

## Синтезиране на фрактални материали на база воластонитова керамика

Ирена Марковска, Филя Йовкова, Димитър Русев, Любчо Любчев

*Synthesis of fractal materials from wollastonite ceramics: Amorphous  $\text{CaSiO}_3$  powders were prepared through a chemical precipitation method and  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$  ceramics were fabricated. The ceramic samples were sintered at  $1300^\circ\text{C}$  for 60min. The wollastonite ceramic powders were characterized mainly by X-ray diffraction, thermal analysis and FTIR studies. The main phases in ceramics are:  $\beta$ -wollastonite and trypidite.*

**Key words:**  $\beta$ -wollastonite powder, chemical synthesis, ceramics, fractal materials

### ВЪВЕДЕНИЕ

В последните години усилено се разработват керамични материали с порест строеж и развита повърхност, тъй като те имат голям брой възможни приложения в техниката и нанотехнологиите [1]. Към тях спадат и силикатите на калция, които притежават комбинация от свойства, като висока термоустойчивост, устойчивост на пълзене, химическа инертност, термична стабилност, ниско термично разширение и ниска термична проводимост, което обуславя и разнообразното им приложение [1-3].

Целта на настоящата работа е разработване на фрактални материали на основата на воластонитова керамика.

Фракталните материали притежават развита повърхност, поради което намират разнообразно приложение, включително и за направа на елементи за филтруване на стабилни емулсии и за разделяне на суспензии.

### МЕТОДИ И ЕКСПЕРИМЕНТ

**Методи.** *Инфрачервена спектроскопия* FT-IR - спектрите са направени с Tensor 27 Fourier инфрачервен спектрофотометър FTIR (Bruker, Германия) в интервала  $400 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$  при разделителна способност  $\text{cm}^{-1}$ . Измерванията са проведени при стайна температура, като образеца (0,3 mg) се таблетира с KBr (100 mg) при налягане 2-4 atm.

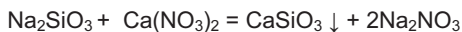
*Рентгеноструктурен анализ.* Пробите са заснети и анализирани на автоматична рентгено- дифрактометрична система D 500 Siemens (Германия) с компютърно управление при следния апаратурен режим: 40 Kv, 30 mA, медно монохроматично лъчение, в областта  $2\theta = 10 - 60$ . Интерпретацията за състава на изследваните проби е извършена с програми IDR и EVAL от програмния пакет Diffrac 11 Siemens.

*Дериватографските* изследвания са проведени на апарат за комплексен термичен анализ (STA 449 F3 Jupiter), NETZSCH, Германия при нагряване до  $1000^\circ\text{C}$  със скорост на повишаване на температурата  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Експеримент.** Получаването на фрактални модули на база воластонитова керамика беше осъществено по двустадийната технология – първо се синтезира праха, а след това и самата керамика.

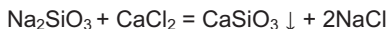
Синтезирането на воластонитовия прах се извърши по метода на химично съутаяване от два вида изходни шихти. В първият случай (№1) като изходни суровини се използваха  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а във втория (№2) -  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaCl}_2$ . Предимството на този метод, е че синтезираните по него прахове са силно финодисперсни.

Прахът за керамика със състав №1 е получен при взаимодействието на  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  по следната реакция:



Методиката на работа е следната: двата реагента се разтварят в дейонизирана вода, като концентрацията на разтворите се довежда до 0,5 mol/l. Като дисперсант се използва етиленгликол. Към 200 ml от разтвора на  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  се прибавя дисперсанта, в количество 0,5 тегл.%. След това при непрекъснатото разбъркване се прибавят 200 ml от разтвора на  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  към разтвора на  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . След като завърши утаяването, получената утайка се промива с дейонизирана вода, филтрува се и се промива отново с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Суши се при 80°C.

При състав №2 вместо  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  се използва  $\text{CaCl}_2$  като методиката е същата. Протича реакцията:



В резултат на гореописаната методика се получава финодисперсен прах с размер на частиците от порядъка на нанометри.

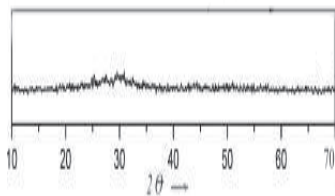
Получаването на керамика протича по следния начин: към така приготвения прах се прибавя 4 % поливинилов алкохол като пластификатор и пробите се формуват полусухо с помощта на хидравлична преса при налягане 40 МПа. Режимите на сушене и изпичане при проба №1 са: изсушаване при 80°C за 2h, при 120°C за 1h и при 180°C за 1h. Режимът на изпичане е: при 200°C- изотермична задръжка от 15min, при 300°C-20min, при 400°C- 20 min, при 500°C- 20 min, при 700°C- 20 min, при 900°C- 30 min, при 1000°C- 30 min и при 1300°C- задръжка 60 min.

Проба №2 е изсушена при 80°C за 2h, при 120°C за 2h и при 180°C за 17 h. Режимът при който е извършено изпичането е следният: при 200°C- изотермична задръжка от 30 min, при 300°C-30 min, при 400°C- 30 min, при 500°C- 30 min, при 700°C- 40 min, при 900°C- 40 min, при 1000°C- 40 min и при 1300°C- изотермична задръжка от 60 min.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

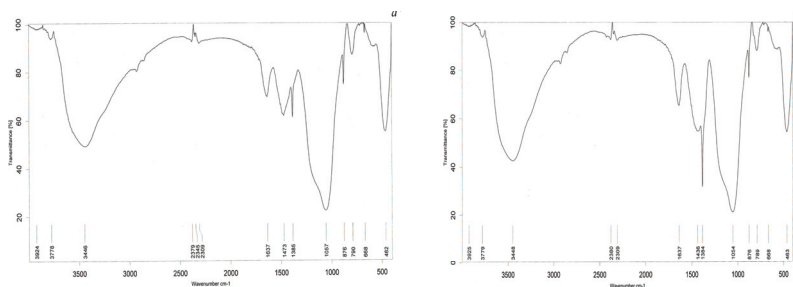
За охарактеризиране на изходния прах и получената от него керамика са използвани основно методите на ИЧС, РФА, ДТА.

Резултатите за праха са дадени на фигури 1- 3. Проведеният РСА показва, че дифрактограмите са напълно аналогични и праховете са рентгеноаморфни.



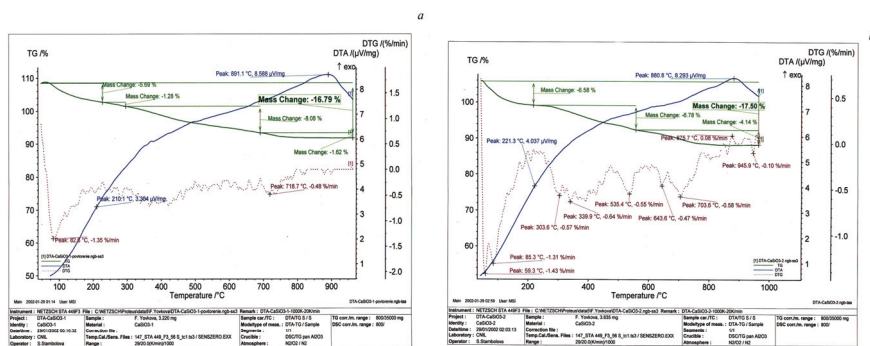
Фиг. 1 Рентгенографски анализ на получения прах (№2)

С помощта на инфрачервената спектроскопия са установени основните функционални групи в състава на прах №1 и №2. На фиг. 2 а, б са представени FT-IR - спектрите на двата праха, а на фиг. 3 а, б - резултатите от проведения ДТА на същите прахове.



Фиг. 2 а, б FT-IR спектри на изходен прах а) състав №1; б) състав №2

От ИЧ анализа става ясно, че ивиците, появяващи се при 462, 463, 668, 1054, 1057, 1436, 1473 и 1637  $\text{cm}^{-1}$  се дължат на връзките в  $\beta$ -воластонит и  $\alpha$ -тридимит, като присъствието на тези фази бе доказано от РФА. Трептенията при 462 и 463  $\text{cm}^{-1}$  се дължат на вибрации на връзката Si-O, а тези в областта 1054– 1057  $\text{cm}^{-1}$  са характерни за връзките O-Si-O [1]. Това са връзките намиращи се в  $\beta$ -воластонит и  $\alpha$ - тридимит. Трептенията в областта 2309- 3448  $\text{cm}^{-1}$  се обясняват с валентни асиметрични колебания за -ОН групи и валентните симетрични за Н-О-Н групировки. Пиковите, които се формират в областта 750- 1170  $\text{cm}^{-1}$  се дължат също на Si-O трептения.

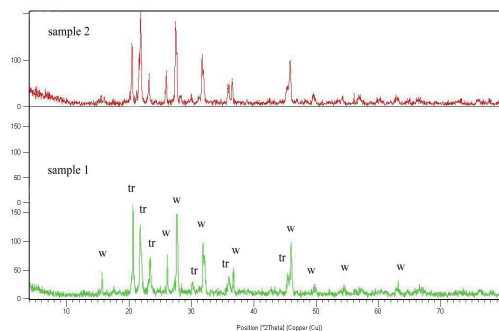


Фиг. 3 а, б ДТА на изходен прах а) състав №1; б) състав №2

Ендотермичните ефекти, регистрирани съответно при 82,6  $^{\circ}\text{C}$  и 85,3  $^{\circ}\text{C}$  могат да бъдат отнесени към отделянето на физически свързаната вода. Следващите пикове се наблюдават при 210,1  $^{\circ}\text{C}$  и 221,3  $^{\circ}\text{C}$ , и те се дължат на изпаряването на дисперсанта, като при това загубата на маса е около 6% от общата загуба на маса. Кристализационната вода се отделя при 535,4  $^{\circ}\text{C}$ , което също е съпроводено с появата на ендотермичен ефект. Пикът при 875  $^{\circ}\text{C}$ , показващ екзотермичен ефект може да бъде отнесен към кристализацията на  $\alpha$ - тридимит.

Наблюдаваните екзотермични ефекти при 880,8  $^{\circ}\text{C}$  и 891,1  $^{\circ}\text{C}$  се дължат на кристализацията на  $\text{CaSiO}_3$ .

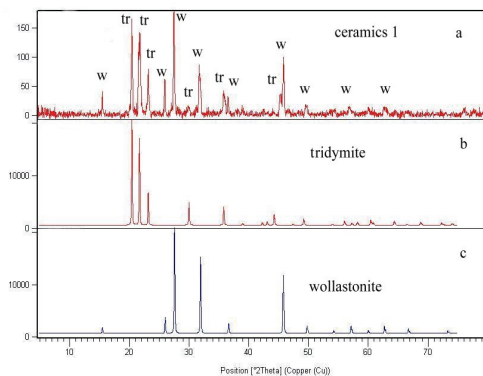
На следващите фигури са представени резултатите от РФА на синтезираната керамика. Дифрактограмите на състави 1 и 2 са напълно идентични, като в тях се появяват пиковите на 2 основни фази:  $\beta$ -воластонит и тридимит.



Фиг. 4 РФА на получената керамика със състав №1 и състав №2

Интересно е, че според данните от фиг. 4, единствената кристална форма на  $\text{SiO}_2$ , която се появява в нашите образци е тридимита, което се среща в практиката сравнително по-рядко, въпреки че е един от етапите в диаграмата на Фенер. Това е така, защото формирането на  $\alpha$ -тридимит от  $\alpha$ -кварц е свързано с преодоляване на по-висока енергийна бариера за трансформиране на кристалната решетка. Преходът от  $\alpha$ -кварц в  $\alpha$ -тридимит изисква освен енергия за изправяне на ъгъла между тетраедрите и допълнителна енергия, необходима за завъртане на тетраедрите един спрямо друг. Появата на тридимит, вместо на кристобалит на фиг. 4 се обяснява с присъствието на алкални йони (в случая, причина са натриевите йони).

На фигура 5 а-с е представена дифрактограма само на керамиката със състав №1 (фиг. 5 а), като отделно са показани пиковите на двете основни фази – тридимит (фиг. 5 б) и  $\beta$ -воластонит (фиг. 5 с).



Фиг. 5 а-с РФА на: а) керамика със състав №1, с отделни пикове на б) тридимит и с) воластонит

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработени са фрактални модули на база воластонитова керамика по двустадийната технология – първо беше синтезиран праха, а след това и самата керамика. В качеството на изходни суровини са използвани  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а така също  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ . Калциевосиликатните прахове са синтезирани по метода на химично съутаяване и в резултат на това са силно финодисперсни. Проведеният РФА доказва, че изходните праховете са рентгеноаморфни.

На база така приготвените прахове беше синтезирана пореста воластонитова керамика. Формуването на шихтите беше осъществено по метода на полусухо пресуване на хидравлична преса при налягане 40 МПа, при пластификатор ПВА. Високотемпературното изпичане беше проведено при температура 1300°C и изотермична задръжка от 60 min.

Резултатите от РФА показаха, че основните фази в керамиката са  $\beta$ -воластонит и  $\alpha$ -тридимит.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1] Sreekanth Chakradhar R., B. M. Nagabhushana, G. T. Chandrappa, K. P. Ramesh, J. L. Rao, Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics, *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 169- 175.

[2] Hayashi S., N. Otsuka, K. Akiyama, K. Okada, T. Yano, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 97 (1989) 742.

[3] De Aza P., Z. B. Luklinska, M. R. Ausean, F. Guitian, S. De Aza, *J. Dent.* 27 (1999) 107.

### **Благодарност:**

Авторите изказват своята дълбока благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерство на образованието, младежта и науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка (проект ДДВУ-02-106/2010).

### **За контакти:**

доц. д-р И. Марковска, университет „Проф. Д-р Асен Златаров“, катедра ТВНВС, ул. К. Якимов №1, Бургас 8010, e-mail: imarkovska@btu.bg

Докторант Фила Йовкова, университет „Проф. Д-р Асен Златаров“, катедра ТВНВС, ул. К. Якимов №1, Бургас 8010, e-mail: fila\_03@abv.bg

**Докладът е рецензиран**