

PACS numbers: 61.43.Er, 65.80.+n, 81.07.Wx, 81.20.Fw, 81.70.Pg, 82.35.Np, 82.70.Gg

Структурні перетворення за підвищених температур нанодисперсного діоксиду кремнію, одержаного за золь–гель технологією

В. А. Свідерський, О. В. Кравець

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

Вивчено термоevolюцію справжньої густини та поліморфні перетворення нанодисперсного діоксиду кремнію, одержаного методом золь–гель процесу з тетраетоксисилану, в залежності від природи DCCA добавки. Природа реакційного середовища (органічного розчинника) на стадії одержання SiO_2 відноситься до числа найважливіших параметрів для управління поліморфними перетвореннями та еволюцією густини при термообробці до 1573 К.

The thermal evolution of absolute density and polymorphic transformations of finely dispersed silicon dioxide obtained by sol–gel method from tetraethoxysilane are studied for various environments and nature of DCCA additive. The nature of reaction environment (organic solvent) on the stage of SiO_2 fabrication is one of the most important parameters for control of both the polymorphic transformations and the density evolution of SiO_2 during the thermal treatment up to 1573 K.

Изучены термоэволюция истинной плотности и полиморфные превращения нанодисперсного диоксида кремния, полученного методом золь–гель процесса из тетраэтоксисилана, в зависимости от природы DCCA добавки. Природа реакционной среды (органического растворителя) на стадии получения SiO_2 относится к числу важнейших параметров для управления полиморфными превращениями и эволюцией плотности при термообработке до 1573 К.

Ключові слова: діоксид кремнію, золь–гель технології, поліморфні перетворення.

(Отримано 3 липня 2007 р.)

1. ВСТУП

Основою золь–гель метода одержання оксидів металів та неметалів із відповідних алкоксидів є реакції гідролізу та конденсації. Направлене регулювання властивостей обумовлено саме цими процесами [1]. Перебіг вказаних реакцій залежить від типу алкоксиду, кількості та природи каталізатору, співвідношення вода/алкоксид, концентрація реагентів. Використовуються також спеціальні добавки, які вводять в золь–гель систему для направленою формування структури кінцевих продуктів. Ці сполуки одержали назву *drying control chemical additives* (DCCA) — хімічні регулятори структуроутворення [2]. Вплив умов золь–гель процесу на властивості оксидів, вивчено недостатньо. Відомо, що поведінка порошкоподібних оксидів при термообробці залежить переважно від структури та текстурних особливостей, які формуються на самих ранніх стадіях переходу золь–гель. При цьому значна роль належить природі реакційного середовища та природі DCCA реагентів. Текsturні властивості кремнеземних ксерогелів, які одержані методом гідролітичної поліконденсації алкоголятів кремнію, при зміні умов синтезу змінюються не однозначно [2]. В зв'язку з цим пошук певних залежностей даних властивостей від зміни умов синтезу з метою їх направленою регулювання має значний науковий та практичний інтерес.

Це актуально, як для одержання кварцових монолітів, так і різних наноматеріалів у вигляді плівок, порошоків та волокон. Нанорозмірний діоксид кремнію має гідрофобні властивості, які успішно використовуються для створення водовідштовхуючих матеріалів (широко використовується в автомобільній хімії). Незважаючи на те, що при малих поперечних перетинах напруження, які виникають при сушці, невеликі та в значному ступені гасяться в масі матеріялу, який одержують. Для монолітних об'єктів більш 0,01 м в діаметрі, такі напруги можуть приводити до повного руйнування. Однак навіть одержання порошкоподібного кремнезему з фракціями, наприклад, 100–250 або 300–600 мкм для аналітичної або препаративної хроматографії зв'язано з певними труднощами, оскільки потрібні частинки не тільки з певною пористістю, але із достатньою механічною міцністю.

Метою даної роботи є дослідження текстури та її особливостей, термоеволюції істинної щільності та поліморфних перетворень дисперсного діоксиду кремнію в області 393–1573 К.

2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості вихідного реагенту використовували частково гідролізований тетраетоксисилан (етилсилікат — 40), який містить 40% SiO_2 . Вибрані легкодоступні розчинники (ацетон, ізопропанол, етилцелозоль), які відрізняються за хімічною природою та фізичними влас-

тивостями (температура кипіння, діелектрична проникність). Мольне співвідношення $\eta = 8$ вода:етилсилікат приведено в перерахунку на тетраетоксисилан. При цьому використовували усереднену молекулярну масу етилсилікату — 40, що дорівнює 150. Гідроліз етилсилікату проводили в умовах кислотного (водний розчин HCl pH = 2) та лужного (водний розчин NH₄OH pH = 12) каталізу. В якості ДССА-реагентів використовували наступні аміді: формахід, диметилформахід, диметилацетамід.

Істину густину ρ (г/см⁻³) визначали за допомогою пікнометру по толуолу. Параметри пористої структури (текстури) зразків визначали відомими сорбційними методиками [3]. Моделювання процесу виконано в умовах термопрограмованого нагріву на повітрі зі швидкістю 10 град·хв⁻¹ (дериватограф ОД-102 системи Ф. Паулік, П. Паулік та Л. Ердей). Дослідження кристалічних перетворень проводилось за допомогою рентгенофазового (ДРОН-4-07) та ІЧ-спектроскопічного (Specord IR-75) порошковими методами.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Встановлено, що термоеволюція щільності нанодисперсного діоксиду кремнію в значному ступені визначається природою реакційного середовища та природою ДССА при його синтезі, а також текстурними характеристиками та вмістом етоксильних груп в вихідних ксерогелях.

Моделювання процесу виконано за основними точками фізико-хімічних перетворень в продуктах гідролітичної поліконденсації при їх нагріванні. За верхню температурну межу при вивченні термоеволюції щільності прийнята температура 1573 К. Інші точки визначені за даними термічного та ІЧ спектроскопічного аналізів і відповідає наступним процесам, які відповідають термообробці: 393 К — видалення сорбованої води та остаточного розчинника; 673 К — термодеструкція етоксильних груп у атому кремнію (середня температура); 873 К — повне видалення органічної компоненти; 1173 К — практично повна дегідратація поверхні кремнезему.

Показано, що після термообробки при 393 К густина більшості зразків, які одержані в умовах кислотного каталізу знаходяться в зворотній залежності від втрати їх маси в області 473–873 К, які пов'язані з термодеструкцією, етоксильних груп у атому кремнію. Для зразків, одержаних в умовах лужного каталізу, ця залежність практично не зберігається. По мірі збільшення температури (область 393–673 К) проходить зростання густини зразків (табл. 1, 2), що свідчить про ідентичність процесів, які проходять при термообробці ксерогелів, в указаній температурній області та пояснюється релаксацією структури пор, активним протіканням внутрішньо- та міжмолекулярної конденсації [4].

ТАБЛИЦЯ 1. Термoeволюція густини ксерогелів кремнезему, які одержані в умовах кислотного каталізу.

Середовище	Добавка	ρ , г/см ³ при температурі обробки, К				
		393	673	873	1173	1573
Ацетон	—	1,774	2,146	2,227	2,202	2,212
	Ф	2,015	2,207	2,304	2,267	2,271
	ДМФ	2,103	2,215	2,307	2,278	2,291
	ДАЦА	2,115	2,237	2,315	2,301	2,310
Ізопропанол	—	1,843	2,227	1,982	1,961	1,972
	Ф	1,852	2,234	1,995	1,981	1,982
	ДМФ	1,901	2,304	2,011	2,002	2,008
	ДАЦА	2,101	2,410	2,043	2,012	2,020
Етилцелозольв	—	1,496	1,542	1,542	1,502	1,513
	Ф	1,501	1,557	1,557	1,547	1,552
	ДМФ	1,567	1,674	1,674	1,634	1,644
	ДАЦА	1,573	1,701	1,701	1,688	1,692

Причому ступінь протікання конденсаційних процесів прямо пов'язаний зі ступенем етоксильовання кремнеземів та вмістом в них гідроксильних груп. Це витікає з порівняння даних стосовно щільності в інтервалі 393–673 К (табл. 2) та втрати маси (табл. 1). Чим більше втрати маси, тим більше різниця між густиною зразків

ТАБЛИЦЯ 2. Термoeволюція густини ксерогелів кремнезему, які одержані в умовах лужного каталізу.

Середовище	Добавка	ρ , г/см ³ при температурі обробки К				
		393	673	873	1173	1573
Ацетон	—	1,642	1,744	1,967	2,275	2,218
	Ф	1,555	1,865	2,107	2,501	2,203
	ДМФ	1,848	2,013	2,112	2,176	2,240
	ДАЦА	1,960	2,172	2,596	2,342	2,234
Ізопропанол	—	1,724	1,792	2,042	1,926	2,232
	Ф	1,807	1,831	1,876	1,942	2,043
	ДМФ	1,950	1,124	2,240	2,265	2,239
	ДАЦА	2,151	2,176	2,332	1,810	2,250
Етилцелозольв	—	1,568	2,140	2,320	2,405	2,216
	Ф	1,823	2,020	2,063	2,234	2,09
	ДМФ	1,840	1,930	1,970	2,120	2,187
	ДАЦА	1,845	1,997	2,002	2,221	2,201

при 393 та 673 К.

В області більш високих температур процеси, що проходять, а відповідно, і густина в значно більшому ступені визначаються передісторією одержання кремнезему природою розчинника та природою добавки, а також наступними процесами вторинного пороутворення при термодеструкції етоксильних груп.

Густина кремнеземів, які одержані в ацетоні, ізопропанолі та етилцелозольві в умовах кислотного та лужного каталізу (інтервал 673–873 К), збільшується через процеси конденсації, які продовжуються, в усіх ксерогелях — як без добавок, так і з ними. Зміна густини при термообробці зразків вище 873 К різко збільшується в наслідок всхлопування пор та видалення силоксанових груп. Це стосується кремнеземів, які одержані в умовах лужного каталізу в етилцелозольві та ацетоні. Кремнезем з досить широким діапазоном розмірів пор відрізняються сталістю густини при високих температурах та її зменшенням. Прикладом є одержані в ацетоні (кислотний каталіз) та ізопропанолі (обидва каталізи).

В залежності від розподілу пор за розмірами в кремнеземах, які одержані в умовах кислотного каталізу, ущільнення структури проходить різке спучення, яке супроводжується зниженням густини (кремнеземи, одержані в етилцелозольві при кислотному каталізі). Спучення таких кремнеземів проходить за рахунок більш швидкого протікання процесу спікання, ніж видалення етоксильних груп.

В області температур 1173–1573 К щільність кремнеземів, які одержані в умовах кислотного каталізу в основному незначно збільшується. Густина кремнеземів, одержаних в умовах основного каталізу, змінюється наступним чином: при синтезі в ацетоні та етилцелозольві знижується, а при синтезі в ізопропанолі зростає. Зниження густини проходить, певно, за рахунок видалення залишкових гідроксильних груп. Кремнеземи здатні збільшувати свою щільність при низьких температурах (одержані в умовах кислотного каталізу в усіх реакційних середовищах), а додавання добавок збільшують цей показник. За ступенем впливу на цей показник добавки розташовуються наступним чином: формамід < диметилфомамід < диметилацетамід. В умовах лужного каталізу такі кремнеземи утворюються в усіх реакційних середовищах, а добавки мають такий саме вплив, як і при кислотному каталізі. При цьому ущільнення протікає в інтервалі 393–1173 К. Таке низькотемпературне ущільнення структури пояснюється протіканням наступних процесів: релаксації, конденсації та всхлопування пор. Такі процеси можливі в менш конденсованих гелях завдяки наявності в них великої кількості випадковим чином розташованих груп (ОН та OR), а також завдяки оптимальному розташуванню малих пор в цих гелях [5].

Одержані данні добре узгоджуються з текстурними характеристиками ксерогелів SiO₂ (табл. 3). Однак, якщо в процесах низькоте-

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри текстури кремнеземних ксерогелів в залежності від умов одержання.

Середовище	Добавка	Кислотний каталіз		Лужний каталіз	
		$S_{\text{пт}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{ср}}, \text{нм}$	$S_{\text{пт}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{ср}}, \text{нм}$
ацетон	—	157,0	2,5	98	23,5
	формамід	259,6	2,6	446,8	12
	диметилформамід	127,0	7,5	95,7	16
	диметилацетамід	42,5	2,11	47,8	21
ізопропанол	—	287,4	1,1	176,2	27
	формамід	510,1	0,6	260,4	21
	диметилформамід	212,3	3,03	154,7	23
	диметилацетамід	106,3	1,5	80,4	25
етилцелозольв	—	510,6	1,12	250,4	32
	формамід	1531,9	0,63	762,7	18,7
	диметилформамід	217,0	3,03	179,4	20,1
	диметилацетамід	159,5	1,5	120,4	21

мпературного ущільнення (до 873 К) значну роль грають етанольні групи, то ущільнення при більш високих температурах в основному обумовлено конденсацією силанольних груп з утворенням зв'язків Si–O–Si та видаленням молекулярної води, яка зберігається в мікропорах в значній кількості до 973 К та лише при 1173 К молекулярна вода та вільні гідроксильні групи видаляються з матеріалу. При цьому видалення гідроксильних груп може продовжуватися при більш високих температурах.

При вивченні поліморфних перетворень нанодисперсного діоксиду кремнію встановлено, що синтезовані зразки складаються з різних модифікацій SiO₂: переважно з β-кристобаліта, α- і γ-тридиміту. Цим модифікаціям відповідають слабкі смуги, які ідентифіковані за [6]. Це: 0,403, 0,246, 0,175, 0,163, 0,160 нм (β-кристобаліт), 0,412, 0,373, 0,294, 0,207 нм (α-тридиміт) та 0,361, 0,296, 0,249 нм (γ-тридиміт).

Кількість та співвідношення між ними визначаються конкретними умовами синтезу кремнезему. Структура зразків в основному аморфна і кристалічна фаза присутня в незначній кількості. Треба відмітити, що зародкування β-кристобаліту у всіх зразках проходить вже після термообробки при 873 К та збільшується з підвищенням температур. Збільшення температури до 1573 К супроводжується різким зниженням вмісту аморфної фази в складі більшості зразків, проходить інтенсивна кристалізація.

Підтверджується це значним скороченням на дифрактограмах дифузійної області, появою чітких, інтенсивних ліній, які відповідають β-кристобаліту (0,403, 0,246, 0,175, 0,163, 0,160 нм). При

додаванні добавок зразки кремнезему закристалізуються в значному ступені (табл. 4, 5). Порівняння співвідношень інтенсивностей, які розраховані по методиці [6], характерних максимумів (I/I_0) β -кристобаліту на дифрактограмах зразків, які одержані в різноманітних середовищах показує, що за своїм впливом на процес кристалізації всі вивчені розчинники розташовуються в наступні ряди, наведені нижче.

Кристалізація кремнеземів, які одержанні в умовах кислотного каталізу досягає найбільшої активності при використанні в якості реакційного середовища етилцелозольва > ізопропанола > ацетону. Кремнеземи, що одержані в умовах основного каталізу найбільш активно кристалізуються при використанні ацетону > етилцелозольву > ізопропанолу. Додавання добавок збільшує ступень кристалізації і за цим показником вони розташовуються таким чином: диметилацетамід > диметилформамід > формамід. ІЧ спектри поглинання вивчених матеріалів містять смуги в діапазоні 400–2000 cm^{-1} з максимумом при 1080, 800 та 465 cm^{-1} . Смуга поглинання в області 1000–1200 cm^{-1} з максимумом при 1080 cm^{-1} характеризує антисиметричні валентні коливання тетраедра SiO_4 , на яку звісно, накладається ще два типи коливань в цій області. Смуга з максимумом при 465 cm^{-1} відноситься до валентних коливань зв'язку Si–O–Si та може проявлятися в області 430–500 cm^{-1} . В спектрах вивчених зразків ця смуга проявляється при 453 cm^{-1} . Крім того, в спектрах зразків, які оброблені при температурах 873 К є смуга при 960 cm^{-1} , яка відноситься до валентних коливань Si–H і зникає з підвищенням температури. Цей факт, поряд зі зникненням смуги деформаційних коливань C–H зв'язків етоксильних груп (1385 cm^{-1}), свідчить про відщеплення залишкових органічних груп та активному протіканню конденсаційних процесів та інтенсивної дегідратації, початку ущільнення силосанової структури зразків при температурі близько 873 К.

При збільшенні температури обробки зразків, які одержані при використанні добавок, до 1573 К проходить інтенсивна кристалізація однієї модифікації. Кінетика цього процесу в значному ступені супроводжується впливом параметрів, що вивчаються, природи реакційного середовища і природи добавки. Це підтверджується спектральним аналізом: характером зміни обрисів та інтенсивностей основних характеристичних смуг поглинання при 800 cm^{-1} і в інтервалі 1000–1200 cm^{-1} . Максимум смуги при 1080 cm^{-1} в залежності від досконалості кристалічних структур зміщується на 13–40 cm^{-1} в довгохвильову область. Поява нової смуги поглинання в області 620 cm^{-1} зразків, які одержані при характерних для кожної окремої системи, однозначно свідчать про формування структур аналогічних β -кристобаліту [7]. Зіставляючи одержані данні з текстовими властивостями кремнеземних ксерогелів, можна вважати,

ТАБЛИЦЯ 4. Зміна інтенсивностей характеристичних максимумів (I/I) на дифрактограмах ксерогелів, термооброблених при 1573 К, в залежності від умов одержання (кислотний каталіз).

Міжплощинна відстань d , нм	Мінерал	Добавка											
		—	Ф*	ДМФ*	ДАЦА*	—	Ф	ДМФ	ДАЦА	—	Ф	ДМФ	ДАЦА
		Ацетон				Ізопропанол				Етилцелозольв			
0,403	β -кр	43,9	60,5	73,1	83,3	39,1	48,7	54,6	55,4	49,3	62,2	62,4	71,3
0,313	β -кр	20,6	4,5	10,7	8,5	3,4	—	3,4	7,7	4,2	4,0	5,3	8,0
0,283	β -кр	5,0	5,6	13,6	9,3	3,7	5,0	8,3	6,4	2,4	4,2	8,3	14,2
0,248	β -кр	7,2	6,9	28,1	17,4	4,2	8,0	7,7	16,6	9,1	5,3	16,6	19,5
0,211	β -кр	—	—	5,9	3,4	—	2,4	2,6	2,9	—	—	—	5,0
0,201	β -кр	2,4	2,9	6,1	4,5	—	—	3,4	3,7	2,4	—	2,6	2,9
0,192	β -кр	—	—	8,8	5,9	—	3,4	2,4	5,0	—	2,6	4,5	4,5
0,186	β -кр	—	—	6,1	7,5	3,2	2,6	3,4	5,0	—	—	4,5	6,4
0,172	β -кр	—	—	2,4	—	—	—	—	3,2	—	—	—	2,6
0,168	β -кр	—	—	—	3,2	—	—	2,9	—	—	—	—	3,7
0,160	β -кр	—	2,1	4,8	5,3	—	3,4	2,1	3,7	—	—	3,7	4,8

Примітка: *Ф — формаїд; ДМФ — диметилформаїд; ДАЦА — диметилацетаїд.

ТАБЛИЦЯ 5. Зміна інтенсивностей характеристичних максимумів (I/I) на дифрактограмах ксерогелів, термооброблених при 1573 К, в залежності від умов одержання (лужний каталіз).

Міжплощинна відстань d , нм	Мінерал	Добавка											
		—	Ф*	ДМФ*	ДАЦА*	—	Ф	ДМФ	ДАЦА	—	Ф	ДМФ	ДАЦА
		Ацетон				Ізопропанол				Етилцелозольв			
0,403	β -кр	4,7	10,7	7,1	82,1	15,7	16,1	15,7	94,35	15,2	72,6	75,7	100
0,373	α -тр	—	—	3,8	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—
0,313	β -кр	—	1,9	4,0	6,6	—	3,0	—	21,4	3,0	13,3	13,8	18,5
0,283	β -кр	2,3	—	3,5	6,4	4,0	2,0	4,0	25,0	3,0	21,4	16,6	25,0
0,248	β -кр	—	—	—	11,1	—	—	—	34,7	5,4	4,0	24,2	40,4
0,211	β -кр	—	1,9	4,0	2,6	—	—	—	5,2	—	4,0	4,7	6,1
0,208	γ -тр	—	—	—	—	—	—	—	5,9	—	3,0	4,0	6,1
0,201	β -кр	—	—	—	2,6	—	—	—	5,2	2,1	6,4	3,8	8,8
0,192	β -кр	—	—	1,6	2,8	—	—	—	10,0	2,3	6,6	6,9	9,5
0,186	β -кр	—	—	—	3,8	2,3	3,0	2,3	10,2	—	3,5	7,1	13,0
0,172	β -кр	—	—	—	—	2,3	—	2,3	3,8	—	—	2,1	4,2
0,168	β -кр	—	—	1,4	1,4	—	—	—	5,0	—	5,2	4,0	5,7
0,160	β -кр	1,9	—	2,3	3,3	2,3	—	2,3	9,0	1,6	—	5,4	9,5

Примітка: *Ф — формамід; ДМФ — диметилформамід; ДАЦА — диметилацетамід.

що в даному випадку кристалізація знаходиться в залежності від таких параметрів, як середній діаметр пор (d_{cp}) та питома поверхня ($S_{пт}$) ксерогелі, із яких одержані відповідні нанопорошки кремнезему (табл. 3). Краще кристалізуються нанопорошки кремнезему, які одержані з більш широко пористих ксерогелів, які мають низьку питому поверхню.

Таким чином встановлено, що природа реакційного середовища відноситься до числа найважливіших параметрів в регулюванні поліморфних перетворень нанодисперсних аморфних кремнеземів, які одержані методом золь-гель на стадії гідролітичної поліконденсації етилсилікату. Здатність до поліморфних перетворень нанопорошків аморфного кремнезему, певно, в значному ступені обумовлено текстурними особливостями кремнеземних ксерогелів, із яких вони одержані. Для одержання нанопорошків аморфного кремнезему, які здатні до низькотемпературної кристалізації універсальними (для лужного та кислотного каталізів) є DCCA добавки — диметилацетамід, диметилформамід, формамід. А замість етилового спирту в цих цілях краще використовувати етилцелозоль (кислотний каталіз) та ацетон (лужний каталіз).

4. ВИСНОВКИ

Методом золь-гель процесу з етилсилікату в різних органічних середовищах з додаванням DCCA реагентів одержані нанопорошки діоксиду кремнію. Було досліджено структурні перетворення нанодисперсного діоксиду кремнію за підвищених температур. В результаті цього встановлено, що властивості нанопорошків діоксиду кремнію залежать від природи реакційного середовища та природи DCCA реагентів. Термoeволюція густини вихідних ксерогелів в основному залежить від пористості та вмісту етоксильних та гідроксильних груп. Здатність вихідних нанопорошків до поліморфних перетворень обумовлена їх текстурними особливостями, які виникають за рахунок направленої зміни природи реакційного середовища та природи DCCA реагентів. Направлене регулювання в ході синтезу (на нанорівні) властивостей кінцевих продуктів дає можливість одержувати нові поліфункціональні матеріали. Результати досліджень дають можливість одержання нанорозмірних гетеросилоксанів з укоріненими атомами металів за золь-гель технологією і направлено регулювати властивості кінцевих продуктів в ході синтезу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. Д. Семченко, *Золь-гель процесс в керамической технологии* (Харьков: Бизнес Информ: 1997).

2. Н. Н. Химич, Ю. В. Звягильская, А. Н. Жуков, О. Г. Усьяров, *ЖПХ*, № 6: 904 (2003).
3. С. Грег, К. Синг, *Адсорбция удельная поверхность пористость* (Москва: Мир: 1970).
4. В. А. Свидерский, В. С. Клименко, Н. А. Ткач, С. В. Клименко, *УХЖ*, 61, № 1: 26 (1995).
5. С. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schafer et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 40, No. 5: 148 (1982).
6. В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев, *Методы физико-химического анализа вяжущих веществ* (Москва: Высшая школа: 1981).
7. О. Р. Mtscheldov-Petrossian, L. L. Degtjerewa, I. A. Spiring, and D. A. Ugin-shtug, *Silikattechnik*, 40, No. 5: 148 (1999).