**Хамова Тамара Владимировна. Разработка и исследование композиционных материалов на основе модифицированных кремнезолей и дисперсных оксидов алюминия : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.11 / Хамова Тамара Владимировна; [Место защиты: Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН].- Санкт-Петербург, 2010.- 163 с.: ил. РГБ ОД, 61 10-2/397**

**Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН**

**На правах рукописи**

04201005727



**Хамова Тамара Владимировна**

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КРЕМНЕЗОЛЕЙ И ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ**

**Специальность 05.17.11 - технология силикатных и тугоплавких**

**неметаллических материалов**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**Научный руководитель: доктор химических наук, доцент Шилова О.А.**

**Санкт-Петербург
2010 г.**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

[**ВВЕДЕНИЕ 6**](#bookmark2)

**ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ТЕХНИЧЕСКИ ЦЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ 13**

1. **Золь-гель технология и ее применение. Классификация синтезируемых**

[**материалов 13**](#bookmark4)

1. **Физико-химические основы формирования материалов методом золь-гель**

[**технологии 17**](#bookmark6)

1. **Современные представления о реакции гидролитической**

[**поликонденсации гетраэтоксисилана 17**](#bookmark10)

1. **Влияние неорганических соединений на протекание реакции**

**гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана 19**

1. **Физико-химические процессы, протекающие в золь-гель системах при**

**термической обработке 20**

1. **Технологические особенности формирования материалов методом золь-гель**

[**технологии 21**](#bookmark12)

1. [**Технологические аспекты получения кремнезолей** 21](#bookmark13)
2. **Технологические аспекты получения гетерогенных золь-гель систем:**

**кремнезоль/дисперсный наполнитель 23**

1. [**Практически важные свойства дисперсных систем** 25](#bookmark15)
2. [**Реологические свойства дисперсных систем 25**](#bookmark16)
3. [**Устойчивость дисперсных систем 29**](#bookmark17)
4. **Классическая теория устойчивости дисперсных систем Дерягина-**

**Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) 34**

1. **Обобщенная теория устойчивости дисперсных систем**

**Дерягина-Ландау-Фервея-Овсрбека (ДЛФО) 37**

1. [**Теория гетерокоагуляции дисперсных систем 39**](#bookmark20)
2. [**Выводы и обоснование направления экспериментальных исследований 41**](#bookmark21)

**ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИЦИОН­НЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ: МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРЕМНЕЗОЛЬ/ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ 43**

1. **Описание основных технологических стадий формирования композиционных**

**з**

[**порошков 43**](#bookmark33)

1. **Синтез кремнезолей на основе тетраэтоксисилана, модифицированных**

**неорганическими веществами и мягкими биоцидами различного происхождения 44**

1. **Синтез гетерогенных золь-гель систем: модифицированный**

**кремнезоль/высокодисперсный оксид алюминия 47**

1. [**Синтез ксерогелей и композиционных порошков 48**](#bookmark35)
2. **Методы и подходы при исследовании физико-химических процессов,**

**протекающих в золь-гель системах и формируемых на их основе ксерогелях и композиционных порошках 48**

1. **Метод экспериментального исследования структурообразования**

**кремнезолей на основе измерения и анализа их реологических свойств. (Вискозиметрия) 48**

1. **Методика исследования пленкообразующей способности кремнезолей ... 51**
2. **Методика экспериментального исследования структурообразования в**

**гетерогенных золь-гель системах: модифицированный кремнезоль/высоко­дисперсный оксид алюминия 52**

1. **Метод теоретического исследования структурообразования в кремнезолях**

**и гетерогенных золь-гель системах. (Расчет энергии парного взаимодействия частиц с привлечением теорий ДЛФО и гетерокоагуляции) 53**

1. **Метод исследования физико-химических процессов, протекающих в**

**ксерогелях и полученных композиционных порошках при термической обработке. (Дифференциально-термический анализ) 57**

1. **Метод исследования фазового состава ксерогелей и полученных**

**композиционных порошков при термической обработке, (Рентгенофазовый анализ) 58**

1. **Метод исследования структуры полученных композиционных порошков. (Электронно-зондован микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ) . 58**
2. **Методики оценки технико-эксплуатационных показателей синтезированных**

[**композиционных порошков 58**](#bookmark37)

1. **Методика оценки возможности использования композиционных порошков в качестве исходного сырья при формировании защитных покрытий на стальных подложках методом электродугового плазменного напыления .... 59**
2. **Методика оценки биологической активности композиционных**

**порошков 59**

1. **Методика оценки возможности использовании композиционных порош­ков в качестве исходного сырья и активаторов спекания в технологии**

**получения керамических абразивных материалов 60**

1. [**Заключение 61**](#bookmark51)

**ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕ­КАЮЩИХ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ 62**

1. **Исследование структурообразования кремнезолей на основе**

[**тетраэтоксисилана, модифицированных неорганическими веществами 63**](#bookmark53)

1. **Экспериментальное исследование структурообразования**

**модифицированных кремнезолей тетраэтоксисилана на основе анализа их реологических свойств 63**

1. **Теоретическое исследование структурообразования модифицированных**

**кремнезолей тетраэтоксисилана с привлечением теорий ДЛФО 73**

1. **Исследование пленкообразующей способности модифицированных**

**кремнезолей тетраэтоксисилана 78**

1. [**Исследование процессов, протекающих в ксерогелях на основе модифици­рованных кремнезолей тетраэтоксисилана при термической обработке 82**](#bookmark59)
2. [**Заключение 87**](#bookmark60)

**ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗОЛЕЙ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ 90**

* 1. **Исследование структурообразования гетерогенных золь-гель систем:**

**модифицированный кремнезоль/высокодисперсный у-АЬОз или а-АЬОз 91**

* + 1. **Экспериментальное исследование структурообразования гетерогенных**

[**золь-гель систем 91**](#bookmark63)

* + 1. **Теоретическое исследование структурообразования гетерогенных**

**золь-гель систем 99**

* 1. **Исследование процессов, протекающих в ксерогелях на основе гетерогенных**

**золь-гель систем при термической обработке 104**

* 1. **Исследование микроструктуры получаемых композиционных материалов по**

**данным микрорентгеноспектрального анализа 109**

* 1. **Заключение ПО**

**ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ: МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРЕМНЕЗОЛЬ/ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ, В ПРОМЫШЛЕННОСТИ 113**

[**5Л. Использование модифицированных порошков у-А12Оз при формировании защитных покрытий на стальных подложках методом электродугового плазменного напыления 114**](#bookmark75)

1. **Использование модифицированных порошков у-А12Оз и а-А12Оз в качестве**

**биоактивных добавок к строительным материалам 116**

1. **Использование модифицированных порошков а-А12Оз в технологии получения**

[**керамических абразивных материалов 120**](#bookmark78)

1. [**Заключение 123**](#bookmark79)

[**ВЫВОДЫ 126**](#bookmark80)

[**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 128**](#bookmark81)

[**ПРИЛОЖЕНИЯ 146**](#bookmark83)

**Приложение 1. ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ РФ Способ получения композиционного стеклокерамического материала 146**

**Приложение 2. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ биологической активности композиционных порошков, полученных исходя из кремнезолей, модифицированных мягкими биоцидами различного происхождения и дисперсных оксидов алюминия методом золь-гель технологии 147**

**Приложение 3. АКТ О РЕЗУЛЬТАТАХ ИСПЫТАНИЯ опытных кругов 151**

**Приложение 4. ДИПЛОМ I СТЕПЕНИ (с вручением золотой медали) Петербургской технической ярмарки 152**

**Приложение 5. Исходные данные и результаты расчета энергии парного взаимодействия частиц в золь-гель системах 153**

**ВВЕДЕНИЕ**

Развитие современной промышленности (машиностроительной, электронной, абразивной и строительной) ставит перед материаловедами задачу разработки новых высокоэффективных композиционных материалов, которые должны быть конкурентоспособными с традиционными материалами и обладать при этом целым комплексом технически ценных свойств, а также экологической чистотой.

В последние годы реализация многих современных микро- и нанотехнологий связана с использованием композиционных порошковых материалов, представляющих собой частицы с модифицированной поверхностью. Среди перспективных методов модификации поверхности порошков можно выделить химическое модифицирование, метод молекулярного и ионного наслаивания, а также метод золь-гель технологии [1]. За счет коллоидной обработки дисперсных наполнителей в золе достигается равномерное распределение одного или нескольких веществ по их поверхности в виде тонкого слоя и, как результат, обеспечивается возможность формирования материалов с регулируемой однородной микроструктурой (керамические конденсаторы, термисторы, электроды), что невозможно получить традиционным методом керамической технологии - механическим смешиванием компонентов. При этом в качестве исходных порошков могут использоваться материалы различной природы: металлы и их оксиды, соединения типа ВаТіОз, 1лМгь04, углеродные материалы (наноалмазы, углеродные нанотрубки) [2-8].

Большой вклад по созданию научных основ и применению золь-гель синтеза технически ценных силикатных материалов принадлежит научным школам академиков И.В. Гребенщикова, М.Г. Воронкова, В.Я. Шевченко [9-14]. У истоков разработки стеклокерамических материалов и покрытий функционального назначения на основе гетерогенных золь-гель систем, получаемых смешением кремнезолей на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), модифицированных рядом солей металлов с дисперсными наполнителями (АЬОз, СгаОз, Z1O2), стояли сотрудники Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН: А.И. Борисенко, его коллеги и ученики [15-20]. Однако работы, связанные с неорганическими композиционными порошками преимущественно носили практический характер, несмотря на то, что вышеописанные многокомпонентные системы являются сложными объектами, как для синтеза, так и для исследований. Первое обусловлено трудностью формирования устойчивых суспензий дисперсных наполнителей в гелирующей дисперсионной среде и получением однородных гелей без признаков седиментации, что является необходимым условием для воспроизводимого синтеза материалов. А второе - многообразием процессов, протекающих, как в самом модифицированном золе, так и на поверхности частиц наполнителя при взаимодействии их с золем в процессе структурообразования и с продуктами разложения гелей на стадии термической обработки. В то же время систематические исследования перечисленных физико-химических процессов отсутствуют.

В связи с этим изучение многокомпонентных гетерогенных золь-гель систем для управляемого и контролируемого синтеза новых композиционных порошковых материалов функционального назначения на их основе является актуальной научно­технической задачей.

Целью данной работы является установление физико-химических и технологических закономерностей формирования гетерогенных золь-гель систем: модифицированный кремнезол ь/высокодисперсный оксид алюминия, и разработка технологии получения на их основе неорганических композиционных порошков различного функционального назначения.

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные задачи:

* исследовать технологические аспекты синтеза, структурообразование и устойчивость кремнезолей на основе тетраэтоксисилана (Si(OEt)4), гидролизованного в кислой среде в присутствии модифицирующих неорганических веществ (А1(МОз)з и Со(ЫОз)г), а также в присутствии высокодисперсных Y-AI2O3 ИЛИ (X-AI2O3;
* исследовать физико-химические процессы, протекающие при термообработке ксерогелей, полученных на основе описанных выше кремнезолей, гетерогенных золь-гель систем, а также формируемых неорганических композиционных порошков;
* исследовать возможность использования синтезируемых неорганических композиционных порошков для решения прикладных задач;
* на основе анализа и систематизации полученных результатов исследований разработать методические основы золь-гель технологии неорганических композиционных порошков различного функционального назначения.

Практическая значимость работы заключается в разработке золь-гель технологии получения новых композиционных порошков, представляющих собой частицы оксидов алюминия с поверхностью, модифицированной тонкослойным покрытием, имеющим конкретное функциональное назначение. Синтезированные порошки AI2O3 с модифицированной по разработанной технологии поверхностью перспективны для повышения защитных свойств покрытий, получаемых методом электродугового плазменного напыления и спекания керамических изделий, а также для использования в качестве биоактивных добавок к сухим строительным смесям, бетонам, цементам и др.

Научная новизна полученных результатов. В данной работе выполнены систематические исследования физико-химических и технологических процессов формирования гетерогенных золь-гель систем: *модифицированный*

*кремнезолъ/высокодисперсный у- или a-AloOj,* в результате которых впервые выявлены:

1. Физико-химические и технологические закономерности формирования устойчивых кремнезолей на основе Si(OEt)4, гидролизованного в кислой среде в присутствии модифицирующих неорганических веществ (А1(ЫОз)з и/или Со(ЪЮз)2):
	1. На основе данных реологических исследований обнаружено, что введение в кремнезоли избытка воды 45 мол. Н20/мол. Si(OEt)4, а также Co(N03)2 и/или А1(]МОз)з способствует ускорению процесса структурообразования. Эта тенденция усиливается в ряду кремнезоль (2,5 моль Н20) < кремнезоль (45 моль Н20) < кремнезоль (45 моль И20; А1(>Юз)з) < кремнезоль (45 моль Н20; A1(N03)3; Со(Т40з)2) < кремнезоль(45 моль Н20; Со(ЪЮз)2). При этом присутствие А1(ЫОз)з в кремнезоле, содержащем Co(N03)2 замедляет переход золя в гель и улучшает его пленкообразующие свойства, предотвращая нежелательные фазовые расслоения в покрытии.
	2. Впервые для количественного описания процесса структурообразования в кремнезолях на основе Si(OEt)4, в і.ч., в присутствии А1(МОз)з и Со(ЫОз)2 привлечена теория устойчивости дисперсных систем Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). Выявлено, что основной вклад в их агрегативную устойчивость вносят структурные силы, обусловленные перекрытием граничных сольватных слоев у поверхности частиц. Предложена .схема коллективного взаимодействия частиц в кремнезолях и сделано предположение о возможность образования в них периодических коллоидных структур второго рода.
	3. С привлечением данных дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа выявлено, что в результате термической обработки ксерогелей, содержащих А1(Ж)з)з или Со(НОз)2, выше 800°С происходит взаимодействие модификаторов с кремнеземной сеткой с образование муллита А1б8і20із и оливина Co2Si04, соответственно. В то время как при совместном присутствии модификаторов в ксерогелях обнаруживается их взаимодействие друг с другом с образованием алюмокобальтовой шпинели СоА12С>4.
2. Физико-химические и технологические закономерности формирования гетерогенных золь-гель систем на основе кремнезоля Si(OEt)4, модифицированного А1(Ж)з)з и Со(фЮз)2 и высоко дисперсных у-А120з или а-А120з:
	1. Обнаружено влияние кристаллической модификации А120з на седиментационную устойчивость исследуемых гетерогенных золь-гель систем, и как следствие, возможность получения гомогенных гелей. Суспензии на основе у-АДОз наиболее устойчивы и способны формировать однородные гели при содержании дисперсной фазы 50 мае. % уже в процессе гомогенизации перемешиванием. В то время как из неустойчивых суспензий на основе а-АЬОз однородные гели образуются при достижении концентрации оксида алюминия в кремнезоле 50-80 мае. % только в процессе совместных механических и термических (~100°С) воздействий.
	2. Впервые для описания процесса структурообразования в гетерогенной золь-гель системе на основе модифицированного кремнезоля и дисперсного (X-AI2O3 привлечены теории ДЛФО и гетерокоагуляции. Выявлено, что основной вклад в агрегативную устойчивость такой системы вносит взаимодействие частиц кремнезоля SiCh-SiCb, а «вторая роль» принадлежит гетеровзаимодействиям ЗЮг-а-АДОз. Сделано предположение о возможности образования в системе гетероадагуляционной периодической коллоидной структуры, в которой доминируют силы отталкивания граничных сольватных слоев, возникающих при взаимодействии частиц SiC>2, обволакивающих крупные частицы а-АДОз.
	3. С привлечением данных ДТА и РФА показано, что в результате термической обработки ксерогелей, полученных на основе гетерогенных золь-гель систем происходит образование смеси аморфных оксидов (SiC>2, AI2O3), а также С03О4, C0AI2O4 инертных по отношению к наполнителю у-АДОз вплоть до 1100°С, а к а-АДОз до 1300°С. Повышение температуры термообработки ксерогелей, полученных на основе суспензий у-АДОз до 1300°С приводит к появлению а-АДОз и муллита АДЭДОв, который образуется в результате взаимодействия поверхности частиц порошка с модифицирующим слоем.
3. На основе проведенных исследований оптимизированы условия технологического процесса модификации поверхности порошков АДОз, при этом выявлены:
* оптимальные технологические свойства кремнезоля Si(OEt)4, модифицированного A1(NC>3)3 и СоСМОзД: устойчивость в течение 6 дней после приготовления; вязкость ц' -9,8-10,3 сП; время гелеобразования -14 суток;
* оптимальные составы гетерогенных золь-гель систем: 50 мас.% у-АДОз или а-АДОз и 50 мас.% модифицированного кремнезоля;
* наиболее эффективный метод гомогенизации: механическое диспергирование при комнатной температуре (для суспензий у-АДОз) и с нагревом (для суспензий а-АДОз);
* оптимальный режим термообработки 1300°С.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений.

В первой главе приведен обзор литературы по формированию композиционных материалов с технически ценными свойствами методом золь-гель технологии. Дано общее представление о золь-гель технологии и материалах, получаемых с ее использованием. Проанализированы физико-химические основы золь-гель синтеза материалов на основе кремнезолей тетраэтоксисилана, в том числе в присутствии модифицирующих неорганических соединений. Рассмотрены технологические аспекты синтеза кремнезолей, а также гетерогенных золь-гель систем, получаемых смешением кремнезолей и высокодисперсных наполнителей. Приводятся современные представления о теориях устойчивости ДЛФО и гетерокоагуляции, а также реологических свойствах дисперсных систем. По материалам обзора сделаны выводы и сформулированы задачи диссертационного исследования.

Во второй главе содержится методическая часть работы, в которой описаны объекты исследования, а также методы и подходы, используемые при изучении протекающих в них физико-химических процессов. Подробно описан синтез кремнезолей Si(OEt)4, в том числе в присутствии модифицирующих неорганических соединений А1(ЛОз)з и Со(ЕЮз)2; гетерогенных золь-гель систем: модифицированный кремнезоль/высокодисперсный у- ИЛИ (X-AI2O3; ксерогелей и композиционных порошков. Рассмотрены методы оценки реологических свойств кремнезолей с привлечением рео- вискозиметра Hoppler и ротационного вискозиметра «Реотест 2.1». Приведен алгоритм расчета энергии парного взаимодействия частиц в кремнезолях и гетерогенной золь-гель системе (модифицированный кремнезоль/а-АПОз) по теориям ДЛФО и гетерокоагуляции для объяснения их структурообразования. Описаны методы исследований, которые использовались для изучения физико-химических процессов, протекающих в ксерогелях, а также для выявления состава и структуры полученных композиционных порошков: дифференциально-термический (ДТА), рентгенофазовый (РФА) и

микрорентгеноспектральный (МРСА) анализы, электронно-зондовая микроскопия. Разработаны порядковые шкалы для оценки пленкообразующей способности золей, свойств гетерогенных золь-гель систем (устойчивость и однородность), биологической активности композиционных порошков. Описаны методики оценки технико­эксплуатационных показателей синтезированных композиционных порошков.

В третьей главе на основе данных реологических исследований, полученных экспериментальным путем, а также с привлечением теорий устойчивости ДЛФО рассмотрены особенности структурообразования кремнезолей, формируемых гидролизом и поликонденсацией Si(OEt)<b как в отсутствии, так и в присутствии модифицирующих неорганических веществ **А1(ЕЮз)з** и Со(ЫОз)2. Изучено влияние модифицирующих неорганических веществ на: а) кинетику протекания процесса структурообразования кремнезолей; б) прочность структурной сетки образующегося неорганического полимера; в) технологические свойства кремнезолей (устойчивость, пленкообразующая, способность). Проанализирована применимость теорий ДЛФО для количественного описания процесса структурообразования кремнезолей Si(OEt)4, в том числе в присутствии модификаторов. Кроме того, с привлечением ДТА и РФА исследованы процессы, протекающие в ходе термической обработки ксерогелей, полученных на основе вышеописанных кремнезолей, в интервале температур от 100°С до 1300°С.

В четвертой главе на основе данных феноменологических наблюдений, полученных экспериментальным путем, а также с привлечением теорий устойчивости ДЛФО и гетерокоагуляции рассмотрены особенности структурообразования гетерогенных ЗОЛЬ-ГеЛЬ СИСТем: Модифицированный КреМНеЗОЛЬ/вЫСОКОДИСПерСНЫЙ у- ИЛИ (X-AI2O3. Исследована возможность получения устойчивых суспензий и, как следствие, гелей без признаков седиментации. Для объяснения возможности получения описанных состояний гетерогенных золь-гель систем сделана попытка описания структурообразования на основе данных расчета энергии парного взаимодействия частиц а-АЬОз-а-АЬОз, Si02- Si02 и а-АІ20з-8і02 в системе: модифицированный кремнезоль (dsi02~5 нм)/наполнитель а-АЬОз (6аі2оз=2 мкм). Кроме того, с привлечением ДТА и РФА изучаются процессы, протекающие в ходе термообработки ксерогелей, полученных на основе вышеописанных систем, в интервале температур от 100°С до 1300°С. С привлечением МРСА исследована структура синтезированных композиционных порошков.

В пятой главе показаны перспективы применения синтезированных оксидов алюминия с модифицированной поверхностью в качестве: исходного сырья для получения защитных покрытий методом электродугового плазменного напыления; исходного сырья и активаторов спекания в технологии получения керамических абразивных материалов; биоактивных добавок. Представлены основные этапы и оптимальные условия технологического процесса получения композиционных порошков, а также методы их контроля.

В конце диссертации сформулированы общие выводы, а также приведен список литературы.

В Приложения помещены: патент на изобретение РФ; протокол испытаний БиНИИ СПбГУ; акт о результатах испытания опытных кругов ООО «ПАЗИ»; диплом 1 степени (с вручением золотой медали) Петербургской технической ярмарки за разработанную технологию, а также данные расчета энергии парного взаимодействия частиц в золь-гель системах.

Исходя из актуальности, научной и практической значимости **на защиту вынесены следующие положения:**

1. Ускорение процесса структурообразования в кремнезолях на основе Si(OEt)4, гидролизованного в кислой среде под влиянием модифицирующих неорганических веществ **(А1(ЫОз)з** и Со(ЪЮз)2).
2. Технологические аспекты получения устойчивых гетерогенных золь-гель систем: модифицированный кремнезоль Э^ОЕ^/высокодисперсный у- или а-А^Оз.
3. Использование теорий устойчивости дисперсных систем **ДЛФО** и гетерокоагуляции для количественного описания процесса структурообразования в кремнезолях на основе Si(OEt)4, гидролизованного в кислой среде, в том числе, в присутствии **(А1(МОз)з** и Со(ЫОз)2), а также в гетерогенной золь-гель системе: модифицированный кремнезоль 81(ОЕ1)4/высокодисперсн ый a-AI2O3.
4. Анализ физико-химических процессов, протекающих в ксерогелях, полученных на основе модифицированных кремнезолей Si(OEt)4, гетерогенных золь-гель систем: модифицированный кремнезоль БфОЕ^/высокодисперсный у- или а-АЬОз, а также в синтезируемых на их основе композиционных порошках при термической обработке 100- **1300°С.**

Разработка золь-гель технологии получения на основе гетерогенных золь-гель систем: модифицированный кремнезоль Б^ОЕгА/высокодисперсный у- или а-А^Оз, композиционных порошков различного функционального назначения.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения новых неорганических композиционных порошков, представляющих собой частицы оксидов алюминия с поверхностью, модифицированной тонкослойным силикатным покрытием определенного состава, выбор которого определяется функциональным назначением, на основе многокомпонентных гетерогенных золь-гель систем (Патент на изобретение РФ № 2204532).
2. На основе данных реологических исследований обнаружено, что введение в кремнезоли избытка воды 45 мол. КЬО/мол. Si(OEt)4, а также Со(Ж)з)2 и/или А1(1\Юз)з способствует ускорению процесса структурообразования. Эта тенденция усиливается в ряду кремнезоль (2,5 моль Н20) < кремнезоль (45 моль Н20) < кремнезоль (45 моль Н20; А1(Ж)з)з) < кремнезоль (45 моль Н20; А1(ЪЮз)з; Со(ЫОз)2) < кремнезоль(45 моль Н20; Со(1ЧОз)2).
3. На основе данных реологических исследований обнаружено, что введение в кремнезоль, модифицированный **Со(ЫОз)2,** второго компонента **А1(НОз)з** замедляет переход золя в гель и улучшает его пленкообразующие свойства, предотвращая нежелательные фазовые расслоения в покрытии.
4. Впервые с привлечением классической и обобщенной теорий устойчивости дисперсных систем Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц в кремнезолях на основе гидролизованного в кислой среде Si(OEt)4, в т.ч. с добавлением А1(ЫОз)з и Со(Ж)з)2. Показано, что основной вклад в структурообразование таких золей вносят структурные силы, обусловленные перекрытием граничных сольватных слоев у поверхности частиц. Предложена схема коллективного взаимодействия частиц в таких золях и сделано предположение о возможности образования в них периодических коллоидных структур второго рода.
5. С привлечением данных ДТА и РФ А выявлено, что в результате термической обработки ксерогелей, содержащих **А1(ЫОз)з** или **Со(МОз)2,** выше **800°С** происходит взаимодействие модификаторов с кремнеземной сеткой с образование муллита А1б8і20із и оливина Co2SiC>4, соответственно. В то время как при совместном присутствии модификаторов в ксерогелях обнаруживается предпочтительное взаимодействие их друг с другом с образованием алюмокобальтовой шпинели СоАЬСЕ-
6. Установлено влияние кристаллической модификации **А120з** на седиментационную устойчивость гетерогенных золь-гель систем на основе Si(OEt)4, гидролизованного в КИСЛОЙ среде в присутствии модифицирующих неорганических веществ (А1(МОз)з и Со(ЫОз)2), и дисперсных **у-А120з** или **а-А120з.** Выяснено, что получение гомогенных гелей без признаков седиментации из суспензий на основе **у-А120з** возможно при содержании дисперсной фазы 50 мае. % уже в процессе гомогенизации перемешиванием, тогда как из

суспензий на основе а-А120з однородные гели образуются только в процессе совместных механических и термических (~100°С) воздействий.

1. Впервые с привлечением классической и обобщенной теорий устойчивости дисперсных систем ДЛФО, а также теории гетерокоагуляции проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц в гетерогенной золь-гель системе на основе модифицированного кремнезоля и дисперсного а-АЬОз. Выявлено, что основной вклад в структурообразование такой суспензии вносит взаимодействие частиц кремнезоля Si02-Si02, а «вторая роль» принадлежит гетеровзаимодействиям a-Al203-Si02. Сделано предположение о возможности образования в системе гетероадагуляционной периодической коллоидной структуры, в которой доминируют силы отталкивания граничных сольватных слоев, возникающих при взаимодействии частиц Si02.
2. С привлечением данных дифференциально-термического и рентгенофазового анализа показано, что в результате термической обработки ксерогелей, полученных на основе гетерогенных золь-гель систем происходит образование смеси аморфных оксидов (Si02, А120з), а также С03О4, СоАЬСД, инертных по отношению к наполнителю у-А120з вплоть до 1100°С, а к а-А120з - до 1300°С. Повышение температуры термообработки ксерогелей, полученных на основе суспензий у-А120з до 1300°С приводит к появлению а-А120з и муллита А1б8і20із, который образуется в результате взаимодействия модифицирующего слоя с поверхностью частиц порошка.

Показаны перспективы применения синтезированных неорганических композиционных порошков в качестве исходной шихты для получения защитных плазменных покрытий, керамических абразивных материалов, а также биоактивных добавок.