

Дополнительные главы по ФКХ

Лекции 6-7

ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ



*Кафедра технологии силикатов и наноматериалов
проф. Хабас Т.А.*

■ **ЗОЛИ** – свободно дисперсные коллоидные системы.

■ **ГЕЛИ** – связано дисперсные коллоидные системы.

Производство волокнистых материалов, стекол, покрытий, керамических мембран, пленок, световодов, катализаторов и адсорбентов связано с процессом перехода золь в гели.

Золь-гель технологии позволяют получать как монолитные материалы (стекла, керамика), так и высокодисперсные порошки и волокно.



- Золь-гель технология позволяет регулировать различные физико-химические характеристики путем корректировки фазового состава материала на стадии приготовления гелиевого прекурсора.
- Керамические волокна очень гибкие, что позволяет использовать их для армирования изделий различной конфигурации. Гибкость даже высокомодульных материалов (оксид алюминия и карбид кремния) обеспечивается небольшой толщиной волокна ($\sim 10 \mu\text{м}$). – Гибкость обратно пропорциональна 4-ой степени диаметра волокна. **Волокна с диаметром менее 1 мкм опасны для лёгких.**

Таблица 1. Основные виды продукции, получаемые золь-гель методом [2,3]

Продукция	Описание, свойства
Покрытия	Высокая гомогенность, получение оксидных покрытий, керметов
Волокна	Вытяжка из раствора; возможность избежать высокой температуры плавления, возможность вытяжки волокон из экстремально высокотемпературных оксидов; чистота (оптические волокна)
Порошки	Моноразмерные сферические частицы, более низкая температура получения спеченных керамических масс, исключение процесса измельчения, получение высокодисперсных порошков, обладающих пористой структурой
Монолиты	Пластины, стержни, трубки. Более низкие температуры процесса, чистота материала
Пустотелые сферы	Специальные оболочки для ядерного топлива (дейтерий, тритий)
Пористые продукты	Подложки для катализаторов, узкое распределение пор (т.е. возможность получения материала с одинаковым размером пор)
Ормосилы, ормокеры	Смешанные (органо-неорганические) сетки с органическими и неорганическими модификаторами

Ормомеры - (органически модифицированная керамика) объединяют стеклообразные компоненты с полимерными составляющими.

- Это новый вид пломбировочных материалов. Они такие же твердые, как стекло, но обладают свойствами пластмасс.
- Новая матрица получена на основе неорганических полимеров - поликонденсированных силоксанов - триблоксополимеров.
- Образование неорганической цепи из молекул происходит путем гидролиза и поликонденсации Si(OR) групп. Из силана образуются полисилоксаны с полимеризованными группами.
- Затем к матрице добавляют наполнители. В качестве минерального наполнителя в состав материала «Admira» входит диоксид кремния, барий-алюминий-боросиликатное стекло, степень наполнителя полимерной матрицы достигает 78%,
- это придает материалу высокую прочность (на сжатие в пределах 400 МПа). Коэффициент термического расширения незначительно превышает коэффициент термического расширения твердых тканей зуба, что обеспечивает хорошую биосовместимость.

Формосил - отечественный силиконовый эластичный материал для формования. Составы «Формосил» представляют собой двухкомпонентные системы, состоящие из пасты и отвердителя.

Литература к таблице

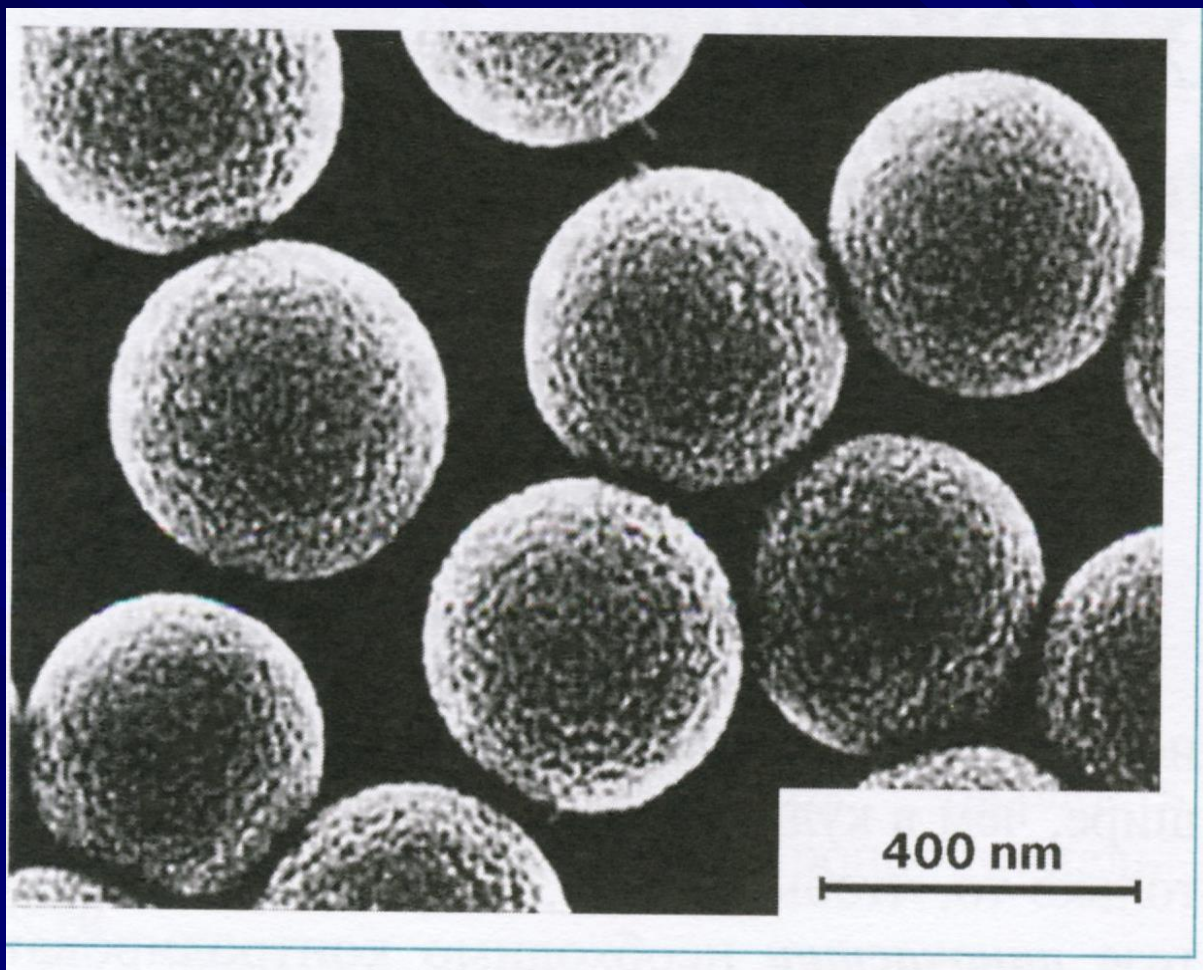
- Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. 255 с.
- Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.

ОРМОСИЛ - от англ.: **Organically Modified Silicate.**

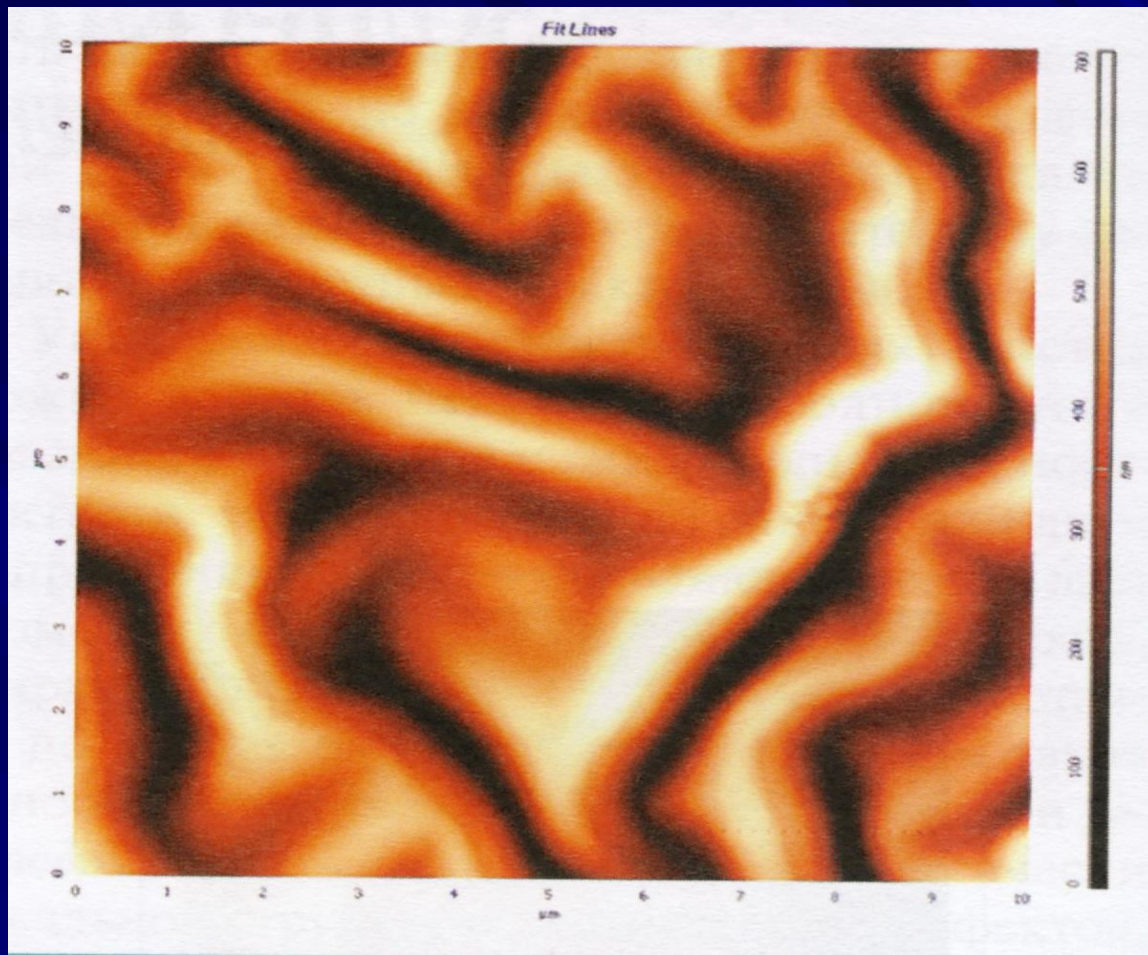
Схема золь-гель процесса



- **Ксерогель** — специальный гель, из которого удалена жидкая среда. Благодаря этому он приобретает новые свойства: уменьшается пористость и уменьшается давление внутри геля.
- **Аэрогель** (от лат. aer — воздух и gelatus — замороженный) — материал, представляющий собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной.

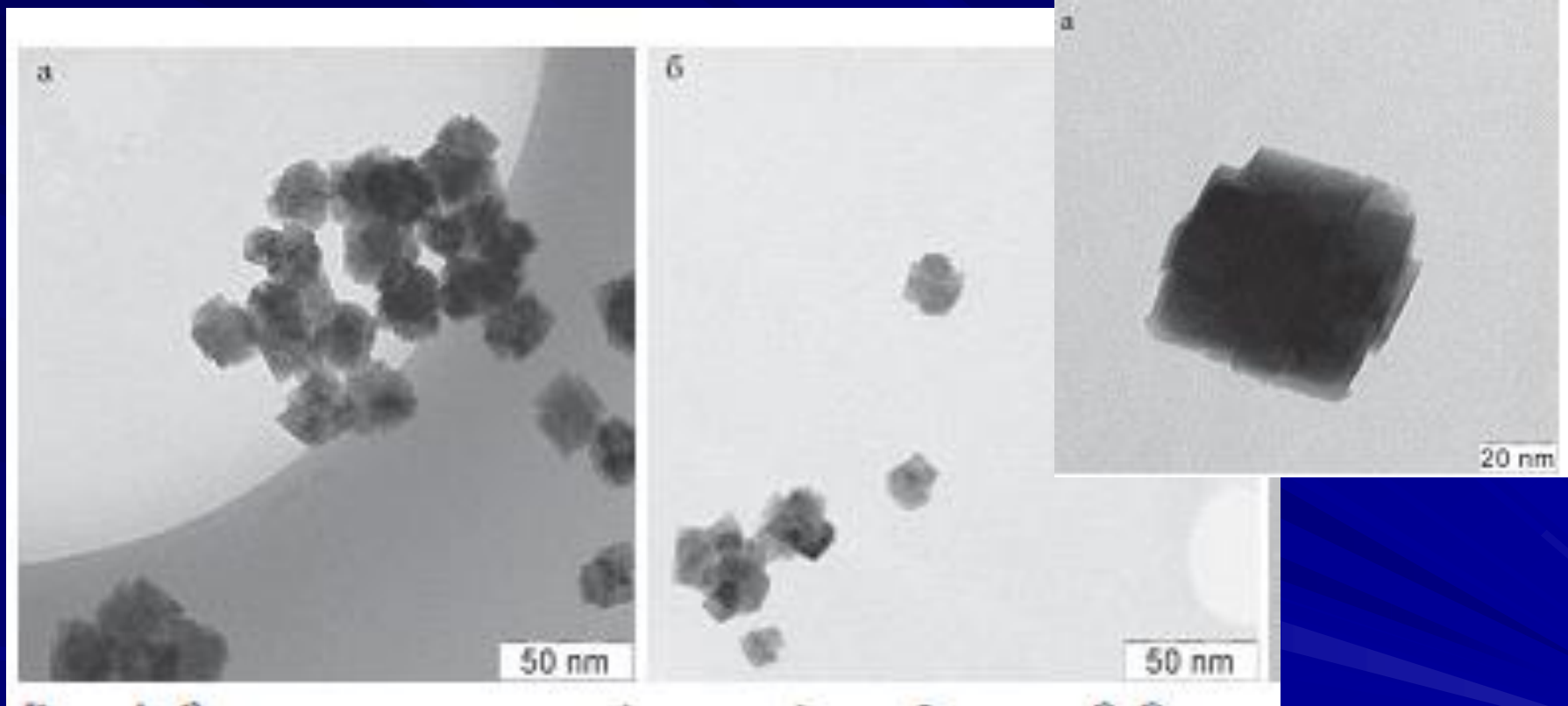


Частицы SiO_2 , полученные с помощью золь-гель процесса

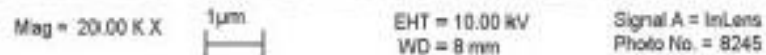


Люминесцентная плёнка, полученная по золь-гель технологии (Атомно-силовой микроскоп)

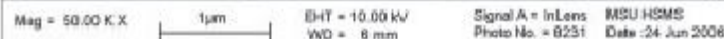
Примеры наноматериалов, полученных из коллоидных систем



Диоксид церия



a



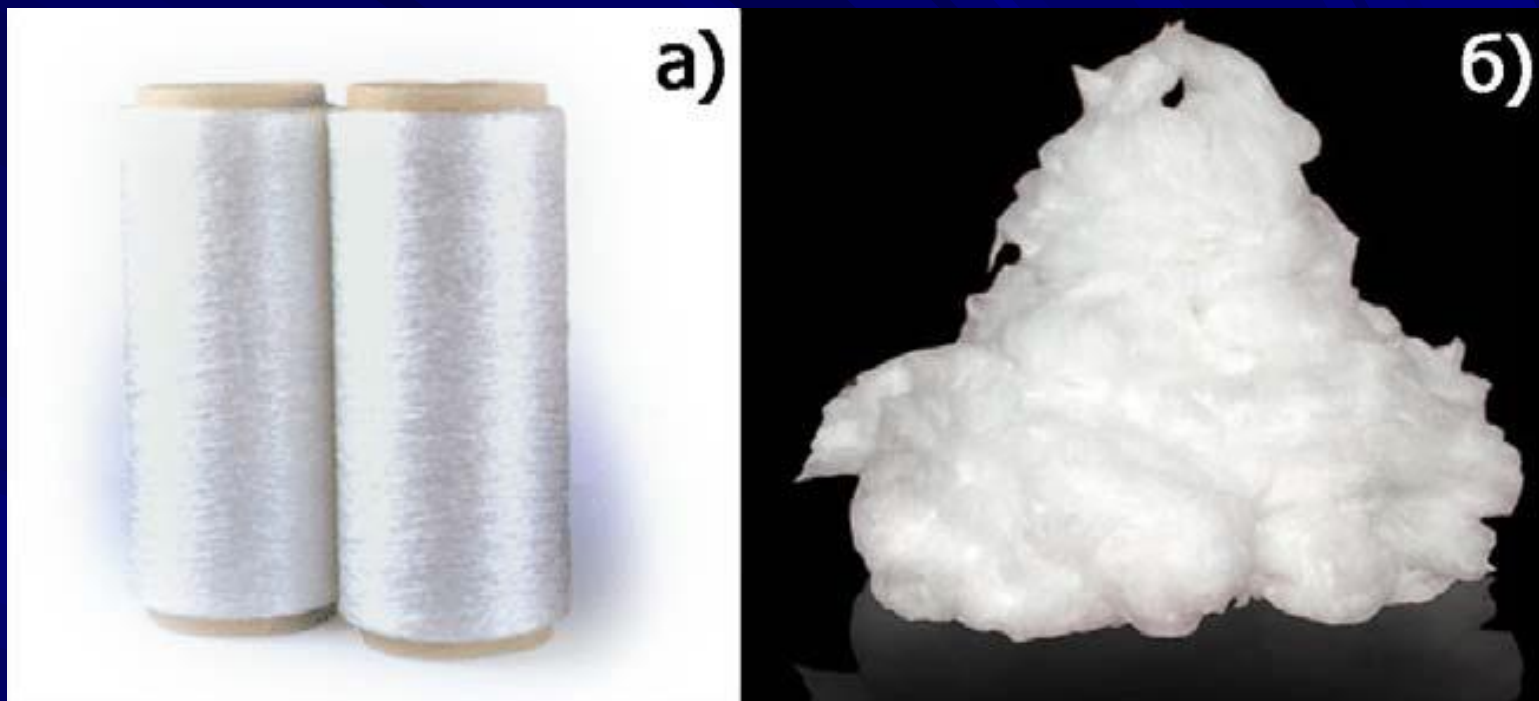
Золь-гель технология получения алюмооксидного волокна

-получение золя гидратированного оксида алюминия, который затем формуют в предкерамические волокна, как непрерывные, так и штапельные.

■ Стадии процесса:

1. приготовление прядильного раствора – золя, в т.ч. с добавками (полимеров, ПАВ, порошка Al_2O_3);
2. формование с получением гелевых волокон;
3. обжиг гелевых волокон (многостадийный).

■ В некоторых случаях прядильным раствором служит суспензия частиц Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$



Непрерывное (а) и штапельное (б) волокно на основе
оксида алюминия

- Выбор сырья для приготовления золя влияет на условия формования и свойства гелевых волокон, а те, в свою очередь, – на технологические параметры термообработки.

Прядильный раствор

■ В качестве прекурсоров зольей можно выделить три класса соединений:

- основные неорганические соли,
- производные карбоновых кислот,
- алкоголяты алюминия.

1. Волокна, как правило, получают из растворов **основного хлорида алюминия** с атомным соотношением $Al : Cl = 2:1$. Это обусловлено широкой областью стабильности этих зольей – такие системы сохраняют требуемую вязкость 1-100 Па·с и стабильны вплоть до 40 мас.% в пересчете на оксид алюминия.

Коллоидные растворы гидроксихлорида алюминия получают взаимодействием либо алюминия, либо гидроксида алюминия с раствором соляной кислоты. Дисперсная фаза в таких растворах представлена частицами размером до 100 нм и содержащими до 40 атомов алюминия.

2. Золь может быть приготовлен из растворов **алюминиевых солей карбоновых кислот**: формоацетата $\text{Al}(\text{OH})(\text{CHO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, нитроацетата, бороацетата. Формоацетат алюминия применяется с добавками молочной кислоты, которая препятствует преждевременному гелеобразованию в таких растворах и позволяет получить золь с высоким содержанием алюминия.

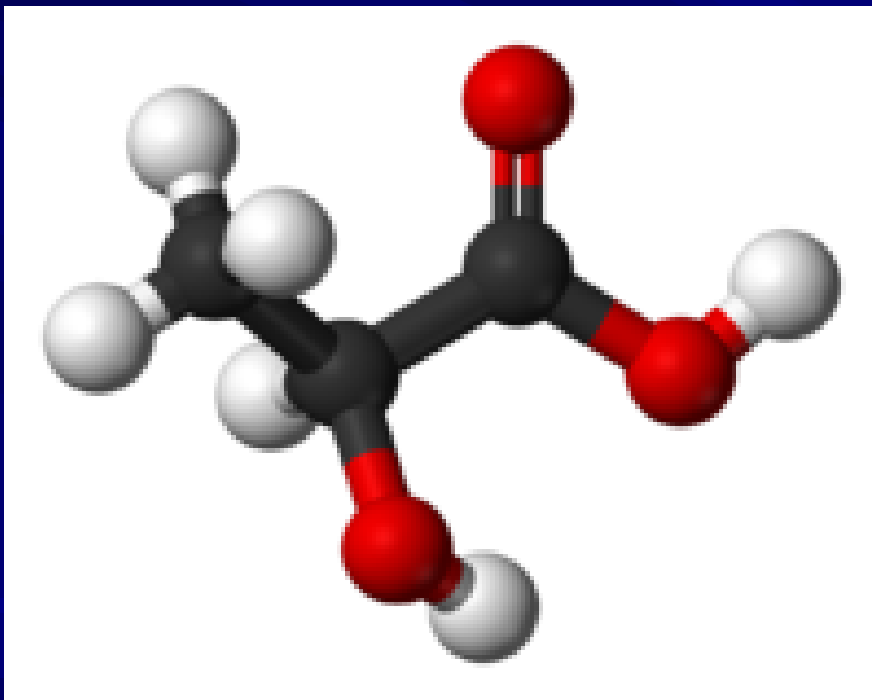
3. Неполный гидролиз **алкоголятов**: изобутилата или изопропилата алюминия для образования впоследствии линейных структур, в которых присутствуют коллоидные частицы, содержащие 10-200 атомов алюминия.

Кроме изобутилата или изопропилата алюминия проводят гидролиз соединений, в которых один из лигандов замещен на ацетилацетон (он сохраняется в структуре золя и после гидролиза).

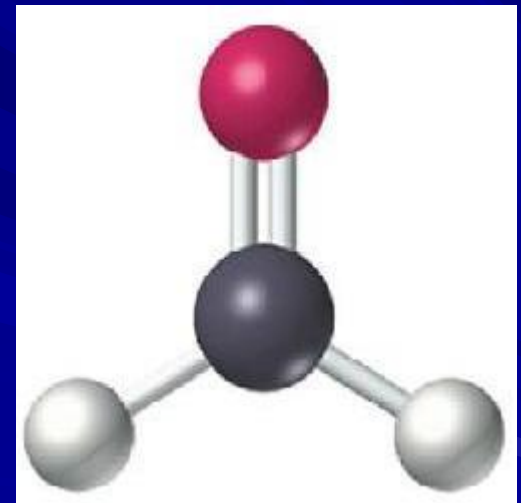
Благодаря предпочтительной ориентации уже на стадии золя, волокна из таких золь получают прочнее, чем из трехмерных полимерных золь.

Реагенты

Молочная кислота – лактат
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

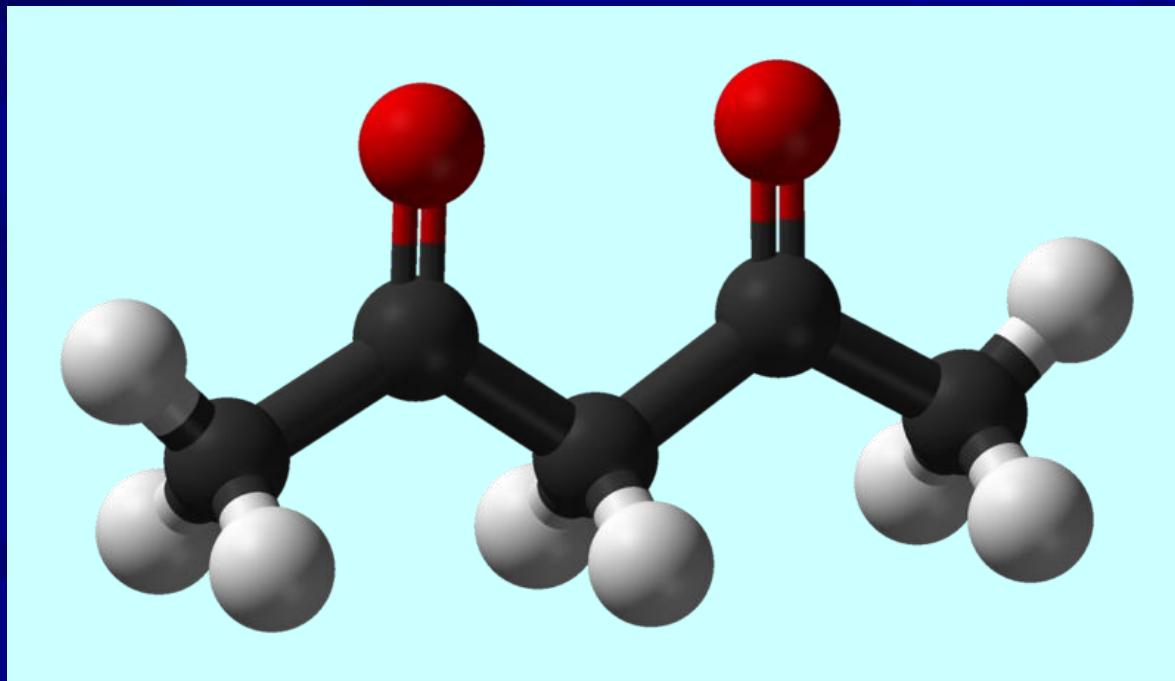
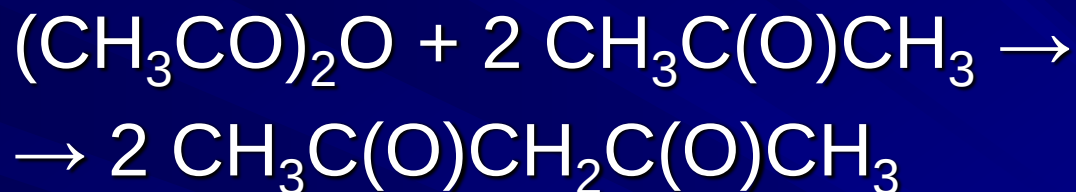


Формальдегид
(метаналь) CH_2O



Лабораторное получение ацетилацетона:

уксусный ангидрид и ацетон при добавке BF₃ в качестве катализатора:



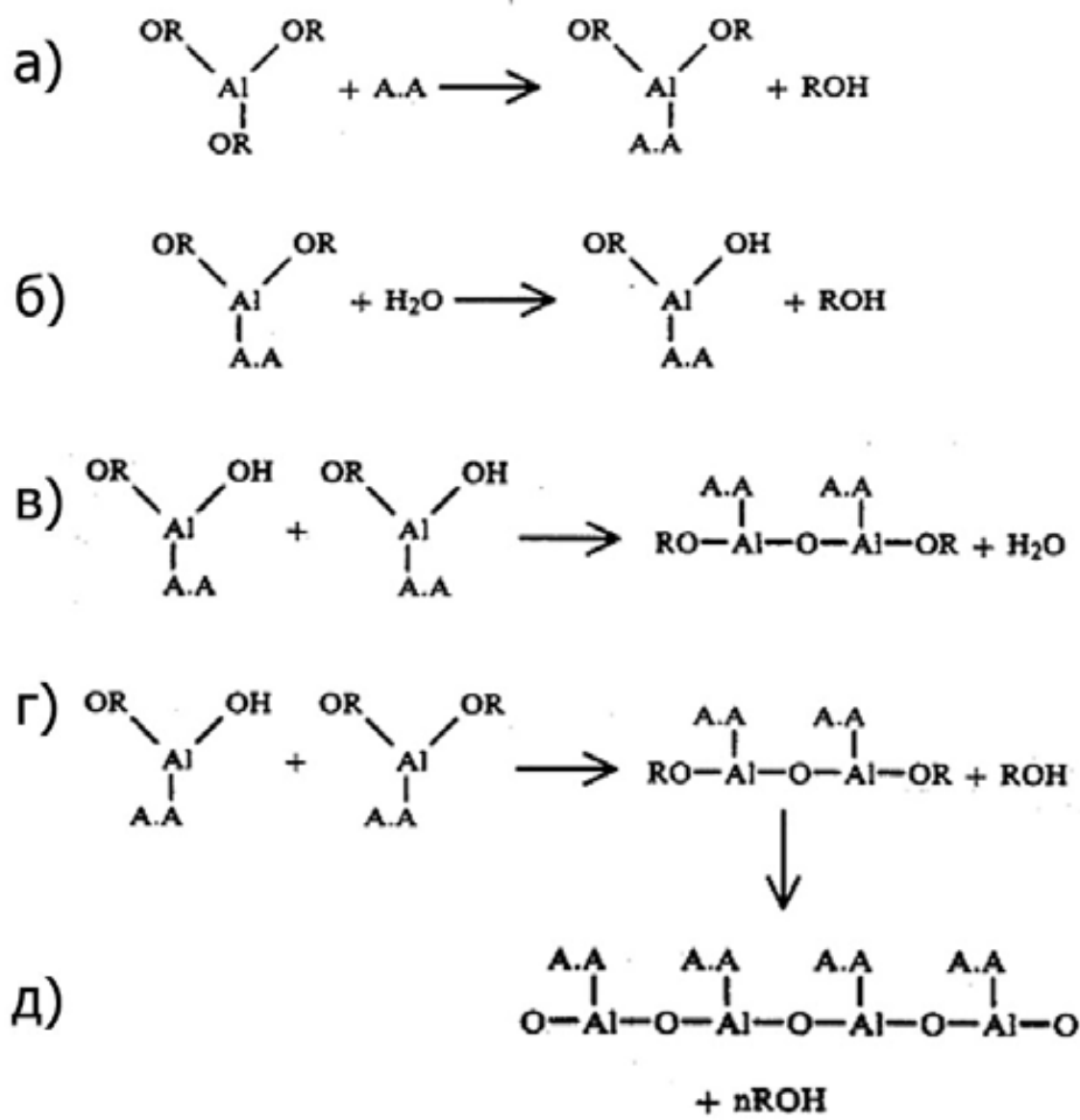


Рис. 2. Химизм процессов получения золя из алкоголятов: а) реакция алкоголята алюминия с ацетилацетоном, б) гидролиз полученного соединения, в), г) полимеризация под действием сильной кислоты (в- реагируют 2 молекулы из стадии б; в стадии г - одна из стадии б, другая - из в), д) структура золя [1]

- Вязкость и поверхностная энергия прядильного раствора должны быть таковы, чтобы обеспечивать равномерное отверждение волокон с постоянной и максимальной скоростью, т.е. в данном случае, переход «золь-гель» без фазового разделения компонентов. Для выполнения этого требования в состав прядильного раствора часто вводят **добавки**, которые позволяют:
 - 1. Регулировать вязкость и поверхностное натяжение прядильного раствора;
 - 2. Варьировать химический состав получаемых волокон;
 - 3. Вводить наночастицы оксидов.

В результате повышается эффективность процесса и получается максимально ориентированная микроструктура в **предкерамическом** волокне. Последнее после термической обработки позволяет улучшить механические свойства волокон.

Какие вещества могут служить добавками при получении керамического волокна?

- **Раствор ПВС** - в некоторых случаях можно обойтись без стадии образования золя.
- **Кремнийорганические соединения** -силоксаны, алкилсиланы и др. Кроме изменения химического состава волокон, они приводят к образованию уже на стадии золя линейных цепочечных структур, наличие которых благоприятно сказывается на «формуемости» прядильного раствора.
- **Соли магния и железа** - могут служить центрами кристаллизации оксида алюминия и предотвращают рост кристаллитов.
- **Наночастицы оксидов металлов** позволяют увеличить число центров кристаллизации оксида алюминия, а следовательно и снизить размер зерен, образующихся при термической обработке, и снизить пористость волокон.

Формование волокон

Для формования используют методы :

- **экструзионные** (для получения непрерывных волокон),
- **дутьевые и механические** (центробежные) методы (для получения штапельных волокон),
- **электроформование** (для получения тонких 2D-материалов).

Все эти методы можно объединить в группу методов т.н. «сухого» формования – **гелевые волокна получают в результате испарения растворителя**. В золь-гель процессе не используются методы «мокрого» формования, в которых отверждение прядильного раствора происходит в ванне с растворителем.

Перед формованием в некоторых случаях проводят фильтрацию прядильного раствора – для снижения доли неволокнистых включений в волокнах.

Механические (центробежные) методы

- Используются для получения штапельного волокна

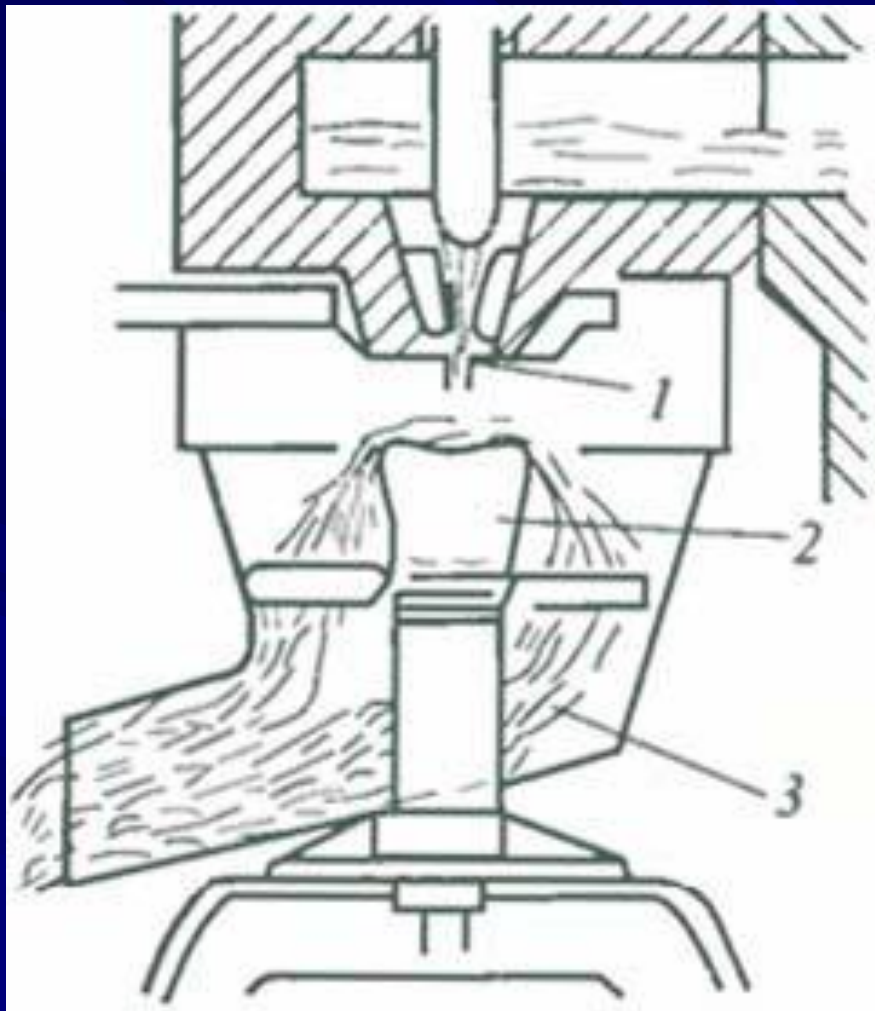
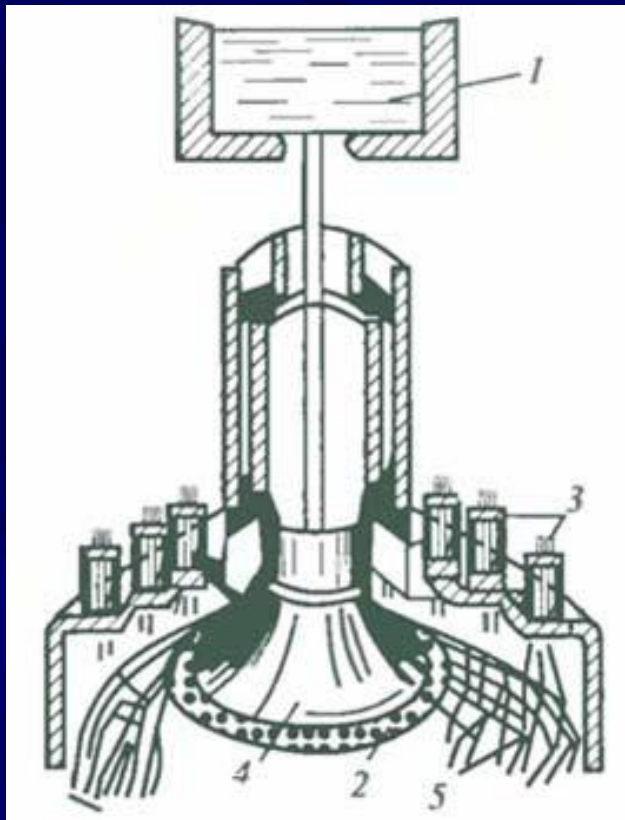


Рис. 3. Схема производства штапельного волокна центробежным способом. 1-струя золя, 2-вращающийся диск, 3-волокно [1].



Раствор непрерывной струей подается в вертикально расположенный шпиндель центрифуги, на нижнем конце которого закреплена чаша с множеством фильер на боковой поверхности. Под действием центробежных сил раствор продавливается через фильеры в виде тонких струек. Они подвергаются воздействию нагретого воздушного или газового потока, выходящих из кольцевого сопла, которое концентрично расположено относительно чаши, и перерабатываются в волокно.

Рис. 4. Схема производства штапельного волокна центробежно-фильтрно-дутьевым способом. 1- золь, 2- фильеры, 3-форсунки, 4-чаша, 5-вата.

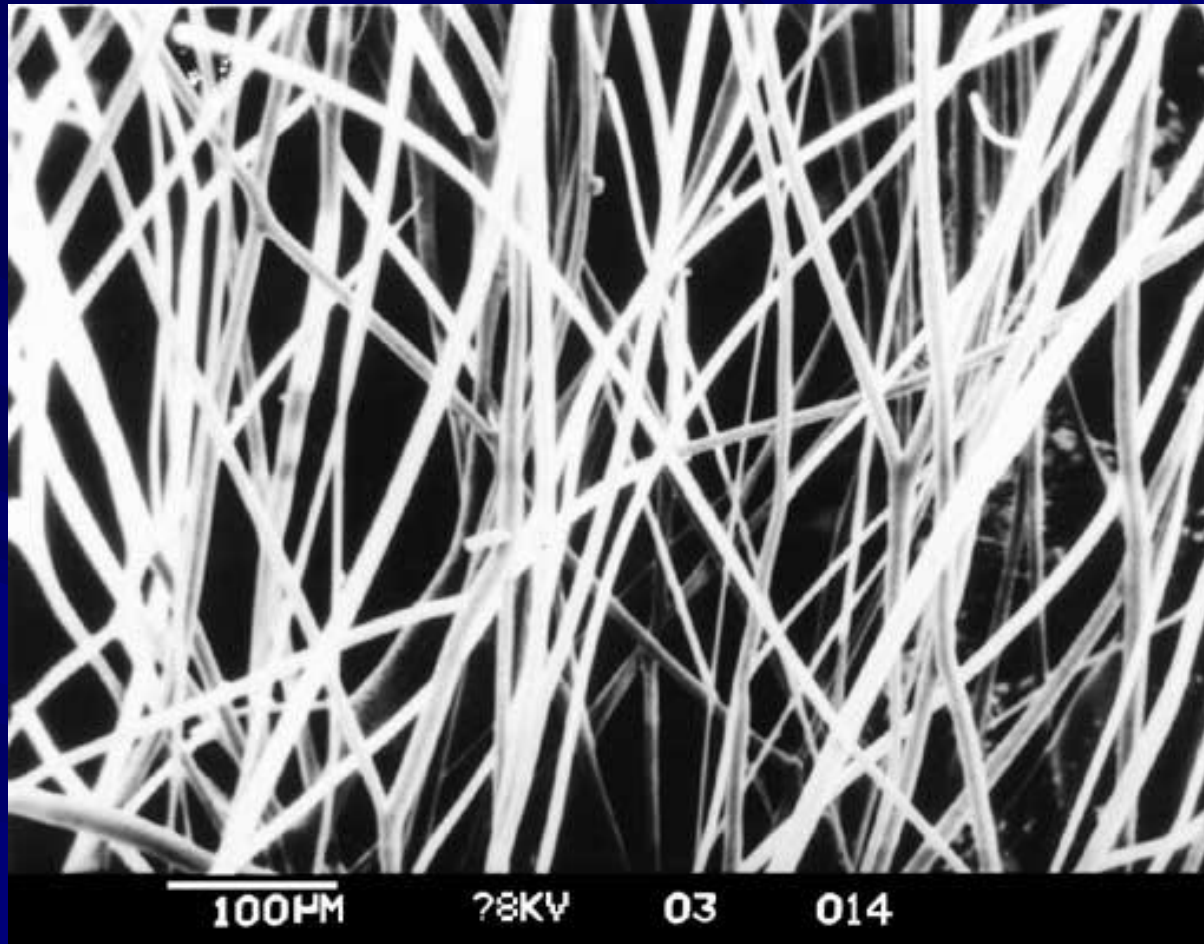


Рис. 5. Al_2O_3 волокна, полученные центробежно-фильерным способом [1]

Дутьевой метод

Вертикальный способ позволяет получать волокна меньшего диаметра с небольшой долей неволокнистых включений.

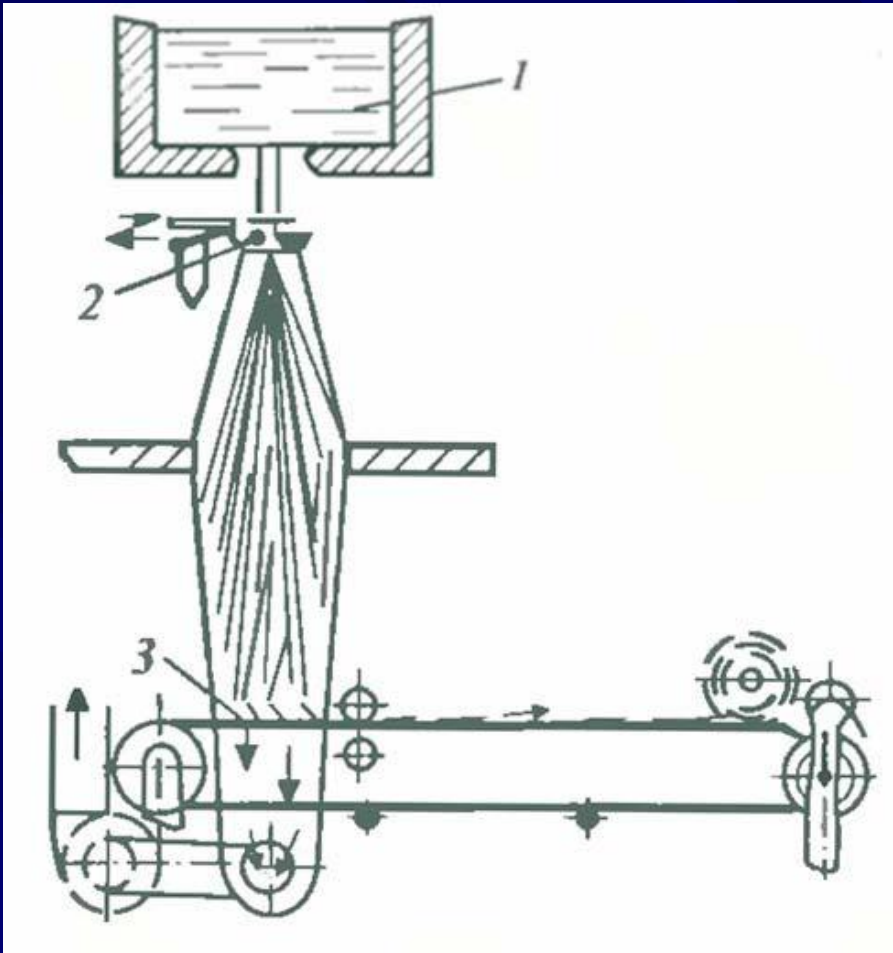


Рис. 6. Схема производства штапельного волокна способом вертикального раздува. 1- золь, 2-дутьевое устройство, 3-волокно [1] .

Экструзионный метод

Золь продавливается через фильеры, после чего предкерамические волокна наматываются на бобины и подаются на термообработку

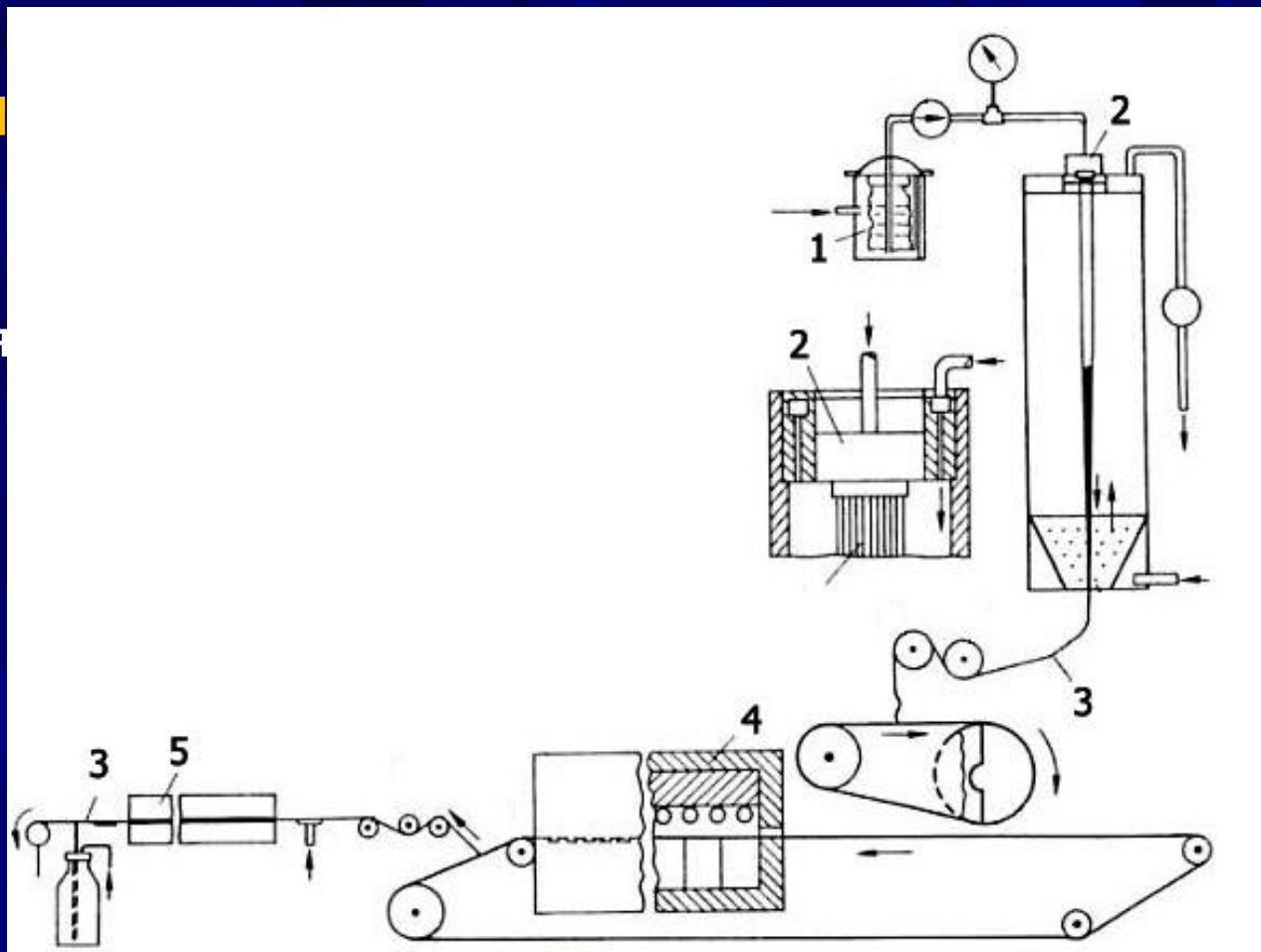


Рис. 7. Схема производства **непрерывного** волокна : 1- прядильный раствор, 2-дутьевое устройство, 3-волокно, 4 – печь, 5 – высокотемпературная печь [1] .

Электроформование

- – технология, включающая применение электромагнитного поля для получения волокон. Метод в промышленных масштабах применяется для формования полимерных волокон из их растворов и реже – расплавов. Однако, в последнее время (с 2002 года) на лабораторном уровне также используется для получения **предкерамических** волокон путем формования золь и суспензий.
- Процесс включает приготовление проводящего прядильного раствора, капли которого формируются на кончике капилляра, вытягивание капель в волокна под действием электростатического поля напряженностью несколько кВ и формирование тонкой вуали из волокон на коллекторе.

Преимуществом данного метода является возможность получения субмикронных и нановолокон , в том числе полых.

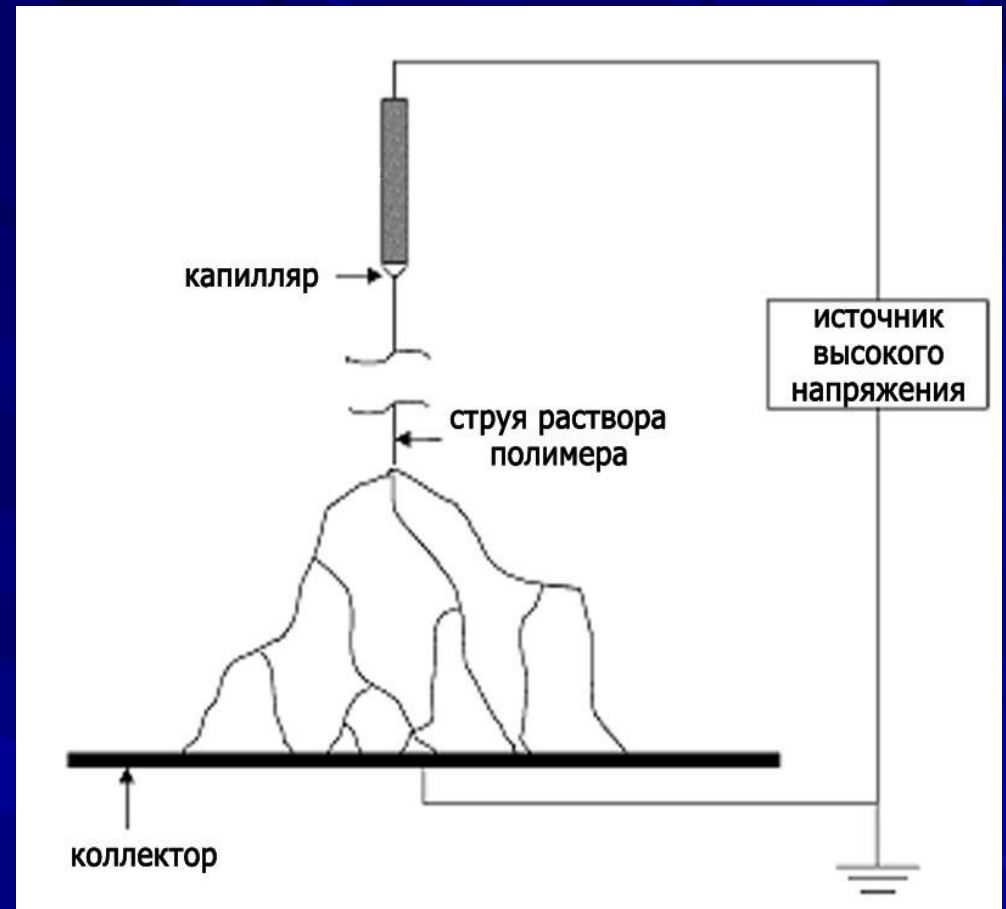
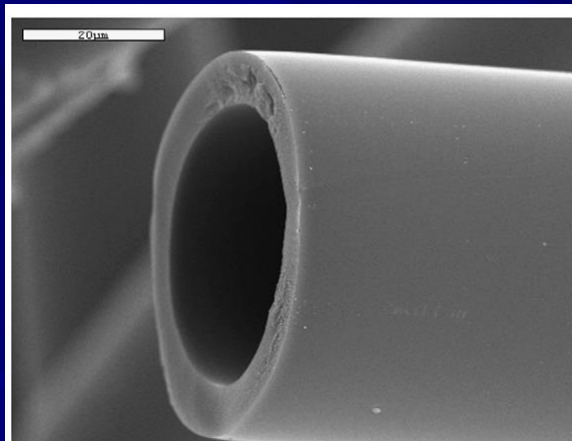


Рис. 8. Схема получения волокна методом электроформования [1]

Термическая обработка

- Термообработку гелевых волокон проводят в несколько стадий и при невысоких скоростях нагрева. Это позволяет равномерно удалять растворитель и органические компоненты из волокон, и как следствие минимизировать образование трещин и пор.

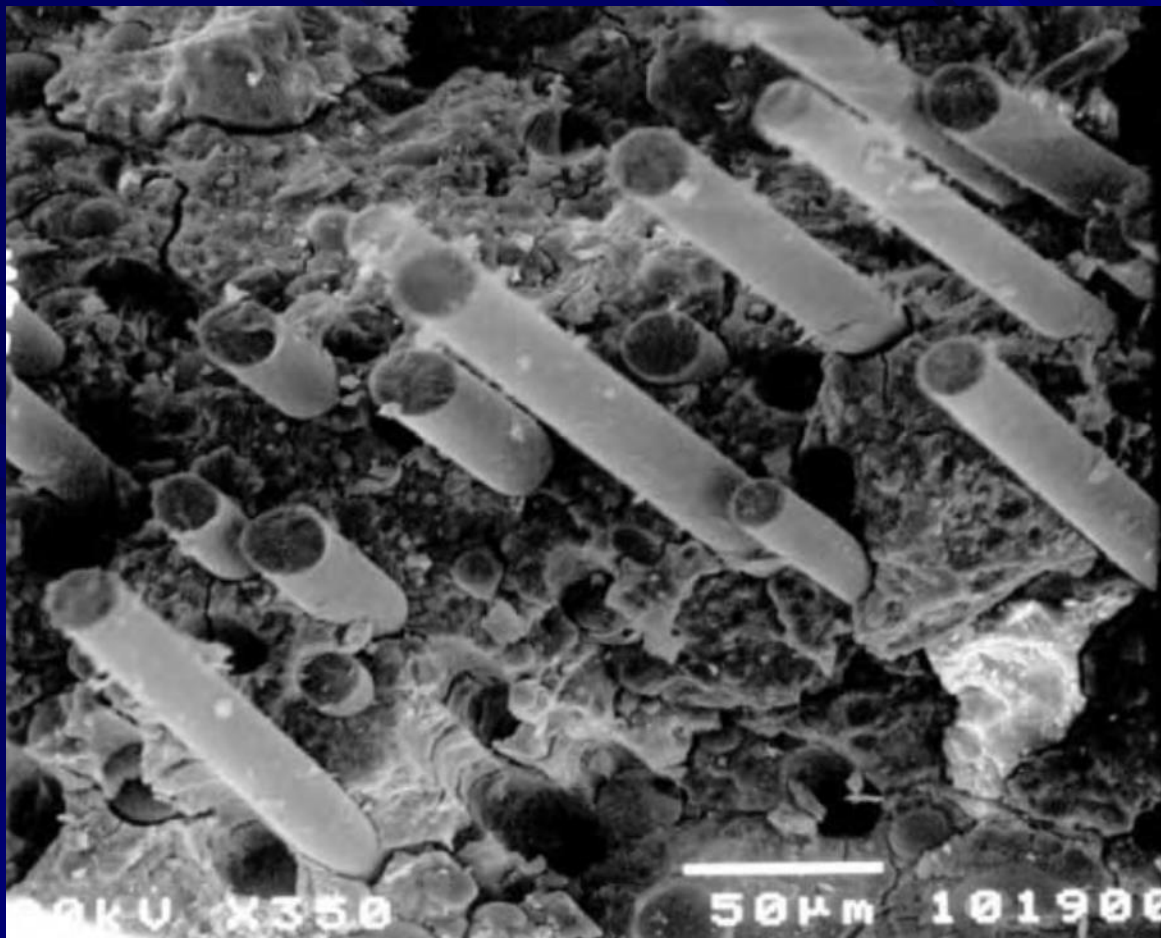
- На первой стадии нагревания из геля удаляется несвязанная вода, содержание которой составляет 10-25%.
- На второй, в температурном интервале 200-500 °С, удаляется структурная вода геля, и мягкий пластичный гель превращается в хрупкую пористую керамику. На этой стадии желательно снизить величину экзотермических эффектов, обусловленных деструкцией органических компонентов геля. Это достигается либо выбором подходящей атмосферы обжига (кислород, азот), либо его проведением при повышенной влажности. На этой стадии происходит значительная усадка волокон.
- Окончательная обработка при температуре выше 1000 °С приводит к получению плотной структуры. Контроль скорости нагрева на этой стадии особенно важен для производства непрерывного волокна.

Преимущества золь-гель процесса

- Главным преимуществом этого метода является его **энергоэффективность** – процесс получения золя и формирования волокна протекает при комнатной температуре и не требует постоянного нагрева шихты до температуры, превышающей 2000 °С.
- Метод позволяет **контролировать состав и структуру** волокон на стадии приготовления золя. Например, можно задавать предпочтительную линейную ориентацию уже на стадии золя, что отражается на механической прочности волокна.
- Гомогенность формируемой субстанции позволяет контролировать **размер и форму кристаллитов**, морфологию волокон и определяет узкое распределение волокон по диаметру.
- **Недостатки метода** – нестабильность золя во времени и чувствительность к колебаниям температуры (устраняются введением различных добавок).

Особенности разрушения волокна

- Все существующие на настоящий момент $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -волокна имеют ярко выраженную гранулярную структуру, что обуславливает и одинаковый механизм их разрушения. Наличие межзеренных пустот облегчает развитие трещин, возникающих на границах зерен.
- С уменьшением размера кристаллитов протяженность границы двух кристаллитов снижается, а следовательно возрастает и прочность контакта зерен. Кроме того, границы кристаллитов могут блокировать движение дислокаций в материале.
- Волокна сохраняют прочность до 1000°C , затем к упругой деформации добавляется пластическая, и при 1300°C волокно может разрушиться.



SEM micrograph of fractured surface of fiber-reinforced ash containing Ceramicrete.

SEM микрофотография поверхности излома композиционного материала (армированной волокном золы, содержащей керамические сплетение)



- Объемные волокна глинозема (тип ALBF-1) – особо чистый материал с относительно короткой длиной волокна .
Используется при вакуумном формовании жестких плит и форм высокой плотности, а также для усиления литой керамики и находит применение до 1800 ° C (3272 ° F).
Фирма ZIRCAR Ceramics (USA, Florida)



- Ткань идеально подходит для температур до 2200 ° C. Температура плавления 2590 ° C.
- Она подходит для таких приложений, как сепараторов аккумулятора высокой энергии, тепловой изоляции печей и для фильтрации горячих газов.

<http://zircarzirconia.com/products/type-zyk-15-zirconian-knit-cloth/>

Литература

1. И.М. Афанасов, Б.И. Лазорьяк. Высокотемпературные керамические волокна. Изд. МГУ.-М.:2010.-51 с.
http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/ht_ceramic_fibers.pdf
2. Получение волокнистого кремнеземистого наполнителя композиционных материалов по золь-гель технологии / О . Б. Скородумова, [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии.— 2004.— № 4.—С. 124—127.
3. Скородумова О. Б., Семченко Г . Д., Гончаренко Я . Н. Кристаллизация SiO_2 из гелей на основе этилсиликата // Стекло и керамика.—2001.— № 1.— С. 30—32.