

пензии гелируют при температуре менее 6°C. Если суспензию заморозить, она становится менее плотной в верхней части сосуда и более плотной в нижней. Было установлено, что синтезированные суспензии не будут устойчивы при температуре выше 37°C. В этом случае кремниевые золи флокулируют.

Из графика зависимости вязкости полученных суспензий от удельной поверхности частиц следует, что плотность и вязкость полученного коллоидного диоксида кремния уменьшается с увеличением удельной поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ ; после центрифугирования большая их часть выпадает в осадок.

**Заключение.** Установлено, что аморфные кремниевые частицы в коллоидных дисперсиях по форме близки к сферической. Плотность и вязкость полученных суспензий уменьшаются с увеличением удельной поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ . Основание добавлялось в полученные суспензии так, чтобы значительный pH синтезированного золя было около 10,5-11,0.

Концентрированные суспензии на основе диоксида кремния, приготовленные таким образом, могут быть использованы для финальной полировки пластин монокристаллического кремния.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. P.G. Yancey, U.S. Patent 4, 842 (1981), 242.
2. V.E. Gaishun, I.M. Melnichenko, E.N. Poddenezhny, W. Strek // Proceed 1st Int Conf. Supramol. Sc. Techn., Zakopane, Poland, 112 (1998).
3. C.C. Payne, U.S. Patent 4, 421 (1986), 558.
4. Айлер Р.К. Химия кремнезёма.— М: Мир, 1982, ч. 11.— 600 с.

УДК 541.182.644:546.284-31

#### ОБРАБОТКА КРЕМНЕГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВАЦИИ, В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Поддenezhный Е.Н., Плющ Б.В., Капшай М.Н.

*Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины, Белоруссия*  
Бойко А.А.

*Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого,*  
*Белоруссия*

**Введение** При получении кварцевого стекла золь-гель методом возникают проблемы удаления из тела сформированного геля растворителей, олигомеров и вредных примесей [1].

В известных схемах процесса синтеза стекла золь-гель методом операция отмычки заготовок в жидких средах отсутствует [2]. Нами предложен модифицированный вариант создания пористой структуры геля в который включаются новые технологические операции: диспергирование ультрадисперсного кремнезема, центробежная сепарация твердых частиц (гритта) и крупных агломератов, а также управляемый процесс созревания формируемого объемного геля и отмычки его от примесей.

Схема алкоксидного золь-гель процесса с элементами модифицирования, разработанная авторами, приведена на рис. 1.

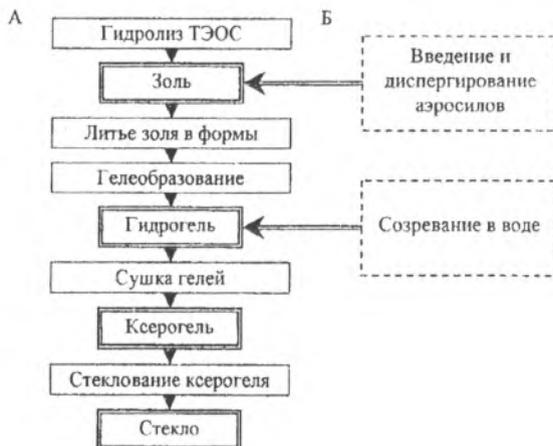


Рис. 1. Схема классического алкоксидного золь-гель процесса (А) с элементами модифицирования ряда этапов (В) при получении кварцевого стекла.

Процесс синтеза начинается с операций подготовки и смешивания реагентов: ТЭОСа, дистиллированной воды, кислотного катализатора – HCl. В ТЭОС, подвергнутый вакуумной дистилляции, вводят 0,01N раствор соляной кислоты при перемешивании лопастной мешалкой во фторопластовом или кварцевом стакане при следующем соотношении компонентов:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ :  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:16:0,01$ . pH получаемой эмульсии составляет ~ 2,5 ед., температура начала процесса – комнатная. При прохождении реакции гидролиза и поликонденсации температура смеси повышается на 8-10°C. После остывания гидролизата емкость с золем помещают в УЗ-ванну типа УЗО-4 при одновременном механическом перемешивании с помощью лопастной мешалки. В емкость добавляют небольшими порциями аэросил А-175 или А-300. Количество аэросила и кремнезема в золе соответствует мольному отношению по  $\text{SiO}_2$ , равному 1:1.

Продолжительность механохимической обработки золя составляет 1,5 часа. Для уменьшения испарения жидкой фракции и разбрызгивания смеси

емкость закрывают крышкой с прорезью для мешалки. Процесс формирования кремнезелей с использованием ультразвуковой активации подробно описан в нашей работе [3]. После диспергирования аэросила модифицированный золь содержит фрактальные частицы гидратированного кремнезема, частицы аэросила, конгломераты (сростки) аэросила, крупные стекловидные включения (грит), случайные загрязнения (пыль). Для удаления нежелательных примесей и крупных конгломератов аэросильных частиц проводится операция центробежной сепарации. Смесь разливают в металлические стаканы, футерованные фторопластом, и обрабатывают на центрифуге типа ЦЛС-3 при скорости вращения 2800 об/мин в течение 1,5-2 часов. После окончания процесса золь осторожно сливают в колбу и оставляют для остывания и гомогенизации на несколько часов. Полученный таким образом полидисперсный золь имеет  $pH = 3,5$ ; общее содержание  $SiO_2$  в золе составляет около 15 масс.%; плотность  $1,03 \text{ г/см}^3$ ; стойкость к самопроизвольному гелеобразованию при комнатной температуре – около 6 суток.

Далее осуществляют формирование геля – операцию в которую включаются процессы введения в полидисперсный золь водного 0,2N раствора аммиака до значения  $pH = 5,5-6,5$  небольшими порциями при постоянном перемешивании золя, литье золя в гидрофобные формы через капроновый фильтр с размером ячеек 50 мкм, гелеобразование (затвердевание) золя в формах с закрытыми крышками. Время гелеобразования до полного затвердевания – 50-60 мин. После формирования геля начинается его созревание (старение).

Во время созревания геля, проходящего в течение длительного времени – от нескольких часов до нескольких суток – продолжают процессы упрочнения микроструктуры за счет реакций поликонденсации и роста перешейков в кремнекислородном каркасе. Созревание происходит в объеме интермиллярной жидкости или в искусственной жидкой среде и сопровождается синерезисом (выдавливанием жидкости из сетки геля) и усадкой; при этом гель увеличивает свою прочность [4].

**Экспериментальная часть.** Процесс созревания и отмывки геля от примесей изучали с использованием различных вариантов:

- созревание в литевой форме в синерезисной жидкости при комнатной и повышенной температурах;
- созревание и отмывка в жидких средах в литевых формах;
- созревание и отмывка гелей в стационарных условиях;
- созревание и отмывка гелей в потоке жидкости.

В качестве сред для отмывки и созревания гелей использовали дистиллированную воду, водные растворы кислот ( $HF$ ,  $C_2H_2O_4$ ) и аммиака.

Эксперименты проводили на образцах гелей дисковой, стержневой и трубчатой формы, синтезированных с наполнителем – аэросилом А-175.

В качестве переменных параметров были выбраны: время созревания ( $\tau_{\text{созр}}$ ), температура промывочной жидкости ( $T_{\text{сорт}}$ ), концентрация активной составляющей жидкости ( $C_{\text{акт}}$ ). Параметрами оптимизации служили линей-

ная усадка образцов в жидкости и процент выхода целых образцов после операции созревания и отмывки

**Обсуждение результатов.** Суммарные результаты экспериментальных исследований по этапу созревания и отмывки приведены в таблице.

Таблица

Результаты экспериментальных исследований процесса созревания кремнегелей дисковой формы ( $D_{\text{диск}} = 80\text{мм}$ ,  $h_{\text{диск}} = 10\text{мм}$ ).

Среда для созревания геля	Переменные параметры			Параметры оптимизации		Результат
	$t_{\text{созр.}}$ , час	$T_{\text{созр.}}$ , °C	$C_{\text{экт.}}$ , %	Усадка, %	Выход целых образцов, %	
Интермицеллярная жидкость	16	20	–	2,0	100	Гели целые
	16	60	–	10,0	50	Часть гелей растрескалась
	10	100	–	–	0	Гели рассыпались на куски
$\text{H}_2\text{O}$	6	20	–	3,0	100	Гели целые
	16	20	–	6,0	100	Гели целые
	48	20	–	8,5	100	Гели целые
	72	20	–	9,5	90	Трещины в гелях
	16	60	–	10,0	40	Трещины в гелях
$\text{HF}$	6	20	0,5	3,0	50	Часть гелей треснула
	16	20	1,0	3,5	0	Трещины, растравливание
	6	20	2,5	–	0	Рассыпались на куски
	6	40	1,0	–	0	Рассыпались на куски
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	6	20	1,0	2,0	50	Загрязнение органическими остатками
	16	20	1,0	2,5	10	
	6	20	2,0	2,5	10	Трещины
	6	40	2,0	–	0	
$\text{NH}_4\text{OH}$	6	20	10,0	3,5	100	Гели целые
	16	20	10,0	8,5	50	Часть гелей треснула
	6	20	20,0	4,0	0	Трещины в гелях
	6	40	10,0	–	0	Рассыпались на куски

Из ее анализа можно сделать заключение, что наиболее оптимальными жидкостями для созревания являются дистиллированная вода, а также слабые растворы плавиковой кислоты и щелочи. Созревание в интермицеллярной жидкости при комнатной температуре не приводит к получению достаточно прочных для дальнейших манипуляций гелей, при повышении температур до 60-100°C происходит растрескивание гелей на куски, вероятнее всего за счет быстрого испарения легколетучих растворителей (этанола) из

внутренних областей геля. Повышение температуры и концентрации активной составляющей среды, при созревании гелей в растворах HF, NH<sub>4</sub>OH и щавелевой кислоты приводит к растравливанию кремнекислородного каркаса и разрушению целостности гелей. Однако применение фтористоводородной и щавелевой кислот в качестве дополнительной заливочной жидкости после выдержки гелей в воде определенное расчетное время позволяет получать прочные гели с большим выходом годных (цельх) заготовок.

После выдержки в дистиллированной воде влажный гель помещают в ванну с плавиковой кислотой концентрации 0,01-0,02N и выдерживают в ней в течение 1-1,5 час. При этом поверхность блок-геля модифицируется вследствие расширения пор в приповерхностных слоях геля, что приводит при дальнейшей сушке к созданию благоприятных условий для удаления паров воды и спирта из тела геля и уменьшению вероятности растрескивания, вторых, введение ионов фтора в объем геля благоприятствует удалению связанной воды на стадии спекания, что ведет к снижению вспенивания и растрескивания стекла.

Промывка геля после его выдержки в воде раствором щавелевой кислоты способствует удалению воды из тела геля при сушке, значительно уменьшает время дегидратации и вероятность растрескивания гелей. Выбор концентрации кислоты обусловлен следующими факторами: при  $C_{\text{акт}} < 1\%$  не происходит влияния на параметры сушки, однако при этом гель загрязняется органическими радикалами, при  $C_{\text{акт}} \geq 5\%$  поверхность геля неравномерно растрескивается, что вызывает эффект коробления при сушке и спекании геля. Время промывки щавелевой кислотой составляет 1-1,5 часа, что вполне достаточно для диффундирования ее в крупнопористую структуру гидрогеля.

Механизм удаления воды из геля при использовании щавелевой кислоты связан со взаимодействием C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с гидроксильными группами кремнекислородного каркаса геля на этапе дегидроксилирования, что приводит к дополнительной конденсации частиц SiO<sub>2</sub>, а продукты реакции удаляются из геля в виде паров воды и CO<sub>2</sub> [5].

Основными технологическими примесями в составе интермицеллярной жидкости являются этанол, ионы гидроксила и аммония, используемые для дестабилизации золя при гелеобразовании. Концентрацию этанола в воде определяли с помощью жидкостного хроматографа ХМЛ-8 при трех сменах воды в течение 3-х суток. Объем промывочной жидкости составлял 1000мл, образцы гелей имели цилиндрическую форму ( $l_{\text{нач}}=80\text{мм}$ ,  $D_{\text{нач}}=10\text{мм}$ ). Одновременно проводили определение pH промывочной среды. Результаты измерений приведены на гистограмме (рис. 2), из которой следует, что количество этанола, выдавливаемое из тела геля за счет синергизма и удаленное за счет диффузии и обмена с водой, со временем уменьшается, и за трое суток составляет около 10% от первоначального, а pH после выдержки геля в воде после 2-ой водосмены далее практически не изменяется, что свидетельствует об преимущественном удалении ионов из пористой гельной структуры в течение 1,5-2 суток.

Дальнейшая выдержка геля в воде приводит к явлению разбухания геля, уменьшению его механической прочности и растрескиванию на куски на последующих стадиях термообработки.

Для заготовок гелей в форме стержней и трубок при выдержке их в воде в течение времени более 48 часов наблюдается значительное трещинообразование, обусловленное влиянием масштабного фактора, при котором в торцевых частях гелей этанол замещается водой быстрее, чем в центральной части, в результате чего трубки и стержни, сформированные методом центробежного литья, приобретают бочкообразную форму и даже растрескиваются в литьевой форме. Для исключения этого явления были проведены эксперименты по выдержке заготовок в ламинарном потоке жидкости, с помещением геля соосно в широкую трубу, или непосредственно в литьевой форме (для трубчатых образцов), при прокачке вдоль оси заготовки дистиллированной воды. Как известно, характер потока жидкости определяется с учетом числа Рейнольдса (Re):

$$Re > (v_{cp} \cdot d \cdot \rho) / \eta, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр трубы;  $\rho$  – плотность прокачиваемой жидкости;  $\eta$  – динамический коэффициент вязкости;  $v_{cp} = Q/S$  (где  $Q$  – объемный расход жидкости;  $S$  – площадь поперечного сечения трубы). При  $Re \geq 2320$  поток жидкости из ламинарного превращается в турбулентный [6].

Поскольку заготовка геля имеет открытую пористость, то это дополнительно способствует при высоких скоростях возникновению турбулентности. Выдержка заготовки в турбулентном потоке, как показали результаты эксперимента, приводила к его разрушению за счет явлений кавитации и неоднородности усадки. Из предварительных экспериментов было найдено, что объемный расход жидкости, прокачиваемой через образец геля для эффективного удаления загрязнений должен быть не менее  $0,8-1,2 \text{ см}^3/\text{с}$ , что по расчетам для реальных условий приводит к значению числа  $Re < 2000$ .

Время выдержки в ламинарном потоке воды определяли экспериментально для каждой скорости потока и размера заготовки на основе измерений поперечных размеров (диаметра стержня, толщины стенки трубки) в течение времени прокачки. Из рассмотрения зависимостей усадки образцов гелей

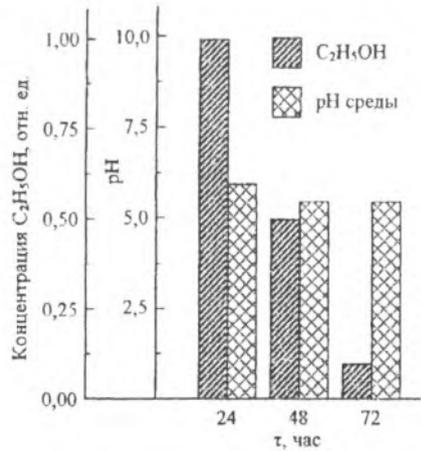


Рис. 2. Зависимость содержания этанола в воде и величина pH промывочной жидкости от времени выдержки.

(рис. 3) можно сделать заключение, что при выдержке гелей в ламинарном потоке время усадки до постоянных размеров без потери формы и растрескивания сокращается почти вдвое по сравнению с созреванием образцов в стационарных условиях. Кроме того, установлено, что за счет эффективного удаления примесей и увеличения среднего просвета пор при динамическом способе промывки время сушки сокращается на 20-30 %.

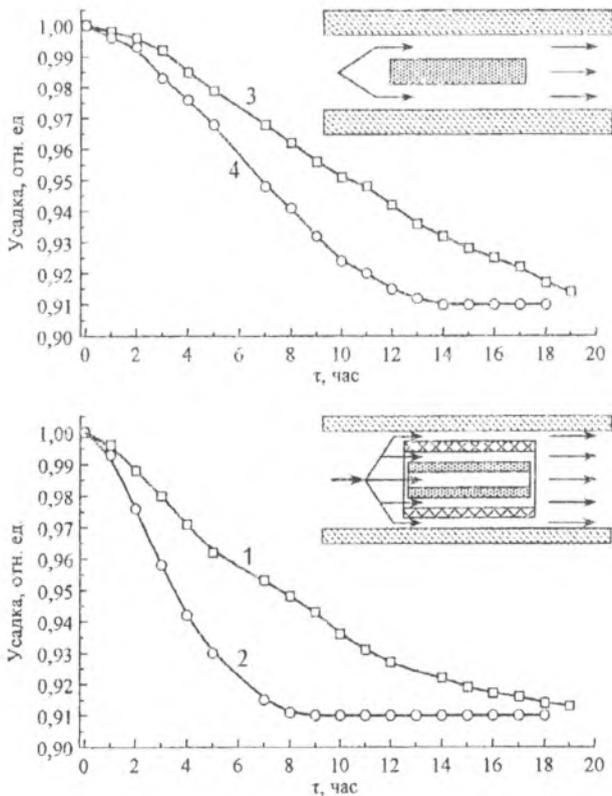


Рис. 3. Зависимость величины усадки при выдержке в воде: а) трубчатого образца геля ( $d_{\text{внеш}} = 28$  мм,  $d_{\text{внутр}} = 18$  мм,  $l_{\text{нач}} = 110$  мм); б) стержневого образца геля ( $d = 28$  мм,  $l_{\text{нач}} = 110$  мм). 1, 3 – стационарная выдержка в воде; 2 – выдержка в ламинарном потоке при  $v_{\text{тр}} = 0,2$  см/с,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; 4 – выдержка в ламинарном потоке при  $v_{\text{тр}} = 0,05$  см/с,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

**Заключение.** Изучены физико-химические особенности процессов созревания и отмывки кремнегелей, полученных модифицированным золь-гель методом.

Установлены режимы процессов созревания и отмычки гелей в различных промывочных средах: дистиллированной воде, кислотах и растворе аммиака.

Применение этапа созревания и отмычки стержневых и трубчатых образцов гелей в потоке жидкости позволило сократить общее время процесса синтеза кварцевого стекла, уменьшить в нем концентрацию примесей и повысить его качество [7].

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Петровский Г.Т., Шашкин В.С., Яхнин А.К.// Физика и химия стекла, 1997.– Т. 23, № 1.– С. 43–54.
2. Hench L.L. and West J.K.// Chemical Review, 1990.– Vol. 90. P. 33-72.
3. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Капша М.Н., Судник И.В., Бойко А.А.// Обработка дисперсных материалов и сред, выпуск № 10 – Одесса: «НПО ВОТУМ», 2000.– С. 168-173.
4. Scherer G.W.// J. of Non-Cryst. Solids. 1992.– Vol. 147&148. P. 363-374.
5. А. с. СССР № 1749185, МКИ С03В8/02. Способ получения кварцевого стекла. Авт.: Подденежный Е.Н., Купрсов М.П., Мельниченко И.М., Золоторенко В.Ю.
6. Касаткин Основные процессы и аппараты химической технологии. Л., 1973.– 754 с.
7. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В. и др.// Неорганические материалы. 1999.– Т. 35, № 12.– С. 1525-1530.

УДК 621.382

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ К АБРАЗИВНОЙ ШЛИФОВАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$

Гайшун В.Е., Тюленкова О.И., Потапёнок Я.А., Мельниченко И.М.  
*Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины, Белоруссия*

**Введение.** Быстрое развитие микроэлектроники приводит к необходимости разработки новых и совершенствовании существующих технологических процессов производства дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем [1].

Операцию шлифования в планарной технологии выполняют для улучшения плоскостности и плоскопараллельности пластин кремния после реза-