

УДК 541.183:661.11:546

СОЗДАНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

А.А. БОЙКО, Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Введение

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

При получении объемных монолитных материалов золь-гель методом возникает ряд проблем, в частности, растрескивание объемного геля в процессе термообработки, невозможность получения крупноразмерных изделий, а при получении порошков – проблемы их агломерации и формирования необходимой морфологии, размера и формы частиц.

Разработанные физико-химические основы создания новых кремнеземсодержащих материалов на базе модификаций золь-гель процесса в значительной степени позволяют разрешить проблемы, существующие в алкоксидном варианте, в том числе: проблемы разрушения структуры в результате фазовых переходов, неконтролируемого вспенивания.

Для Республики Беларусь с ее высокоразвитой оптико-механической и приборостроительной промышленностью данное направление является актуальным и своевременным, а разрабатываемые золь-гель технологии являются ресурсо- и энергосберегающими.

Цель работы

Создание нового варианта алкоксидного золь-гель процесса, исследование свойств стеклообразных и композиционных материалов, определение областей их применения.

Методика эксперимента

Разработанный золь-гель процесс представляет собой модификацию классического и отличается тем, что в формируемые путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) золи добавляются пирогенные кремнеземы (аэросилы) и различные микро- и наночастицы, что приводит к повышенному содержанию твердой фазы в коллоиде (композиционный коллоид), увеличению среднего размера пор, увеличению прочности объемного геля, а следовательно, уменьшению вероятности растрескивания. Использование аэросилов в качестве наполнителей в золи изменяет условия агрегативной и седиментационной устойчивости исходных

коллоидов и приводит к необходимости введения дополнительных этапов в классический золь-гель процесс [1].

На рис. 1 приведена схема последовательных этапов золь-гель синтеза модифицированного процесса получения объемных стеклообразных и композиционных материалов.

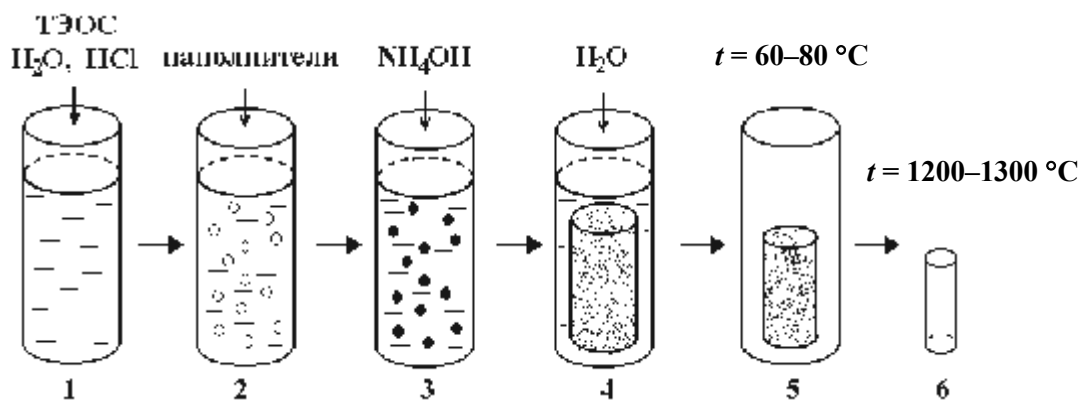
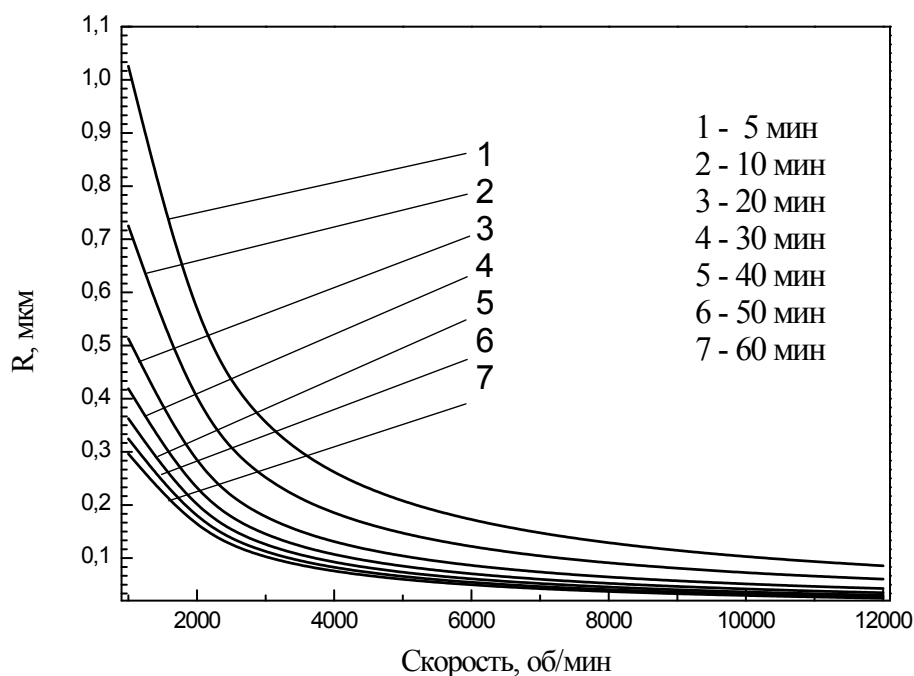


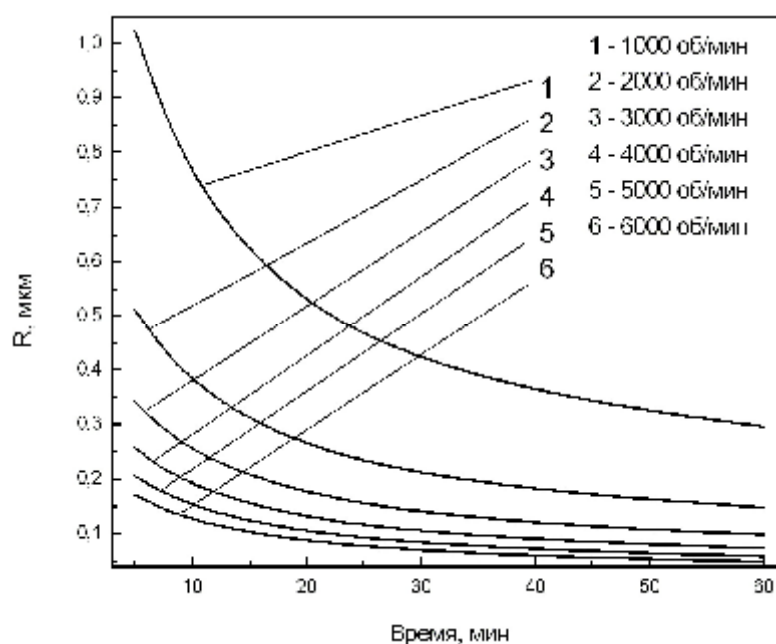
Рис. 1. Основные этапы золь-гель синтеза: 1 – гидролиз ТЭОС; 2 – диспергирование наполнителей; 3 – гелеобразование; 4 – формирование гидрогеля; 5 – сушка; 6 – термообработка и спекание заготовки стекла или композита

Одним из основополагающих этапов при синтезе объемных стеклообразных материалов, от которого в значительной степени зависит возможность получения конечного продукта с заданными параметрами, является процесс формирования золя. В работе были изучены коллоидно-химические особенности композиционных систем, получаемых путем введения в гидролизаты ТЭОС (соотношение $H_2O:Si(OC_2H_5)_4 = 16-22$), аэросилов различных типов (А-175, А-300, А-380, Т30) путем механического, ультразвукового (УЗ) и смешанного (механическое плюс УЗ) диспергирования. С использованием седиментационного анализа определено, что для повышения кинетической устойчивости композиционных коллоидных систем требуется их УЗ-активация в течение оптимально установленного времени (для А-175 – 120 мин, для А-300, А-380, Т30 – 60 мин), приводящая к дезинтегрированию микрочастиц аэросилов до состояния агрегатов с размерами 50–100 нм и первичных частиц кремнезема с размерами 5–14 нм и повышающая их устойчивость во времени [2].

С целью увеличения однородности коллоидов на наноразмерном уровне были оптимизированы условия отделения крупных частиц (агломератов аэросила, примесей, грита) с использованием центробежной сепарации (ЦБ). Расчетным путем были определены оптимальные скорости вращения ротора центрифуги и радиуса осаждаемых частиц в зависимости от скорости вращения, вязкости и плотности дисперсной среды, а также времени осаждения [3]. Был найден минимальный (пороговый) размер частиц, которые оседают в центрифуге в диапазоне скоростей 1000–6000 об/мин при длительности обработки от 5 до 60 мин. Экспериментальным путем подтверждено (рис. 2), что для золя с максимальным размером частиц 100–150 нм, пригодного для получения однородных гелей, оптимальной скоростью вращения ротора является 3000–4000 об/мин и время обработки – 40–60 мин.



а)



б)

Рис. 2. Зависимость эффективного радиуса осаждаемых частиц от скорости вращения центрифуги (а) и от времени обработки (б)

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате проведения систематических исследований физико-химических процессов, проходящих при получении объемных композиционных гелей, установлено, что механизм формирования структуры разбивается на ряд этапов: этап образования агломератов, этап появления микрогелей и этап роста объемного геля с включением всей жидкой фазы (вода, этанол, ионы Cl^- , NH_4^+ , OH^-) в состав кремнеземной сетки. Доля твердой фазы в геле составляет 13–15 % по объему.

Показано, что гелеобразование композиционно-коллоидной системы происходит в основном за счет совокупности гидроксिलированных частиц алкоксидно-производного кремнезема, при затвердевании включающей в свой состав более плотные первичные частицы и агрегаты аэросила и скрепляющей их наподобие цементирующей фазы.

Предложен механизм дегидратации пористого тела композиционного геля. Расчетным и экспериментальным путем установлено, что в гелях, состоящих из агрегатов аэросила, первичных частиц диоксида кремния и гидроксिलированных частиц SiO_2 , прочность кремнеземной структуры повышается за счет процессов поликонденсации и уменьшения пористости, что приводит к возможности увеличения скорости сушки (до 3–7 суток, в отличие от алкоксидных гелей, для которых длительность сушки достигает 20–30 суток при $T = 30\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$).

Композиционные гели целесообразно сушить с использованием пористого контейнера или контейнера с регулируемой поверхностью испарения, а оптимальной температурой сушки гелей небольших размеров и массы (до 100 г) является $60 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Крупногабаритные цилиндрические или трубчатые гели целесообразно сушить в термостате ($T = 30 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, влажность 50–60 %) в свободном состоянии в наклонном положении.

С использованием комплекса физико-химических и структурных методов исследования разработаны научные основы трансформации «ксерогель $\text{SiO}_2 \rightarrow$ монолитное твердое тело» при нагреве в температурном интервале 60–1250 $^\circ\text{C}$. Установлена зависимость линейной величины усадки от температуры для композиционных ксерогелей с различным соотношением частиц диоксида кремния в золе, а также для аэросильных образцов (рис. 3).

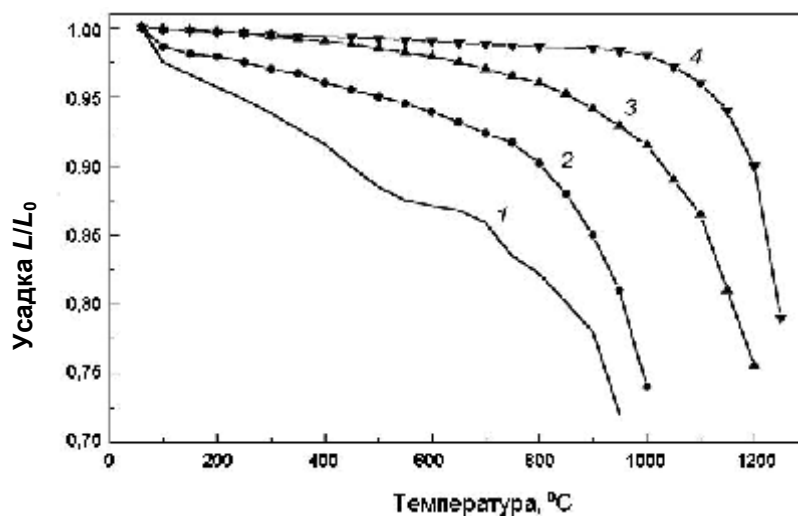


Рис. 3. Зависимость величины линейной усадки от температуры: 1 – алкоксидные ксерогели; 2 – композиционные с соотношением $[\text{SiO}_2]_{\text{ТЭОС}} / [\text{SiO}_2]_{\text{А-175}} = 4:1$; 3 – композиционные с соотношением $[\text{SiO}_2]_{\text{ТЭОС}} / [\text{SiO}_2]_{\text{А-175}} = 1:1$; 4 – аэросильные

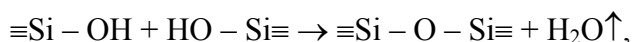
При рассмотрении логарифма относительной усадки образцов как функции $\ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ [4] в области исследования от 60 до 1200 $^\circ\text{C}$ (температура стеклования ксерогелей) выделяются три участка для алкоксидных и композиционных ксерогелей, характеризующихся линейной зависимостью. Для аэросильного образца кривая усадки в логарифмических координатах 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>b</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 (*a*) 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 процесс поликонденсации протекает довольно слабо, поскольку он требует больших энергетических затрат. Для образца, содержащего 80 % частиц гидроксидированного SiO_2 , энергия активации значительно ниже, чем для аэросильного образца. По-видимому, 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 °C, что на 100–200 °C ниже, чем для образцов *в* и *г*. Для образца *в* характер изменения энергии активации имеет более сложный характер. Первый участок для температур от 60 до 400 °C 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 °C) и 720–790 кДж/моль для III участка. Можно предположить, что при низких температурах уплотнение происходит за счет процесса поликонденсации наноразмерных гидроксидированных частиц по реакции:



то есть частицы SiO_2 , 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 гидроксидированных частиц SiO_2 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. Аэросильный образец (*г*) состоит в основном из агрегатов SiO_2 [5], которые консолидируются в глобулы. В интервале 900–1200 °C идет перегруппировка составляющих частиц кремнегеля и формируются более крупные глобулы-блоки. В этом случае процесс спекания проходит 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 °C.

С использованием способа неизотермической обработки объемных ксерогелей в атмосфере воздуха и гелия были получены кварцевые гель-стекла с содержанием ионов гидроксила от 0,0002 до 1,25 мас.% и показателем преломления $n_D = 1,4507-1,4570$ в зависимости от технологических режимов.

В результате оптимизации технологических условий и исследования этапов модифицированного золь-гель процесса была разработана структурная схема процесса получения стеклообразных материалов, позволяющая получать объемно-формованные образцы с высокой эффективностью и воспроизводимостью (рис. 4).

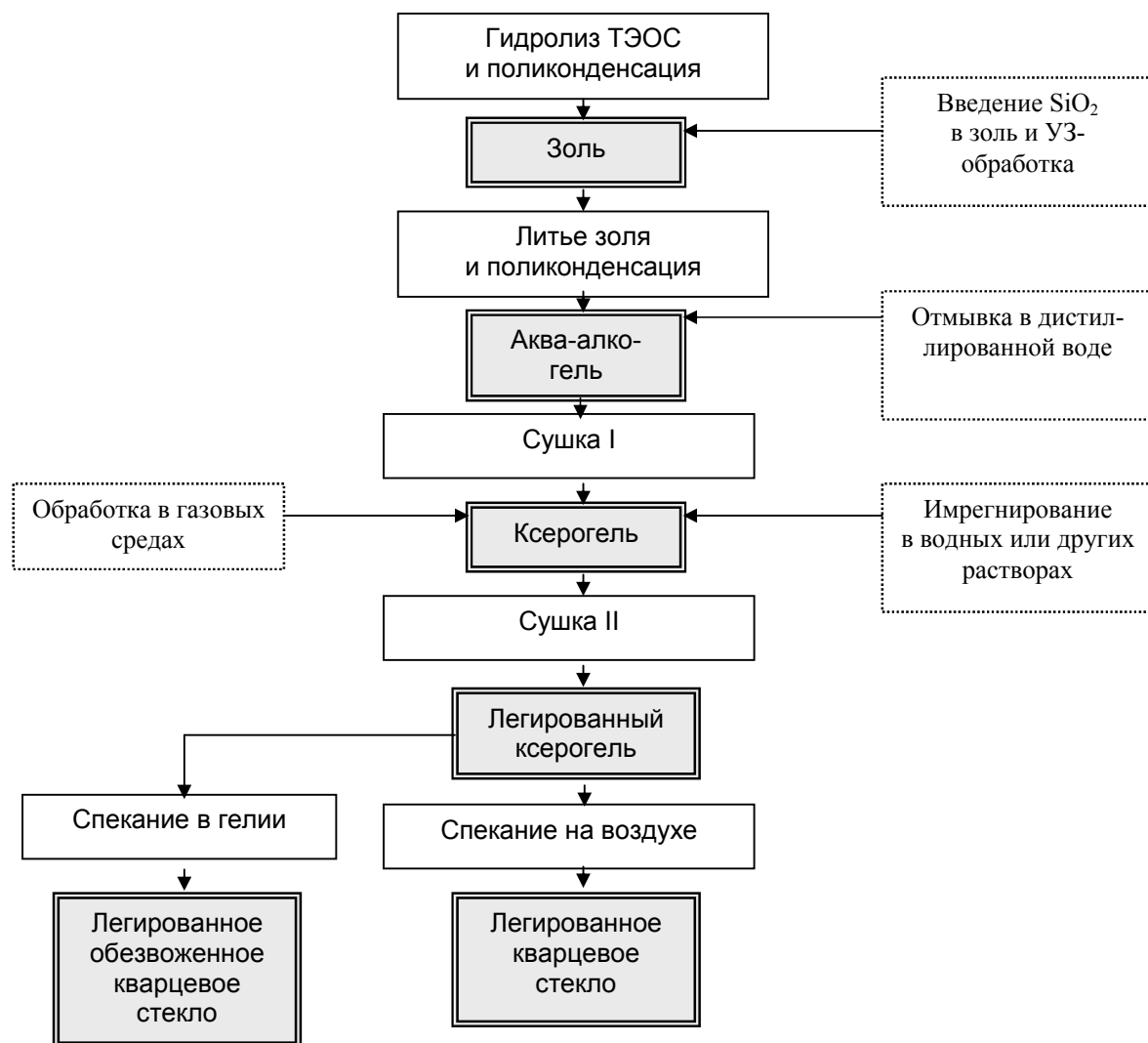


Рис. 4. Золь-гель технология синтеза гидроксилорированных и обезвоженных легированных стекломатериалов

При введении в золь-коллоидную систему неорганических солей переходных металлов были получены гидроксилорированные и «обезвоженные» кварцевые гель-стекла, легированные ионами Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ с содержанием легирующего оксида в стекле от 0,1 до 1,6 мас.% без явлений фазового разделения. Использование в качестве наполнителя в исходные композиционные золи аэросила А-300, модифицированного оксидом хрома и обработка ксерогелей в атмосфере водорода, позволили получить хромосодержащие наноконкомпозиты, имеющие большую оптическую однородность, чем у гель-стекло, легированных ионами Cr^{3+} [6].

Легированное ионами меди кварцевое гель-стекло, полученное путем введения в золь 0,5 мас.% CuCl_2 и спеченное в воздушной среде, имеет желто-коричневый цвет, обусловленный присутствием ионов Cu^+ , и обладает люминесценцией в видимой области спектра (max при 550 нм, $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм); в то время как при обработке в водороде в матрице гель-стекла формируются сферические наночастицы металлической меди (Cu^0) с размерами 10–45 нм, придающие стеклу рубиновую окраску [7].

При добавлении в исходный коллоид микрочастиц графита с последующей термообработкой объемных гелей в восстановительной атмосфере получены композиционные материалы, состоящие из 15–30 мас.% графита и 85–70 мас.% SiO_2 . Прочность на изгиб полученного композита достигает 30 МПа, удельное сопротивление можно варьировать в пределах 0,5–50 Ом·см, плотность от 1,7 до 1,9 г/см³, термостойкость в вакууме и инертной атмосфере – 1250 °С, воздухе 500–550 °С [8].

Для получения высококремнеземистого пеностекла золь-гель процесс был модифицирован в части введения в золь катионов щелочного металла, способствующих вспениванию гелевой массы. В качестве гелеобразователя и пенообразующего раствора были использованы растворы натриевого или калиевого жидкого стекла, имеющие рН = 11–12. Получено пеностекло в форме блоков заданной формы, а также сферических легковесных гранул. Оно характеризуется следующими параметрами: малой теплопроводностью (0,1–0,3 ккал/час·К), низким КЛТР (0,7–1,0·10⁻⁶ К⁻¹), высокой термостойкостью (1000 °С), и нулевым водопоглощением. Пеностекло может быть применено как эффективный тепло-, звуко-, электроизолятор в приборостроении и теплотехнике [9].

Порошкообразные материалы, получаемые по модифицируемому золь-гель процессу, в форме сферических и квазисферических гранул (крупки) могут использоваться в качестве сырья для производства синтетического особо чистого и легированного кварцевого стекла методами вакуумного переплава, а также в качестве материала для производства пористой керамики и абразивов специального назначения [10].

Заключение

Разработаны физико-химические основы процессов синтеза кремнеземсодержащих функциональных материалов с использованием закономерностей структурно-фазовых переходов «золь – гель – твердое тело» при введении в коллоидные системы активных наполнителей, легирующих компонентов, гелеобразователей. Экспериментально определена и обоснована взаимосвязь между структурой, химическим, фазовым составом и свойствами функциональных материалов – гель-стекло, пористых и монолитных композитов, сферических порошков.

Полученные в работе теоретические и экспериментальные данные положены в основу разработки новых технологических процессов получения заготовок и деталей из особо чистого и легированного переходными и редкоземельными элементами оптического кварцевого стекла, композитов, сферических порошков, которые нашли применение в народном хозяйстве.

Литература

1. Подденежный, Е.Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла: моногр. /Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко. – Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого, 2002. – 210 с.

2. Подденежный, Е.Н. Созревание объемно-формованных гелей при синтезе кварцевого стекла золь-гель методом /Е.Н. Подденежный, Б.В. Плющ, А.А. Бойко //Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 10-14.
3. Применение методов центрифугирования в схеме золь-гель синтеза функциональных оптических материалов /А.А. Бойко [и др.] //Центробежная техника – высокие технологии: материалы междунар. науч. конф., Минск, 12–14 ноября 2003 г. – Мн.: НПРУП «НПО «Центр», 2003. – С. 105-111.
4. Villegas M.A., Fernandez Navarro J.M. Characterisation of B_2O_3 - SiO_2 Glasses Prepared Via Sol-Gel //J. Mater. Sci. – 1988. – V. 28. – P. 2464-2478.
5. Неорганический золь-гель синтез монолитных кварцевых стекол с использованием аэросилов /А.В. Горелова [и др.] //Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 363-372.
6. Применение модифицированных аэросилов в золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов /Е.Н. Подденежный [и др.] //Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 654-661.
7. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Alexeenko A.A., Yumashev K.Y. Formation of ultrafine particles of copper and copper sulfide in silica films and glasses prepared by sol-gel technique //J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol. 232-234. – P. 162-168.
8. Пат. № 2013889 РФ, МПК 5H05B 3/14. Материал для электронагревателей и способ его изготовления /Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, О.И. Тюленкова. – № 5027158/07; заявл. 10.02.1992; опубл. 30.05.1994, Офиц. бюл. – 1994. – № 10. – 38 с.
9. Пат. № 1806105 СССР, МКИ С03.С6/00. Способ получения стекла (пеностекло, золь-гель процесс, $SiO_2:Na_2O$) /Е.Н. Подденежный, В.Ю. Золоторенко, М.П. Купреев, И.М. Мельниченко. – № 4928764; заявл. 19.04.1991; опубл. 09.10.1992.
10. Алмазосодержащая керамика для абразивной обработки: моногр. /П.А. Витязь [и др.]; под общ. ред. академика НАНБ П.А. Витязя. – Мн.: Бестпринт, 2004. – 196 с.

Получено 01.07.2004 г.