

Синтез электровакуумных стекол по золь-гель технологии

Т. К. Павлушкина, к.т.н.

(ОАО «Институт стекла», г. Москва)

Силикатные стекла, относящиеся к классу электровакуумных, отличаются тугоплавкостью: высокими температурами варки (1500–1640°C) и осветления, порядка 1470–1520°C, тем более это относится к безщелочным составам. При изготовлении стеклоизделий наблюдается низкий выход годных из-за наличия мелкой мошки и свилей, совершенно не допустимых в стеклодеталях специального назначения.

Наиболее перспективным способом получения высокооднородных стекол является золь-гель технология, заключающаяся в получении аморфных шихт на основе гелей с последующим их плавлением по традиционной стекольной технологии.

Суть метода сводится к приготовлению растворов на основе чистых растворимых сырьевых материалов (солей, гидроксидов металлов, металлоорганических соединений и золя кремниевой кислоты), переходу от раствора к золю и далее к гелю, высушиванию геля с образованием аморфной порошкообразной шихты. При этом в шихте достигается идеальное, на молекулярном уровне, смешение составляющих ее компонентов.

Помимо высокой чистоты и однородности стекла, применение таких шихт обеспечивает снижение температуры стеклообразования в среднем на 150–200°C в связи с высокой дисперсностью частиц шихтовой смеси, ее аморфностью и образованием химических связей, характерных для стеклообразного состояния. В то же время большая газонасыщенность шихты осложняет проведение процесса осветления стекломассы и, в случае высоковязких расплавов, не всегда позволяет снизить температуру синтеза.

Преимущество указанной технологии заключается в большей степени однородности, достигаемой при использовании взаиморастворимых соединений основных элементов, входящих в состав стекла: алкоксидов, нитратов, хлоридов, ацетатов взамен обычных твердых полидисперсных оксидов, карбонатов или других солей металлов. Высокая степень чистоты обеспечивается исключением дополнительных операций по измельчению сырьевых материалов, используемых при традиционной технологии стекловарения. Снижение температур синтеза дает возможность увеличения срока службы основного технологического оборудования и исключает нежелательные процессы фазового разделения, такие как ликвация или кристаллизация.

Немаловажным этапом в золь-гель технологии является приготовление многокомпонентных растворов. Нами для введения в состав раствора оксида кремния выбран тетраэтилортосиликат (ТЭОС). Элементы, входящие в состав матрицы, вводили через соли, растворимые в воде и этаноле, в виде нитратов, хлоридов или ацетатов. В некоторых случаях осуществляли растворение оксидов или карбонатов элементов в концентрированной азотной или соляной кислоте и в дальнейшем использовали полученные растворы нитратов или хлоридов. В качестве растворителей применяли бидистиллированную воду и этиловый спирт абсолютированный или 96% водный.

Одним из основных требований, предъявляемых ко всем исходным материалам, является высокая степень чистоты, особенно по содержанию тяжелых металлов, которое не должно превышать 1×10^{-3} мол.%. Для приготовления основных серий составов использовали реактивы квалификации марок «чда» и «хч».

Растворы готовили в стаканах из химико-лабораторного стекла, а также в полистироловых или тефлоновых контейнерах путем последовательного добавления водно-спиртовой смеси ТЭОС к растворам солей. Гелирование проводили в изотермических

условиях при температурах порядка 60-80°C в сушильном шкафу или в жидкостном термостате, оснащенный мешалкой.

Полученные гели высушивали, после чего прокаливали при температурах 300-850°C и различном времени выдержки до получения ксерогелей.

Плавление полученной массы проводили в кварцевых тиглях в электропечи.

В качестве катионов – модификаторов структурной сетки первоначально использовали хлориды соответствующих элементов. Положительным моментом их применения является меньшая цена и большая доступность реагентов в сочетании с высокой растворимостью в воде, что способствует увеличению скорости гелирования и получению более концентрированного продукта.

Время гелирования растет линейно с увеличением отношения этанол : ТЭОС, т. е. по мере разбавления раствора, при этом существует оптимальное соотношение вода : ТЭОС, обеспечивающее минимальное время гелирования раствора, причем величина указанного соотношения растет с увеличением содержания этанола от 4 до 6.

Подкисление раствора до pH равного 1 проводили путем добавления в смесь соляной кислоты.

Гелирование происходило в течение одних суток, сушку геля осуществляли в тонком слое при 70°C за три часа и затем при температуре 100°C около двух часов. Нагрев проводили в два этапа: 400°C – 1 час и 800°C в течение 2,5 – 4 часов в тигле с крышкой.

Однако этот метод не пригоден в случае составов, содержащих оксид цинка, т. к. наблюдается на крышке кристаллический налет хлорида цинка вследствие селективной летучести катиона цинка в присутствии ионов хлора на высокотемпературной стадии термообработки, что приводит к смещению синтетического состава.

Вторым был опробован нитратный вариант с использованием азотнокислых солей. Азотнокислый кальций приготавливали путем растворения углекислого кальция в азотной кислоте, т. к. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ очень гигроскопичен и его сложно обезвоживать. Затем растворяли азотнокислые соли других элементов, входящих в заданный состав синтезируемого стекла, в рассчитанном количестве дистиллированной воды.

Известно, что барийсодержащие нитратные растворы склонны к выпадению в осадок, причем, если к гидролизованному эфиру ортокремниевой кислоты прилить раствор нитрата бария, то осадок образуется сразу.

Во избежание выпадения осадка из раствора следует с особой тщательностью проводить растворение и смешивание компонентов, и нитрат бария приливать к смеси гидролизата – водно-спиртового раствора ТЭОС с растворами нитратов других элементов.

Третий синтез был проведен на основе уксуснокислых солей металлов, входящих в состав стекла. Введение кремнезема можно осуществлять через ацетат кремния, но ввиду его высокой цены и малой доступности мы использовали ТЭОС. В данном случае гелирование наблюдается уже через 4 часа, очевидно это связано с агрегацией на коллоидных частицах гидрозоля $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, неизбежно образующегося в результате гидролиза ацетата алюминия. Однако ацетат алюминия очень неустойчив во времени и создает трудности при работе с ним. Процесс сушки геля следует вести осторожно, подбирая температурно-временные параметры, из-за высокой склонности материала к коксованию.

Также нами был опробован вариант смешанного раствора, содержащий нитраты и ацетаты, входящие в состав солей.

Обнаружено, что сравнение чисто нитратного раствора со смешанным приводит к уменьшению количества вводимого этилового спирта от 150 до 214 л на 100 кг шихты и снижению количества воды от 5 до 36 л на 100 кг шихты в зависимости от синтезируемого состава стекла.

Уменьшение концентрации органической составляющей и воды благоприятно сказывается на процессах сушки гелей, термообработки ксерогелей и осветления стекломассы.

Исследование изменения структуры материалов в течение процесса превращения золь-гель-стекло от раствора до стеклообразного состояния проводили с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), являющегося наиболее информативным методом изучения сверхтонкой структуры (СТС), для чего в приготавливаемые растворы вводили катион модификатор Cu^{2+} в виде раствора азотнокислой меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,5 мол.% сверх 100% состава шихтовой смеси.

Спектр ЭПР растворов представляет собой суперпозицию двух спектров с СТС с различающимися параметрами, указывающими на присутствие двух типов окружения катиона меди в зольном растворе за счет разных составов сольватной оболочки, что невероятно, учитывая сложный состав жидкой компоненты. В осушенном геле и образцах, термообработанных при температурах 300-500°C, наблюдается один тип спектров меди, позволяющий предположить, что при указанных температурах не происходит полного испарения воды из пор образцов, и ион меди так же, как и в золе, окружен группами ОН. Увеличение температур обработки до 600 и 700°C приводит к резкому изменению спектра ЭПР. Компьютерное моделирование показывает, что каждый из этих спектров состоит из двух спектров, один из которых спектр с СТС принадлежит катиону меди, окруженному водой, и другой представляет собой бесструктурную изотропную линию ионов двухвалентной меди Cu^{2+} , связанных спинспиновыми взаимодействиями, т. е. при температурах обработки ксерогеля медь имеет тенденцию к образованию кластеров в некоторых областях образцов, что связано с поликонденсацией геля. Увеличение температуры обработки до 800°C приводит к появлению малоинтенсивного спектра с СТС, близкого к наблюдаемым в силикатных стеклах. Рентгенофазовый анализ подтверждает аморфную структуру исследуемого материала.

С повышением температуры увеличивается интенсивность сигнала, связанного с формированием стекла, и уже при 1300°C этот сигнал превышает сигнал от гидратированной меди. Однако молекулы воды присутствуют даже при температуре обработки равной 1500°C, но в небольшом количестве, причем в стекле, полученном на основе нитратов, эта величина составляет около 10%, а в случае нитратоацетатного состава исходного золя количество воды в стекле уменьшается до 1-3%.

Часть ксерогеля, полученного из нитратного золя, растиралась в агатовой ступке до величины зерна 50-100 мк и далее проводили термообработку параллельно с ксерогелем, состоящим из более крупных частиц, порядка 1-4,5 мм. Обнаружено, что тонкое измельчение ксерогеля перед термообработкой приводит к резкому, до 30% увеличению гидратных групп в стекломассе, выдержанной при 1550°C. Таким образом, оптимальная величина частиц ксерогеля должна находиться в пределах 1-4,5 мм.

На основе анализа данных ЭПР можно сделать вывод, что формирование стеклофазы начинается во время термообработки при температуре 800°C, при которой необходимо делать длительные выдержки, что подтверждается и с помощью дифференциально-термического анализа.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наиболее перспективными являются смешанные нитратоацетатные составы исходных золей, и стекла, синтезированные на их основе, отличаются высокой однородностью, отсутствием свиелей и кристаллических включений, а также высоким светопропусканием в видимой области спектра.

Использование разработанной технологии позволяет увеличить выход годных стеклоизделий.