

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕСС И МЕХАНОХИМИЯ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ

Г.Д.СЕМЧЕНКО, О.Б.СКОРОДУМОВА, И.Н.ОПРЫШКО, К.П.ВЕРНИГОРА
Национальный технический университет «Харьковский политехнический
институт», Харьков

Аморфный и коллоидный кремнезем из гелей на основе алколюатов металлов широко используются при получении стекол. В технологии керамики и огнеупоров золь-гель процесс также должен занять достойное место, так как его применение дает возможность синтезировать ультрадисперсные чистые одно- и многокомпонентные порошки, наночастицы и наноструктуры, нанокомпозитные материалы, трещиностойкие конструкционные материалы и термостойкие огнеупоры с заданным комплексом других физико-механических свойств.

В работах НТУ «ХПИ» основой многих связующих является алкоксид кремния $(C_2H_5O)_4Si$. Он же может применяться как простейшее элементоорганическое вещество для модификации порошков тугоплавких соединений. Для синтеза ультрадисперсных порошков в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ использованы этилсиликаты различных марок в смеси с водорастворимыми солями металлов. Получение заданной кристаллической фазы из гелей связано, прежде всего, со степенью однородности исходного геля. Известно [1], что этилсиликаты и соли металлов гидролизуются с различной скоростью, поэтому основную трудность при получении однородных многокомпонентных гелей

представляет подбор кинетических параметров гидролиза и поликонденсации, позволяющих скомпенсировать это различие. Так, например, ультрадисперсные порошки кордиеритового состава получали смешением этилсиликатного гидролизата с растворами солей алюминия и магния с последующей их термообработкой. Возраст растворов солей алюминия и магния подбирался с точки зрения прохождения процессов старения растворов и образования мицелл гидроксидов металлов. Установлено, что на фазовый состав кордиеритового порошка влияют не только соотношение исходных компонентов, но и температура гидролиза и поликонденсации, а также соотношение этилсиликат/вода и вид кислотного катализатора гидролиза, который, в зависимости от степени активности используемой кислоты, может ускорять не только гидролиз, но и поликонденсацию и старение образующегося геля. Показано, что использование сильных кислот, таких как соляная или азотная, приводит за счет ускорения реакции поликонденсации, идущей параллельно с гидролизом этилсиликата, к образованию клатратов воды и этанола, что, в свою очередь, способствует образованию опаловидной стеклофазы, препятствующей кристаллизации заданных фаз и вносящей неоднородность в состав синтезируемого порошка.

Изучение процессов превращения гелей при сушке и термообработке с помощью современных методов анализа позволило разработать методику получения чистых кордиеритовых порошков на основе химически чистых исходных компонентов, а также при использовании хлорида магния – отхода титаномагниевого производства. Перед использованием магнийсодержащие отходы титаномагниевого производства растворяли в воде до определенной плотности, затем фильтровали. После однократного вакуум – фильтрования в растворе присутствовали следы двухвалентного железа, кальция, кремния, алюминия и титана. Согласно результатам спектрального анализа, вторичное фильтрование давало возможность получить чистую соль $MgCl_2$ и использовать ее в качестве носителя оксида магния.

Синтезированный при $1000^\circ C$ криптокристаллический кордиеритовый порошок использовали в качестве спекающего агента в кордиеритовой пористой проницаемой керамике, приготовленной методом вибролитья смеси глинозема, талька и каолина на самотвердеющих

этилсиликатных связующих, армированной тонкозернистым алюмосиликатным материалом.

Свойства полученной керамики приведены на рис. 1 и 2. Из рисунков видно, что при достаточной прочности синтезированная керамика обладает проницаемостью, которая зависит не только от соотношения исходных компонентов (в пересчете на содержание MgO), но и от содержания шамотного зерна, а также соотношения спекающего ультратонкого кордиеритового порошка с золь-гель предысторией и минеральной смеси. Разработанный материал предложено использовать для изготовления керамических фильтров.

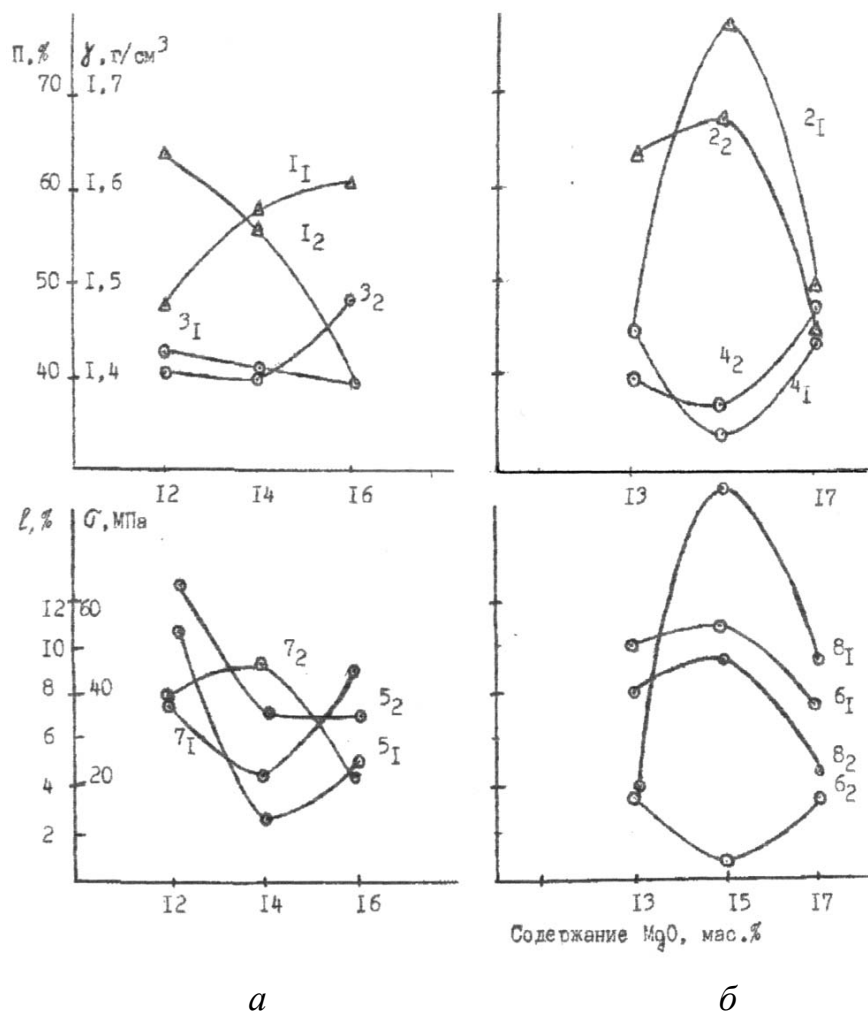


Рис. 1. Свойства кордиеритовых образцов, обожженных при 1250°C, в зависимости от содержания MgO. Содержание шамота: а) 20 мас. %; б) 14 мас. %. Свойства: кажущаяся плотность – 1,2 г/см³; открытая пористость – 3,4 %; линейная усадка – 5,6 %; предел прочности при сжатии – 7,8 МПа. Индексы – соотношение КЗГ/минеральная смесь: 1 – 1/5, 2 – 1/10.

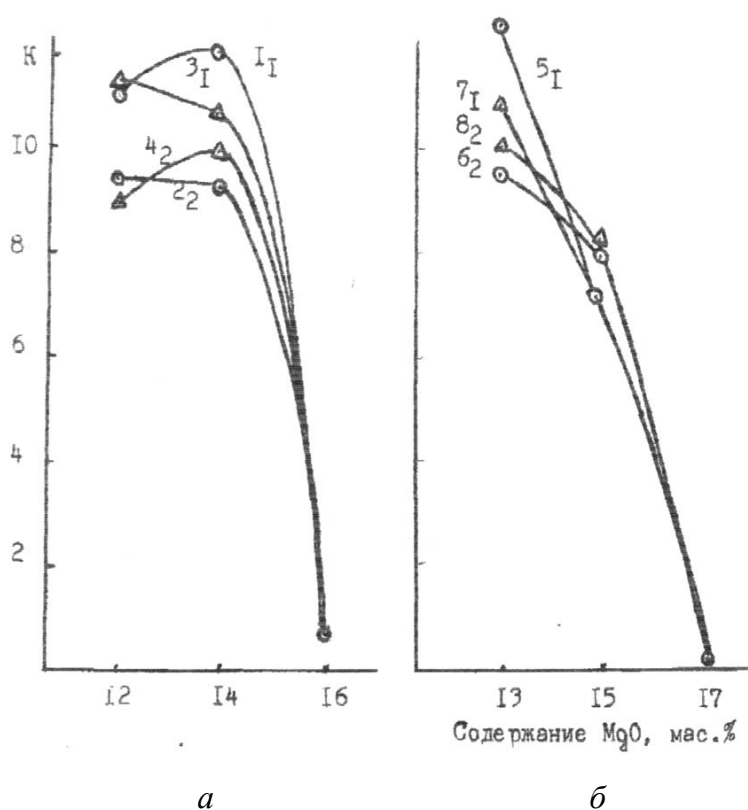


Рис. 2. Зависимость коэффициента водопроницаемости от содержания MgO в кордиеритовых образцах, обожженных при 1250°C. Содержание шамота: а) 20 мас. %; б) 14 мас. %. Коэффициент водопроницаемости: прямой – 1,2,5,6; обратный – 3,4,7,8. Индексы – соотношение КЗГ/минеральная смесь: 1 – 1/5, 2 – 1/10.

Важным достоинством золь-гель метода является возможность получения гелей одного и того же состава с разными свойствами при изменении хотя бы одного из параметров технологического процесса. Вид катализатора и соотношение ЭТС/вода, влияют не только на процессы поликонденсации, полимеризации, но и на сроки старения геля. Получение геля с заданной структурой определяется их чистотой, размером зародышей SiO₂ и степенью распределения мицелл гидроксидов алюминия и магния вокруг кремнезема. Различие в структуре гелей является определяющим фактором не только прочностных свойств этилсиликатных связей, но и фазового состава продуктов термообработки гелей.

Управление структурой гелей дает возможность контролировать процесс синтеза из них чистых простых и сложных оксидов или же бескислородных соединений.

Взаимодействие частиц в коллоидах и структура гелей зависят от гидравлического радиуса частиц [5]. Уменьшение радиуса частиц приводит к образованию более плотных кластеров за счет химического взаимодействия частиц, энергию взаимодействия которых можно регулировать введением ПАВ и солей металлов.

Качественный состав продуктов гидролиза определяется типом кластерной структуры, чистота конечных продуктов – кинетическими параметрами проведения золь-гель процесса.

Это связано с различными путями полимеризации продуктов гидролиза этилсиликата стехиометрической нормой воды в присутствии сильных и слабых кислот. При использовании слабых кислот образуются поликремниевые кислоты, сильных – полиорганосилоксаны. Продукты полимеризации в обоих случаях – полимеры с пространственно-сетчатой структурой. Кремнеземистый трехмерный каркас при быстром гидролизе захватывает значительное количество органических включений, которые при термодеструкции образуют весьма активные радикалы $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ и диффундируют в каналы решеток образующегося ультрадисперсного β -кристобалита, образуя соединения внедрения. При поликонденсации силанольных групп, как поверхностных, так и внутриглобульных, в процессе старения геля образуются молекулы воды, которые также захватываются структурой надмолекулярного изомера типа β -кристобалита. Несмотря на отсутствие валентных сил взаимодействия, энергия пространственной связи включенных молекул ($-\text{CH}_3$, H_2O) оказывается достаточной из-за того, что клатрат окружен многими молекулами включающего вещества – SiO_2 (в рассматриваемом случае). Образование соединений внедрения зависит как от скорости проведения гидролиза, так и от скорости подъема температуры при термообработке. Именно наличие клатратов в SiO_2 взято на вооружение при синтезе β -SiC из гелей, так как именно они являются источником атомарного углерода и восстановительной среды, облегчающей образование монооксида кремния при низких температурах [2, 3].

Известно, что о полном удалении этиловых и этокси групп в ходе гидролиза элементоорганического вещества и гелеобразования при поликонденсации свидетельствует отсутствие экзотермических эффектов на кривых ДТА при термообработке геля. Наличие нескольких экзотермических эффектов на кривых ДТА, что наблюдались нами в работе [4], свидетельствуют о сохранении углеродсодержащих клатратов до более высоких температур. Экзотермический эффект при 653 К характерен для удаления продуктов поликонденсации поликремниевых кислот и постепенного многоступенчатого процесса их частичного окисления и синтеза целого ряда нанометрических новообразований из компонентов пары клатрат – включающее вещество ((–CH₃) – SiO₂).

Установлено подобие процессов образования клатратов углерода из клатратов (–CH₃) при термообработке гелей и в процессе механохимической активации порошков тугоплавких соединений элементоорганическим веществом – алкоксидом кремния.

Практическое использование механоактивации твердофазного синтеза тугоплавких соединений осуществлено при разработке целого комплекса современных технологий нанокompозитов, конструкционных материалов, покрытий и огнеупоров. Среди механосинтезированных соединений – β-SiC, оксинитрид кремния, муллит, α-Si₃N₄ и др. Механоактивацию осуществляли при модифицировании порошков наполнителей элементоорганическими соединениями.

Исследования показали, что в процессе модифицирования порошков тугоплавких соединений алкоксидом кремния происходят процессы нарушения кристаллической структуры порошка тугоплавкого соединения и превращение элементоорганического вещества, как было отмечено выше, подобно тем, что наблюдаются при термодеструкции гелей.

При модифицировании алкоксидом кремния порошка корунда при его измельчении образующийся в результате пиролиза алкоксида кремния нанометрический аморфный кремнезем распределяется тончайшим слоем на поверхности аморфизированного корунда с нарушенной кристаллической решеткой. Было показано, что аморфный слой на поверхности зерен α-Al₂O₃ по фазовому составу отличается от состава ядра зерна исходного корунда. В момент сосредоточенного

удара мелющих тел в порошке происходит самоорганизация ближнего порядка на участках разупорядоченной структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфизированной поверхности его зерен, находящихся в ближнем контакте с аморфным SiO_2 в сторону образования групп AlO_4 , AlO_6 и SiO_4 в соотношении, необходимом для синтеза муллита. Муллит, синтезированный в процессе механоактивации корундового порошка алкоксидом кремния, идентифицируется рентгенографически и методом КРС.

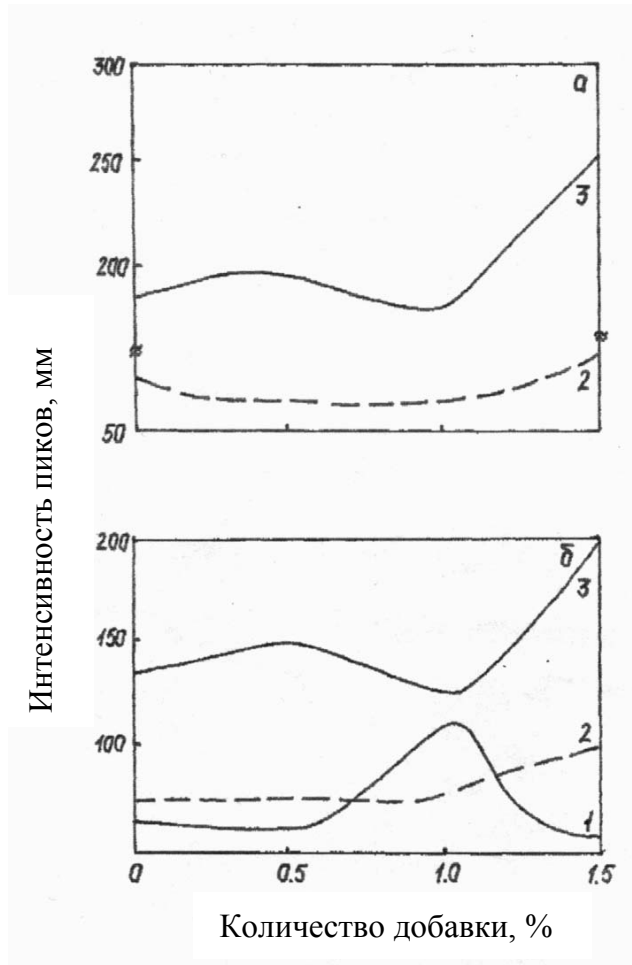


Рис. 3. Зависимость интенсивности пиков поли типов SiC на дифрактограммах аморфизированного слоя (а) и основы зерен SiC (б) от количества модифицирующей добавки: 1 – 2Н; 2 – 12Н; 3 – 4Н.

При модифицировании порошка $\alpha\text{-SiC}$ также наблюдается изменение состава поли типов и интенсивности их пиков на дифрактограммах, регистрируется наличие поверхностного аморфизированного слоя с образовавшимися в процессе механоактивации поли типами 4Н, что облегчает измельчение порошка. Структура ядра также претерпевает

полиморфные превращения (величина пиков политипов изменяется), и обнаруживается наличие в модифицированном порошке SiC политипов 2H, которые являются предвестниками синтеза β -SiC (рис. 3).

Отмечено, что при термообработке модифицированного корунда в результате отжига дефектов структуры α -Al₂O₃ и возвращения аморфизированного слоя порошка в нормальное состояние, роста пиков муллита не происходит. Муллит остается в зародышевом состоянии и только при весьма высоких температурах происходит рост его кристаллов, часто в виде нитевидных кристаллов.

Возможность сочетания процесса измельчения порошков тугоплавких наполнителей с синтезом заданной второй фазы с помощью золь-гель метода и механохимического воздействия открывает перед материаловедами перспективы для создания конструкционных материалов с комплексом заданных свойств.

Большой интерес представляет синтез наночастиц β -SiC как механохимическим способом, так и при термообработке гелей. Важно отметить термостабильность образовавшихся механохимическим способом зародышей β -SiC [4] и рост интенсивности пиков β -SiC при термообработке при 1273 К модифицированных порошков корунда, в отличие от пиков муллита. Причем, установлено, что стойкость к окислению углеродсодержащих радикалов значительно повышается при введении в гидролизат в качестве катализатора гидролиза дополнительно борной кислоты. Стерические связи этих радикалов, образующих клатраты в полостях SiO₂, становятся прочнее, пленка борсодержащего расплава надежно защищает углеродсодержащие клатраты от кислорода воздуха. Совместное присутствие углеродсодержащих компонентов и бора в гелевом кластере обеспечивает одновременный синтез карбида кремния и карбида бора. Интенсификация синтеза наблюдается в условиях восстановительной среды. Синтез карбидов из геля подтвержден рентгенографически и методом ИК-спектроскопии. Наличие на ИК-спектрах дуплета полос при 710 и 740 см⁻¹ свидетельствует об образовании связей Si – C и B – C. С увеличением температуры термообработки наноразмерный B₄C окисляется быстрее, чем β -SiC. Причем, образованные из гелей наноразмерные частицы карбидов бора и кремния при охлаждении на воздухе легче окисляются, чем одноименные новообразова-

ния, синтезированные из алкоксида кремния при термообработке модифицированного порошка.

Использование модифицированных элементоорганическими веществами определенного состава порошков тугоплавких соединений, в которых уже есть зародыши и наноразмерные частицы карбида кремния, интенсифицируют процессы синтеза материалов с заданной структурой. Примером таких материалов являются ГП SiC-материал, в котором однородные зерна α -SiC соединены между собой наночастицами β -SiC, а межзеренные прослойки отсутствуют. Предел прочности такого композита составляет не менее 620 МПа, а $K_{Ic} - 6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

Таким образом, использование золь-гель процесса и механоактивации твердофазных реакций имеет большое будущее в технологии керамики и огнеупоров. Необходимо рационально и умело использовать их для создания материалов с заданной структурой и свойствами.

Литература

1. Гончаренко Я. Н., Скородумова О. Б., Нейковский С. И. Исследование оптических свойств кремнеземистых наполнителей из гидрогелей системы ЭТС– $\text{Al}(\text{OH})_3$ // Вопросы химии и химической технологии, 2001. №2. С. 64 – 67.
2. Семченко Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков, 1997. 144 с.
3. Семченко Г. Д. Конструкционная керамика и огнеупоры. Харьков: Штрих, 2000. 304 с.
4. Семченко Г. Д. Механохимическая активация тугоплавких порошков при совместном воздействии кремнийорганики и помола / Конспекты лекций научной школы СНГ «Вибротехнология – 97» по агрегации и гранулированию сыпучих материалов. Одесса: НПО «Вогум», 1997. С. 102.
5. Тарасевич В. Г. Неорганические гели с частицами нанометрического размера // 3rd Mater. Res. Symp., Reno, New, Apr. 5–9, 1988, Pittsburgh: J. Amer. Ceram. Soc. (Pa)., 1988. P. 225 – 237.