

УДК 666.113.641':541.182.642/644:620.192.42

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-67-72

Ю.Е. Лебедева<sup>1</sup>, Н.В. Попович<sup>2</sup>, Л.А. Орлова<sup>2</sup>, А.С. Чайникова<sup>2</sup>, Д.В. Гращенков<sup>1</sup>**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ  $Y_2O_3-SiO_2$** 

*Представлены данные по исследованию реологических свойств растворов составов системы  $Y_2O_3-SiO_2$ , синтезированных золь-гель методом. Установлено влияние природы исходных реагентов, концентрации и молярного соотношения воды и алкоксидов на реологические свойства и процессы гелеобразования.*

**Ключевые слова:** золь-гель метод, иттрий-силикатная система, реологические свойства, гелеобразование.

*Data of rheological properties investigation of sol-gel solutions in the  $Y_2O_3-SiO_2$  system are presented in this work. Influence of initial reagent kinds, concentration and molar ration of water and alkoxydes on the rheological properties and gel-formation processes is determined.*

**Keywords:** sol-gel method, yttrium-silicate system, rheological properties, gel-formation.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева [D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia] E-mail: rector@muctr.ru

**Материалы и методы**

В настоящее время золь-гель метод используется для производства стекловидных, стеклокерамических и керамических материалов, применяемых в самых разных областях. Как правило, это материалы на основе тугоплавких оксидных систем [1–5]. Широкое применение золь-гель технологии обусловлено наличием ряда преимуществ золь-гель метода по сравнению с традиционными методами получения этих материалов. Можно выделить некоторые из них:

- снижение температуры синтеза, что дает возможность увеличить срок службы оборудования, исключить нежелательные процессы фазового разделения (ликвацию, кристаллизацию), экономить энергию;
- более высокая степень чистоты получаемых материалов, что обеспечивается исключением загрязняющих операций и отсутствием реакций с материалом сосуда и тигля;
- более высокая степень однородности получаемых материалов;
- возможность получения разнообразных материалов при различных вариантах процесса (порошков, монолитных, пористых материалов и т. д.);
- возможность получения стекла, минуя стадию варки, а также расширение границ области стеклообразования по сравнению с традиционной технологией [6, 7];
- в случае производства керамических материалов сокращается время твердофазного синтеза, поскольку уже в геле возникают фрагменты будущего материала, вследствие чего снижаются диффузионные препятствия при спекании [8].

В настоящее время к золь-гель технологии по-прежнему проявляется очень большой интерес учеными многих стран мира. Наиболее актуальным является производство порошков для изготовления керамики различного назначения, а также антикоррозионных и отражающих покрытий по стеклу, керамике, металлам и композитам [9–14].

В аналитическом обзоре, представленном компанией BCC Research [15], приведены результаты маркетинговых исследований Североамериканского рынка технологий высокоэффективных керамических покрытий в период 2012–2018 гг. Отмечено, что в 2012 г. общий объем продукции этого вида составлял 1,4 млрд дол., при этом доля высокопрочных изделий – 14%, режущих и обрабатывающих инструментов – 17% и около 64% рынка составляли покрытия для компонентов двигателей. В 2013 году объем рынка составил 1,7 млрд дол. с ежегодным средним приростом 7,6%, а покрытия для компонентов двигателей составили уже 68%. К 2018 г. объем продукции должен превысить 6,6 млрд дол. Представляют интерес результаты оценки динамики объема продукции, получаемой различными методами, в частности, термического напыления, PVD и CVD, и другими (окувание, золь-гель, микроокисление, с использованием лазерных технологий). Как видно из представленных на рис. 1 данных, основным методом получения керамических покрытий является термическое напыление, ежегодный прирост объема таких изделий составляет 8,1%, что вызвано в первую очередь быстрым развитием авиационной и космической техники. Для изделий, получаемых методом CVD, прогнозируется снижение

прироста объема изделий – с 15% в 2013 г. до 11% в 2018 г.

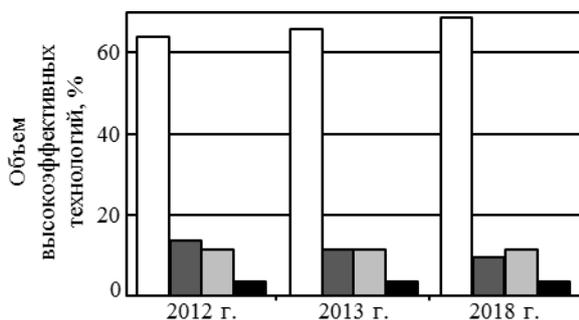


Рис. 1. Объем североамериканского рынка высокоэффективных керамических технологий в период 2012–2018 гг. (по данным BCC Research): □ – термическое напыление; ■ – PVD; ▒ – CVD; ■ – другие методы

Использование вакуумных методов нанесения (PVD, CVD) существенно ограничивается в связи с высокой стоимостью оборудования и значительным энергопотреблением. Становится все более очевидным, что дорогостоящие вакуумные методы нанесения покрытий могут быть заменены на более дешевые методы, способные одновременно обеспечивать снижение оптических и электрических потерь, отсутствие дефектов как внутри, так и на границах слоев, а также стабильность и надежность производственного процесса. Кроме того, PVD-метод характеризуется высоким уровнем повреждений в приграничной части контактирующих слоев. Частицы с высокой энергией бомбардируют поверхность, накапливая напряжения и дефекты, что приводит к увеличению скорости рекомбинации носителей и, соответственно, к уменьшению эффективности фотоэлектрического преобразования. CVD-метод в свою очередь имеет очень низкую пропускную способность, что вынуждает производителя иметь десятки CVD-камер, расходующих огромное количество электроэнергии. Метод ионно-плазменного напыления создает толстые пористые пленки.

Только при золь-гель методе предоставляется возможность формирования сверхчистых наноструктур заданного состава с условиями, достаточными для конструирования бездефектных переходов между слоями. Высокий потенциал золь-гель метода очевиден и связан с возможностью синтеза химических материалов. Данный метод позволяет создавать высокофункциональные пленочные покрытия, обладающие уникальными свойствами, при существенно более низкой стоимости производства. Желаемые поверхностные молекулярные структуры с улучшенными свойствами могут быть созданы либо в результате химического синтеза, либо модернизированы в процессе последующей стадии затвердевания. Таким образом, можно варьировать плотность и другие свойства пленок за счет изменения поглощенной

энергии во время обработки жидкой фазы с тем, чтобы сформировать функциональные химические структуры во время перехода из жидкого в твердое состояние.

К числу наиболее важных факторов, оказывающих влияние на кинетику процесса гелеобразования, относятся: природа исходных реагентов, концентрация и молярное соотношение воды и алкоксидов, pH растворов, условия гелеобразования и старения гелей, условия удаления растворителей (сушки). Путем варьирования этих и других условий синтеза на стадиях приготовления гелей можно регулировать структуру геля и на его основе получать материалы с требуемыми кристаллизационными, термическими и механическими свойствами. Оптимальное соотношение основных компонентов – тетраэтоксисилана (ТЭОС), воды, растворителей, катализаторов и примесей-модификаторов – в исходном растворе обеспечивает формирование устойчивого гомогенного золя, обладающего пленкообразующими свойствами.

Иттрий, скандий, лантан и лантаноиды составляют группу РЗЭ, совместно встречающихся в природе. Иттрий применяется для легирования и рафинирования сплавов, в виде  $Y_2O_3$  – в производстве цветных люминофоров, специального оптического стекла, катализаторов, огнеупоров, тиглей для плавки металлов, железиттриевых и алюмоиттриевых гранатов, катодов на основе оксидов. Иттрий применяется как конструкционный материал в ядерных реакторах, оксид иттрия ( $Y_2O_3$ ) – для изготовления иттриевых ферритов для радиоэлектроники, а также в качестве материалов для лазерных устройств [16–18].

Кроме того, иттрий и другие оксиды РЗЭ используются для получения перспективных керамических материалов, главным образом на основе  $Si_3N_4$  и SiC. После высокотемпературной термообработки силикаты иттрия формируются на границах зерна, что при кристаллизации улучшает механические свойства материала и температурную устойчивость, поскольку силикаты иттрия имеют высокие температуры плавления и прочностные характеристики. Силикаты иттрия имеют несколько полиморфных модификаций, способных при определенных температурах переходить друг в друга [19–23].

В данной работе исследовалось влияние соотношений воды и ТЭОС ( $R$ ), спирта и ТЭОС ( $S$ ) на вязкость растворов составов иттрийсиликатной системы и время гелеобразования. Оценка времени гелеобразования осуществлялась методом Айлера – по отклонению мениска в течение 1 мин при наклоне стакана с гелем под углом 45 град.

Важной характеристикой золя является его относительно высокая агрегативная устойчивость, т. е. способность сохранять свою гомогенность и подвижность в течение некоторого промежутка времени. Критерием потери устойчивости служили такие признаки, как выпадение осадка и появ-

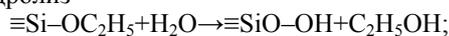
ление видимой границы расслоения жидкостей. При синтезе золь-гелей установлено, что факторами, влияющими на степень гомогенности раствора, являются последовательность смешения реагентов, продолжительность и температура процесса.

Свойства пленок, получаемых из пленкообразующих растворов, зависят от физико-химических характеристик этих растворов. Пленкообразующая способность растворов определяется склонностью к гидролитической поликонденсации исходных веществ, комплексообразованию и образованию коллоидных систем. Эти процессы сопровождаются изменением вязкости пленкообразующего раствора, которая может являться критерием пленкообразующей способности раствора.

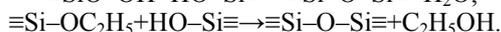
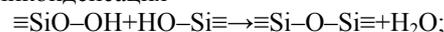
Процесс гелеобразования имеет особенно важное значение в технологии получения материалов золь-гель методом, поскольку именно на этом этапе формируется структура геля, включающего фрагменты структуры будущего материала, и во многом обуславливается протекание последующих процессов. Поэтому большое внимание уделялось изучению влияния соотношений вода/алкоксид ( $R$ ) и спирт/алкоксид ( $S$ ) на поведение растворов.

В общем виде процесс гелеобразования может быть описан с помощью схемы последовательных реакций:

– гидролиз

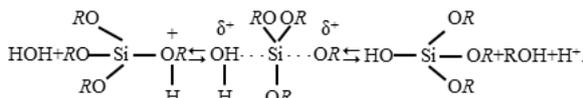


– поликонденсация



Вышеизложенная схема является лишь формальным изображением процессов гидролиза и поликонденсации и позволяет дать общее представление о сути золь-гель метода. На самом деле процессы протекают одновременно и по более сложному механизму.

Гидролиз алкоксисиланов происходит исключительно вследствие разрыва связи  $\text{Si}-\text{OR}$ . Скорость гидролиза минимальна при  $\text{pH}=7$ , а в данном случае при увеличении концентрации  $\text{H}^+$  она существенно возрастает. Считается, что гидролиз алкоксисиланов является процессом бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2-\text{Si}$ ) с пентакоординированным переходным состоянием. При кислотно катализируемом процессе атом кремния атакует молекула воды:



Кислотно катализируемый процесс конденсации начинается с протонирования молекулы силанола. Протонированная молекула силанола более электрофильна и, следовательно, наиболее подвержена нуклеофильной атаке со стороны другой молекулы силанола. Реакция конденсации протекает преимущественно между нейтральными мо-

лекулами и силанольными группами мономеров или  $\text{OH}$ -группами, расположенными на конце силоксановой цепи. Поэтому в отличие от реакции гидролиза, увеличение концентрации  $\text{H}^+$  не приводит к увеличению скорости конденсации [24].

### Результаты

В результате проведенных исследований построены зависимости начальной вязкости растворов и продолжительности гелеобразования от состава, количества добавляемой воды и растворителя (спирта).

Определение вязкости растворов методом капиллярной вискозиметрии проводили сразу после приготовления растворов. Полученные данные приведены на рис. 2. Видно, что с увеличением содержания оксида иттрия и, соответственно, снижением содержания  $\text{SiO}_2$  в растворах вязкость уменьшается. Известно, что механизм реакций гидролиза и поликонденсации во многом зависит от соотношения  $R$ . Увеличение соотношения воды к алкоколяту в 2 раза (от 40 до 80) приводит к снижению вязкости растворов, замедлению процессов гидролиза и поликонденсации и, соответственно, к существенному возрастанию продолжительности гелеобразования – в  $\sim 3-6$  раз.

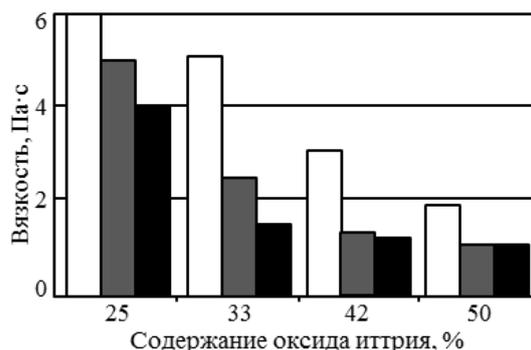


Рис. 2. Зависимость вязкости от состава растворов и степени разбавления  $R$ : 40 (□), 60 (■) и 80 (■)

На рис. 3 приведены зависимости продолжительности гелеобразования от состава раствора, степени его разбавления ( $R$ ) и соотношения спирт/ТЭОС ( $S$ ). В отличие от воды спирт является только растворителем и не принимает участия в процессах структурообразования. Поэтому увеличение концентрации спирта приводит к монотонному увеличению продолжительности гелеобразования.

Результаты исследований показали, что существенное влияние на скорость процессов гелеобразования оказывает и соотношение основных компонентов составов, т. е. соотношение оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . С уменьшением в растворах тетраэтоксисилана уменьшается вязкость растворов и увеличивается продолжительность гелеобразования в связи с замедлением процессов поликонденсации.

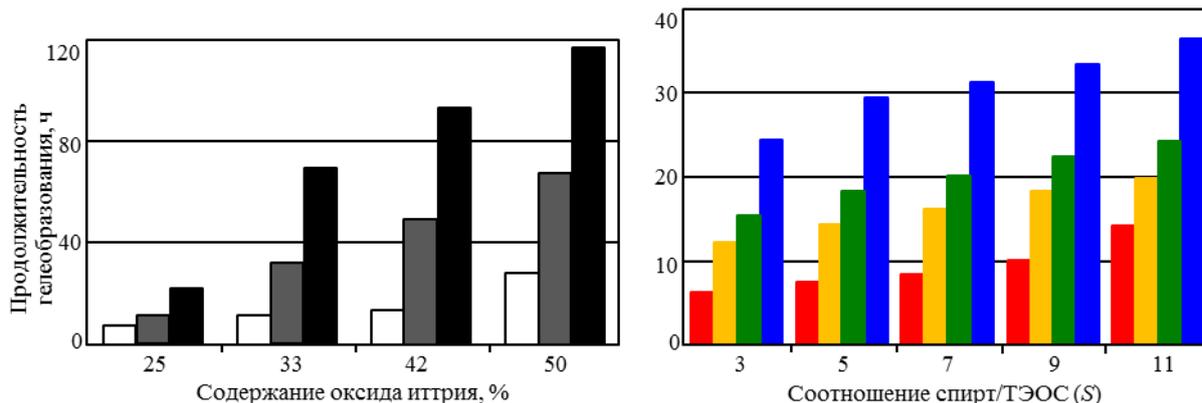


Рис. 3. Зависимость продолжительности гелеобразования от состава, степени разбавления ( $R$ : 40 (□), 60 (■), 80 (●) и соотношения спирт/ТЭОС ( $S$ ) при содержании оксида иттрия, %: 25 (■), 33 (■), 42 (■), 50 (■)

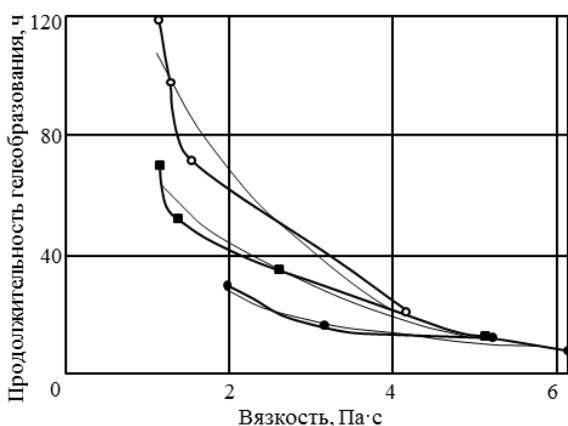


Рис. 4. Зависимость продолжительности гелеобразования от исходной вязкости для серий растворов с различной степенью разбавления  $R$ : 40 (●), 60 (■), 80 (○)

На рис. 4 представлены зависимости вязкости и длительности гелеобразования для трех серий растворов. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что характер зависимости различен для разных значений  $R$ : для составов с  $R=40$  зависимость имеет степенной характер ( $y=58,153x^{-1,046}$ , где  $x$  – вязкость раствора, мПа·с;  $y$  – продолжительность гелеобразования, ч), а для составов с  $R=60$  и  $R=80$  описывается логарифмической функцией ( $y=-35,59\ln(x)+69,06$  и  $y=-67,76\ln(x)+115,6$  соответственно). Эти данные позволяют сделать вывод, что в растворах с относительно низкой степенью разбавления ( $R=40$ ) скорость процессов структурообразования в наибольшей степени определяется именно соотношением основных оксидов и концентрацией ТЭОС, что обеспечивает стабильность характеристик вязкости растворов и воспроизводимость результатов.

Кинетические кривые зависимости вязкости растворов от продолжительности структурообра-

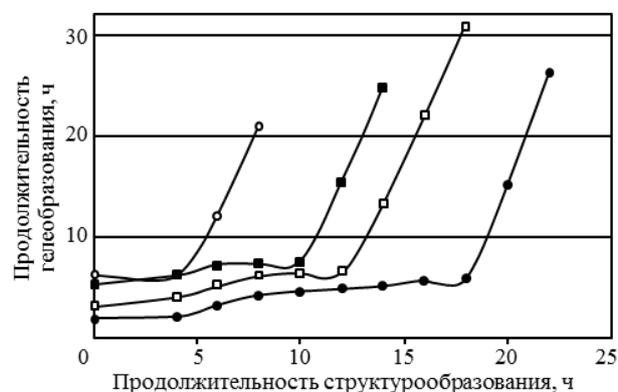


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов от продолжительности структурообразования при содержании оксида иттрия 25 (○), 33 (■), 42 (□) и 50% (●)

зования для всех составов представлены на рис. 5. Видно, что изменение характера вязкости для всех составов идентично – на кинетических кривых наблюдаются два участка. Первый – практически параллельный оси абсцисс – соответствует протеканию реакций гидролиза тетраэтоксисилана и конденсации образующихся мономеров в димеры. Дальнейшее более интенсивное возрастание вязкости обусловлено протеканием процессов поликонденсации с образованием силоксановой связи Si–O–Si.

При старении геля продолжается поликонденсация непосредственно в сетке геля (пока сохраняются группы Me–OH), проявляется синерзис (самопроизвольное уменьшение объема сетки, сопровождающееся выделением жидкости из пор), наступает огрубление пространственной сетки за счет процессов растворения и переосаждения вещества, из которого состоят первичные частицы разных размеров. Это связано с процессом образования дополнительных связей между



Рис. 6. Вид геля с содержанием иттрия 50% в процессе старения (а) и после сушки (б)

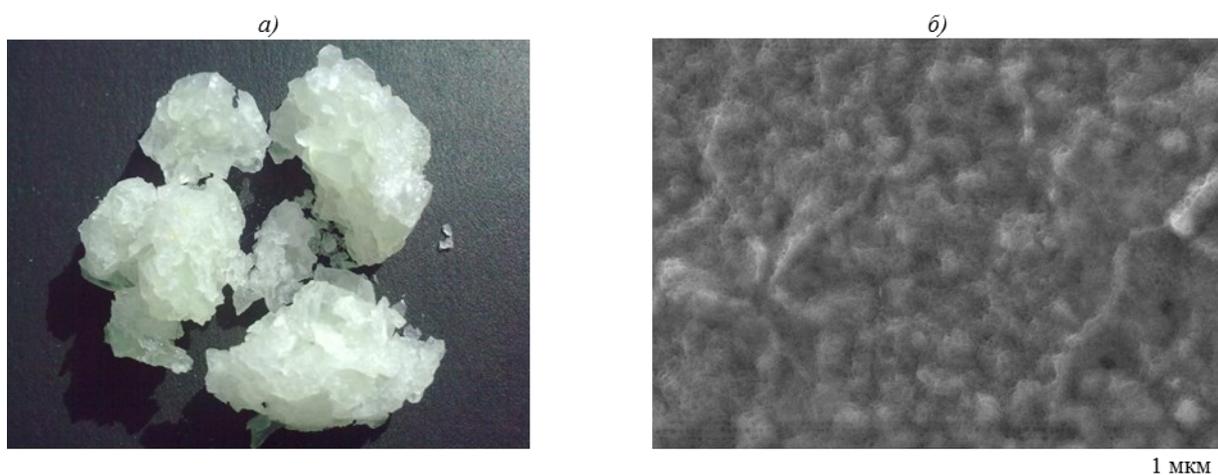


Рис. 7. Внешний вид (а) и микроструктура (б) высушенного геля

частицами внутри звеньев сетки, а также между соседними цепями [24, 25].

Полученные гели системы  $Y_2O_3-SiO_2$  подвергали старению при комнатной температуре в вытяжном шкафу. Во всех растворах во время сушки были замечены значительная усадка, растрескивание и выделение белых игольчатых кристаллов. Рентгенофазовый анализ показал присутствие кристаллогидрата нитрата иттрия ( $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) [26]. Вид геля с выделившимся кристаллогидратом до и после сушки показан на рис. 6.

Результаты старения существенно проявляются на стадии сушки. Сушка – важная операция золь-гель технологии. Она вызывает глубокие изменения в геле и сопровождается большой усадкой, увеличением плотности упаковки первичных частиц, уменьшением зазоров между ними и сокращением удельной поверхности материала. При сушке происходит испарение жидкости из капилляров. Под действием капиллярных сил происходит сжатие геля и возможно возникновение механических напряжений, которые могут приводить не только к деформации, но и к разру-

шению гель-сфер [24]. Сушку гелей проводили в чашках Петри (для увеличения площади испарения и, следовательно, скорости) для удаления остаточной жидкости (смесь воды и спирта) из пор геля, а также летучих продуктов. На рис. 7 представлены внешний вид и микроструктура высушенного геля с содержанием иттрия 50%. Видно, что структура порошка представлена агломератами, состоящими из наноразмерных частиц и образующимися в результате коагуляции.

#### Заключение

Выявлена взаимосвязь между химическим составом золь-гель композиций на основе иттрий-силикатной системы, природой прекурсоров, соотношением воды и спирта к алкоголятам ( $R, S$ ) и продолжительностью структурообразования. Варьирование данными факторами позволяет регулировать длительность гелеобразования в пределах от 24 до 300 ч и обеспечивать рабочий интервал вязкости зольей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Akpan U.G., Nameed B.H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts //Applied Catalysis A: General. 2010. V. 375. P. 1–11.
2. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection //Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. P. 327–338.
3. Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Симоненко Н.П., Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов тантала-циркония Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> и тантала-гафния Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> через золь-гель технику //Журнал неорганической химии. 2011. №56(11). С. 1763–1769.
4. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония-гафния-иттрия с использованием золь-гель техники //Журнал неорганической химии. 2012. №57(3). С. 355–361.
5. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенков Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н. Функционально градиентный композиционный материал SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), полученный с применением золь-гель метода //Композиты и наноструктуры. 2011. №4. С. 52–64.
6. Zarzyki J. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology //J. of Sol-Gel Science and Technology. 1997. №8. P. 17–22.
7. Mackenzie J.D. Sol-Gel Research-Achievements Since 1981 and Hrospects for the Future //J. of Sol-Gel Science and Technology. 2003. №26. P. 23–27.
8. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов //Стекло и керамика. 2003. №10. С. 17–22.
9. Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Щеголева Н.Е., Наумова А.С., Гапонов Б.Н. Стеклокерамический композиционный материал //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 368–372.
10. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
11. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
12. Гаямов А.М., Будиновский С.А., Мубояджан С.А., Косьмин А.А. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутениейсодержащего сплава марки ВЖМ4 //Труды ВИАМ. 2014. №1. Ст. 01 (viam-works.ru).
13. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 359–368.
14. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 06 (viam-works.ru).
15. <http://www.bccresearch.com/avm/AVM015C.asp>.
16. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
17. Emilie Courcot, Francis Rebillat, Francis Teyssandier, Caroline Louchet-Pouillier. Thermochemical stability of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system //Journal of the European Ceramic Society. 2010. V. 30. P. 905–910.
18. MacLaren I., Richter G. The structure and possible origins of stacking faults in gamma-yttrium disilicate //Philosophical Magazine. 2009. V. 89. №2. P. 169–181.
19. Shen Xiaoyi, Zhai Yuchun. Preparation and optical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> powder //Rare metals. 2011. V. 30. №1. P. 33–38.
20. Ya-Qin Wang, Jian-Feng Huang, Li-Yun Cao and Xie-Rong Zeng Direct. Preparation of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Nanocrystallites by a Microwave Hydrothermal Process //ISRN Nanotechnology. 2011. V. 1. P. 1–5.
21. Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou. Thermal properties of single-phase Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> //Journal of the European Ceramic Society. 2009. №29. P. 551–557.
22. Aparacio M., Duran A. Yttrium silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-silicon Carbide Composites //J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. №6. P. 1351–1355.
23. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических волокнистых материалов и бериллиевых сплавов //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. №1 (materialsnews.ru).
24. Химич Н.Н. Синтез кремнегелей и органо-неорганических гибридов на их основе: автореф. дис. д.х.н. СПб. 2004. 40 с.
25. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов: Монография. СПб.: Техномедиа, Элмор. 2008. 255 с.
26. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Попович Н.В., Ананьева Ю.Е. Процессы структурообразования при получении иттрийсиликатных материалов золь-гель методом //Стекло и керамика. 2007. №1. С. 3–6.