

УДК 666 266(088.8)

## ЖИДКОФАЗНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КСЕРОГЕЛЕЙ ФТОРОМ С ЦЕЛЬЮ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ГЕЛЬНОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

А. А. БОЙКО<sup>1\*</sup>, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ<sup>2</sup>, И. М. МЕЛЬНИЧЕНКО<sup>2</sup>, Б. В. ПЛОЩ<sup>2</sup><sup>1</sup> Гомельский политехнический институт им. П. О. Сухого, Беларусь, 246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.<sup>2</sup> Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Беларусь, 246699, г. Гомель, ул. Советская, 104.

*Проведено исследование способов жидкофазного легирования пористых гелей фтором. Изучено влияние условий эксперимента на концентрацию гидроксильных ионов в полученном гелемном кварцевом стекле. Наилучшим источником ионов фтора для жидкофазного легирования является раствор фтористоводородной кислоты в ацетоне. Фторированное гелемное кварцевое стекло, полученное с помощью жидкофазного легирования, содержит 30±7·10<sup>-6</sup> мас.% гидроксильных ионов.*

**Введение.** Одним из перспективных методов получения особо чистого однородного кварцевого стекла для оптики, электроники и лазерной техники является золь-гель процесс – принципиально новый способ, позволяющий синтезировать стекло, минуя стадию варки [1].

Начало систематических исследований в области золь-гель синтеза стекол относится к концу 60-х – 70-х годов. В 80-е годы в эти исследования включились ведущие зарубежные университеты и фирмы, занимающиеся разработкой специальных стекол, ситаллов и волоконно-оптических элементов [2].

Наиболее интересным и перспективным для технологии стекла является способ непосредственного формирования изделия заданной формы путем гидролиза алкоксидов, поликонденсации гидролизатов и последующего уплотнения получаемых гелей при термообработке (без плавления), т.е. способ, в котором реализуется постепенный переход золь → гель → стекло. Получаемые путем золь-гель перехода стекла содержат избыточное количество воды в структуре в форме связанных гидроксильных групп, а также свободных молекул, что приводит при последующих термообработках (уплотнении гелей, переплаве в газовой горелке, вытяжке оптического волокна) к пузырению и даже вспениванию [3].

Известен способ введения ионов фтора в гелемное кварцевое стекло при промывке получаемых гидрогелей в слабых водных растворах фтористоводородной кислоты [4]. Однако этот про-

цесс имеет ряд недостатков: плохая воспроизводимость; растравливание гидрогелей в растворе кислоты; узкие границы концентраций вводимых ионов фтора в гелемное кварцевое стекло.

Аналогичные проблемы создаются при формировании монолитных кварцовидных стекол из пористого выщелачиваемого стекла [5].

Способ обезвоживания пористого стекла с помощью NH<sub>4</sub>F был описан в работе [6]. Обработка фторидом аммония заключалась в пропитке высушенных на воздухе пористых стеклянных пластин 30%-ным водным раствором NH<sub>4</sub>F при комнатной температуре в течение 20 мин. Затем избыток соли с поверхности пластин смывали дистиллированной водой, пластины сушили в термощкафу при 110 °С в течение 10 мин, охлаждали до комнатной температуры и погружали в 1 N раствор HNO<sub>3</sub> для фиксирования ионов F<sup>-</sup> в пористой структуре стекла. Далее следовала повторная сушка при 110 °С в течение 15 мин. Образцы помещали в специальный сосуд и нагревали на воздухе от 100 до 300 °С в течение 30 мин, а затем помещали в вакуумную печь, где нагревали до 800 °С и выше, последовательно выдерживая через каждые сто градусов в течение 30 мин.

Введение фтора в коллоидные системы на ранних стадиях золь-гель процесса предложено проводить не только с целью уменьшения гидроксильных групп в кварцевом геле-стекле, а также для повышения суммарного содержания фтора в кварцевых трубках после дополнительного газофазного легирования ксерогелей во фторсодержа-

\* Автор, с которым следует вести переписку.

шей атмосфере [7]. Это, в свою очередь, создает большую разницу показателей преломления в сердечнике и отражающей оболочке при вытяжке кварцевого оптического волокна. Однако сведений о жидкофазном легировании высокопористых силикатных гелей путем пропитки фторсодержащими соединениями в научной литературе нами обнаружено не было.

Цель настоящей работы – исследование способов жидкофазного легирования пористых гелей фтором и изучение влияния условий эксперимента на концентрацию гидроксильных групп в получаемом гелем кварцевом стекле.

**Материалы и методика эксперимента.** Кварцевые стекла в виде пластин и стержней были получены по комбинированному золь-гель процессу [8] с использованием тетраэтилортосиликата (ОСЧ 14-5, ТУ 6-09-5230-85) и аэросила (А-175, А-300, ГОСТ 14922-77). В качестве катализатора гидролиза использовали HCl при соотношении компонентов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 14 : 0,01$ . Далее следовали: диспергирование аэросила в гидролизате в ультразвуковом (УЗ) поле; центробежная сепарация агломератов и твердых загрязнений; доведение pH системы до 6,5 ед с помощью раствора аммиака; литье во фторопластовые контейнеры; гелеобразование; промывка в дистиллированной воде; сушка геля при температуре 60 °С.

В качестве источников ионов фтора были выбраны фторсодержащие соединения – фторид аммония (ОСЧ 5-4, ТУ 6-09-01-646-83) и фтористоводородная кислота (ОСЧ 9-5, ТУ 6-09-4015-78).

В экспериментах по жидкофазному легированию использовали водные и органические растворы фторсодержащей соли и кислоты.

После проведения жидкофазного легирования образцы ксерогелей высушивали и спекали до состояния прозрачного оптического стекла в воздушной атмосфере в муфельной печи при температурах 1200–1300 °С. Для сравнения оптических свойств также были аналогичным образом приготовлены образцы гель-стекла, но не легированные ионами фтора.

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Beckman UV5270, спектры пропускания на спектрофотометре Specord IR75.

На основе измерений оптического поглощения в инфракрасной области спектра проводился расчет содержания гидроксильных групп в образцах гелевого кварцевого стекла по формуле:

$$[\text{OH}] \cdot 10^{-6} \text{ мас. \%} = 1000(D_b - D_a)/t,$$

где  $D_a$  – оптическая плотность при  $\lambda = 2,6$  мкм;  $D_b$  – оптическая плотность при  $\lambda = 2,72$  мкм;  $t$  – толщина образца.

В водном растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  гидролизуется с образованием ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{F}^-$  по реакции:



Раствор имеет pH = 9...10 ед., т.е. представляет собой щелочную среду. Поведение ионов фтора в случае использования фторида аммония и плавиковой кислоты аналогично, поэтому механизм взаимодействия ионов  $\text{F}^-$  с матрицей  $\text{SiO}_2\text{-OH}$  идентичен.

В предварительных экспериментах установлено, что водные растворы  $\text{NH}_4\text{F}$  любой концентрации приводят к катастрофическому разрушению ксерогелей при пропитке (ксерогели разрываются на мелкие кусочки с бурным выделением газов). Поэтому был предложен способ модификации внутренней поверхности пор ксерогелей перед пропиткой водным раствором  $\text{NH}_4\text{F}$ . Модифицирование осуществлялось с целью понижения поверхностного натяжения жидкости в порах и исключения или уменьшения растрескивания гелей. В качестве модификаторов был использован ряд органических соединений, с величиной поверхностного натяжения  $\sigma$ ,  $10^{-3}$  Н/м в несколько раз меньшей, чем у воды:

ацетон.....	23,7
изопропанол.....	21,7
уксусный ангидрид.....	32,7
уксусная кислота (70%).....	26,8
этанол (96%).....	23,4
диоксан.....	28,2
вода дистиллированная.....	72,0

Методика жидкофазного легирования ксерогелей с применением химических модификаторов состояла в следующем:

- 1 – пропитка модификатором образцов гелей в вакуумируемом эксикаторе;
- 2 – сушка в вакууме;
- 3 – пропитка водным раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  (5 мас. %) в вакуумируемом эксикаторе;
- 4 – сушка на воздухе под вытяжкой.

После каждой операции проводили визуальный контроль поверхности образцов (растрескивание, шелушение). Результаты экспериментов по жидкофазному легированию ксерогелей из растворов фторида аммония приведены в табл. 1.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Жидкофазное легирование ксерогелей из растворов плавиковой кислоты проводили по двум вариантам: статической и динамической пропитки. Сущность метода статической пропитки заключается в помещении пористого ксерогеля в сосуд с растворителем, содержащим определенную концентрацию ионов фтора, и выдержки его в сосуде до состояния полного насыщения. Состояние окончательного насыщения оценивалось визуально (образцы из молочно-опалесцирующих становились прозрачными).

Время статической пропитки зависит от типа растворителя, размеров пор в ксерогеле, температуры и толщины образцов. В предварительных экспериментах установлено, что период пропитки составляет 3...10 ч, что технологически неприемлемо. Кроме того, в течение этого времени проис-

Таблица 1. Результаты экспериментов статической пропитки ксерогелей 5%-ым водным раствором NH<sub>4</sub>F

Модификатор	Результаты визуального контроля ксерогелей	Концентрация OH <sup>-</sup> в спеченном стекле, 10 <sup>-4</sup> мас.%	Результаты визуального контроля образцов стекла
Ацетон	Частичное растрескивание	1,80	Получаются фрагменты прозрачного стекла
Изопропанол	После вакуумирования появились трещины	1,50	Расслоился, внутри образца частичное вспенивание
Уксусный ангидрид	то же	20,00	При спекании образцы расслаиваются и растрескиваются на большие куски
Уксусная кислота (70%)	После вакуумирования появилось поверхностное гравление (шелушение)	0,72	При спекании на поверхности образцов появляется большое число трещин
Этанол (96%)	В вакууме сохнет изнутри, при вакуумировании появляются трещины	—	При спекании образцы растрескиваются и вспениваются
Диоксан	Пропитка идет плохо. Внутри геля стало сизое кольцо. При вакуумировании появились трещины	—	Образцы расслаиваются на три части и сильно растрескиваются

Примечание. Время пропитки и вакуумирования составляет 1 ч

Таблица 2. Результаты динамической пропитки растворами HF ксерогелей

Растворитель	Время пропитки, ч	Время сушки, ч	Концентрация OH <sup>-</sup> , 10 <sup>-4</sup> мас.%	Результаты визуального контроля
Вода дистиллированная	2,5	—	—	При пропитке ксерогели растрескиваются
Изопропанол	2,5	16	1,66	При сушке образцов появляются трещины. После спекания на воздухе (1200 °С) образуются трещины, расслоение. Получается матовое стекло.
Ацетон	0,3	16	0,31	При пропитке на поверхности образцов появляется шелушение, при сушке возникают незначительные трещины. После спекания получены фрагменты прозрачного стекла
Уксусный ангидрид	0,3	16	—	При пропитке и сушке видимых изменений нет. При спекании образцы стекла вспениваются.

Примечание. Концентрация 40%-ной HF в ацетоне во всех случаях составляла 6 мас.%, предварительная прокатка — 600 °С.

ходит растравливание поверхности образцов ксерогелей и даже их растрескивание. Поэтому способ статической пропитки был исключен как бесперспективный.

С целью ускорения процесса заполнения пор легирующим раствором применен метод динамической пропитки. Сушность метода заключается в одностороннем прокачивании легирующей жидкости под воздействием вакуума через образец. Время пропитки при этом сокращается в десятки раз. В качестве пропитывающего раствора применяли водные и органические растворы плавиковой кислоты (в качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, изопропанол, ацетон, уксусный ангидрид).

В качестве аппарата для пропитки использовали модифицированную колбу Бюхнера с конической насадкой и уплотнением (рис. 1). На дно колбы наливали воду или раствор соды для нейтрализации кислоты, которая могла попасть в колбу при пропитке. Колбу помещали в вытяжной шкаф, пропитывающий раствор заливали сверху образца, после чего включали вакуумный насос. Окончание пропитки оценивалось визуально по просветлению образца. При пропитке водными растворами HF любой концентрации образцы растрескивались, при пропитке органическими растворами результаты были удовлетворительными. Наилучшие результаты получены с использованием ацетона в качестве растворителя. Сушка после

пропитки осуществлялась в статических условиях в вытяжном шкафу.

Результаты динамической пропитки ксерогелей, предварительно подвергнутых термообработке в печи на воздухе до температуры 600 °С, приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что наилучшим растворителем для динамического легирования ксерогелей является ацетон, однако концентрация кислоты в растворителе была, по-

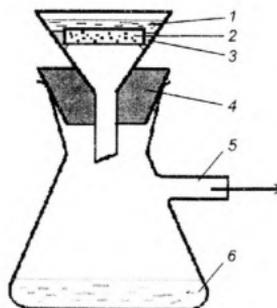


Рис. 1. Схема вакуумной пропитки: 1 — пропитывающий раствор; 2 — ксерогель; 3 — прокладка вакуумная; 4 — уплотнительная пробка; 5 — вывод к вакуумному насосу; 6 — вода

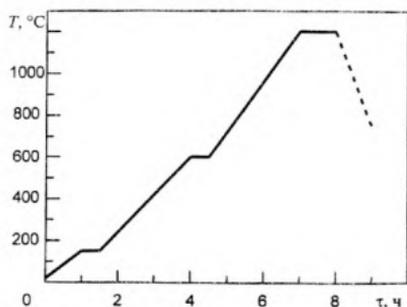


Рис. 2. График режима спекания ксерогелей после пропитки раствором HF в ацетоне

видимому, излишне высокой, что привело к растрескиванию и расслоению образцов после спекания. С целью установления оптимальной концентрации плавиковой кислоты в ацетоне были проведены дополнительные эксперименты по динамической пропитке. Для этого были приготовлены шесть растворов с концентрацией 40%-ного HF в ацетоне от 0 до 6 мас.% и при одном и том же времени пропитки и сушки, после чего было проведено исследование состояния поверхности образцов, а также расчет концентрации OH<sup>-</sup>-групп в конечном стекле после спекания. Все стекла были спечены в воздушной атмосфере при температуре 1200 °C по идентичному режиму. Температурно-временной режим спекания ксерогелей до состояния прозрачного стекла приведен на рис. 2. Установлено, что оптимальной концентрацией HF в ацетоне является 2–3 мас.%, при концентрациях, меньших 2 мас.% происходит вспенивание образцов при спекании, что свидетельствует о большом содержании гидроксильных групп и недостаточном

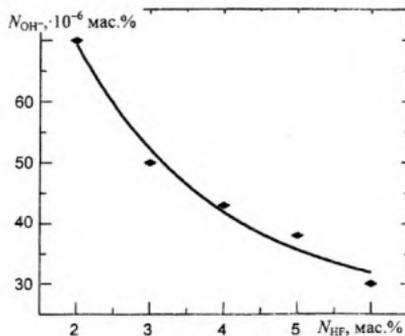


Рис. 3. Содержание OH<sup>-</sup> в стекле при пропитке ксерогелей растворами HF различной концентрации в ацетоне: ♦ — экспериментальные точки, — — эмпирическая кривая

Таблица 3. Динамическая пропитка ксерогелей растворами HF различной концентрации в ацетоне

Концентрация 40%-ного HF в ацетоне	Концентрация OH <sup>-</sup> , 10 <sup>-4</sup> мас.%	Результаты визуального контроля
0	—	Вспенивание образца стекла
2	70	Вспенивания и шелушения нет, получено прозрачное стекло
3	50	То же
4	43	Незначительное шелушение поверхности, требуется обработка поверхности стекла
5	38	Среднее шелушение поверхности, требуется значительная обработка поверхности стекла
6	30	Сильное растравливание поверхности, получены фрагменты стекла

Примечание. Время пропитки составляло 20 мин, время сушки — 40.

легировании фтором. При концентрациях плавиковой кислоты больше 3–6 мас.% происходит шелушение поверхности и сильное ее растрескивание (табл. 3).

Кривая содержания OH<sup>-</sup>-групп в стекле после спекания в атмосфере воздуха при 1200 °C для случая динамической пропитки ксерогелей в зависимости от концентрации раствора HF в ацетоне приведена на рис. 3. Коэффициент поглощения  $k = D/t$  в стекле в ИК-области после пропитки ксерогелей различными растворителями и спекания приведен на рис. 4. При рассмотрении этих кривых видно, что с использованием динамической пропитки при легировании ксерогелей фтором из F-содержащих растворов можно получать стекло с содержанием гидроксильных групп в количестве 30–70·10<sup>-6</sup> мас.%, что является вполне достаточным для исключения вспенивания и пузырения при последующих термообработках (проварка в

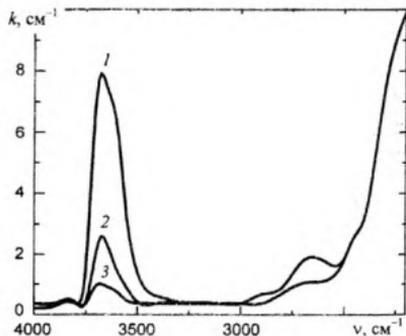
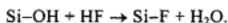


Рис. 4. Коэффициент поглощения гель-стекла в ИК-области спектра: 1 — без пропитки, 2 — пропитка HF в изопропиловом спирте, 3 — пропитка HF в ацетоне

$H_2/O_2$ -горелке, вытяжка волокна и т.д.). Спекание легированных фтором ксерогелей в атмосфере гелия, по нашему мнению, должно привести к дальнейшему уменьшению содержания гидроксильных групп и повышению качества стекла (оптической прозрачности, уменьшению микронеоднородности и других дефектов).

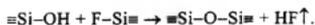
Рассмотрим механизм поведения F-ионов при эволюции гелей в процессе термообработки после пропитки их в растворах F-содержащих соединений. Так, при пропитке растворами F-содержащих соединений при температуре 20–25 °С поры геля полностью заполнены жидкостью, в состав которой входят молекулы органического модификатора (например, ацетона), вода, ионы  $H^+$ ,  $F^-$ , остатки этанола – стадия 1. На стадии 2 (полусухой гель) после самопроизвольного испарения жидкости на воздухе при нагреве до 60 °С поры геля частично заполнены жидкостью, испаряется этанол, ацетон, частично испаряется вода и удаляется свободный HF (первый источник потери фтора). В порах геля появляется свободный просвет. При дальнейшем медленном нагреве до температур 150–200 °С поры полностью освобождаются от свободной воды; молекулы  $H_2O$  и HF связаны с силанольными группами Si–OH водородными связями [9] – стадия 3. На стадии 4 – частично стабилизированного геля, получаемого после нагрева до 600–700 °С, его структура уплотняется, поры уменьшаются в диаметре, водородно-связанные вода и HF удаляются (второй источник потери фтора). Часть связей Si–OH замещается на связи Si–F по реакции



В этом же температурном интервале улетучивающийся HF взаимодействует с телом геля по реакции



увеличивая просвет пор и уменьшая удельную поверхность (третий источник потери фтора). При дальнейшем нагреве образца от 700 до 1200 °С структура геля продолжает уплотняться, поры схлопываются за счет вязкого течения силикатной аморфной трехмерной сетки. Вероятнее всего, что и гидроксильные группы, и ионы фтора, находящиеся в соседних позициях на поверхности пор геля, участвуют в реакции конденсации вплоть до максимального уплотнения (четвертый источник потери фтора):



Фтор в структуре гель-стекла может находиться в связанном состоянии на поверхности замкнутых мезапор (Si–F), а также в связанном состоянии в тетраэдрах Si–F<sub>4</sub> и в виде свободнораспределенных молекул HF, или продуктов его взаимодействия с примесями MeF [10]. Стадии эволюции гелей при пропитке F-содержащими со-

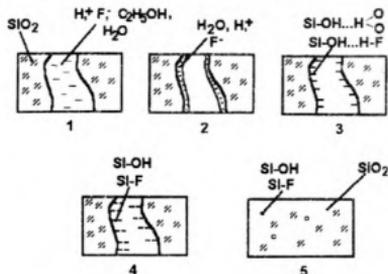


Рис. 5. Стадии эволюции гелей, содержащих ионы фтора при пропитке и термообработке: 1 – влажный гель; 2 – полусухой; 3 – сухой; 4 – стабилизированный; 5 – стекло

единениями и последующей термообработке показаны на рис. 5.

**Выводы.** Разработана методика жидкофазного легирования пористых ксерогелей ионами фтора. Показано, что с использованием динамической пропитки при легировании ксерогелей фтором из F-содержащих растворов можно получить стекло, легированное фтором с содержанием гидроксильных групп в пределах  $30\text{--}70 \cdot 10^{-6}$  мас.%, что является достаточным для исключения вспенивания и пузырения при последующих термообработках и вытяжке оптического волокна.

Установлено, что наилучшим источником ионов фтора для жидкофазного легирования является раствор фтористоводородной кислоты в ацетоне.

Предложена модель, описывающая эволюцию фторированных гелей в процессе сушки и последующего спекания до состояния прозрачного кварцевого стекла

В результате проведенных экспериментов получено гелевое кварцевое стекло без вспенивания и пузырения.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$D$  – оптическая плотность;  $\lambda$  – длина волны;  $t$  – толщина образца;  $N$  – концентрация;  $\sigma$  – величина поверхностного натяжения;  $\tau$  – время;  $\nu$  – волновое число;  $k$  – коэффициент поглощения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hench L. L. and West J. Sol-gel process // J. Chem. Rev., **90** (1990), 33–72
2. Sakka S. Sol-gel synthesis of glasses: present and future // J. Bull. Amer. Ceram. Soc., **64** (1985), №11, 1463–1466
3. Rabinovich E. M., Nassan K., Miller A. E. and Gallagner P. K. Shrinkage and swelling of alkoxide silica gels on heating (Part II) // J. Non-Cryst. Sol., **104** (1988), 107–111

4. Способ получения кварцевого стекла // а. с. №1549931 СССР, МКИ С 03 В 8/02, БИ (1988), №12
5. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Ленинград: Наука (1991)
6. Thomas H., Elmer H. Changes in infrared transmittance of fluorine-containing porous glass on heating // J. Phys. Chem., 67 (1963), 2219-2225
7. Zhongcheng W., Renjie T., Qing S. and Mei'e C. Synthesising the F-doped silica tube using the sol-gel process // Proc. of XVII Int. Cong. on Glass, Beijing, 4 (1995), 544-547
8. Подденежный Е. Н., Мельниченко И. М., Купрев М. П. Кварцевое стекло, получаемое с использованием золь-гель процесса // Сб. науч. трудов «Золь-гель процессы получения неорганических материалов». Екатеринбург: УРО РАН (1996), 51-53
9. Sijian G., Zhenan G., Structure behaviors of fluorine in silica gels and glasses // Proc. of XVI Int. Congress on Glass, Madrid, 7 (1992), 39-44
10. Абрамов А. В., Дианов Е. М., Рыбалтовский А. О. и др. Влияние примесей хлора и фтора на оптические и радиационно-оптические свойства нелегированных кварцевых стекол // Труды ИОФАН. Волоконная оптика, Москва: Наука, 23 (1990), 113-121

Boiko A. A., Poddenezhny E. N., Melnichenko I. M., Plusch B. V.

Liquid-phase doping of xerogels by fluorine with aim of silica-glass dehydration.

The investigation of the liquid-phase doping methods of porous gels by fluorine was carried out. The influence of experimental conditions on hydroxyl ions concentration in prepared silica gel-glass was studied. The best source of fluorine ions for doping was a solution of hydrofluoric acid in acetone. The fluorinated silica gel-glass prepared with aid of the liquid-phase doping contains 30-70 ppm of hydroxyl ions.

*Поступила в редакцию 9.09.97.*

© А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный, И. М. Мельниченко, Б. В. Плюш, 1998.