

3. The use of structured white spirit, obtained using nanomodifiers significantly accelerates the drying time pentaphtalic enamel and its hardness.

References: 1. Рыжонков Д.И. Наноматериалы / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2008. – 365 с. 2. Лебовка Н.И. Исследование перколяционного поведения электрической проводимости и вязкости в водных суспензиях многослойных углеродных нанотрубок / [Н.И. Лебовка, М.А. Лисунова, Ю.П. Бойко, А.В. Мележик] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – Т. 5. – С. 161 – 171. – (Спецвип. – Ч. 1). 3. Шмалько В.М. Образование углеродных наноструктур при коксовании углей / [В.М. Шмалько, О.И. Зеленский, Н.В. Толмачев, И.В. Шульга] // Углекхимический журнал. – 2009. – № 3 – 4. – С. 37 – 41. 4. Зеленский О.И. Получение углеродных наноструктур из углей и продуктов коксования / [О.И. Зеленский, В.М. Шмалько, С.И. Богатыренко] // Углекхимический журнал. – 2010. – № 1 – 2. – С. 15 – 20. 5. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Золотухин // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 3. – С. 11 – 15.

Поступила в редколлегию 22.07.10

УДК 666.213

О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, **Л.Л.БРАГИНА**, докт. техн. наук,
О.В. БАБИЧ, аспирант, НТУ «ХПИ»

ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРИ КАЛЬЦІЙСИЛІКОФОС- ФАТНИХ СТЕКОЛ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ

В статті досліджено наноструктуру кальційсилікофосфатних стекол на початкових стадіях зародкоутворення. За результатами проведених досліджень встановлено, що наявність сферичних нанота мікронеоднорідностей в дослідних стеклах призводить до крапельної ліквідації, яка є більш вигідною, аніж стабільна кристалізація для реалізації тонкодисперсної кристалізації скла.

Nanostructure of calcium silicophosphate glasses on initial nucleation stages is investigated in the paper. According to the investigation results it is determined that presence of spherical nano- and micro nonuniformities in investigated glasses results in droplet liquation which is more favorable than stable crystallization for achievement of fine glass crystallization.

Вступ. Цікавість до наноматеріалів обумовлена можливістю модифікації, і навіть, принципової зміни властивостей відомих матеріалів при переході в нанокристалічний стан та новими можливостями, які відкриває нанотехнологія при створенні виробів із структурних елементів нанорозмірів [1, 2].

За останній час інтенсивного розвитку в даному напрямку набуло будівельне матеріалознавство. Створення сучасних конструкційних матеріалів потребує нових підходів при встановленні основних факторів, які визначають їх структуру на нанорівні. Одним з перспективних наноматеріалів першого покоління є наноструктуровані стекла та покриття на їх основі [3].

Наноструктурування в стеклах та склокристалічних матеріалах відбувається переважно за рахунок кристалізації аморфних структур шляхом флуктуаційного зародження нуклеаторів нанокластерів із наступним їх ростом [1, 4]. Наявність мікронеоднорідностей сприяє наступному розшаруванню скла в передкристалізаційному періоді [5]. Ліквацийний механізм зародкоутворення створює умови для забезпечення рівномірної ситалізованої структури з провідними кристалічними фазами, які відповідають за основні властивості ситалів.

Кальційсилікофосфатні стекла характеризуються широкими областями ліквациї. Механізм дії P_2O_5 у якості каталізатору кристалізації заснований на розділенні системи на дві рідкі фази. P_2O_5 вбудовується в скло утворюючи сітку та створює умови для розриву зв'язків $Si-O-Si$, оскільки утворюється подвійний зв'язок фосфору із одним киснем. Такий зв'язок відрізняє тетраедри $[PO_4]$ від $[SiO_4]$ [5].

Метою даної роботи з'явилось вивчення впливу ліквацийних процесів на процеси нуклеації та росту кристалів гідроксіапатиту в дослідних кальційсилікофосфатних стеклах.

Методика експерименту. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Для визначення механізму ліквациї стекол було використано електронно-мікроскопічні дослідження їх мікроструктури, які було проведено на електронному мікроскопі “Tesla” з вихідним збільшенням 2500 – 3000 разів.

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі при вивченні склоутворення в системі $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$, де R_2O-Na_2O, Li_2O, K_2O ; $RO-CaO$; RO_2-TiO_2, ZrO_2 ; $R_2O_3-Al_2O_3, B_2O_3$ було синтезовано 12 складів модельних стекол та досліджено їх кристалізаційну здатність.

Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1300 – 1320 °С в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. За характером наявності кристалічної фази після варіння дослідні стекла можна

розділити на прозорі – 8; опалесцентні – № 2, 3, 5, 10, 11; та знепрозорені стекла – № 1, 4, 6, 7, 9, 12. Для вивчення структуроутворення в даній системі були обрані стекла № 4, № 8, № 10, № 11 та № 12 з різним характером фазоутворення.

За даними електронної мікроскопії у зразку скла № 4 спостерігається об'ємна кристалізація з утворенням крупних зерен розміром 4 – 6 мкм, які мають мікроблочну структуру (рисунок). Видалення з матеріалу зразка часток надає можливість встановити, що окрім зерен кварцу розміром 3 – 6 мкм, округлих та призматичних часток рутилу, розміром 0,5 – 0,8 мкм та баделеїту, та округлих часток розміром 0,003 – 0,01 мкм. Зразок № 8 являє собою в основному однорідний склоподібний матеріал. Структура зразку № 10 складена з довгих блоків, які орієнтовані у напрямку фронту кристалізації, шириною приблизно 0,2 – 0,6 мкм на яких, в свою чергу, спостерігаються краплеподібні виділення розміром 0,02 – 0,08 мкм. Нечіткі межі блоків вказують на те, що вони вкриті тонким шаром склофази. Спостерігається також тонкодисперсна фаза, яка складається з мілких краплеподібних мікронеоднорідностей розміром 0,008 – 0,1 мкм.

Зразок скла №11 являє собою багатофазну систему, яка утворена з маточного скла та деякого змінного за числом та розмірами краплеподібних утворень, які є центрами кристалізації.

Зразок скла № 11 є ліквуючим на що вказує утворення в ньому сферичних часток розміром 0,07 – 0,28 мкм, які є початковою стадією утворення гідроксіпатиту, наявність якого підтверджується РФА.

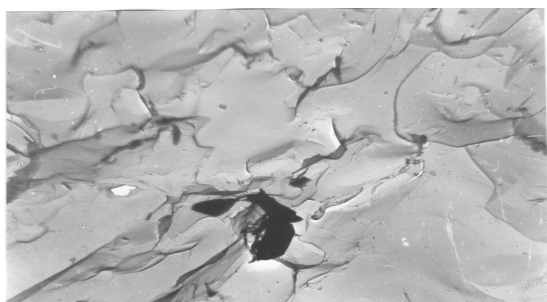
При подальшій кристалізації ці утворення збільшуються у розмірі до 0,2 – 1,8 мкм. Поява коротких мікротріщин навколо краплеподібних утворень пояснюється наступним: злом зразку супроводжується проходженням фронту кристалізації, який утворює відкол хвилі через частку включеної фази, яка відрізняється від матриці складом та властивостями.

Дане явище дає можливість визначити наявність у структурі дослідного скла великої кількості областей, які відрізняються за будовою або складом від скломатриці в тих випадках, коли ці області лежать за межами можливості методу.

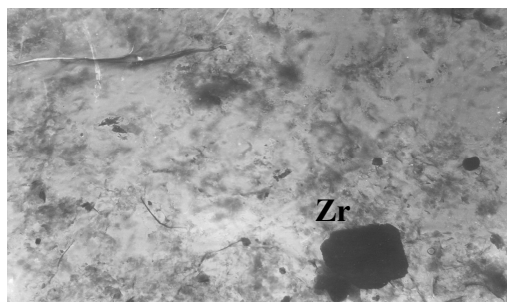
Так, за появою паралельних тріщин на поверхні відколу маємо можливість стверджувати про флуктуаційну природу неоднорідностей.

Структура зразку № 12 мікронеоднорідна і представлена замкнутими сферичними частками розміром від 0,03 до 0,5 мкм, подовженими призма-

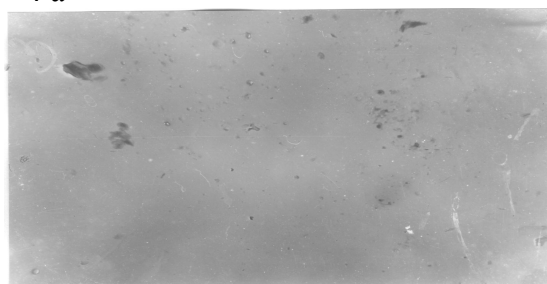
тичними частками розміром $0,5 \times 2,5$ мкм, які хаотично пронизують матричну основу і сприяють армуванню матеріалу та вкрапленню крупних розміром $3 - 5$ мкм кутових щільних зерен. Склматриця складається з тонких шаруватих часток. Одні сферичні виділення мають гладку поверхню, у інших – виникає внутрішня ліквіація з подальшим процесом упорядкування структури, що є початковим етапом нуклеації кристалів гідроксіапатиту. Також у склі спостерігаються угруповування призматичних часток в структурі, представлених гідроксіапатитом, що підтверджується даними РФА скла після варіння.



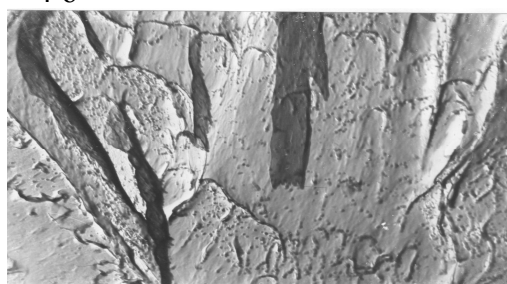
4 а



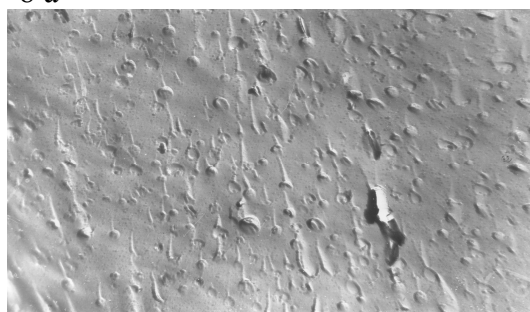
4 б



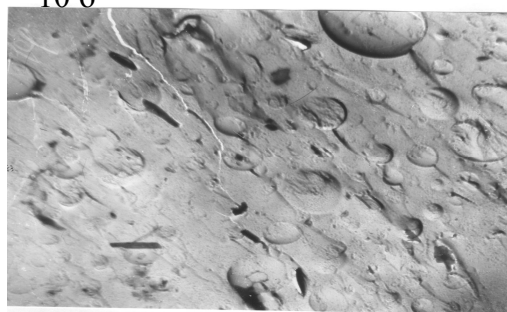
8 а



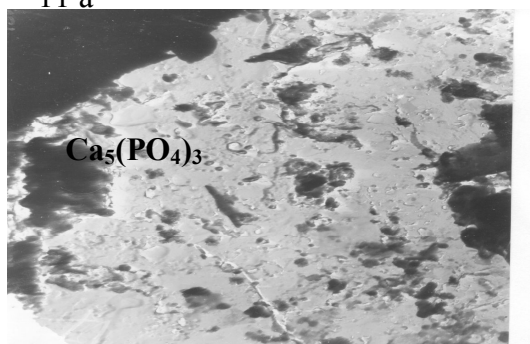
10 б



11 а



11 б



12 а



12 б

Рисунок – Мікроструктура дослідних стекол

Висновки.

Отже, за результатами проведених досліджень встановлено, що наявність сферичних нано- та мікронеоднорідностей в дослідних кальційсилікофосфатних стеклах призводить до крапельної ліквідації, яка є більш вигідною, аніж стабільна кристалізація для реалізації тонкодисперсної кристалізації скла.

Список літератури: 1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы. Методы получения и свойства / Гусев А.И. – Екатеринбург.: УрОРАН, 1998. – 198 с. 2. Суздалев И.П. Физико-химия кластеров, структур и материалов / Суздалев И.П. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с. 3. Минько Н.И. История развития и основы технологии стекла: учебное пособие / Н.И. Минько, В.М. Нарцев, Мелконян Р.Г. – Белгород.: Изд-во БГТУ, 2008. – 396 с. 4. Лесовик В.С. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» / В.С. Лесовик, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С.18 – 20. 5. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / под ред. д-ра техн. наук Б.Г. Варшала.– Л.: Наука, 1991. – 275 с.

Надійшла до редколегії 22.07.10

УДК 533.379:544.6

Є.П. КОВАЛЬЧУК, докт. хім. наук,

О.В. РЕШЕТНЯК, канд. хім. наук, ЛНУ ім. Івана Франка, м. Львів

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

Досліджено електрохемілюмінесценцію (ЕХЛ) під час відновлення пероксодисульфатів та бензендіазоній тетрафторбориду (ДАС). Показано, що спектральний склад свічення дозволяє встановити природу і склад оксидного поверхневого шару. Аналізом зміни інтенсивності ЕХЛ за відновлення ДАС в присутності вінілових мономерів знайдені константи акцептування, які характеризують реакцію ініціювання полімеризації.

Electrochemiluminescence (ECL) during reduction of peroxydisulfates and benzendiazonium tetrafluoroborate (DAS) has been studied. From the ECL spectrum the nature and composition of phase oxides were determined. By analysis the intensity during reduction DAS in the presence and absence vinyl monomers the acceptance constants were obtained.

Взаємодія речовини з фотонами (електромагнітним полем) може супроводжуватися заломленням, розсіюванням чи поглинанням світла. Кількісний аналіз вторинних процесів дає цінну інформацію про стан і процеси в системах, що широко використовується у фізико-хімічних дослідженнях. З другого боку, речовина, при дії на неї фізичних чинників або протікання хімічних