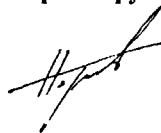


На правах рукописи



НАРЦЕВ ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

**НАНОПОРИСТЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ТЕМПЛАТЫ
НА ОСНОВЕ МИКРОЛИКВИРУЮЩИХ СТЕКОЛ В
СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

Специальность 05.17.11 – «Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2010 г.

Работа выполнена
в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова

- Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Минько Нина Ивановна
- Официальные оппоненты – доктор химических наук, профессор,
Жабрев Валентин Александрович
- кандидат технических наук, доцент
Дороганов Евгений Анатольевич
- Ведущая организация – Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва

Защита состоится 30 июня 2010 г. в 12⁰⁰ на заседании
диссертационного совета Д 212.014.05 при Белгородском государственном
технологическом университете им. В.Г. Шухова (БГТУ) по адресу:
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 242 ГК.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского го-
сударственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

Автореферат разослан «27» мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Л.Ю. Матвеева

2010А
17145

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Среди перспективных в «Программе развития nanoиндустрии в Российской Федерации» до 2015 года отмечены нанопористые материалы (молекулярные фильтры, реакторы и насосы, сорбенты, носители катализаторов, компоненты сенсоров, многофункциональные мембраны), которые найдут и уже находят применение в химической, атомной, нефтеперерабатывающей, аэрокосмической, биохимической, пищевой, медицинской, электронной промышленности. Причем, ожидаемый мировой ежегодный прирост производства только в области нанопористых мембран оценивается 8%. Очевидно, что нанопористые стеклообразные темплаты, благодаря сочетанию в них особенностей наноструктурного состояния и свойств стекла, могут оказаться незаменимыми во многих из указанных выше направлений, а также для создания фотокаталитических реакторов, оптических материалов, прозрачных защитных систем.

Актуальность исследований в области нанопористых стекол связана с перспективами получения на их основе наночастиц и наноструктур, а также и нанокompозитов с уникальными свойствами. При этом нанопористое стекло должно выступать в качестве темплата, который бы обеспечил образование наноструктур необходимых размеров и формы. В связи с вышесказанным самостоятельное значение приобретает разработка технологии синтеза нанопористых темплатов на основе стекла с заданными характеристиками пор и стеклообразной составляющей. Причем, ключевым аспектом при разработке должно стать выявление тонкостей технологии синтеза нанопористого стекла, которые обусловлены особенностями наносостояния и стеклообразного состояния.

Помимо практических приложений, предполагается, что нанопористое стекло может послужить удобной стеклообразной матрицей для изучения влияния наноструктурирования на свойства наноматериалов, что представляет большой интерес для исследования и решения многих фундаментальных проблем физики и химии твердого тела, нанотехнологии. Однако при этом необходимо достаточно устойчиво воспроизводить заданные характеристики пор, что возможно при детальном анализе каждой стадии технологии синтеза нанопористых стеклообразных темплатов.

Работа выполнялась по тематическому плану госбюджетной НИР №1.1.07 «Разработка фундаментальных основ получения композиционных вяжущих с использованием наносистем» на 2007-2011 гг.

Содержание работы соответствует государственной научно-технической программе №2.4.6. «Разработка опытной технологии наноструктурированных пористых элементов как носителей катализаторов».

Цель работы. Развитие научно обоснованных принципов синтеза нанопористых стеклообразных темплатов на основе микроликвирующих стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.-Петербург
09 200 акт 686

Для реализации цели работы были решены задачи:

- разработки программного обеспечения и осуществления компьютерного моделирования структурного состояния, свойств и процесса микроликвации стекол системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в широких областях составов и температур;
- синтеза при различных условиях пористых стекол с различными свойствами;
- разработки метода оценки диаметра и объемной доли выщелачиваемой фазы в синтезированных стеклах;
- исследования структуры исходных, ликвировавших и пористых стекол различными методами и установления закономерностей, связывающих особенности их структуры с параметрами синтеза;
- определения рациональных составов, условий синтеза, режимов термообработки и выщелачивания для получения нанопористых стеклообразных темплатов с заданными характеристиками пор;
- синтеза нанокомпозитов на основе нанопористых стекол и исследования их свойств с определением рациональных параметров их получения.

Научная новизна.

Развиты структурно-химические и технологические основы получения нанопористых стеклообразных темплатов, учитывающие специфику фазового разделения в процессе синтеза, особенности стеклообразного и наносостояния на стадиях термообработки и выщелачивания.

Установлен, адекватный экспериментальным данным, принцип и выполнен расчет по свойствам двухфазного стекла с помощью разработанных статистических моделей свойств стекол в системе $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ составов и объемных долей фаз, выделяющихся в процессе ликвационного распада.

Осуществлено компьютерное моделирование структуры стекол в системе $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе теории ассоциированных растворов, с помощью которого произведена количественная оценка концентраций структурных кремне- и борокислородных группировок, значений свободной энергии расплавов в широком диапазоне составов (мол. %: 0-50 – Na_2O , остальное SiO_2 и B_2O_3) и температур (500-1400°C), а также расчетным путем определено положение границ области несмешиваемости и направления конод.

Разработан метод контроля среднего радиуса фаз по данным спектрофотометрии, позволяющий управлять процессом ликвации на стадии термообработки и прогнозировать радиус пор губчатого каркаса.

Установлен принцип направленного получения нанопористых темплатов с радиусом пор от 2,5 до 500 нм в виде монолитов, пластин или порошков, который заключается в формировании локальных напряжений в

стеклах при выщелачивании за счет управления фазовой структурой при микроликвационном распаде.

Практическая значимость работы. Определены составы (мол. %: 63-67 – SiO_2 , 25-30 – B_2O_3 , 5-9 – Na_2O), установлены технологические параметры (термообработка при 600-700°C в течение 10-300 мин, выщелачивание в 3М HCl при 98°C в течение 5-10 ч) и разработан проект технологического регламента синтеза нанопористых стеклообразных темплатов с заданными свойствами (радиус губчатых пор – 20-200 нм, корпускулярных пор – 2,5-4 нм, состав, мол.%: 80-90 – SiO_2 , 9-19 – B_2O_3 , 1-2 – Na_2O), которые могут быть использованы в качестве адсорбентов, разделительных мембран, сенсоров, матриц для синтеза наноструктур и нанокомпозитов.

Синтезированы композиты «нанопористое стекло – хлорид неодима» с квантовым выходом люминесценции 8%, которые могут использоваться в качестве активной среды в лазерных системах, что подтверждено результатами испытаний в Лазерной лаборатории НИИ КубГТУ.

На основе нанопористых стекол получены высококремнеземистые материалы с повышенной микротвердостью (до 12,5 ГПа), которые могут найти техническое применение в качестве износостойких деталей.

Разработано программное обеспечение, позволяющее производить расчеты структуры и свойств стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, составов, объемных долей и свойств фаз в ликвировавших стеклах, определять объемные доли фаз по данным микроскопии.

Результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки студентов специальности 240304.65 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и специальности 270100.68 «Наносистемы в строительном материаловедении» в виде лекционного материала, а также для проведения практических и лабораторных занятий по дисциплинам «Химическая технология стекла и стеклокристаллических материалов», «Основы нанотехнологии» и др.

Апробация работы. Основные результаты работы изложены в докладах на следующих конференциях: VI Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (г. Кисловодск, СевКавГТУ, 17-22 сентября 2006 г.); Академические чтения РААСН «Наносистемы в строительном материаловедении» (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 17-18 апреля 2007 г.); Международная научно-практическая конференция «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии» (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 18-19 сентября 2007 г.); II Международная научно-техническая конференция-совещание «СтеклоТехнолог-XXI-2», посвященная 25-летию кафедры ТССМ (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 16 апреля 2008 г.); VI Международная конференция «Стеклопрогресс-XXI»

(г. Саратов, СИС, 27-30 мая 2008 г.); II Семинар-совещание ученых, преподавателей, ведущих специалистов «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии» (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 4-6 февраля 2009 г.); IV Академические чтения РААСН «Наносистемы в строительном материаловедении» (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 7-9 апреля 2009 г.).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации имеется 11 публикаций, в том числе: тезисов докладов – 2, статей и докладов в сборниках – 6, статей в журналах из списка ВАК РФ – 1, учебных пособий – 1, учебно-методических пособий – 1.

Личное участие автора состояло в постановке целей и задач исследований, разработке теоретических и методических подходов в постановке и выполнении исследований, разработке программного обеспечения, синтезе пористых стекол, проведения ряда исследований, анализе и обобщении результатов исследований, формировании выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов работы, библиографического списка, 12 приложений. Работа изложена на 192 страницах (с приложениями) машинописного текста, содержит 72 рисунка, 28 таблиц. Библиографический список включает 269 наименований.

Аналитический обзор современного состояния теории и практики получения пористых стекол

Пористые стекла были разработаны в середине XX века в Государственном оптическом институте (И.В. Гребенщиков, С.П. Жданов, О.С. Молчанова) и фирме «Corning» (Hood H.P., Nordberg M.E.), которые достаточно быстро нашли широкое применение (адсорбенты, мембраны и др.). В дальнейшем исследование физико-химических основ синтеза пористых стекол получило развитие в Институте химии силикатов (В.А. Жабрив, Т.В. Антропова, Г.П. Роскова и др.), что способствовало расширению области их применения (носители катализаторов, компоненты сенсоров и др.). Сегодня актуальны исследования с позиций нанотехнологии структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (наиболее рациональна), а также процессов микроликвации в этой системе и выщелачивания ликвидированных стекол, которые являются основой синтеза пористых стекол. Такие исследования позволят создать новые материалы на базе нанопористых стекол («молекулярные насосы», нанореакторы, системы фотокатализа и др.).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NBS), составы которых выбраны с привлечением методов компьютерного моделирования таким образом, чтобы они находились в центральной части

области метастабильной микроликвации, были технологичными (температура варки менее 1400°C) и давали возможность синтеза двухфазных стекол с различными составами и объемными долями фаз (рис. 1).

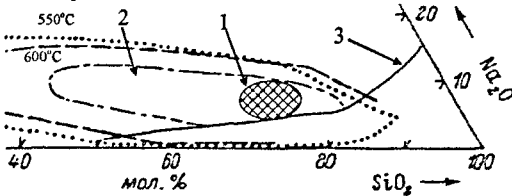


Рис. 1. Ликвационная область в NBS-системе: 1 – исследуемая область, 2 – область формирования пористых стекол, 3 – изокома вязкости $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с}) = 1$ при 1400°C

Соответствие составов синтезированных стекол заданным проверялось методами химического и рентгенофлуоресцентного анализа. С целью установления оптимальных режимов ликвации и выщелачивания полученные стекла термообработывались в интервале температур $600\text{--}720^{\circ}\text{C}$ в течение от 10 до 300 мин и подвергались травлению в соляной кислоте с концентрацией от 2 до 4 моль/л при температурах 20 и 98°C .

Теоретическое исследование концентрационных зависимостей свойств и структуры натриевоборосиликатных (NBS) стекол, а также процесса ликвации осуществлялось методами компьютерного моделирования, для чего было разработано программное обеспечение.

Экспериментально структура исходных, термообработанных и пористых стекол на атомно-молекулярном уровне исследовалась методом ИК спектроскопии (Фурье-спектрометр «Vertex-70», порошок в таблетке из KBr); на наноуровне – методами просвечивающей электронной микроскопии («ЭМ-125», «ЭМ-200», реплики), сканирующей электронной микроскопии («Quanta 600 FEG», сколы) сканирующей зондовой микроскопии («NanoEducator», «NTEGRA», сколы); на микроуровне – методом оптической микроскопии («ХУ-Р», сколы). Плотности исходных и термообработанных стекол определялись пикнометрическим и гидростатическим (ГОСТ 9553-74) методами, кривые термического расширения – на кварцевом dilatометре ДКВ-4, спектры пропускания в диапазоне 190-1100 нм – на спектрофотометре СФ-56, по которым также оценивались характеристики фаз. Определение текстурных характеристик пор осуществлялось по тепловой десорбции азота (адсорбметр «СОРБИ-М», метод БЭТ). Массовое распределение частиц пористого порошка по размерам исследовалось на лазерном анализаторе частиц («MicroSizer 201С»). Для композита «пористое стекло- NdCl_3 » люминесценция регистрировалась на установке, состоящей из фотоэлектронного умножителя «ФЭУ-79», импульсного ла-

Синтез стекол осуществлялся в электрической печи из реактивов марок «х.ч.» и «ч.д.а.» (кремниевая кислота, татраборат натрия, борная кислота, карбонат натрия) в тиглях из кварцевой керамики. Для достижения высокой однородности стекол проводился повторный синтез.

зера «YAG-Nd» и системы сбора данных. Микротвердость исходных, термообработанных и спеченных пористых стекол определялась на микротвердомере «ПМТ-3» по методу Виккерса (нагрузка 200 г, время нагружения 10 с). Пределы прочности при сжатии для композитов «пористое стекло-полимер» получены с помощью масляного десятитонного пресса П-10.

Компьютерное моделирование структуры и свойств стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

С целью теоретического исследования процессов, происходящих при ликвации, и решения технологических задач было разработано 3 типа моделей: статистические модели свойств стекол, модель структуры стекол и структурная модель ликвации.

Созданы статистические (регрессионные) модели концентрационных зависимостей плотности, коэффициента термического расширения (КТР), показателя преломления, модуля Юнга исходных стекол в NBS-системе, среднеквадратичные отклонения по которым составляет $\sim 10^{-5}$, что свидетельствует об их адекватности. Концентрационные границы применимости моделей включают области ликвации и формирования пористых стекол. Графическое изображение одной из зависимостей (модель плотности) представлено на рис. 2.

Модели введены в состав программного обеспечения, позволяющее рассчитывать указанные свойства исходных и ликвидировавших стекол, а также свойства и объемные доли фаз. Статистические модели использовались для оценки составов стекол, отдельных фаз, степени приближения к метастабильному фазовому равновесию, объяснения причин разрушения образцов.

Осуществлено в первом приближении компьютерное моделирование структурно-химического состояния NBS-стекол на основе теории ассоциированных растворов в диапазонах температур от 500 до 1400°C и составов, мол. %: 0-50 – Na_2O , остальное – SiO_2 и B_2O_3 . На рис. 3 приведены результаты расчета количества тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ и относительной концентрации тетраэдров $\text{BO}_{4/2}$ в гомогенных NBS-стеклах. Аналогичные результаты получены для остальных структурных блоков. Адекватность модели подтверждается эмпирическими данными инфракрасной спектроскопии, а

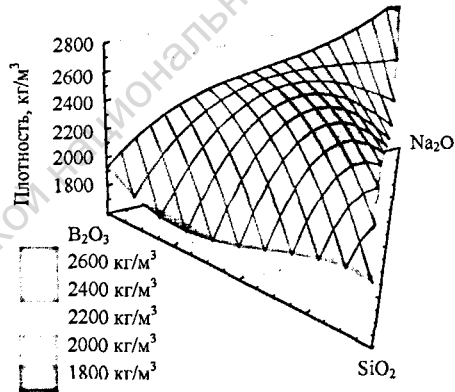


Рис. 2. Концентрационная зависимость плотности

также данными других авторов (ядерный магнитный резонанс).

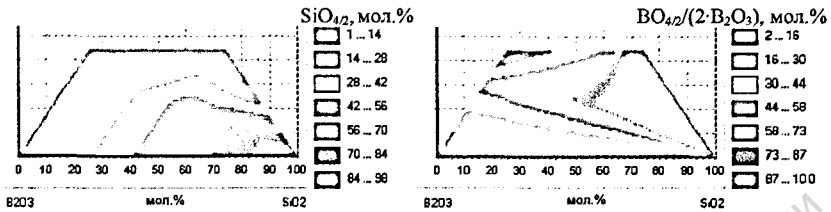


Рис. 3. Структура NBS-стекло (600°C)

Помимо количественной характеристики структуры NBS-стекло, модель позволила вычислить свободную энергию Гиббса расплавов и рассчитать границы области несмешиваемости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 4).

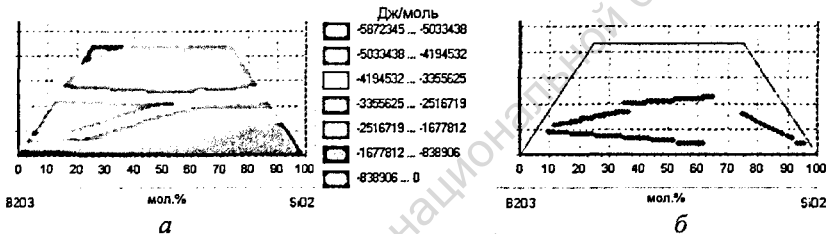


Рис. 4. Свободная энергия Гиббса (а) и границы несмешиваемости «большого» купола (б) в NBS-системе

Форма расчетной области несмешиваемости согласуется с результатами современных исследований ликвации в NBS-системе. Учет в модели неравновесности, избыточной энергии смещения, свойств индивидуальных соединений и уточнение термодинамических параметров дает основу для расчета изотерм купола ликвации, конод, кинетики распада, свойств исходных и ликвировавших NBS-стекло (поверхностного натяжения, коэффициентов диффузии, вязкости и др.).

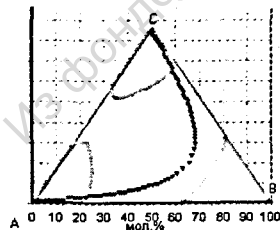


Рис. 5. Расчет изотермы ликвации для одного из моделируемых вариантов

Для теоретического определения области ликвации в NBS-системе была разработана компьютерная модель ликвации, опирающаяся на структурные данные, которая показала расположение купола, отличное от экспериментально установленного (рис. 5). Это связано с более сложным механизмом фазового разделения, протекающего с участием большого числа (более 3) структурных группировок.

Исследование процессов, протекающих при синтезе пористых стекол

Для исследования процесса синтеза и определения рациональных технологических параметров получения нанопористых стеклообразных темплатов было изготовлено 300 образцов стекол по 34-ти режимам термообработки и 4-ем режимам выщелачивания.

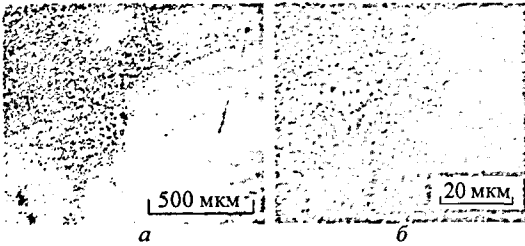


Рис. 6. Распределение пор в образцах: а – первоначальный синтез, б – повторный синтез

тигли из кварцевой керамики, режим варки с «температурным скачком» и без выработки стекломассы (рис. 6, б).

Вид зависимостей плотности стекол от температуры и времени термообработки указывает на различную степень приближения к метастабильному фазовому равновесию (рис. 7, а), а также на течение релаксационных процессов (рис. 7, б).

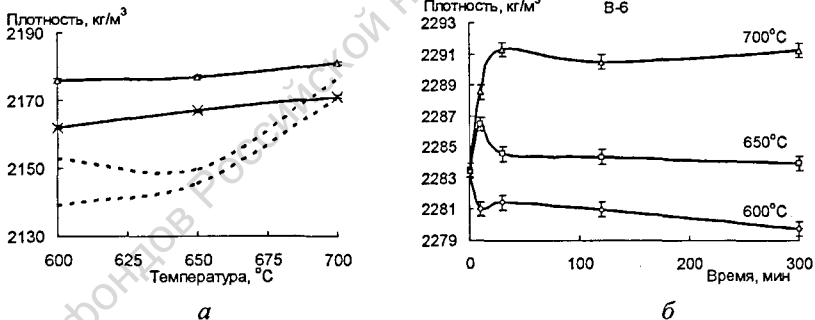


Рис. 7. Зависимость плотности стекол от условий термообработки (сплошные кривые – эксперимент, пунктир – моделирование)

Разработанная на основе статистических моделей методика расчета фазового состояния стекол по значениям свойств адекватно отражает экспериментальные данные (табл. 1).

Данные ИК спектроскопии (рис. 8) свидетельствуют о постоянстве содержания групп $\text{SiO}_{4/2}$, уменьшении доли $\text{BO}_{3/2}$ и увеличении доли $\text{BO}_{4/2}$ с

При первоначальном синтезе пористого стекла обнаружена нежелательная неоднородность распределения пор по его объему (рис. 6, а), которую удалось устранить, используя прокаленные сырьевые материалы, осветлитель (0,3 мас.% $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 1,8$ мас.% NaNO_3),

Таблица 1
Адекватность методики расчета фазового
состояния экспериментальным данным

Параметр	Эксперимент		Расчет	
	Составы, мол.%			
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂ B ₂ O ₃ Na ₂ O
Исходное стекло	64,4	29,7	5,9	63,4 30,9 5,7
Выщелачиваемая фаза	51,4	38,4	10,2	49,7 40,1 10,2
Невыщелачиваемая фаза	79,0	20,0	1,0	77,9 21,1 1,0
	Объемная доля, %			
Выщелачиваемая фаза	46		47	
Невыщелачиваемая фаза	54		53	

По данным электронной и атомно-силовой микроскопии синтезированных стекол (рис. 9) распределение пор по объему образцов было однородным, радиусы выщелачиваемой фазы и пор губчатого каркаса лежали в диапазоне 20-1000 нм, значения объемных долей и, соответственно, пористости – 20-60 %.

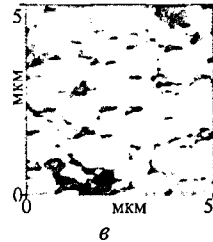
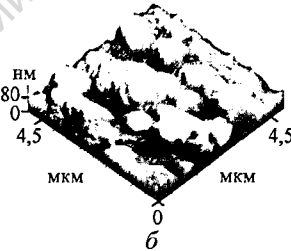
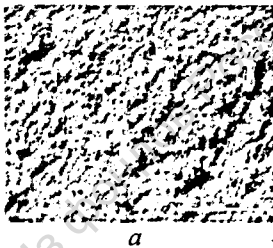


Рис. 9. Микроструктура синтезированных стекол по данным сканирующей электронной (а) и атомно-силовой (б, в) микроскопии

Вид полученных кинетических кривых роста выщелачиваемой фазы показывает, что механизм и скорость роста новой фазы зависят от условий термообработки (рис. 10). Так, при 600°C в начальный период времени реализуется быстрая стадия зарождения и роста, при 700°C реализуются

развитием ликвации, что согласуется с моделью структуры NBS-стекол. В пористом стекле увеличивается доля групп SiO_{4/2}, вследствие выщелачивания боратной составляющей, и появляются, удерживаемые каркасом стекла, группы OH (2,7-3,1 мкм).



Рис. 8. ИК-спектры синтезированных стекол (числами обозначены характеристические пики основных структурных элементов)

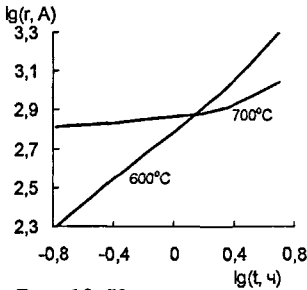


Рис. 10. Кинетика роста радиуса выщелачиваемой фазы

выщелачиваемой фазы и пор губчатого каркаса, позволяющий управлять процессом микроликвации на стадии термообработки.

Исследование корпускулярной пористости показало, что при большом диаметре пор губчатого каркаса (500-1000 нм), он заполняется наночастицами кремнезема (диаметр ~100 нм), при малом (<100 нм) – продольными стержнями кремнегеля (рис. 11).

В результате исследований определены условия получения монокристаллических нанопористых образцов, нанопористых порошков и нанопористых дисков (табл. 2).

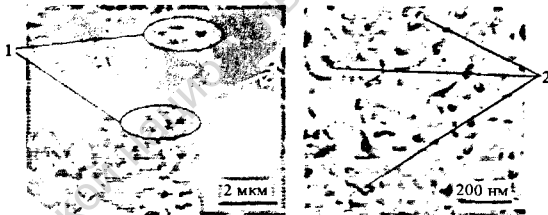


Рис. 11. Заполнение пор губчатого каркаса: 1 – наночастицами SiO₂, 2 – стержнями кремнегеля

Таблица 2

Свойства и параметры синтеза нанопористых темплатов

Свойства	Параметр	Вид материала		
		Монокристаллы	Диски	Порошки*
	Радиус пор губчатого каркаса, нм	20-200	20-40	20-40
	Радиус пор корпускулярного каркаса, нм	1,3-2		
	Удельный объем пор, см ³ /г	0,26-0,36		
	Удельная поверхность пор, м ² /г	150-260		
Основные условия синтеза	Состав исходного стекла, мол.%	SiO ₂	67,2	63,3-65,4
		B ₂ O ₃	27,8	25,6-26,4
		Na ₂ O	5,0	8,9
	Температура, °C	600-700	600	600
	Время, мин	10-300	10-30	10-120

* – средний диаметр частиц порошка 50 мкм

более медленные переходные и диффузионные процессы.

Определены наиболее технологичные составы исходных стекол (мол.%: 66-70 – SiO₂, 7 – Na₂O, 23-27 – B₂O₃), то есть способные при минимальном времени термообработки перекрыть широкий диапазон диаметров фаз двухфазного и пор губчатого каркаса пористого стекла.

На основе данных спектрофотометрии ликвировавшихся стекол установлен принцип прогнозирования среднего диаметра

Вид образующихся материалов коррелирует с показателем $K = (\alpha_1 \cdot \varphi_1) / (\alpha_2 \cdot \varphi_2)$, где α_1, φ_1 – КТР и объемная доля химически стойкой фазы, α_2, φ_2 – тоже для выщелачиваемой фазы. При $K=0,1-0,2$ образуются пористые порошки; $0,4-0,5$ – пористые монолиты; $\sim 0,55$ – пористые диски; при $K=0,3-0,4$ или $K > 0,6$ пористые образцы имеют трещины.

Технология синтеза нанопористых стеклообразных темплатов

Разработана обобщенная технологическая схема процесса получения нанопористых стеклообразных темплатов и установлен для каждой стадии характер влияния технологических параметров на свойства продукта.

Технологические стадии	Основные технологические параметры	Влияние на свойства стекла
Подготовка сырьевых материалов ↓	Химический и фазовый состав, гранулометрия	Примеси в стекле, однородность стекла
Составление шихты ↓	Однородность шихты	Однородность стекла
Стекловарение ↓	Температурный и газовый режим, состав тигля	Однородность стекла, примеси в стекле
Выработка ↓	Режим охлаждения стекла	Градиент структуры и свойств стекла по объему
Промежуточный отжиг* ↓	Температурный режим отжига	Однородность структуры стекла
Термообработка ↓	Температурный режим, состав и структура исходного стекла	Структура и химический состав фаз, их размер, взаимное расположение
Удаление поверхностного слоя* ↓	Концентрация ИФ, время действия	Уменьшение градиента размера пор
Выщелачивание ↓	Состав, размер, структура фаз; природа, концентрация кислоты и добавок, температура и др.	Размер, удельная поверхность, удельный объем, извилистость пор
Промывка ↓	Температура, кратность обмена воды	Незначительно изменяет характеристики пор
Удаление кремнеземистых образований* ↓	Природа, концентрация щелочного агента, температура раствора	Существенно изменяет характеристики пор
Повторная промывка* ↓	Температура, кратность обмена воды	Мало изменяет характеристики пор
Сушка	Температурно-влажностный режим	Изменение характеристик пор

* – стадии могут быть исключены

Синтез и свойства материалов на основе нанопористых стеклообразных темплатов

Синтезировано и испытано 3 вида различных композитов на основе полученных нанопористых стеклообразных темплатов: спеченные высококремнеземистые материалы, композит «нанопористый порошок стекла – эпоксидный полимер», композит «нанопористое стекло – NdCl_3 ».

Повышение микротвердости спеченных нанопористых стекол с увеличением времени термообработки

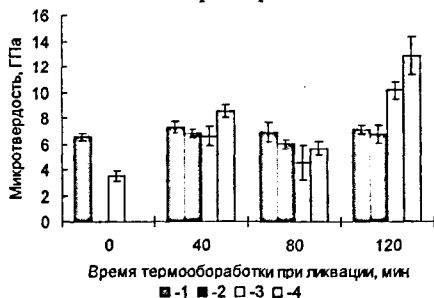


Рис. 11. Микротвердость стекол в зависимости от условий синтеза: 1, 2 – непористые стекла, термообработанные при 700°C и 720°C соответственно, 3, 4 – спеченные пористые стекла, полученные из образцов 1 и 2 соответственно

Незначительное увеличение (на 30%) прочности композита «нанопористый порошок стекла – эпоксидный полимер» по сравнению с материалом без наполнителя связано с недостаточным проникновением полимера в нанопоры (рис. 12). Поэтому для большего проявления нанозффектов необходимы дополнительные воздействия, направленные на снижение поверхностного натяжения и вязкости мономера. Более существенный эффект упрочнения (в 1,5 раза) наблюдается при использовании порошка ливкировавшего стекла, что является перспективным направлением для совершенствования стеклопластиков.

Квантовый выход люминесценции для полученных композитов «нанопористое стекло – NdCl_3 » составил 8% от энергии возбуждающего излучения, что свидетельствует о возможности его использования в качестве ак-

нием времени термообработки (рис. 11), связано с концентрированием в боратной фазе SiO_2 , который при выщелачивании в большем количестве остается в порах губчатого каркаса в виде наночастиц. Спекание, соответственно, приводит к формированию большого числа размытых границ, окружающих эти наночастицы, что обуславливает значительное сопротивление трещинообразованию.

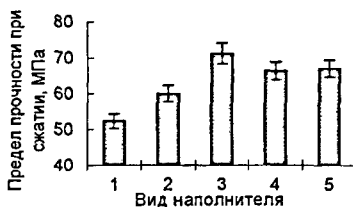


Рис. 12. Прочность композитов: 1 – без наполнителя, 2 – порошок исходного стекла, 3 – порошок ливкировавшего стекла, 4, 5 – порошок напористого стекла, полученный из исходного и ливкировавшего стекла соответственно

тивной среды в лазерных системах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден выбор составов стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для получения нанопористых темплатов с заданными характеристиками пор, что легло в основу разработанного проекта технологического регламента синтеза.

2. Разработаны и реализованы программно адекватные статистические модели свойств (плотность, температурный коэффициент линейного расширения, показатель преломления, модуль Юнга) стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которые позволяют: вычислять по заданному составу исходного стекла его свойства; свойства ликвидировавшихся стекол и сосуществующих фаз в нем; определять на основе экспериментально измеренных свойств исходных стекол их составы; рассчитывать по экспериментально получаемым dilatометрическим данным и значениям плотности составы и объемные доли сосуществующих фаз в ликвидировавшем стекле; осуществлять технологический контроль процесса фазового разделения.

3. Составлена программа расчета составов и объемных долей фаз при заданной температуре и заданном составе исходного стекла по известной диаграмме метастабильной ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, при работе которой используется статистическая модель плотности.

4. Разработана и реализована программно модель структуры стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на базе теории ассоциированных растров, которая в первом приближении дает возможность количественной оценки структурного состояния стекол в широких диапазонах составов и температур. Согласованность результатов моделирования с экспериментальными данными (ядерный магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия) говорит об адекватности в первом приближении модели. Разработанная модель позволила вычислить свободную энергию расплавов и оценить границу области несмешиваемости, форма которой оказалась близкой к форме, полученной в наиболее поздних исследованиях метастабильной ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

5. Разработана и реализована программно структурная модель ликвации, которая показала что ликвация в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обусловлена более чем 3-мя структурными элементами.

6. Исходное стекло для синтеза нанопористого стекла с диаметром пор губчатого каркаса менее 100 нм должно обладать высокой однородностью, которую можно достичь при: использовании прокаленных сырьевых материалов, введении в состав шихты осветлителя, использовании тиглей на основе кремнезема, режима стекловарения с «температурным скачком» без выработки стекломассы.

7. Отклонения от метастабильного фазового равновесия на начальных стадиях ликвации влияют на воспроизводимость поровой структуры и четко проявляются на свойствах ликовавшего стекла, что может служить основой для технологического контроля процесса синтеза нанопористых стеклообразных темплатов.

8. Установлено, что вид зависимости размеров нестойкой фазы от времени термообработки на начальных стадиях ликвации определяется температурой термообработки. При относительно низких температурах можно получить двухфазное стекло с небольшим радиусом областей нестойкой фазы (~20 нм), но из-за крутого наклона кинетической кривой сложно добиться воспроизводимости результата. При повышенных температурах можно очень точно за счет времени термообработки регулировать радиус областей нестойкой фазы, но только в интервале от ~60 нм и более.

9. Установлено, что вид образующихся в порах осадков зависит не только от состава нестойкой фазы, но и от ее размера, который определяет диаметр пор губчатого каркаса. При большом диаметре пор в них осаждается нанодисперсный кремнезем, а при малом – формируются продольные стратты. Вероятной причиной образования стержней кремнегеля в узких порах губчатого каркаса может являться одноименный заряд поверхности пор губчатого каркаса и кремнеземистых осадков.

10. Показано, что характер разрушения образцов при выщелачивании нестойкой фазы зависит, в том числе, от распределения напряжений в пористой части. Так, формирование серповидных отколов преимущественно связано с локализацией напряжений в угловых областях образца, пористых пластин – параллельно фронту травления при небольшом превышении предела прочности пористой части, пористых порошков – параллельно фронту травления при значительном превышении предела прочности пористой части. Толщина пластин или размер частиц порошка определяется расстоянием от фронта травления до области с максимальными напряжениями.

11. Отмечено, что тенденция влияния температуры и времени термообработки на удельный объем, удельную поверхность, радиус пор корпускулярного каркаса в целом согласуется с данными других авторов, однако численные значения несколько различаются. С увеличением температуры термообработки увеличивается удельная поверхность, уменьшаются удельный объем и радиус пор. С ростом концентрации кислоты удельная поверхность пор уменьшается; удельный объем в зависимости от температуры термообработки или остается неизменным или уменьшается; радиус пор, также в зависимости от температуры термообработки, увеличивается или остается постоянным. Зависимость характеристик пор от времени

термообработки отражает релаксацию структуры стекла, которая накладывается на процесс ликвации.

14. Разработана технологическая схема, конкретизированы технологические параметры получения нанопористых стеклообразных темплатов при синтезе в лабораторных условиях и установлен характер влияния технологических параметров на ключевые свойства конечного продукта.

15. Осуществлен синтез нанопористых стеклообразных темплатов с радиусом пор губчатого каркаса – 20-200 нм, радиусом пор корпускулярной составляющей – 1,3-2 нм, удельным объемом пор – 0,26-0,36 см³/г, удельной поверхностью пор – 150-260 м²/г, а также материалов на их основе – спеченные высококремнеземистые материалы, композит «нанопористый порошок стекла – эпоксидный полимер», композит «нанопористое стекло – хлорид неодима». Микротвердость спеченных нанопористых стекол, которые были получены из ликвидировавшихся при повышенной температуре и времени выдержки в 1,5 раза больше, чем микротвердость исходных стекол и стекол «Vусор», близких к исследуемым, что преимущественно обусловлено повышенным количеством границ между нанонеоднородностями. Квантовый выход люминесценции (8%) для композита «нанопористое стекло – хлорид неодима» свидетельствует о перспективности использования композита в качестве активной среды в лазерных системах.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ:

1. Минько Н.И., Нарцев В.М. Нанотехнологии в стекломатериалах // Стекло и керамика. – 2008. – №5. – С. 12-17.

Публикации в других изданиях:

2. Нарцев В.М. Проблемы синтеза наноматериалов // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. VI Международная научная конференция. – Кисловодск–Ставрополь: СевКавГТУ, 2006 – С. 378-380.

3. Минько Н.И., Нарцев В.М. Нанопористые стекла // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в строительной индустрии. Сб. докладов Международной научно-практической конференции. – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. – Ч.1. – С. 188-191.

4. Минько Н.И., Нарцев В.М. Стекломатериалы как объекты нанотехнологии // IV Международная научно-практическая конференция «Исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 2-5 октября, 2007 г. Санкт-Петербург. – С. 294-295.

5. Минько Н.И., Нарцев В.М. История развития стекломатериалов – основа современной нанотехнологии // Сб. докладов IV Международной конференции «Стеклопрогресс-XXI» г. Саратов. 27-30 мая 2008 г. – С. 120-125.
6. Минько Н.И., Нарцев В.М. Области применения нанопористых стекол // Материалы VIII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – Белгород: БГУ, 2008. – С. 287-288.
7. Минько Н.И., Нарцев В.М. Особенности синтеза нанопористых стекол // «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии». Сб. докл. II Семинара-совещания ученых, преподавателей, ведущих специалистов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2009. – С. 91-95.
8. Минько Н.И., Нарцев В.М. Нанопористые стеклообразные темплаты // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 27-28 мая 2009 г. – Минск: БГТУ, 2009. – С. 41-44.
9. Min'ko N.I., Nartsev V.M. Nanotechnology in glass materials // Glass and Ceramics. – 2008. – Vol. 65, № 5-6. – P. 148-153.

Пособия:

10. Минько Н.И., Нарцев В.М., Строкова В.В., Жерновский И.В. Методы получения и свойства нанобъектов: учебное пособие. – М.: Флинта: Наука, 2009. – 168 с.
11. Минько Н.И., Аткарская А.Б., Нарцев В.М. Золь-гель технология синтеза стекол и покрытий: учебно-методическое пособие. – Белгород: изд-во БГТУ, 2008. – 50 с.

Подписано в печать 21.05.2010.

Формат 60×84 ¹/₁₆. Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 0,93.

Тираж 100 экз. Заказ № 218

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

Из фондов Российской национальной библиотеки

2010A
17145

10-17145

Из фондов Российской национальной библиотеки