

УДК 541.182.644:546.284-31

*Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. А. БОЙКО*

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ  
АМОРФНО-КРЕМНЕЗЕМНОЙ СИСТЕМЫ  
ПРИ СИНТЕЗЕ СТЕКЛА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

*Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого*

*(Поступила в редакцию 01.09.2003)*

Повышенный научный интерес к золь-гель процессам в химии функциональных материалов связан с решением задач синтеза кремнеземсодержащих структур более высокой чистоты и гомогенности, а также возможностями создания твердотельных материалов нового поколения, обладающих особыми оптическими, люминесцентными и физико-механическими свойствами [1].

Несмотря на многочисленные исследования в области химии и технологии кремнеземсодержащих материалов до настоящего времени в литературе недостаточно отражены принципы и механизмы структуро- и фазообразования в композиционных коллоидно-кремнеземных системах, состоящих из частиц различного размера и природы в условиях перехода «гель-стекло» [2, 3].

Разрабатываемые в данной работе физико-химические закономерности процессов консолидации кремнегелей, получаемых из золь различного состава, в значительной степени позволяют разрешить проблемы, существующие в алкоксидном варианте золь-гель процесса, а именно: растрескивание гелеобразных структур в ходе термообработок и вспенивание стекла, получение крупноразмерных заготовок.

Схема модифицированного золь-гель процесса синтеза кварцевого стекла с использованием композиционных золь в качестве источника  $\text{SiO}_2$  для построения прочного каркаса геля подробно описана в работе [1].

Процессы уплотнения, протекающие в структуре кремнезема при последовательных термообработках на воздухе изучали изотермическим методом [4]. Для этого были приготовлены три серии образцов гелей с различным соотношением (по массе) гидроксिलированных частиц кремнезема, формируемых путем кислотного гидролиза тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и агрегатов пирогенного кремнезема (азросила) в водно-спиртовой среде с использованием ультразвуковой активации [5]. Образцы формировали методом литья золь в изложницы цилиндрической формы, подвергали гелеобразованию с использованием раствора аммиака, далее следовало созревание в дистиллированной воде, сушка в термощкафу на воздухе при температуре 60 °С до постоянной массы (7–10 сут.). Термообработку цилиндрических образцов с начальным диаметром 50мм проводили в муфельной печи с шагом 50 °С, при каждой температуре осуществляли выдержку в течение 1 ч. Далее образец охлаждали с печью и измеряли его линейные размеры (диаметр и толщину) с точностью  $\pm 0,5\text{мм}$ .

При рассмотрении зависимости линейной усадки ксерогелей, сформированных с различным соотношением частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных путем гидролиза ТЭОС и частиц наполнителя — азросила А-175 от температуры, видно, что они отличаются не только крутизной кривых, но и конечной температурой спекания (рис. 1).

Для алкоксидных ксерогелей (рис. 1, кривая 1) величина усадки во всем температурном интервале изменяется монотонно, на кривой можно выделить два участка, отличающихся по крутизне. Первый участок находится в интервале температур 60–600 °С (величина усадки 7–9%). На втором — консолидация протекает довольно интенсивно (20–23% усадки) и процесс спекания ксерогеля до состояния монолитного стекла завершается при 950–980 °С, причем общая линейная усадка образца составляет 28–30%. Для образцов, синтезированных из ком-

позиционных золь (рис. 1, кривая 2) (гидролизат ТЭОС — аэросил в соотношении 4:1 для чистого  $\text{SiO}_2$ ), можно отметить, что до 300 °C усадка составляет 2–3%, а при температурах 400–800 °C наблюдается более крутой ход кривой, после нагрева до 800 °C величина усадки резко возрастает и при температуре 1100–1140 °C образцы полностью уплотняются до монолита, причем уменьшение линейных размеров в этом интервале достигает 21–23%. При соотношении  $[\text{SiO}_2]_{\text{ТЭОС}}/[\text{SiO}_2]_{\text{аэросил}} = 1:1$  ход кривой усадки (рис. 1, кривая 3) аналогичен ходу кривой 2, за исключением того, что участок в интервале 20–800 °C представляет собой более крутую линию, скорее всего, за счет сдерживающего влияния агрегатов аэросила, а конечная температура стеклования составляет около 1200 °C.

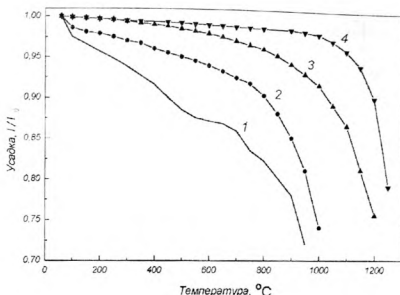


Рис. 1. Зависимость величины линейной усадки от температуры. 1 — алкоксидные ксерогели[6]; 2 — композиционные с соотношением  $[\text{SiO}_2]_{\text{ТЭОС}}/[\text{SiO}_2]_{\text{А-175}} = 4:1$ ; 3 — композиционные с соотношением  $[\text{SiO}_2]_{\text{ТЭОС}}/[\text{SiO}_2]_{\text{А-175}} = 1:1$ ; 4 — аэросильные ксерогели

Зависимость усадки от температуры аэросильных образцов (рис. 1, кривая 4) отличается от первых трех; так, вплоть до температуры 900 °C изменение линейных размеров образца незначительно и составляет около 1%, основное уплотнение материала происходит при температурах от 1000 до 1250–1300 °C (спекание до монолита).

Для более детального анализа физико-химических процессов, протекающих при стекловании ксерогелей по кривым усадки, были сделаны расчеты энергии активации процесса спекания ксерогелей в интервале от 60 °C до температуры стеклования. Для этого использована методика анализа процесса неізотермического уплотнения ксерогелей [7] и модель спекания микропорошков Френкеля[8]. Основываясь на том, что уплотнение геля представляет собой активированный процесс, изменение линейных размеров образца при данной температуре  $T(K)$  может быть выражено следующим уравнением:

$$l = l_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1)$$

где  $l_0$  — первоначальный размер,  $E_a$  — энергия активации и  $R$  — универсальная газовая постоянная. Логарифмируя левую и правую части уравнения (1) имеем:

$$\ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \left(\frac{-E_a}{1000R}\right) \cdot \left(\frac{1000}{T}\right), \quad (2)$$

где  $E_a/1000R$  — тангенс угла наклона.

На рис. 2 приведены зависимости  $\ln\left(\frac{l}{l_0}\right)$  от обратной абсолютной температуры ( $1000/T$ ), интерпретированные на основании рис. 1. При анализе кривых обнаруживаются три хорошо выраженных участка для алкоксидного и комбинированных гелей, а для аэросильного — два. Наличие на графиках нескольких спрямленных линий указывает, согласно методу постоянной скорости нагрева (ПСН) [9], на наличие различных этапов спекания в соответствующих температурных интервалах. Каждый этап характеризуется определенным значением  $Q$  (кажущейся энергией активации), и значением  $n$  (экспонента в законе спекания), которые влияют на процесс уплотнения. Ранее показано [7], что метод ПСН (неізотермический процесс) дает такие же результаты, как и ізотермический метод анализа.

Изменение наклона прямых линий на рис. 2 указывает на то, что кажущаяся энергия активации  $Q$  и/или  $n$  в законе спекания меняется в течение всего процесса уплотнения. Таким

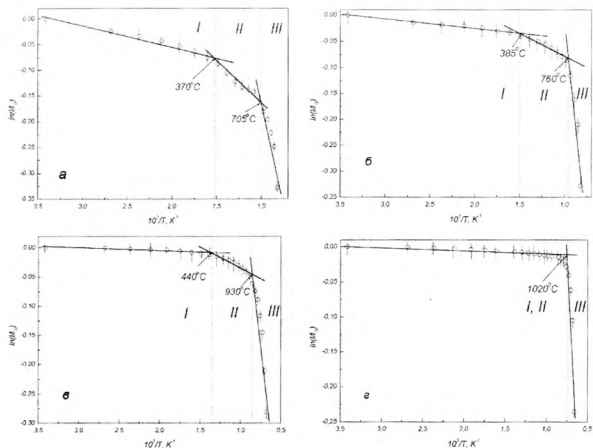


Рис. 2. Зависимость логарифма величины усадки от обратной температуры. а — алкоксидные ксерогели; б — композиционные с соотношением  $[\text{SiO}_2]_{\text{TЭОС}}/[\text{SiO}_2]_{\text{А-175}}=4:1$ ; в — композиционные с соотношением  $[\text{SiO}_2]_{\text{TЭОС}}/[\text{SiO}_2]_{\text{А-175}}=1:1$ ; г — аэрозольные

образом, можно предположить, что механизмы спекания различны в каждом температурном интервале. Согласно работе [10], наклон прямой  $m$  связан с кажущейся энергией активации  $Q$  и с экспонентой спекания  $n$  уравнением

$$m = \frac{-Q}{1000R(n+1)}. \quad (3)$$

Представляя активированный процесс спекания в виде  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$  и приводя его к линейному виду с тангенсом угла наклона  $\frac{-E_a}{1000R}$  (2), энергию активации можно представить в виде

$$E_a = \frac{Q}{n+1},$$

или, учитывая (3),

$$E_a = -1000mR. \quad (4)$$

При рассмотрении логарифма относительной усадки образцов как функции  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$  в области исследования от 60 до 1200 °С (температура стеклования ксерогелей) (рис. 2), выделяются три участка для алкоксидных (а) и композиционных ксерогелей (б, в), характеризующихся линейной зависимостью. Для аэрозольного образца спрямленная кривая содержит

два участка (I и III). Участок II практически отсутствует (резкий перегиб кривой). Величины рассчитанных энергий активации процесса уплотнения исследуемых образцов приведены в таблице.

Рассчитанные величины энергии активации

| Образец  | Энергия активации $E_a$ , кДж/моль |            |             |
|----------|------------------------------------|------------|-------------|
|          | I участок                          | II участок | III участок |
| <i>a</i> | 15,3                               | 64,5       | 114,2       |
| <i>б</i> | 17,8                               | 73,7       | 147,4       |
| <i>в</i> | 123,6                              | 428,3      | 753,4       |
| <i>г</i> | 51,9                               | —          | 1190,8      |

Из таблицы видно, что для алкоксидных образцов на участке I величина энергии активации небольшая и связана, скорее всего, с удалением свободной и адсорбированной на поверхности пор ксерогеля воды, а также выгоранием органических примесей. В этом температурном интервале, по-видимому, процесс поликонденсации протекает довольно слабо, поскольку он требует больших энергетических затрат. Для образца содержащего 80% частиц гидроксированного SiO<sub>2</sub> энергия активации значительно ниже, чем для аэросильного образца. Возможно, в этом случае уплотнение в значительной степени происходит на всех этапах за счет процесса поликонденсации структурных единиц сетки геля. В пользу этого предположения говорит тот факт, что температура стеклования в этом случае составляет 1110–1140 °С, что на 100–200 °С ниже, чем для образцов *в* и *г*. Для образца С характер изменения энергии активации имеет более сложный характер. Первый участок для температур от 60 до 400 °С соответствует более низкой энергии активации и составляет 40–50 кДж/моль, при повышении температуры энергия активации возрастает до 400–450 кДж/моль для II участка (500–900 °С) и 720–790 кДж/моль для III участка. Можно предположить, что при низких температурах уплотнение происходит за счет процесса поликонденсации наноразмерных гидроксированных частиц по реакции [11]:



т. е., частицы SiO<sub>2</sub>, сформированные в процессе гидролиза ТЭОС, имеют более высокую активность и для их консолидации требуется значительно меньшая энергия. При повышении температуры (II участок), по-видимому, идет перегруппировка гидроксированных частиц SiO<sub>2</sub> и их взаимодействие с агрегатами аэросила, поэтому механизм спекания носит смешанный характер, а на конечном этапе процесс вязкого течения становится преобладающим, о чем свидетельствует высокая энергия активации.

На основании проведенных исследований предложена модель коллапсирования мультидисперсного геля, для упрощения показанная в двумерном изображении на рис. 3. Созревший и высушенный при 60 °С гель, состоящий из глобул SiO<sub>2</sub> размером от 10 до 300 нм, по мере термообработки подвергается сжатию и упрочнению. Скелетообразующая фаза аэросильных частиц SiO<sub>2</sub> противостоит резкому коллапсированию пористой структуры. Поэтому из тела геля через большие поры легко удаляется вода, растворители, примеси. При повышении температуры происходит перестройка каркаса. Мелкие поры заполняются кремнеземом, скелет упрочняется, а в интервале стеклования (1100–1200 °С) формируются вторичные глобулы, промежутки между которыми заполняются изоморфной цементирующей фазой диоксида

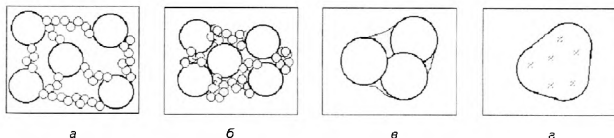


Рис. 3. Модель процесса коллапсирования ксерогеля: *a* — 60 °С; *б* — 600; *в* — 800–1000; *г* — 1200 °С (стекло)

кремния. Характер распределения пор в ксерогеле, термообработанном при 600 °С показывает, что поры имеют переходный характер, а их радиусы находятся в интервале от 3 до 30 нм [1].

Аэрозильный образец состоит в основном из агрегатов  $\text{SiO}_2[2]$ , размеры которых составляют 50–100 нм, которые консолидируются в глобулы диаметром 300–500 нм [1]. В интервале 900–1200 °С идет перегруппировка составляющих частиц кремнегеля и формируются более крупные глобулы-блоки диоксида кремния с поперечным размером до нескольких десятков микрометров, что подтверждается данными растровой электронной микроскопии. В этом случае процесс спекания происходит, по-видимому, за счет механизма вязкого течения, о чем свидетельствуют незначительная усадка и низкая энергия активации на первом участке, а также высокая энергия активации на конечной стадии. При этом температура стеклования (превращение материала в прозрачный монолит) приближается к 1300 °С, что связано с большими размерами глобул, составляющих скелет ксерогеля [1].

Таким образом, в результате исследования термической трансформации полидисперсных объемных кремнегелей, сформированных из гидроксильрованных частиц диоксида кремния с размерами 4–6 нм и агрегатов аэросила ( $d = 50 - 100$  нм), установлено, что на ранних этапах (60–600 °С) процесс уплотнения пористой структуры проходит в основном за счет механизма поликонденсации наноразмерных частиц, а на поздних стадиях (800–1200 °С) механизм спекания носит смешанный характер, включающий в себя процессы поликонденсации структурных единиц кремнегеля и вязкого течения глобул  $\text{SiO}_2$  микронного размера.

### Литература

1. Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель: УО «ГТУ им. П. О. Сухого», 2002.
2. Горелова А. В., Евстропьев С. К., Ефремов А. М. и др. // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25, № 3. С. 363–372.
3. Песина Т. И., Чмель А. Е., Шашкин В. С. // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22, № 5. С. 635–639.
4. Бойко А. А., Подденежный Е. Н., Мельниченко И. М. и др. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 101–104.
5. Подденежный Е. Н., Плющ Б. В., Бойко А. А. // Обработка дисперсных материалов и сред. Одесса: НПО «ВОТУМ», 2001. № 11. С. 229–236.
6. Brinker C. J., Roth E. P., Tallant D. R. et al. // Sci. Ceram. Chem. Process. Proc. 2<sup>nd</sup> Conf. Ultrastruct. Process Ceram., Glass and Compos. N. Y., 1986. P. 37–51.
7. Villegas M. A., Fernandez Navarro J. M. // J. Mater. Sci. 1988. Vol. 28. P. 2464–2478.
8. Власов А. С., Крайнова Л. И. // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та. 1988. № 153. С. 110–115.
9. Villegas M. A., Fernandez Navarro J. M. // J. Mater. Sci. 1988. Vol. 28. P. 4503–4512.
10. Woolfrey J. L. and Bannister M. J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. Vol. 55. P. 390–396.
11. Gallo T. A. and Klein L. C. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. Vol. 100. P. 429–434.

PODDENEZHNY E. N., BOIKO A. A.

### INFLUENCE OF THERMO-TREATMENT ONTO SILICA SYSTEM STRUCTURE CHANGING AT A GLASS SYNTHESIS BY SOL-GEL METHOD

#### Summary

Dependences of linear shrinkage of xerogels with temperature in a range from 60 to 1300 °С have been studied. Probable mechanism of xerogels compaction at every stage of sintering process has been considered. It has been shown that when filler concentration increases in a sol-gel system the finish vitrification temperature increases too (from 980 °С — for alkoxy sample, and before 1300 °С — for aerosil sample).