосередньо старінням полікремнієвої кислоти, тобто укрупненням колоїдних часток, їхнім зрощенням (за рахунок утворення водневих зв'язків між поверхневими силанольними групами $\equiv\text{SiOH}$ і їхньою наступною конденсацією з утворенням силоксанових зв'язків), агрегацією й утворенням просторово-сітчастої структури, тобто гелю;

2) старінням хлористих солей гідратів, які утворилися при гідролізі алюмінію і цирконію, що супроводжується реакціями оляції й оксоляції та призведе до утворення оксогруп $\equiv\text{Zr-O-Zr}\equiv$ і $>\text{Al-O-Al}<$, здатних реагувати з поверхневими силанольними групами кремнієвої кислоти, і утворювати в достатньому ступені однорідний гель.

Композиції етилсилікат – сіль алюмінію – сіль цирконію поведуться аналогічно мулітовим та форстеритовим гелям. При цьому ступінь однорідності золь-гель композиції впливає на вихід муліту та ZrO_2 . Дослідження впливу виду солей алюмінію і цирконію, марки етилсилікату, їхнього співвідношення і режимів термообробки на фазовий склад мулітоцирконієвих порошоків дозволили встановити оптимальний склад композиції (MZ1E40), з якої після термообробки синтезуються тільки дві задані фази: муліт і ZrO_2 , що підтверджується рентгенофазовим, петрографічним методами аналізу, а також інфрачервоною спектроскопією. У композиціях з низьким ступенем однорідності які вміщують окрім муліту та тетрагонального ZrO_2 супутні фази, спостерігається утворення малих кількостей моноклінного ZrO_2 і опалоподібної склофази, що підтверджується рентгенофазовим методом аналізу (рис. 7). У найбільш однорідних порошках на основі композиції MZ1E40 моноклінний діоксид цирконію не утворюється, опалоподібна фаза також відсутня.

Пояснено механізм утворення диоксиду цирконію в тетрагональній модифікації без введення спеціальних стабілізуючих добавок. За основу при цьому прийнято відомий ефект впливу надлишкового тиску на кристалізацію високотемпературної модифікації будь-якої сполуки в метастабільному стані. Прояв неоднорідностей у вихідному гелі, привнесених за рахунок нерівномірного протікання процесу поліконденсації мономерів кремнієвої кислоти, що утворюються при гідролізі етилсилікату і олігомерів його конденсованої частини, може підсилюватися присутністю в структурі гелю міцел гідролізованих солей алюмінію і цирконію, що також перетерплюють старіння і перебудову комплексів. При цьому в структурі можлива поява мікрооб'ємів з різною кількістю води, що виділилася при поліконденсації полікремнієвої кислоти та гідролізованих солей алюмінію і цирконію. У мікрооб'ємах гелю, у яких солі алюмінію і цирконію знаходяться в малій кількості, тиски будуть максимальні, тому при термообробці крім основних кристалічних фаз буде утворюватися опалоподібна склофаза з включеннями кристобаліту, а також тетрагональний диоксид цирконію. Мікрооб'єми гелю, у яких солі алюмінію і цирконію присутні в надлишку (тобто в кількості, яка здатна послабити гелевий каркас), перетерплюють виникаючий при термообробці гелю тиск значно менший, тому ефект стабілізації ZrO_2 у тетрагональній модифікації в цих мікрооб'ємах не спостерігається, і з'являються окремі кристали моноклінної модифікації ZrO_2 .

Таким чином, встановлено, що ступінь однорідності вихідних гелів впливає не тільки на вихід заданих кристалічних фаз, але і на повноту стабілізації диоксиду цирконію.

Кордиєритові ультрадисперсні порошки одержували на основі композицій системи E50 – хлориди алюмінію і магнію (K1E50). З огляду на те, що кремнієві кислоти можуть утворювати міцели з зарядом “2-” і “1-”, у золі системи ETC - $MgCl_2$ - $AlCl_3$ - H_2O варто очікувати утворення декількох варіантів комплексів, що включають у себе асоційовані міцели двох або трьох компонентів, що мають різний заряд. Тоді при старінні золю і переході його в гель можлива поява зародків гелевих часток різного складу, що призводить до утворення подвійних, потрійних або одинарних оксидів при термообробці гелю.

Досліджено вплив співвідношення вихідних компонентів і температурних режимів одержання гелів і порошоків з них на вихід кордиєриту після термообробки. Проведені дослідження дозволили установити оптимальні параметри проведення синтезу кордиєриту: 1) проведення гідролізу і поліконденсації композиції при охолодженні (5 - 10 °C) сприяє досягненню найбільш однорідного складу золю і гелю і, як наслідок, найбільш однорідного складу кордиєритового порошоків після термообробки; 2) порушення параметрів одержання гелю призводить до утворення опалоподібної склофази, що утворює тверді агрегати з зернами кордиєриту і форстериту, внаслідок чого втрачається ультрадисперсний рівень

порошку після здрібнювання; 3) максимально можливий вихід кордиериту в порошках, які термооброблені при 1200 °С, (до 90 об. % з переважаючою дисперсністю < 1 мкм) забезпечується при використанні композиції, зі співвідношенням компонентів, яке у перерахуванні на оксиди відповідає стехіометричному кордиериту.

У четвертому розділі приведені результати експериментальних досліджень по виявленню взаємозв'язку фізико-механічних властивостей кераміки на основі розроблених порошків у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ і ступеня однорідності гелевих прекурсорів.

Досліджено вплив передісторії мулітового порошку на спікання кераміки з нього. Використання як прекурсорів кераміки напіваморфних мулітових порошків, термооброблених при 950 °С, найбільше ефективно при одержанні як вібролітої, так і пресованої кераміки. Підвищення температури термообробки порошків призводить до утворення твердих агрегатів, які погано руйнуються при помелі, що помітно знижує фізико-механічні характеристики випалених зразків. Порівняння результатів визначення фізико-механічних властивостей кераміки на основі напіваморфних мулітових порошків з різною колоїдно-хімічною передісторією (M1E50 і M2E50) показало переважний вплив ступеня однорідності гелевого прекурсорів на властивості керамічного матеріалу. Найбільш однорідний з перерахованих двох порошків, отриманий термообробкою при 950 °С/2 год. композиції M2E50 (рис. 6), забезпечував досягнення більш високих показників властивостей кераміки в порівнянні з композицією M1E50.

Віброліті зразки на основі порошку M2E50 характеризувалися при температурі випалу 1350 °С пористістю 17,6 %, уявною щільністю 2,34 г/см³ і міцністю при стиску 171 МПа. Підвищення температури випалу зразків до 1550 °С знижувало відкриту пористість до 1,2 % та забезпечувало підвищення уявної щільності до 2,69 г/см³ і міцності при стиску до 313 МПа.

Різка підвищення фізико-механічних властивостей мулітової кераміки на основі порошку M2E50 у порівнянні зі зразками на основі M1E50 простежується і при використанні методу напівсухого пресування. Значення уявної щільності і міцності при стиску збільшуються приблизно вдвічі у випадку використання найбільш однорідного по фазовому складу порошку M2E50.

Спікання мулітоцирконієвої і форстеритової пресованої кераміки на основі ультрадисперсних порошкових прекурсорів переважно залежить від температури її випалу і ступеня однорідності гелевого прекурсорів. Використання розроблених порошків у якості спікаючого компонента лімітується вмістом у них опалоподібної склофази, кількість якої залежить від ступеня однорідності вихідного гелевого прекурсорів.

Малі добавки ультрадисперсного кордиєритового порошку (КЗГ) з "золь-гель" передісторією надають спікаючу дію при випалі до 1250 °С щільної кераміки, а також забезпечують достатню міцність кераміки з проникною пористістю при температурі випалу 1250 °С. Щільна кордиєритова кераміка спікалася при температурі випалу 1250 °С до відкритої пористості 0,8 %, уявної щільності 2,45 г/см³ і міцності при стиску до 192 МПа. Пориста кордиєритова кераміка спікалася до пористості 39 %, уявної щільності 1,64 г/см³ і міцності при стиску 41 МПа.

За результатами комплексного аналізу що складається з рентгенофазового, рентгеноструктурного і петрографічного методів, а також ІЧ-спектроскопії та термодинамічних розрахунків, вивчали вплив термоцикування на змінення фазового складу мулітоцирконієвої кераміки на основі ультратонкого порошку MZ1E40 та кількість диоксиду цирконію у тетрагональній модифікації. Встановлено, що термоцикування не викликає утворення моноклінної модифікації ZrO₂. Поява корунду в зразках, що термоцикувалися, робить найбільше негативний вплив на збереження експлуатаційної надійності матеріалу досліджуваного складу в зв'язку з його значно більш високим значенням температурного коефіцієнту лінійного розширення, чим у циркону і муліту. В умовах термоцикування муліт з диоксидом цирконію витрачається в реакціях, що протікають з утворенням циркону і корунду, але більш інтенсивно утворюється з корунду і кристобаліту, про що свідчить тенденція зниження вмісту кристобаліту з ростом як початкової температури випалу, так і температури термоцикування зразків. Частково кристобаліт також витрачається на додатковий синтез циркону, взаємодіючи з залишковим диоксидом цирконію, що не входить у комбінацію термодинамічно стабільних фаз (Al₂O₃ - ZrO₂·SiO₂ - 3Al₂O₃·2SiO₂) відповідно до низькотемпературної тріангуляції системи ZrO₂ - Al₂O₃ - SiO₂. Результати аналізу відповідають теоретичним поглядам на еволюцію фазового складу досліджуваного матеріалу в процесі випалу, що базуються на термодинамічних даних про переваги твердофазних обмінних взаємодій і на закономірностях фізико-хімічних процесів у субсолідусній області діаграми стану ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂, що враховують сучасні погляди про тверді розчини в системі Al₂O₃-SiO₂ і перебудови коннод корунд-циркон на муліт-диоксид цирконію.

У **п'ятому розділі** вивчені основні закономірності синтезу фаз складних оксидів з гелевих прекурсорів. Основною проблемою при використанні ультрадисперсних порошків є їхня схильність до агрегування, що приводить до зниження фізико-механічних характеристик кераміки за рахунок утворення текстурних дефектів у відформованих напівфабрикатах, що практично неможливо усунути при наступній термообробці.

При тривалих помелах низько термооброблених порошків утворюються м'які агрегати (рис. 8). Підвищення температури термообробки гелевих прекурсорів призводить до

утворення в порошках твердих агрегатів. При температурах 1100 °С и вище спостерігається утворення твердих агрегатів за рахунок скріплення тонких (< 1 мкм) і середнього розміру (2-5 мкм) часток внаслідок активізації процесів росту кристалів муліту в криптокристалічній фазі, а також дифузійного зрощування тонких часток.

Підвищення температури термообробки до 1300 °С ініціює спікання порошку, що знижує його дисперсність. При цьому в першу чергу утворюються агрегати розміром 1 - 2 мкм, а потім (при подальшому підвищенні температури термообробки до 1450 °С) збільшується кількість великих часток розміром більш 4 мкм. За допомогою петрографічного методу аналізу встановлено, що тверді агрегати, які утворюються, складаються з зерен муліту, щільно скріплених склофазою.

Таким чином, встановлено, що присутність опалоподібної склофазы в порошок призводить до зниження дисперсності порошку після термообробки й утворенню значної кількості твердих агрегатів, що негативно позначається на міцності кераміки з нього. Підвищення температури термообробки (вище 950 °С) і збільшення тривалості ізотермічної витримки ініціює ріст кристалів муліту та їхнє скріплення опалоподібною склофазою в агрегати.

Проведені дослідження із синтезу простих, подвійних і потрійних оксидних сполук з гелів системи ЕТС - сіль металу показали, що використання як носія SiO₂ тетраетоксисилану різного ступеня чистоти (чистий тетраетоксисилан (Т), ЕТС-32, що містить ~ 70 мас. % тетраетоксисилану (Е70), ЕТС-32, що містить ~ 50 мас. % тетраетоксисилану (Е50), ЕТС-40, утримуючий ~ 13 мас. % тетраетоксисилану (Е40)) впливає на температуру і повноту синтезу заданої фази. Ступінь мулітоутворення вище в порошках, що одержані термообробкою гелів на основі етилсилікату Е70, і нижчий при використанні Е50. В гелях мулітоцирконієвого складу вихід заданих фаз (муліт та ZrO₂ тетр.) є максимальний при використанні як прекурсора SiO₂ етилсилікату Е40 і мінімальний при використанні Е50. Така ж сама картина спостерігається при одержанні гелів форстеритового складу.

Аналіз дифрактограм порошків мулітового, мулітоцирконієвого і форстеритового складу дозволив розташувати прекуртори SiO₂ за ступенем їхнього впливу на вихід заданої фази при термообробці по спаданню



За результатами петрографічного аналізу порошки, отримані на основі етилсилікату Е50, містять більшу кількість опалоподібної склофазы.

Утворення опалоподібної склофазы в порошках, отриманих на основі етилсилікату Е50, зв'язано з наявністю в його складі конденсованої частини, що складається з поліетоксисилоксанів, які містять лінійні, циклолінійні та розгалужені фрагменти. Гідроліз

такого етилсилікату проходить практично одночасно з реакцією поліконденсації олігомерів малої молекулярної маси і поліетоксисилоксанів, що ініціюється присутністю кислотного каталізатору. Активне протікання реакції поліконденсації призводить до утворення клатратів води. При цьому домінуючу роль при формуванні фазового складу порошку при термообробці гелів грає не тільки наявність клатратів води в етилсилікатній матриці, але також їхня кількість і ступінь однорідності розподілу в обсязі гелю.

Ступінь однорідності гелю також пов'язана з вихідним складом гідролізату (тип етилсилікату, співвідношення ЕТС/вода, вид каталізатора), та з кінетичними параметрами проведення основних стадій золь-гель переходу. Чим повніше проходить реакція гідролізу етилсилікату, тим більш однорідна структура гелю, тим менше клатратів води утвориться, і, отже, тим нижче вміст опалоподібної склофази в термообробленому порошку. Цей висновок погоджується з результатами експериментальних досліджень кислих гелів етилсилікату, отриманих з використанням органічних розчинників (рис. 9).

Збільшення поверхні реакції гідролізу етилсилікату, яка йде на границі розподілу рідин, що не змішуються, етилсилікату й води, шляхом використання органічного компоненту, здатного розчинити обидва реагенти, призводить до одержання найбільш однорідного золю внаслідок створення сприятливих умов для підвищення швидкості гідролізу етилсилікату й найбільш повного його проходження. При цьому відбувається роз'єднання у часі послідовно-паралельних процесів гідролізу й поліконденсації, що забезпечує переважний ріст силоксанових ланцюгів у порівнянні з їхнім прошиванням поперечними містками (рис. 9). При термообробці гелю, отриманого полімеризацією однорідного золю, опалоподібна склофаза не утворюється, що підтверджується петрографічно.

Прагнення спростити золь-гель технологію одержання порошків і знизити її вартість диктує необхідність розробки одержання однорідних гелів без використання органічних розчинників. У цьому випадку завданням першорядної важливості стає визначення шляхів проведення найбільш повного гідролізу при одночасному уповільненні процесу поліконденсації (рис.10). Підвищення температури прискорює не тільки протікання гідролізу етилсилікату але й реакцію поліконденсації. Витримування золя протягом усього терміну його дозрівання і желатинізації при температурі 5-10 °С знижує швидкість поліконденсації і тим самим зменшує ймовірність утворення клатратів води в матриці етилсилікатного гелю. При використанні етилсилікатів з низьким вмістом конденсованої частини (Т, Е70) або тих, що містять циклопросторові конденсовані олігомери (Е40), уповільнення реакції поліконденсації здійснюється витримуванням свіжого гідролізату охолодженим до 5-10 °С протягом завершення процесів гелеутворення. У випадку використання етилсилікату Е50 унаслідок малого в ньому вмісту тетраетоксисилану необхідно запобігти ініціацію

поліконденсації дією сильної кислоти. Це можливо при різкому підвищенні рН середовища після проведення часткового гідролізу етилсилікату: розігріту в процесі гідролізу до максимуму (~ 40 – 44 °С) суміш E50, води і соляної кислоти осаджують водним розчином аміаку до одержання рН 10. При цьому гідроліз продовжується у лужній області рН, а поліконденсація протікає повільно, завдяки чому в гелі присутня мінімальна кількість клатратів води.

Тип солі металу впливає на однорідність гелевого прекурсору тільки лише внаслідок її хімічних особливостей у частині утворення заряджених міцел при гідролізі. Якщо сіль утворить при гідролізі міцели гідроксиду, що не змінюють свій заряд, або мають певну величину заряду у строго визначеному інтервалі рН (як, наприклад, хлорид алюмінію), її розчини можна використовувати для одержання золь-гель композицій тривалий час. Якщо ж солі схильні при гідролізі утворювати міцели, величина заряду яких може змінюватися в часі (як, наприклад, оксихлорид або оксинітрат цирконію), такі солі можуть бути використані для проведення золь-гель синтезу тільки у виді свіжих розчинів.

Солі металів, у яких унаслідок хімічних особливостей металу протікання терморозкладання можливо по декількох механізмах (як, наприклад, хлорид магнію), можуть бути використані для синтезу ультратонких порошків тільки після детального вивчення взаємного впливу етилсилікатного компонента і солі металу на процес термодеструкції при термообробці гетерогенного гелю.

У **шостому розділі** дисертації приведені результати експериментальних досліджень по застосуванню розроблених порошків як наповнювачів стоматологічних композиційних матеріалів із заданим показником переломлення в інтервалі 1,460 - 1,510. Запропоновано використовувати напіваморфні порошки (рис.11), термооброблені при 950 °С, що містять задану фазу в криптокристалічному стані. За рахунок багаторазового переломлення субмікронних кристалів розподіл криптокристалічної фази в ізотропній фазі аморфного SiO₂ забезпечує одержання сумарного показника переломлення наповнювача, величина якого буде залежати від кількості криптофази в порошку.

Найбільш ефективним є використання мулітвміщуючих порошків, отриманих з гелів етилсилікату з добавками оксиду алюмінію. Введення в етилсилікатний золь солей алюмінію-прекурсорів Al₂O₃ дозволяє одержувати після термообробки порошки з показником переломлення, що залежить від кількості добавки і змінюється в інтервалі 1,470-1,510 із кроком 0,01. В інтервалі значень показника переломлення 1,470-1,490 переважніше використовувати гелі M1E50 на основі E50 і хлориду алюмінію. Одержання порошків з показником переломлення 1,490-1,510 найбільше надійно здійснюється в гелях на основі E40 і нітрату алюмінію (M1E40) (рис. 11).

Досліджено вплив морфологічних особливостей наповнювачів на фізико-механічні властивості композиційних матеріалів (табл. 4). Установлено, що оптимальною формою часток наповнювача є волокниста та уламкового типу. Міцність композита тим вище, ніж міцніший наповнювач. На величину ударної в'язкості в більшому ступені впливає не дисперсність, а форма часток наповнювача.

Композиційні матеріали, що отримані з використанням розроблених кремнеземистих порошоків як наповнювачів, відповідають необхідному рівню властивостей стоматологічних пластмас, що підтверджено іспитами даних матеріалів в умовах ТОВ науково-виробничого підприємства “Кром Дентал” (м. Київ).

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості композиційних матеріалів

Тип наповнювача	Дисперсність, мкм	Ступінь наповнення, %	Властивості композитів			
			Уд. в'язкість, кДж/м ²	Міцність при вигині, МПа	Міцність при стиску, МПа	Зносостійкість, мм ³ /м
Уламки	2,5-5	30	4,82	44	245	0,52
		50	366	42	228	0,74
		70	4,26	37	221	0,68
	1,5-2,5	30	9,61	38	207	0,52
		50	6,35	35	207	0,73
		70	5,19	23	171	0,69
	0,5-1,5	30	6,54	31	230	0,60
		50	4,22	35	238	0,59
		70	4,77	24	208	0,82
Сфери	40-50	30	4,48	28	248	0,57
		50	4,50	22	193	0,74
		70	4,84	18	159	1,52
Волокна	20	12	7,77	43	-	-
	5-8	12	7,19	41	-	-
	1,5-2,5	12	8,33	42	-	-
Корундове волокно	2-3	10	8,44	52	-	-
		20	6,67	53	-	-
		30	5,10	35	-	-

У цьому розділі дисертації приведені результати експериментальних досліджень по застосуванню розроблених ультрадисперсних порошоків як модифікуючих добавок в складах вогнетривких бетонів для футерівки сталевих у конвертерному виробництві. Ефективність використання зазначених порошоків як модифікуючих добавок перевірялася в рамках госпдоговірних НДР (замовник – ВАТ “Кіндрат”івський вогнетривний завод”) при розробці вогнетривких бетонів корундового та корундомулітового складів, призначених для футерівки сталевих конвертерного цеху ММК ім. Ілліча (м. Маріуполь).

Прототипами розроблених вогнетривких бетонів були бетони, що випускаються фірмою “Lafarge Refractories” (Німеччина): 1.Basacast LC 60-800 (щільний вогнетривкий бетон); 2.Licofest 40-2SP-PF (вогнетривкий бетон для ремонту); 3.Linax PSM3 (вогнетривкий бетон); 4.Basatix SP1700 (тиксотропна наливна маса); 5.Basagun 60-500 (торкретбетон).

Коректування складів і дисперсності шихт проводилося з метою максимально можливого наближення до властивостей імпортованих зразків при використанні заводського устаткування і матеріалів, що виготовляються на заводі або наявних у продажі в Україні. У табл. 5 приведені результати випробування зразків імпортованих бетонів і їхніх розроблених аналогів із застосуванням і без комплексної добавки, що модифікує. Комплексна добавка включала органомінеральну складову (ОМД), що забезпечує поліпшення реологічних характеристик вогнетривких бетонів, а також ультрадисперсні порошки мулітового складу M1E70, M2E70 і M2E50, термооброблені при 900-950°C, що виконували роль нуклеаторів кристалізації муліту в тонкомолотій частині бетонної суміші. Використання комплексної добавки, що модифікує, у складах розроблених вогнетривких бетонів сприяло інтенсифікації спікання і значному підвищенню їхніх фізико-механічних характеристик.

Розроблені аналоги імпортованих вогнетривких бетонів впроваджені у виробництво на ВАТ “Кіндрат`івський вогнетривний завод”.

Таблиця 5.

Властивості зразків імпортованих бетонів і розроблених аналогів

№ п/п	Характеристика зразків	Температура випалу, °C	Відкрита пористість, %	Уявна щільність, г/см ³	Міцність при стиску, МПа
1	Basacast LC 60-800	1550	21,7	2,69	36,0
	Базовий склад бетону №1 для оптимізації з органомінеральною добавкою (ОМД)	1600	17,2	2,49	33,0
	Дослідна партія бетону №1 з використанням комплексної добавки на основі M2E50	1550	17,4	2,72	90,0
2	Licofest 40-2SP-PF	1600	33,0	2,42	17,0
	Базовий склад №2 для оптимізації з ОМД	1600	34,0	2,43	52,0
	Дослідна партія бетону №2 з використанням комплексної добавки на основі M2E70	1600	25,25	2,68	67,5
3	Linax PSM3	1550	18,2	2,02	36,0
	Дослідна партія бетону №3 з використанням комплексної добавки на основі M2E50	1550	4,25	2,63	115,0
4	Basatix SP1700	1600	14,4	3,31	28,0

	Базовий склад бетону №5 для оптимізації з ОМД	1600	22,5	2,79	41,0
	Дослідна партія бетону №5 з використанням комплексної добавки на основі M1E70	1600	20,1	2,85	74,0
5	Basagun 60-500	1550	19,5	2,24	55,0
	Базовий склад бетону №5 для оптимізації з ОМД	1600	6,7	2,64	60,0
	Дослідна партія бетону №5 з використанням комплексної добавки на основі M2E50	1550	14,0	2,46	92,0

Випущено дослідно-промислові і промислові партії вогнетривких бетонів і відповідну технічну документацію. Промислові партії бетонів-аналогів Licofest 40-2SP-PF і Basatix SP1700 успішно випробувані в киснево-конвертерному цеху ММК ім. Ілліча (м. Маріуполь) як футерівки сталеківшів. Середня рентабельність виробництва на ВАТ “Кіндратівський вогнетривний завод” розроблених бетонів-аналогів складає 30-35%.

Економічний ефект від впровадження у виробництво розроблених вогнетривких бетонів склав 808,735 тис.грн./рік.

У додатках приведені акти випуску й випробування експериментальних, дослідно-промислових і промислових партій вогнетривких бетонів і ультрадисперсних порошків, технологічні інструкції на типовий процес виготовлення ультратонких порошків і вогнетривких бетонів, технічні вимоги на продукцію внутрішньогалузевого застосування, розрахунок економічної ефективності від упровадження розробок.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішена науково-прикладна проблема - створено теоретичну концепцію одержання ультрадисперсних порошків заданого складу та дисперсності поліфункціонального призначення і матеріалів на їхній основі в системі $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. У результаті проведення теоретичних і експериментальних досліджень сформульовані наступні висновки:

1. Досліджено процеси золе- і гелеутворення в гідролізатах етилсилікату і встановлено їхній взаємозв'язок з формуванням фазового складу кремнеземистих порошків після термообробки. Ступінь однорідності етилсилікатного золю знаходиться в прямій залежності від кінетичних параметрів протікання реакцій гідролізу і поліконденсації етилсилікату. Порушення однорідності етилсилікатного гелю виявляється у виді утворення при термообробці опалоподібної склофази, основною причиною появи якої є наявність клатратів води в структурі гелю. Утворення клатратів води обумовлено послідовно-

рівнобіжним протіканням реакцій гідролізу і поліконденсації етилсилікату з переважним проходженням останньої. Запропоновано технологічні прийоми зниження вмісту опалоподібної склофази в синтезованих порошках.

2. Визначено особливості синтезу подвійних сполук у системі етилсилікатний золь - сіль металу. Досліджено вплив кількості конденсованого компонента в технічному етилсилікаті на ступінь однорідності гетерогенного гелю системи етилсилікат – сіль металу. Показано, що присутність в етилсилікаті олігомерів різного ступеня конденсації також призводить до утворення при гідролізі та поліконденсації клатратів води. Запропоновано шляхи уповільнення поліконденсації при найбільш повному гідролізі етилсилікату в гелях системи етилсилікат – сіль металу. Розроблено ультратонкі порошки мулітового і форстеритового складів. Запропоновано використовувати мулітові порошки в напіваморфному активному до спікання стані, що отримані термообробкою гелів мулітового складу при 900 °С і форстеритового складу – при 700 - 800 °С.

3. Установлено закономірності одержання однорідних порошків – композицій з подвійної сполуки і простого оксиду. Розроблено ультрадисперсні порошки мулітоцирконієвого складу. Однорідні напіваморфні активні до спікання мулітоцирконієві порошки отримано термообробкою при 900 °С з ізотермічною витримкою 2 год.

Запропоновано механізм стабілізації ZrO_2 у тетрагональній модифікації в розроблених ультрадисперсних порошках мулітоцирконієвого складу, що полягає в дії високих тисків, які виникають при розвитку деформацій при термодеструкції гелів системи етилсилікат – сіль алюмінію – сіль цирконію. Встановлено, що ступінь однорідності вихідних гелевих прекурсорів мулітоцирконієвих порошків впливає на повноту стабілізації диоксиду цирконію. Порушення однорідності гелів призводить до утворення малих кількостей (до ~ 2 об. %) моноклінної модифікації ZrO_2 .

4. Досліджено синтез потрійної сполуки в системі етилсилікатний золь – солі металів. Розроблено кордиеритові ультрадисперсні порошки. Показано, що синтез кордиериту з гетерогенних гелів здійснюється при 1200 °С. Встановлено вплив кінетичних параметрів одержання золів і гелів на вихід кордиеритоподібних фаз при термообробці. Вивчено еволюцію фазового складу в процесі термообробки в інтервалі температур 900-1200 °С.

5. Сформульовано основні закономірності одержання ультратонких порошків, що полягають у наступному. Утворення опалоподібної склофази в порошках пов'язано з присутністю у вихідному етилсилікаті конденсованої частки, яка складається з поліетоксисилоксанів, що вміщують лінійні, циклолінійні та розгалужені фрагменти, які внаслідок стеричних особливостей мають різну схильність до гідролізу та конденсації. Однорідний гель можна одержати шляхом уповільнення поліконденсації етилсилікату

при найповнішому проходженні процесу його гідролізу, що запобігає утворенню клатратів води в структурі гелю.

Тип солі металу впливає на однорідність комбінованого гелю тільки внаслідок хімічних особливостей солі відносно утворення заряджених міцел при гідролізі. Якщо сіль утворює міцели гідроксиду, які не змінюють свій заряд або мають постійний заряд в певному інтервалі рН, її розчини можна використовувати тривалий час. Солі, що утворюють міцели, величина заряду яких може змінюватися в часі, слід використовувати в вигляді свіжих розчинів.

6. Встановлено особливості одержання кераміки на основі синтезованих ультрадисперсних порошоків. Установлено вплив колоїдно-хімічної передісторії ультрадисперсного порошку на фізико-механічні характеристики кераміки з нього. Показано, що для одержання щільної кераміки кращими є напівморфні порошки з високою питомою поверхнею, в яких синтез заданої фази інтенсифікується протягом випалу. Порушення однорідності гелю призводить до синтезу великої кількості супутніх фаз у порошку, частина з яких може негативно впливати на фізико-механічні властивості кераміки. Показано, що термічна передісторія вихідного порошку відіграє важливу роль у процесі спікання кераміки з нього. Оптимальний температурний інтервал термообробки гелів 900-950 °С забезпечує синтез напівморфних порошоків, що містять криптористалічну фазу з зародками заданої фази, навколо яких відбувається кристалізація заданої фази у випалі.

7. Досліджено можливість застосування розроблених порошоків як наповнювачів композиційних стоматологічних матеріалів. Показано вплив вмісту опалоподібної склофази на показник переломлення синтезованих порошоків і їхню однорідність. Розроблено оптимальні склади порошоків і гелевих прекурсорів, які дозволяють одержувати наповнювачі з показником переломлення, що змінюється в межах 1,470 - 1,510 із кроком 0,01.

8. Розроблено 5 марок вогнетривких бетонів корундового і корундомулітового складів, що застосовуються для футерівки сталерозливних ковшів у конвертерному виробництві. Розроблені ультратонкі порошки використані в складах вогнетривких бетонів як модифікуючі добавки кристалізаційно-затравочного типу. Застосування розроблених добавок, що модифікують, за результатами дослідження властивостей дослідно-промислових партій дозволили підвищити фізико-механічні характеристики бетонів у 1,5 – 2 рази.

Промислові партії розроблених бетонів успішно пройшли випробування в киснево-конвертерному цеху ММК ім.Ілліча. Впровадження розробок здійснене на ВАТ “Кондратівський вогнетривний завод” з економічним ефектом 808,735 тис.грн/рік.

Теоретичні, технологічні і методологічні розробки, які приведено в дисертаційній роботі, використовуються в навчальному процесі на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Габрух А.М., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Вернигора К.П. Синтез ультратонких порошков мулітоцирконієвого состава золь-гель методом // Стекло и керамика.- М., 1996.- № 1-2.- С.27-29.

Здобувачем досліджено вплив типу етилсилікату на температуру синтезу та чистоту мулітоцирконієвих порошків із золь-гель передісторією.

2. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Вернигора К.П., Чистяков А.А. Синтез форстерита из гетерофазных гелей на основе этилсилката и хлорида магния // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.- Харьков: НТУ «ХП», 1998.- №17.- С.87-89.

Здобувачем запропоновано метод одержання форстериту з гетерогенних гелів та досліджено процеси їх термодеструкції.

3. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Семченко Г.Д., Толстой В.С. Измельчение кремнеземистых порошков с «золь-гель» предысторией // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.- Харьков: ХГПУ, 2000.- Вып.105.- С.12-16.

Здобувачем досліджено вплив ступеню кристалічності кремнеземистих порошків із золь-гель передісторією на їх здібнення та сформульовано основні причини агрегації в цих порошках.

4. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Нейковский С.И. Взаимосвязь процессов фазообразования в ультратонких порошках системы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ // Сб. научн. трудов ОАО «УкрНИИОогнеупоров им. А.С. Бережного». – Харьков, 2000.- №100.- С.95-100.

Здобувачем сформульовано основні закономірності процесів фазоутворення в мулітоцирконієвих порошках що одержані за золь-гель технологією.

5. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б. Проблема агрегации в ультрадисперсных порошках с «золь-гель» предысторией // Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения: Сб. научн. трудов.- Одесса, 2000.- вып.8.- С.39-43.

Здобувачем узагальнено дані по дисперсності порошків із золь-гель передісторією, визначено основні причини утворення в них твердих агрегатів та запропоновані методи їх запобігання.

6. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Колесниченко Л.П., Руденко Л.В. Термическое превращение этилсиликатных гелей в технологии кремнеземистых наполнителей стоматологических пластмасс // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 2000.- Вып.123.- С.81-84.

Здобувачем досліджено процеси що проходять в гелях етилсилікату при термообробці та узагальнено здобуті результати.

7. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Гончаренко Я.Н., Толстой В.С. Кристаллизация SiO_2 из гелей на основе этилсиликата // Стекло и керамика. – М., 2001.- №1.- С.30-32.

Здобувачем запропоновано метод дослідження механізму гелеутворення в золях етилсилікату за допомогою ІЧ-спектроскопії.

8. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Нейковский С.И. Исследование оптических свойств кремнеземистых наполнителей из гидрогелей системы ЭТС- $\text{Al}(\text{OH})_3$ // Вопросы химии и химической технологии.- Днепропетровск, 2001.- №2.- С.64-67.

Здобувачем запропоновано метод корегування показника світлозаломлення порошків за допомогою криптокристалічної фази, що синтезується при термообробці гетерогенних гелів.

9. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Пушкарь Д.С., Семченко Г.Д. Получение кремнеземистых заполнителей для стоматологических композиционных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2001.- № 9.- С. 21-24.

Здобувачем визначено механізм поліконденсації полікремнієвої кислоти в золях етилсилікату.

10. Скородумова О.Б. Направленный синтез кристаллических фаз в ультрадисперсных порошках с «золь-гель» предысторией // Вісник Національного технічного університету «ХПІ».– Харків: НТУ «ХПІ», 2001.- №20.- С.97-102.

11. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д. Влияние Li , Ca , Mg , Zr , Al -содержащих добавок на оптические свойства кремнеземистого наполнителя композиционных стоматологических материалов // Сб. научн. трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного».–Харьков, 2001.- №101.- С.191-196.

Здобувачем досліджено вплив ступеню кристалічності кремнеземистих порошків з добавками оксидів металів на показник світлозаломлення.

12. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н. Получение сферического кремнеземистого наполнителя из этилсиликатных гелей // Вісник Національного технічного університету «ХПІ».– Харків: НТУ «ХПІ», 2002.- №17.- С.3-8.

Здобувачем узагальнено результати досліджень впливу лужного середовища на механізм поліконденсації етилсилікатного гідролізату та кристалізацію в сферичних кремнеземистих аморфних порошках.

13. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н. Старение муллитциркониевой керамики с золь-гель предысторией при термоциклировании // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2003.- №14.- С.42-45.

Здобувачем узагальнено результати досліджень впливу температури випалу та термоцикування на фазовий склад мулітоцирконієвої кераміки.

14. Макаренко В.В., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д. Термографическое исследование комбинированных связующих композиционных материалов // Огнеупоры и техническая керамика.– М., 2004.- №1.- С.24-27.

Здобувачем вивчено механізм гелеутворення в комбінованих етилсилікатних гелях с домішками парафіну.

15. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Корниенко М.Г., Качоманова М.П. Получение волокнистого кремнеземистого наполнителя композиционных материалов по золь-гель технологии // Вопросы химии и химической технологии.– Днепропетровск, 2004.- №4.- С.124-127.

Здобувачем досліджено вплив співвідношення ЕТС/каталізатор/вода на одержання волокнуотворюючих властивостей золю.

16. Логвинков С.М., Скородумова О.Б., Городничева И.В., Семченко Г.Д. Термодинамический анализ твердофазных реакций в системе ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004.- №32.- С.82-85.

Здобувачем виконано аналіз ймовірності перебігу твердофазних реакцій за участю простих та складних оксидів у системі ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 .

17. Логвинков С.М., Скородумова О.Б., Городничева И.В., Бражник Д.А., Семченко Г.Д. Термодинамика фазовых взаимоотношений в системе ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 // Огнеупоры и техническая керамика.– М., 2004.- №7.- С.2-5.

Здобувачем виконано термодинамічні розрахунки для реакцій між стехіометричними оксидними сполуками системи ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 .

18. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Городничева И.В. Исследование муллитциркониевой керамики с "золь-гель" предысторией методом ИКС // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004.- №33.- С.32-37.

Здобувачем узагальнено результати ІЧ-дослідження впливу термоцикування на зміну співвідношення кристалічних фаз в мулітоцирконієвій кераміці.

19. Логвинков С.М., Скородумова О.Б., Городничева И.В., Семченко Г.Д., Бражник Д.А. Возможности спекания ZrO_2 с добавками в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ с позиций термодинамики // Зб. наук. праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”.– Харків, 2004.- №104.- С.114-119.

Здобувачем розраховані та встановлені термодинамічно ймовірні напрямки протікання твердофазних реакцій у системі $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$.

20. Логвинков С.М., Бражник Д.А., Скородумова О.Б., Городничева И.В., Семченко Г.Д. Фазовые равновесия в субсолидусе системы $ZrO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ // Огнеупоры и техническая керамика.- М., 2004.- №9.- С.9-17.

Здобувачем проаналізовано геометро-топологічні та статистичні характеристики субсолидусної побудови системи $ZrO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$.

21. Скородумова О.Б., Городничева И.В., Качоманова М.П., Гончаренко Я.Н. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе керамического наполнителя и полимерной матрицы // Вісник Національного технічного університету «ХПІ».– Харків: НТУ «ХПІ», 2005.- №27.- С.37-42.

Здобувачем узагальнено результати досліджень впливу ступеню наповнення кремнеземистим наповнювачем композиційних стоматологічних матеріалів на їх фізико-механічні властивості.

22. Скородумова О.Б., Городничева И.В. Проблемы повышения однородности гетерогенных гелей-прекурсоров керамики в системе $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ // Вісник Національного технічного університету «ХПІ».– Харків: НТУ «ХПІ», 2005. - №51.- С.174-178.

Здобувачем узагальнено результати досліджень механізму старіння гелів на основі гелеподібних гідроксидів алюмінію, цирконію та золів етилсилікату.

23. Скородумова О.Б., Качоманова М.П., Городничева И.В., Гончаренко Я.Н. Влияние морфологии наполнителя на физико-механические свойства композиционных материалов для стоматологии // Зб. наук. праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”.–Харків, 2005.- №105.- С.150-157.

Здобувачем узагальнено результати досліджень впливу морфології наповнювачів стоматологічних пластмас на їх фізико-механічні властивості.

24. Рыщенко М.И., Семченко Г.Д., Скородумова О.Б. Ультрадисперсные порошки и материалы на их основе в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка.- Київ, 2006.- №22.- С.95-99.

Здобувачем сформульовано основні принципи золь-гель переходу в гетерогенних золях системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, які забезпечують одержання керамічного матеріалу заданого фазового складу та структури при термообробці.

25. Скородумова О.Б., Логвинков С.М., Городничева И.В., Вернигора Н.К. Изменение фазового состава муллитциркониевой керамики при термоциклировании // Огнеупоры и техническая керамика.– М., 2006.- № 5.- С.2-10.

Здобувачем узагальнено результати експериментальних та термодинамічних досліджень зміни фазового складу мулітоцирконієвої кераміки при термоциклуванні.

26. Скородумова О.Б., Городничева И.В., Гончаренко Я.Н. Синтез двойных соединений из гетерогенных гелей системы этилсиликат – соль металла // Зб. наук. праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”.–Харків, 2006.- №106.- С.170-181.

Здобувачем узагальнено результаті вивчення механізмів золь-гель переходу в бінарних гелях та їх впливу на синтез подвійних сполук при термообробці гелів, що досліджуються.

27. Способ повышения качества керамики на основе нитрида кремния: А.с. 1781995, SU, МКИ 6 С 04 В 35/58, 41/84. /Г.Д.Семченко, Е.Е.Старолат, О.Б.Скородумова, Ю.Г.Гогоци.– №4841380/33; Заявл.21.06.90; Опубл. 10.03.96, Бюл. №10.- 4 с.

Здобувачем запропоновано склад золь-гель композиції для просочення нітридкремнієвої кераміки.

28. Патент UA №62986 С2 Україна, МКИ 7 С01В33/12, 33/14, 33/155 Спосіб одержання легованого кремнеземістого порошку: Пат. №62986 С2 Україна, МКИ7 С01В33/12, 33/14,33/155. Я.М.Гончаренко, О.Б. Скородумова, Г.Д. Семченко. (Украина); НТУ “ХПИ”.- №2000063388; Заявл.09.09.00; Опубл. 15.01.04, Бюл. №1.- 3 с.

Здобувачем запропоновано метод корегування показника світлозаломлення кремнеземистих порошків утворенням криптокристалічної фази при їх термообробці.

29. Патент UA №27899 на корисну модель Україна, С 04 В 35/18. Спосіб одержання керамічного порошку: Пат. № 27899 U Україна, С 04 В 35/18. І.В. Городничева, О.Б. Скородумова. (Україна); НТУ “ХПИ”.- № u200703741; Заявл. 04.04.2007; Опубл. 26.11.2007, Бюл.№ 19. – 4с.

Здобувачем запропоновано фізико-хімічні принципи зменшення водних об'ємів золь-гель композицій-прекурсорів керамічних наповнювачів композиційних стоматологічних матеріалів

32. Semchenko G.D., Scorodumova O.B., Gogotzy G.A. Elaboration of ultrafine mullite powder and strong advanced ceramics from sol-gel method // Fourth Euro Ceramics. Basic Science. Developments in Processing of Advanced Ceramics – Part 1.- Faenza (Italy), 1995.- V.1.- P.97-104.

Здобувачем досліджено вплив кінетичних параметрів одержання гелю етилсиликат – сіль алюмінію на вихід муліту при термообробці та параметри його тонкої структури.

31. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Вернигора К.П., Кобец Н.Ю. Синтез кордиеритовых порошков // Сб. научн. трудов ОАО «УкрНИИОогнеупоров им. А.С. Бережного». – Харьков, 1996. – С.162-165.

Здобувачем досліджено вплив температурних режимів одержання гетерогенних гелів та їх термообробки на фазовий склад кордиеритових порошків, що розроблені.

32. Семченко Г.Д., Логвинков С.М., Скородумова О.Б., Старолат Е.Е., Габрух А.М. Создание высокоэффективных керамических материалов // Sulikatu technologija. Tarptautines konferencijos Pranesimu medziaga. Kaunas, 1998. – С.125-128.

Здобувачем розроблені способи одержання золь-гель методом ультратонких порошків муліту, кордиериту, форстериту та мулітоцирконієвих композицій, які були використані при створенні щільної та високопоруватої кераміки.

33. Семченко Г.Д., Скородумова О.Б., Опрышко И.Н., Вернигора К.П. Золь-гель процесс и механохимия в технологии керамики и огнеупоров // Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства : Доклады IV Всероссийской конф. Сыктывкар, 4-8 июня 2001. – Сыктывкар, 2002. – С.203-211.

Здобувачем сформульовано основні закономірності фазоутворення в гелях системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ при термообробці.

34. Скородумова О.Б. Синтез ультратонких порошков из гелей, полученных в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, посвященный 250-летию отечественной химической науки. С.-Петербург (Россия), 25-29 мая 1998г. – М., 1998. – т.2. – С.486.

35. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д. Синтез керамического наполнителя из гелей для стоматологических масс по беспомольной технологии // Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій : III Всеукр. науково-метод. конф. з міжнарод. участю. Дніпродзержинськ, 23-26 жовтня 2000р. – Дніпродзержинськ, 2000. – С.168-169.

Здобувачем теоретично обґрунтовано основні принципи одержання з гетерогенних гелів керамічних наповнювачів стоматологічних композиційних матеріалів за безпомеловою технологією.

36. Скородумова О.Б. Гель-синтез ультратонких порошков и керамики на их основе // Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів : Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпропетровськ, 6-9 жовтня 2003р. – Дніпропетровськ, 2003. – С.95-96.

37. Логвинков С.М., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Бражник Д.А., Городничева И.В. Твердофазные обменные взаимодействия сложных оксидов циркония, магния, алюминия и кремния // XVI Укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. Ужгород, 20-24 вересня 2004р.- К., 2004.- С.133-134.

Здобувачем виконано аналіз термодинамічних розрахунків перебігу твердофазних реакцій в системі ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 .

38. Скородумова О.Б., Городничева И.В. Ультрадисперсные порошки в системе MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , полученные по золь-гель технологи // Современное материаловедение : достижения и проблемы: Междунар. научн.-техн. конф. Киев, 26-30 сент. 2005г.- К., 2005.- С.170-171.

Здобувачем узагальнено одержані результати досліджень по розробці ультрадисперсних порошків заданого складу в системі MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 .

39. Скородумова О.Б. Получение ультрадисперсных порошков в системе MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 и материалов на их основе золь-гель методом // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів : Укр. научн.-техн. конф. Дніпропетровськ, 27-29 вересня 2006р.- Дніпропетровськ, 2006.- С.120.

АНОТАЦІЇ

Скородумова О.Б. Ультрадисперсні порошки поліфункціонального призначення на основі композицій системи MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 - Рукопис.

Дисертація на здобуття ученого ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. - Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2008.

Дисертація присвячена розробці теоретичної концепції одержання ультрадисперсних порошків по золь-гель технології в системі MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 .

Встановлено взаємозв'язок фазового і дисперсного складів синтезованих ультратонких порошків і ступеня однорідності гелевих прекурсорів. Запропоновано новий підхід до одержання однорідних ультратонких порошків, що полягає в створенні однорідної структури гелів системи етилсилікат – солі металів шляхом коректування кінетичних параметрів проходження реакцій гідролізу і поліконденсації етилсилікату, що запобігають утворенню опалоподібної склофази після їхньої термообробки.

Розроблені ультратонкі порошки використані як модифікуючі добавки кристалізаційно-затравочного типу в складах вогнетривких бетонів корундового та

корундомулітового складу, застосовуваних для футерівки сталевих конвертерного виробництва.

Ключові слова: золь-гель метод, гідроліз етилсилікату, поліконденсація, клатрати води, опалоподібна склафаза, ультрадисперсні порошки, стабілізація ZrO_2 , керамічні наповнювачі, модифікуючі добавки, вогнетривкі бетони.

Скородумова О.Б. Ультрадисперсные порошки полифункционального назначения на основе композиций системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов.- Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена разработке теоретической концепции получения ультрадисперсных порошков по золь-гель технологии в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$.

Установлена взаимосвязь фазового и дисперсного составов синтезированных ультратонких порошков и степени однородности гелевых прекурсоров на основе этилсилікату. Нарушение однородности этилсилікатного геля проявляется в виде образования при термообработке опаловидной стеклофазы, основной причиной формирования которой является наличие клатратов воды в структуре геля. Образование клатратов воды обусловлено параллельным протеканием реакций гидролиза и поликонденсации этилсилікату с преимущественным прохождением последней.

Исследовано влияние количества конденсированной компоненты в техническом этилсилікату на степень однородности гетерогенного геля системы этилсилікат – соль металла. Показано, что присутствие в этилсилікату олигомеров различной степени конденсации также приводит к образованию при гидролизе и поликонденсации клатратов воды.

Предложен новый подход к получению однородных ультратонких порошков, который заключается в создании однородной структуры гелей системы этилсилікат – соли металлов путем корректирования кинетических параметров прохождения реакций гидролиза и поликонденсации этилсилікату, предотвращающих образование опаловидной стеклофазы после термообработки.

Разработаны ультратонкие порошки муллитового, муллитоциркониевого, кордиеритового и форстеритового составов.

Предложен механизм стабилизации ZrO_2 в тетрагональной модификации в порошках, полученных термообработкой гетерогенных гелей системы этилсилікат – соли алю-

миния и циркония. Стабилизация диоксида циркония осуществляется посредством действия высоких локальных давлений, возникающих при развитии деформаций при термодеструкции гелей. Установлено, что степень однородности исходных гелевых прекурсоров муллит-тоциркониевых порошков влияет на полноту стабилизации диоксида циркония. Нарушение однородности гелей приводит к образованию малых количеств (до ~ 2 %) моноклинной модификации ZrO_2 .

Установлено влияние коллоидно-химической предыстории ультрадисперсного порошка на физико-механические характеристики керамики из него. Показано, что для получения плотной керамики предпочтительны полуаморфные порошки с высокой удельной поверхностью, в которых синтез заданной фазы интенсифицируется в течение обжига. Нарушение однородности геля приводит к синтезу большого количества сопутствующих фаз в порошке, часть из которых может оказывать отрицательное влияние на физико-механические свойства керамики. Показано, что термическая предыстория исходного порошка играет немаловажную роль в процессе спекания керамики из него. Оптимальный температурный интервал термообработки гелей 900-950 °С обеспечивает синтез полуаморфных порошков, содержащих криптористаллическую фазу с зародышами заданной фазы, вокруг которых происходит кристаллизация заданной фазы в обжиге.

Установлена возможность применения разработанных порошков в качестве наполнителей композиционных стоматологических материалов. Показано влияние содержания опаловидной стеклофазы на показатель преломления синтезируемых порошков и их однородность. Разработаны оптимальные составы порошков и гелевых прекурсоров, позволяющие получать наполнители с показателем преломления, изменяющимся в пределах 1,470-1,510 с шагом 0,01.

Разработанные ультратонкие порошки предложено использовать в качестве модифицирующих добавок кристаллизационно-затравочного типа в составах разработанных огнеупорных бетонов корундомуллитового состава, применяемых для футеровки сталковшей конвертерного производства.

Ключевые слова: золь-гель метод, гидролиз этилсиликата, поликонденсация, клатраты воды, опаловидная стеклофаза, ультрадисперсные порошки, стабилизация ZrO_2 , керамические наполнители, модифицирующие добавки, огнеупорные бетоны.

Scorodumova O.B. The polyfunctional ultrafine powders based on compositions in MgO - Al₂O₃ - SiO₂ - ZrO₂ system. - Manuscript.

Thesis for Doctor of Technical Degree on the specialty 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. - National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”

The thesis is devoted to develop the theoretical conception of ultrafine powders processing in MgO - Al₂O₃ - SiO₂ - ZrO₂ system.

The interconnection of phase composition and dispersity of ultrafine powders synthesized and homogeneity degree of gel precursors has been determined. It has been proposed the new approach to homogeneous ultrafine powders obtaining. It is the creation of gel homogeneous structure of ethyl silicate – metal salts system by the way of correcting the kinetic parameters of ethyl silicate hydrolysis and polycondensation reactions, which prevent the opal-like glass phase synthesis after its thermal treatment.

The ultrafine powders developed have been used as modifying additions by crystallizing - seeding type for refractory corundum-mullite unforming materials used for lining the steel-pouring ladles of converter production.

Key words: sol-gel method, ethyl silicate hydrolysis, polycondensation, water clatrates, opal-like glass phase, ultrafine powders, ZrO₂ stabilization, ceramic fillers, modifying additions, refractory unforming materials.