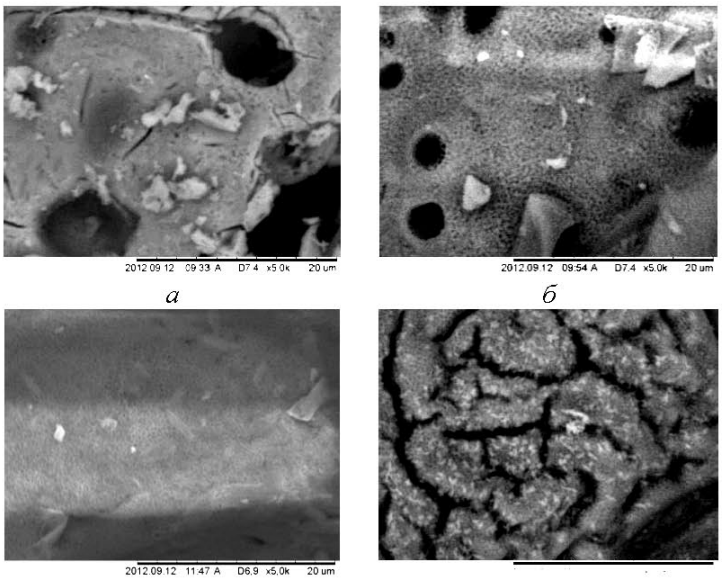

Рис. 2. Микрофотографии образцов алюмината кальция, полученных отжигом прекурсоров, высушенных под воздействием микроволнового излучения, синтезированных при мольном соотношении Ca^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit : Eg: а) 1 : 2 : 3 : 0; б) 1 : 2 : 3 : 1,5; в) 1 : 2 : 6 : 0; г) 1 : 2 : 6 : 1,5

продукта. Все продукты синтеза представляют собой совокупность плохо сформированных частиц различной формы, что свидетельствует о высокой скорости протекания процесса разложения прекурсора и достаточно большом газовыделении. При стехиометрическом содержании лимонной кислоты поверхность более однородна, чем с её избытком, что связано со спокойным протеканием процесса разложения органического прекурсора. Наличие этиленгликоля приводит к образованию развитой поверхности, связанной с более сложным строением полимерного каркаса.

□ Авторы статьи:

Наливайко
Татьяна Михайловна,
студент Национального исследовательского Томского государственного университета,
e-mail: shaldyata@mail.ru

Селюнина
Лилия Александровна,
аспирант Национального исследовательского НИ Томского государственного университета
e-mail: SeluninaL@sibmail.com

Мишенина
Людмила Николаевна
доцент Национального исследовательского Томского государственного университета,
e-mail: SeluninaL@sibmail.com

УДК 546.62'41

Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Теоретическое и экспериментальное обоснование поиска новых материалов, обладающих необходимыми свойствами, имеет большое значение для решения задач современного материаловедения. В основе решения этой задачи лежит комплексное физико-химическое исследование конкретных систем, включающее изучение взаимосвязи «состав-структура-свойства». К системам, привлекшим пристальное внимание исследователей - материаловедов в последние годы, относятся алюминаты щелочноземельных металлов, которые находят широкое применение в качестве огнеупоров, структурной керамики, индустриальных катализаторов, обусловленное высокой термической устойчивостью, химической инертностью, механической прочностью. Алюминаты, активированные ионами редкоземельных элементов, представляют собой люминесцентные материалы, обладающие высокой интенсивностью излучения и длительным временем послесвечения.

Золь-гель метод – один из наиболее динамично развивающихся методов формирования оксидных керамических материалов различного назначения. Отличительной его особенностью является эффективное управление параметрами процесса, и вследствие этого – заданными характеристиками получаемых веществ: размером частиц, структурой и морфологией, а также их свойствами.

Смеси компонентов для получения сложного оксида готовили из водных растворов нонагидрата нитрата алюминия (Al^{3+}), тетрагидрата нитрата кальция (Ca^{2+}), моногидрата лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоля (Eg).

При выборе соотношения исходных реагентов основывались на данных фазовой диаграммы [1]. Исходные компоненты, содержащие катионы кальция и алюминия, брали в стехиометрическом соотношении, мольное соотношение лимонная кислота (H_4Cit) : суммарное количество катионов ($Ca^{2+} + Al^{3+}$) составляет 3 : 1, соотношение этиленгликоля (Eg) : суммарное количество катионов ($Ca^{2+} + Al^{3+}$) – 3 : 1,5. Зависимость параметров и

морфологии поверхности конечного продукта от состава исходного раствора исследовали путем добавления двукратного избытка лимонной кислоты и удаления этиленгликоля из реакционной смеси.

Фазообразование алюмината кальция включает несколько стадий: образование золя; гелеобразование; получение прекурсора, удалением растворителя при высушивании; обжиг прекурсора и формирование алюмината кальция.

С помощью газохроматографического анализа, определили время расходования полимеризующего агента – этиленгликоля и лимонной кислоты в процессе получения золя; методом вискозиметрии исследовали скорость гелеобразования и взаимосвязь времени гелеобразования с морфологией поверхности конечного продукта. ИК-спектроскопическое исследование высушенного прекурсора позволило определить связи образованные на стадии гелеобразования. При последующей термической обработке на приборе для термического анализа NETZSCH STA 449C установили основные стадии формирования алюмината кальция (рис. 1), параллельное исследование ИК спектров промежуточных образцов позволило проследить динамику разрушения связей, принадлежащих исходным компонентам и цитратному комплексу и образование новых связей принадлежащих алюминату кальция. Идентификацию конечного продукта проводили методом рентгенофазового анализа. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000.

Для протекания реакции этерификации растворы подвергли термической обработке при 130 ℃ в сушильном шкафу. Для определения временного диапазона нагрева, исследовали скорость расходования полимеризующего агента и лимонной кислоты методом газохроматографического анализа. В результате проведенного исследования определили, что образование комплексов лимонной кислоты и металлов протекает мгновенно, об этом свидетельствует прямая линия на хроматограмме, полученной для раствора, состоящего из нитрата алюминия, нитрата кальция и лимонной кислоты с мольным соотношением Ca : Al : H_4Cit = 1 : 2 : 3, постоянство pH на протяжении всего процесса также свидетельствует о значительной скорости комплексообразования. На хроматограмме системы со стехиометрическим соотношением исходных реагентов в присутствии этиленгликоля пик лимонной кислоты изначально отсутствует, что говорит о её полном взаимодействии с нитратами металлов с образованием цитратных комплексов. При этом, содержание этиленгликоля постепенно уменьшается в ходе реакции и полностью исчезает через 90 минут после добавления, из чего можно сделать вывод о необходимости выдерживания раствора в течение 1,5 часов перед тем как удалять растворитель при более высокой температуре.

Кроме того, мы попытались установить влияние избытка лимонной кислоты на процесс гелеобразования. Результат газохроматографического исследования системы с двукратным количеством лимонной кислоты, свидетельствует о том, что она не участвует в реакции этерификации с этиленгликолем, а остается в неизменном виде до окончания процесса, притом, что спирт полностью расходуется в конкурирующей реакции с оставшимися –COOH группами образовавшегося комплекса.

Результаты вискозиметрии показали, что в системах без этиленгликоля наблюдается закономерное увеличение вязкости при добавлении избытка лимонной кислоты.

Наличие полимеризующего агента способствует небольшому увеличению скорости гелеобразования к середине процесса термической обра-

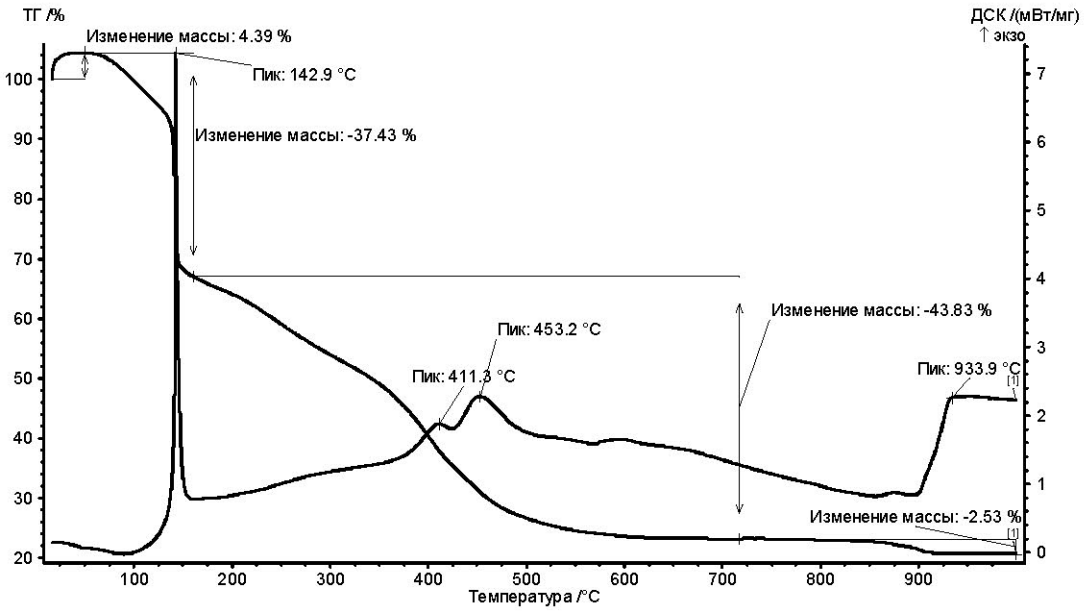

Рис. 1. Термограмма образца, полученного при мольном соотношении исходных реагентов $Ca^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit : Eg$ (1 : 2 : 3 : 1,5)

ботки. Значительное отличие - к восьмидесятой минуте в системах с многоатомным спиртом.

Несмотря на свидетельства газохроматографического исследования об отсутствии взаимодействия избытка лимонной кислоты с промежуточными продуктами синтеза, её присутствие способствует увеличению вязкости системы с избытком лимонной кислоты и наличием этиленгликоля, тогда как вязкость системы со стехиометрическим соотношением реагентов сопоставима со значениями вязкости растворов, не содержащих этиленгликоль. К моменту израсходования полимеризующего агента ход кривых изменения вязкости значительно меняется и этиленгликоль в системе со стехиометрическим количеством лимонной кислоты сильно ускоряет реакцию полимеризации, тогда как избыток лимонной кислоты препятствует гелеобразованию и снижает вязкость .

Практические исследования показали, что время созревания геля влияет на морфологию конечного продукта. Для исследования этой зависимости изучали процесс гелеобразования, параллельно проводили анализ поверхности отожженого образца. Полученные результаты свидетельствуют о лучшей сформированности частиц в том случае, когда обработку прекурсора проводили в день достижения точки гелеобразования. В целом, наблюдается тенденция к уменьшению размера частиц с увеличением времени старения геля.

Пошаговая термическая обработка и ИК спектроскипическое исследование промежуточных продуктов синтеза позволили заключить, что при низких температурах происходит удаление растворителя из объема образца, а также разложение нитратов с выделением кислорода и диоксида азота, на что указывает появление полос поглощения в ИК спектрах при 1385, 1744, 829 $см^{-1}$, соответствующих нитрат-иону, которые исчезают к 273 °С и снижение интенсивности полос при 3600–3100 и 1360 $см^{-1}$, принадлежащих адсорбированной и кристаллизационной воде.

Идентификация конечного продукта выполнена при помощи рентгеноструктурного анализа. После прокаливания при 1000 °С продукт на 100 % состоит из моноклинного $CaAl_2O_4$ о чем свидетельствуют параметры кристаллической решетки. Дифракционные картины содержат четкие и узкие пики, имеющие высокую интенсивность, что в совокупности с незначительной долей аморфной фазы, свидетельствует о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Douy, A.* Crystallization of Amorphous Precursors in the Calcia–Alumina System: a Differential Scanning Calorimetry Study / A. Douy, M. Gervais // J. Am. Ceram. Soc., 2000. – V. 83 – P. 70–76.

2. *Накамото, К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М. : Мир, 1991. – 536 с.

3. *P. N. M. dos Anjos.* Stady of structure and optical properties of rare-earth-doped aluminate particles prepared by an amorphous citrate sol-gel process/ P.N.M. dos Anjos, E.C. Pereira, Y. G. Gobato // J. of Alloys and Compd. – 2005. V. 391. – P. 277.

Авторы статьи:

Селюнина
Лилия Александровна,
аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета,
e-mail: SeluninaL@sibmail.com

Мишенина
Людмила Николаевна,
доцент Национального исследовательского Томского государственного университета,
e-mail: SeluninaL@sibmail.com

УДК 546.05:533.9.082.74

Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ИОНЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО СВЧ-ТЕХНОЛОГИИ

Задача создания биологически активных материалов, способных заменить костную и зубную ткани, весьма актуальна в последние годы, что связано с прогрессирующим ростом числа заболеваний опорно-двигательного аппарата и проблемами стоматологии. На сегодняшний момент наиболее распространенными биоматериалами являются различные фосфаты кальция, к главным из которых относятся апатиты кальция – $Ca_{10}(ZO_4)_6X_2$ (ZO_4 – 1-3-хвалентные анионы PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, SO_4^{2-} и др.; X – 1-2-хвалентные анионы F^-, Cl^-, OH^-, CO_3^{2-} и др.) [1] и композиты на их основе [2]. Известно, что минеральные фазы природной костной ткани, дентина и эмали содержат значительное количество биологически важных элементов, так как катионные и анионные замещения в гидроксиапатите (ГА) оказывают значительное влияние на его взаимодействие с протеинами,