

АНИЗОТРОПНОСТЬ ТЕКСТУРЫ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

К.Р. Зиганшина, Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук

Методами электронной и оптической микроскопии изучена надмолекулярная структура воздушно-сухих и свежеприготовленных гелей кремниевой кислоты. Проведена аналогия между структурой гелей и структурой аморфных сплавов. Подтверждено, что структурными единицами являются спиралеобразные образования (пейсмекеры). Формирование аморфной анизотропной структуры объяснено автоволновым механизмом процессов, происходящих при созревании и старении гелей.

Введение

Предыдущими исследованиями при изучении диффузионных, оптических и сорбционных свойств гелей кремниевой кислоты обнаружено, что система геля кремниевой кислоты является изменяющейся (пульсирующей) во времени [1–3]. Ранее предположено, что обнаруженная нелинейность свойств объясняется автоволновым механизмом формирования надмолекулярных образований, проявившимся также при изменении вязкопластичных свойств свежеприготовленных осадков оксигидратов тяжелых металлов [4–6].

Целью данной работы является дальнейшее исследование автоволновых проявлений в гелевых системах методами электронной и оптической микроскопии текстуры гидрогелей и ксерогелей кремниевой кислоты, а также сопоставление наблюдаемых текстур гелей с текстурой аморфных сплавов.

1. Экспериментальная часть

Исходными реагентами для получения силикагеля были раствор метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и раствор азотной кислоты различных концентраций. Для приготовления гелеобразующих смесей предварительно отфильтрованный и разбавленный дистиллированной водой до необходимой плотности раствор метасиликата натрия прибавляли по каплям к раствору азотной кислоты при непрерывном перемешивании до необходимого значения pH среды. Контроль pH производили с помощью иономера И-120.2. Приготовление гидрогелей вели в реакторе объемом 50 мл, время синтеза составляло 20 мин. Концентрацию исходного раствора метасиликата натрия выдерживали постоянной – 0,3 моль/л, значения pH среды изменяли от 3,5 до 7,5 с шагом 0,5. Полученные смеси закрывали пробками и выдерживали в темноте до «квазизатвердевания» геля.

Приготовление ксерогелей осуществляли по следующей методике. Синтез проводили в реакторе объемом 5000 мл, время синтеза составляло 4 часа, концентрацию исходного раствора метасиликата натрия изменяли от 0,1 до 0,5 моль/л с шагом 0,1 моль/л при значениях pH от 5,0 до 6,0. Полученные смеси выдерживали в темноте до «квазизатвердевания» геля, предохраняя от испарения, после чего медленно сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 3...6 месяцев. Образцы подвергали процедуре декриптации, заключающейся в помещении ксерогеля в дистиллированную воду и последующем высушивании при комнатной температуре на воздухе. При этом происходит растрескивание геля и выявление рельефа гелевой текстуры.

Микроскопические исследования выполняли на универсальном микроскопе Axiorplan для работы в проходящем и отражённом свете (минимальное увеличение $\times 50$, максимальное увеличение $\times 1000$) и растровом электронном микроскопе PHILIPS XL-30 (минимальное увеличение $\times 20$). В экспериментах использованы принципы и механизмы работы с растровыми электронными и оптическими микроскопами при исследовании рельефной поверхности твердого тела, изложенные в [7, 8]. С помощью универсального микроскопа Axiorplan для работы в проходящем и отражённом свете рассматривали макроструктуру и пористость свежеприготовленных гелей кремниевой кислоты и аншлифов, которые получены из воздушно-сухих образцов, подвергнутых декриптации (минимальное увеличение – $\times 50$, максимальное – $\times 200$). Методика изготовления аншлифов аналогична пробоподготовке образцов огнеупоров: воздушно-сухой силикагель (анало-

гично порошкам огнеупоров) заливали в формы с эпоксидной смолой, которая затвердевала на воздухе в течение 24 ч, затем шлифовали на шлифовально-полировальных станках с использованием порошка карбида кремния и алмазных кругов, окисью хрома и алмазных паст, после чего полученный аншлиф промывали водой.

Растровый электронный микроскоп PHILIPS XL-30 с микрозондовой спектрометрической энергодисперсионной приставкой EDAX (при увеличении от $\times 20$ до $\times 2000$) позволил провести микрозондовый анализ, линейное сканирование, элементное картирование воздушно-сухих гелей после предварительного напыления серебра на вакуумном универсальном посту.

2. Обсуждение результатов

С помощью растрового электронного микроскопа с микрозондовой спектрометрической энергодисперсионной приставкой определен элементный состав экспериментально полученного геля кремниевой кислоты. Результаты проведенного анализа представлены в табл. 1. Закономерно, что основными элементами исследуемого геля являются кислород и кремний в виде оксидов, а остальное – примесные ионы.

Таблица 1

Элементный состав			Элементный состав в виде оксидов		
Элемент	Массовая доля Wt, %	Атомная доля At, %	Оксид	Массовая доля Wt, %	Атомная доля At, %
Si	55,64	42,13	SiO ₂	98,87	98,85
O	42,95	56,91	Na ₂ O	0,62	0,60
Примесные ионы (в пересчете на Ca)	0,89	0,47	Оксиды примесных ионов (в пересчете на CaO)	0,51	0,55
Na	0,52	0,48			

Сравнивая полученные фотографии текстуры силикагелей с ранее приведенными данными по изучению оксигидратных гелей [9], можно утверждать, что данные гели относятся к аморфным телам, то есть они не являются ни идеально упругими, ни идеально вязкими, а соединяют в себе и упругие (твердая часть) и вязкие (жидкая часть) свойства.

Здесь уместно сопоставить основные физические характеристики аморфных сплавов, кристаллических металлов, неметаллических (оксидных) стекол и опытных силикагелей. Качественные физические характеристики данных веществ приведены в табл. 2. Данные для аморфных сплавов, кристаллических металлов, неметаллических (оксидных) стекол заимствованы из [10] и дополнены данными для опытных силикагелей.

Таблица 2

Материал	Аморфные сплавы	Кристаллические металлы	Неметаллические (оксидные) стекла	Воздушно-сухие силикагели
Структура	Аморфная	Кристаллическая	Аморфная	Аморфная, анизотропная (мезофаза)
Характер связи	Металлический	Металлический	Ковалентный	Ковалентный
Прочность	Близка к теоретической	Высокая, но не ниже теоретической	Близка к теоретической	Близка к теоретической
Пластичность	Высокая	Высокая	Нулевая	Нулевая
Тепло- и электропроводность	Высокая	Высокая	Низкая	Низкая

Если рассматривать аморфизацию расплава, то она предусматривает его охлаждение с достаточно большой скоростью для того, чтобы предотвратить протекание процесса кристаллизации, в результате чего «замораживается» неупорядоченная конфигурация атомов [10]. В силикагелях же аморфизация из жидкого раствора происходит при воздушно-сухой сушке при комнатной температуре в статических условиях, что приводит к образованию аморфного и в тоже время анизотропного ксерогеля, то есть «произошло замораживание» некристаллической, но в то же время определенным образом упорядоченной структуры, о чем свидетельствуют сфотографированные спиральные образования и раковистые изломы (рис. 1, 2, 7).

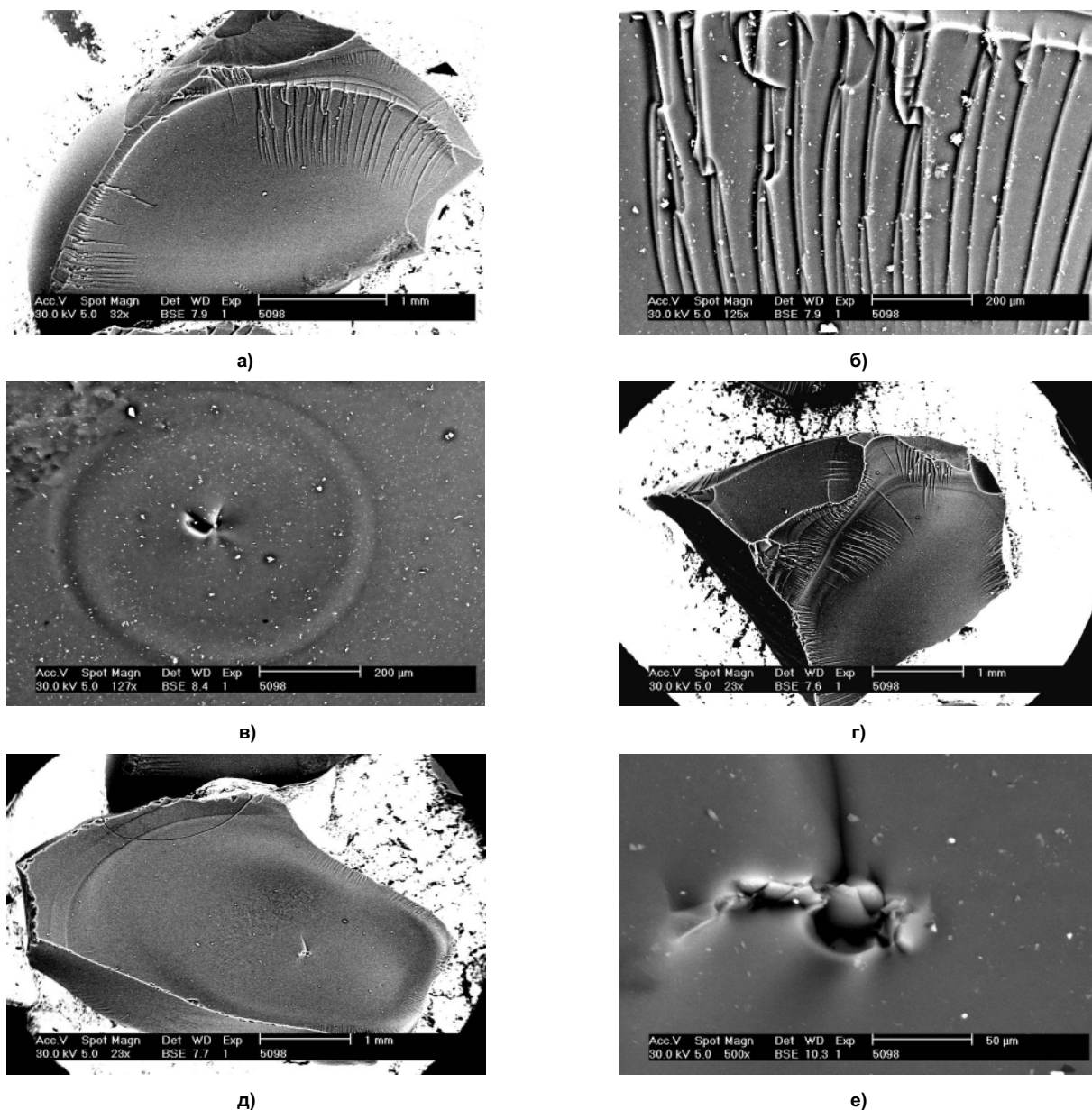


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия ксерогеля в режиме отраженных электронов: а) увеличение $\times 32$, б) увеличение участка (а) $\times 125$, в) увеличение $\times 127$, г) д) увеличение $\times 23$, е) увеличение участка (д) $\times 500$.

Условия синтеза ксерогеля: концентрация исходного раствора 0,40М, рН 5,70, сушка на воздухе 3...6 месяцев, декриптация

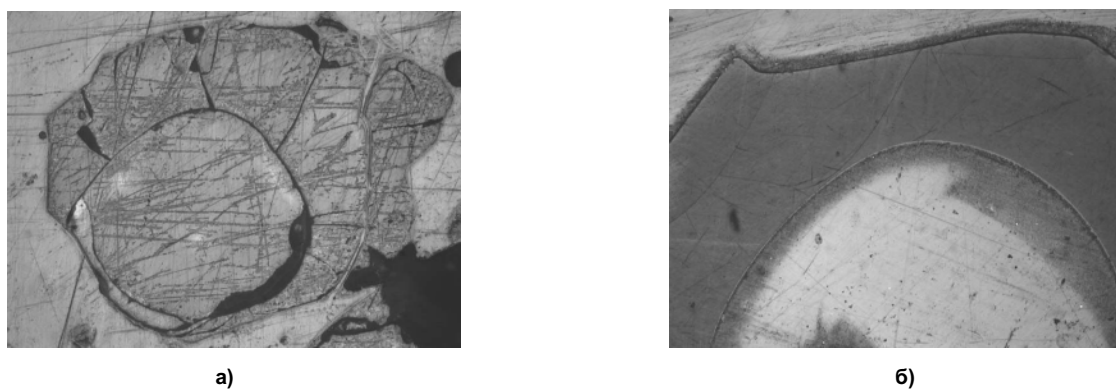


Рис. 2. Оптическая микроскопия шлифа ксерогеля в режиме отраженного света; увеличение $\times 50$.
Условия синтеза: концентрация исходного раствора 0,40М, рН 5,70, сушка на воздухе 6 месяцев, декриптация

Рассмотрим общие закономерности разрушения аморфных сплавов и силикагелей. Как и в кристаллах, разрушение аморфных сплавов может носить характер хрупкого или вязкого. В первом случае разрушение реализуется сколом без каких-либо признаков макроскопического течения при напряжении ниже предела текучести: $\sigma_P < \sigma_T$. Вязкое разрушение в аморфных сплавах происходит либо после, либо одновременно с процессом пластического течения и материал при этом обнаруживает в той или иной степени признаки макроскопической пластичности. При этом: 1) разрушение осуществляется по плоскостям максимальных скалывающих напряжений; 2) разрушение неизменно связано с одним (иногда с двумя) переходом от одной плоскости максимальных скалывающих напряжений к другой; 3) на поверхности разрушения присутствуют две характерные зоны: почти гладкие участки скола и области, образующие систему переплетающихся «вен». На рис. 3 показаны типичные поверхности хрупкого и вязкого разрушения, полученные при одноосном растяжении аморфного сплава $Fe_{82}B_{18}$. Разрушение происходит тогда, когда один из следующих параметров достигает критического значения: размер пластической зоны, смещение в кончике трещины или коэффициент интенсивности напряжений. Скорость роста трещины определяет процесс сдвигообразования, проходящий вблизи вершины растущей трещины [10].

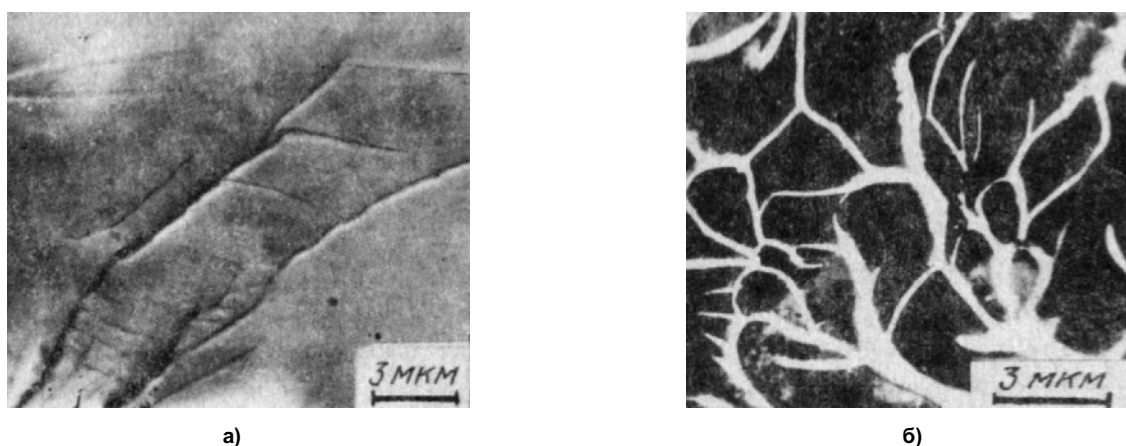


Рис. 3. Типичные картины хрупкого (а) и вязкого (б) разрушения в аморфном сплаве $Fe_{82}B_{18}$ (растровая электронная микроскопия в режиме отраженных электронов)

На рис. 4а приведено фото образца ксерогеля кремниевой кислоты с концентрацией исходного раствора 0,4 моль/л, рН 5,7 при сушке на воздухе в течение шести месяцев после проведения декриптации с помощью воды без приложения механического напряжения. Система переплетающихся «вен» свидетельствует о хрупком состоянии вещества. На рис. 4б показано фото образца гидрогеля кремниевой кислоты с концентрацией исходного раствора 0,4 моль/л и рН 5,7 при сушке на воздухе в течение двух часов. Картина разрушения свидетельствует о вязком состоянии вещества. Таким образом, по мере старения силикагеля при высушивании происходит переход из вязкого аморфного состояния в хрупкое аморфное состояние с затвердеванием образующихся кристаллитов.

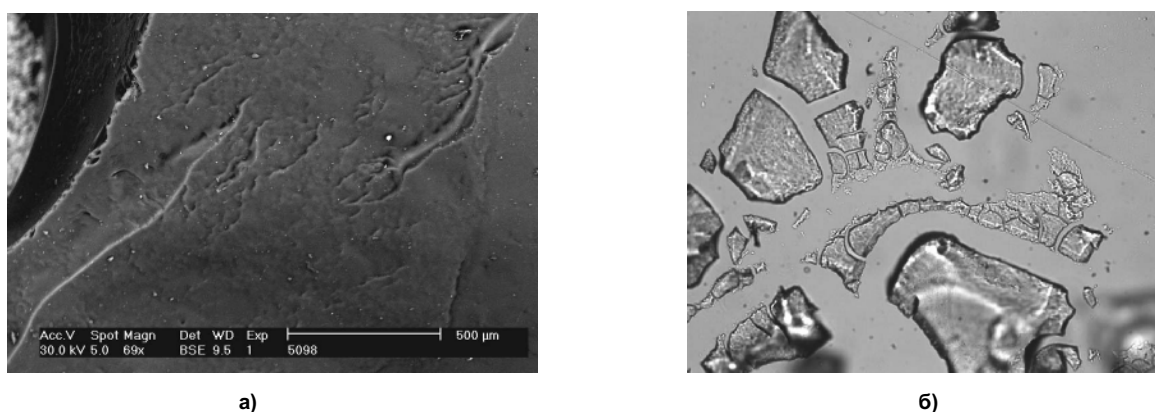


Рис. 4. Картины хрупкого (а) и вязкого (б) разрушения силикагеля:
а) растровая электронная микроскопия ксерогеля в режиме отраженных электронов (увеличение $\times 69$);
б) оптическая микроскопия гидрогеля в режиме отраженного света (увеличение $\times 100$)

«Вены» в сплавах не являются довольно гладкими бесструктурными образованиями, а могут иметь сложную внутреннюю структуру, в частности системы поперечных «микровен». Промежутки между «венами» образованы цепочками довольно крупных пор (500...700 нм). На самих «венах» также обнаружено большое число пор различного размера (200...350 нм), образующих на некоторых участках цепочки. При больших увеличениях на поверхности разрушения сплавов Fe–B–Sb и Fe–B–Se наблюдается четкая фрагментация, образование сплошной сетки мелких фасеток размером от 100 до 500 нм. Внутри более крупных фасеток обнаружен как бы второй уровень фасетирования – сплошное поле более мелких (10...30 нм) фасеток. В «бортах», ограничивающих фасетки, наблюдается большая плотность микропор различного размера, нередко образующих цепочки (рис. 5а) [10]. Сопоставление рис. 5а и 5б подтверждает существование микропор в ксерогелях.

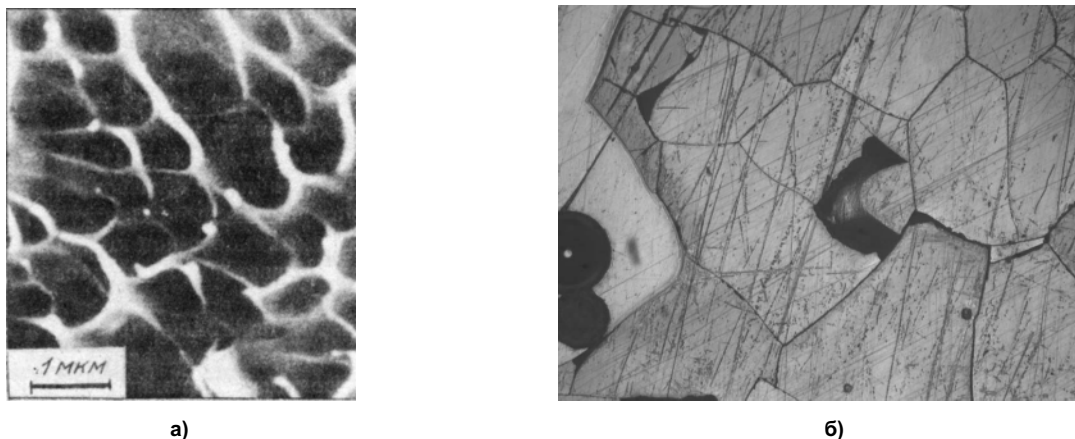


Рис. 5. Фрактография аморфного сплава Fe–B–Sb (а) и аншлифа аморфного силикагеля (б): а) растровая электронная микроскопия в режиме отраженных электронов; б) оптическая микроскопия в режиме отраженного света аншлифа ксерогеля, синтезированного при концентрации исходного раствора 0,40М, рН 5,70, после сушки на воздухе в течение 6 месяцев и декриптации (увеличение $\times 50$)

В [10] предложена поликластерная модель структуры аморфного состояния. На рис. 6 схематически представлены два сопряженных (т.е. имеющих общую границу) локально регулярных кластера (совокупность регулярных атомов вместе с атомами, принадлежащими их первой координационной сфере), границы которых изображены в виде утолщенных линий. Из рисунка видно, что кластеры могут обладать не только внешними, но и внутренними границами, разделяющими участки одного и того же кластера. В отличие от поликристаллических агрегатов атомные решетки в поликластерах в общем случае разупорядочены в пределах одного целого кластера, хотя и характеризуются локальным порядком. Кластеры, кроме того, в отличие от кристаллов могут обладать внутренними границами, но в то же время поликристаллический агрегат является частным случаем поликластерной аморфной структуры.

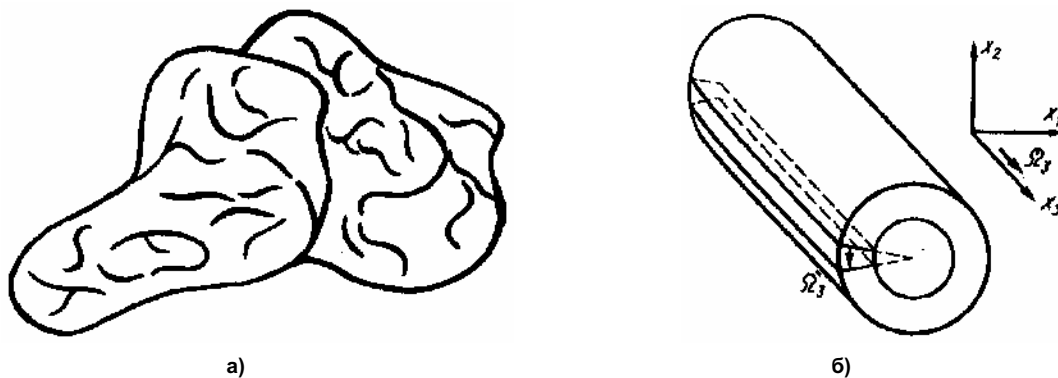


Рис. 6. Схематическое изображение двух сопряженных локально регулярных кластеров (а) и клиновидная дисклинация в континуальной теории дефектов (б): Ω – вектор Франка

Фотографии силикагелей (см. рис. 1) свидетельствуют о том, что кластеры (кристаллиты) имеют спирально упорядоченную структуру, и позволяют предположить, что до декриптации

ксерогеля посредством воды они были соединены аналогичным образом, то есть складывались в спираль больших размеров. Поэтому, вероятно, на рис. 6а авторы [10] ранее изобразили не два, а значительно больше соединенных кластеров. О существовании самоподобной структуры [11] свидетельствуют ярко выраженные спиральные образования, изображенные на фотографиях макроструктуры ксерогеля до проведения декрипации [3], а наблюдаемые «вены» – это не что иное, как текстурное выражение данных спиральных образований.

Зарождение спиралей (см. рис. 7а) и их вырождение в прямолинейные лучи (см. рис. 7б), вращающиеся с частотой, равной частоте колебаний элементов среды, зафиксированы при микроскопировании гидрогелей кремниевой кислоты, полученных при постоянной концентрации исходных растворов и различных значениях рН и микроскопировании гелевых оксигидратных систем тяжелых металлов [9]. Стержнеобразные закрутки, формирующиеся в процессе высушивания, можно объяснить дисклинацией (дислокацией) (см. рис. 6), следующей из теории дефектов [10]. Данные формы макрообразований характерны для автоволновых или возбудимых сред.

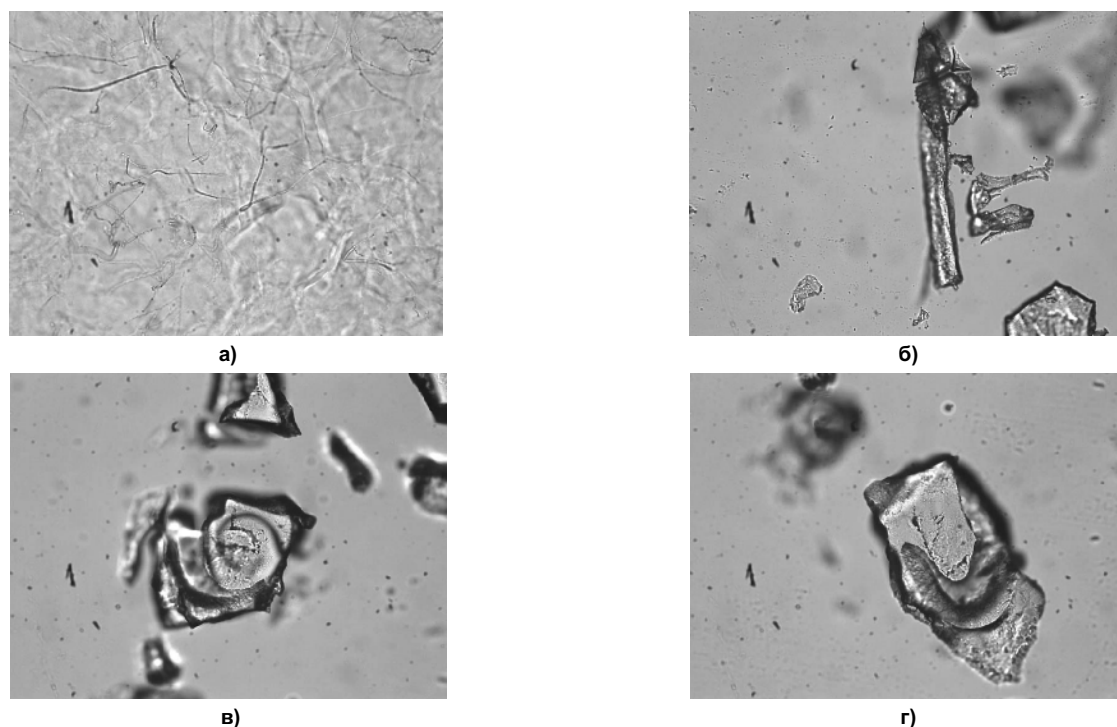


Рис. 7. Оптическая микроскопия в проходящем свете (увеличение $\times 200$): а) гидрогеля кремниевой кислоты (концентрация исходного раствора 0,30М, рН 4,0); б), в), г) кристаллитов, образовавшихся через 2 часа воздушной сушки

В [9] показано, что гелевая среда есть среда автоколебательная. Под автоволновым процессом (АВП) принято понимать самоподдерживающийся в активной нелинейной среде волновой процесс (включая стационарные структуры), сохраняющий свои характеристики постоянными за счет распределенного в среде источника энергии. Опыт, накопленный теорией АВП, позволяет выделить типы наблюдаемых явлений. Это означает, что для неравновесной диссипативной распределенной системы можно указать базисный набор структур. С помощью этих структур или образов можно либо проводить описание сложных движений, либо высказать предположения об условиях возникновения того или иного режима. Особое место среди характерных АВ-структур в однородной среде занимают автономные источники волн. В неоднородном пространстве при отсутствии синхронизации могут возникать сложные режимы распространения автоволн. К числу таких режимов относится режим порождения бегущих волн «водителями ритма» (пейсмекерами) – локализованными областями автоколебательной среды, где частота колебаний выше, чем в окружающем пространстве. В однородном пространстве такие источники можно назвать само- или автопейсмекерами [12]. В процессе затвердевания геля должно происходить самопроизвольное волнообразное колебание среды, приводящее к образованию вращающихся спиральных волн и проявляющееся в трехмерном пространстве в виде простого вихря [9, 13]. В общем случае нить

этих вихрей сильно искажена и может формировать сложные вихревые кольца. При замыкании нити скрученного вихря в окружность возникает объект, который называется скрученным вихревым кольцом. Как показано в [9, 13], продолжая такие построения, можно получить структуры в виде зацепленных или завязанных узлов вихревых колец и так далее.

Пуанкаре [14] рассматривает теорию вихревых движений, основываясь на теореме Гельмгольца, и развивает свои выводы относительно движения жидкостей. Но гели до затвердевания являются вязкими жидкостями, а когда речь идет о вязкой жидкости, частицы которой при движении обладают трением друг относительно друга, соприкасаясь друг с другом, то силовой функции уже не существует, а сила трения зависит от скорости, при этом теорема Гельмгольца больше неприменима. Однако, опираясь на некоторые более или менее вероятные гипотезы, являющиеся общепринятыми, Пуанкаре приводит доказательства следующих положений для вязких жидкостей. Полная масса мнимой материи вихревых трубок (вихревых колец) является постоянной и при наличии в жидкости трения; во время перемещения трубок центр тяжести этих мнимых масс неподвижен даже при наличии трения; момент инерции мнимых масс относительно оси перпендикулярной оси вращения вихря при наличии трения перестает быть постоянным и становится пропорционален времени. Следовательно, при «квазизатвердевании» силикагеля шло формирование и взаимное переплетение вихревых колец, а при декриптации ксерогеля кремниевой кислоты без приложения механического напряжения произошло растрескивание геля вдоль вихревых линий на кристаллиты, в которых сохранилось неизменным положение центра масс этих трубок (рис. 7в и 7г).

Таким образом, структура гелей кремниевой кислоты, гелей оксигидратов тяжелых металлов и гелей оксигидратов некоторых редкоземельных элементов представляет собой «замороженные» (затвердевшие) вихревые кольца, образованные при автоколебаниях исходной среды в режиме порождения бегущих волн «водителями ритма» – пейсмекерами. Причем эти спиралеобразные проявления в гелевых средах нашли четкое формовыражение, вследствие диффузионного движения и последующего испарения воды по граничным областям роста спиралей в толще геля [9]. Данное положение подтверждают результаты микроскопирования гидрогелей и ксерогелей кремниевой кислоты.

Заключение

В статье проанализирован генезис формообразования свежеприготовленных и воздушно-сухих гелей кремниевой кислоты. Проведена аналогия между макроструктурой гелей и аморфных сплавов. Доказано аморфное анизотропное состояние силикагелей. Обнаружено, что спиралеобразные структуры при определенных условиях вырождаются в гелевые прямолинейные вращающиеся лучи. Вращающаяся спиральная волна в трехмерном пространстве образует сложные вихревые кольца, являющиеся структурными единицами геля.

Выражаем благодарность сотрудникам и начальнику отдела физико-механических испытаний и исследований Центра технологических разработок и исследования огнеупоров ОАО «Комбинат «Магнезит» (г. Сатка) Марясеву И.Г. за возможность использования оптического и электронного микроскопов и за идеи по приготовлению проб для микроскопирования при исследовании силикагелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (грант № 04-03-96060).

Литература

1. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчейко С.В. Эффект периодической диффузионной проводимости в геле кремниевой кислоты// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1999. – № 2. – С. 70–76.
2. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Зиганшина К.Р. Особенности оптических свойств гелей кремниевой кислоты// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2004. – № 1. – С. 143–148.
3. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Зиганшина К.Р. Изменение сорбционных характеристик гелей кремниевой кислоты под воздействием импульсного магнитного поля// Вестник УГТУ-УПИ. – 2005. – В печати.

4. Markov B.A., Sukharev Yu.I. Hydrodynamic Model of Active Gel Surrounding Media// Известия Челябинского научного центра УрО РАН – 2001. – № 1. – С. 69–72.
5. Sukharev Yu. I., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. The Analsis of the Structuring Processes in Polymer Oxyhydrate Gels// The Chemistry Preprint Server. – <http://preprint.chemweb.com/physchem/0010007>.
6. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов/ Ю.И. Сухарев, В.А. Потемкин, Э.З. Курмаев и др.// Журнал неорганической химии. – 1999. – Т. 44. – № 6. – С. 917–924.
7. Механизмы вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела. – М.: Наука. Физматлит, 1998. – 128 с. – (Труды ИОФАН; Т. 55).
8. Штриховые меры для калибровки растровых электронных и оптических микроскопов/ Е.С. Баканова, В.В. Календин, Л.Н. Невзорова, Н.Н. Щитов// Известия АН СССР. Серия «Физика». – 1984.– Т. 48. – № 12. – С. 2339–2344.
9. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Генезис формы гелевых солевых и оксигидратных систем в процессе их структурирования// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – № 1. – С. 85–97.
10. Глезер А.М., Молотиллов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 208 с.
11. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Процессы самоорганизации в полимерных оксигидратах лантана// Химическая физика и мезоскопия. – 2000. – Т. 2. – № 1. – С. 74–83.
12. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автоволновые процессы. – М.: Наука, 1987. – 503 с.
13. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. – М.: Наука, 1990. – 272 с.
14. Пуанкаре А. Теория вихрей. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. – 160 с.

Поступила в редакцию 1 сентября 2005 г.