УДК 544.723
PACS 78.70.EN, 31.15.–P

ISSN 1729-4428

І.Ф. Миронюк[1], В.М. Огенко[2], В.Л. Челядин[1], Т.В. Гергель[1]

Спікання триметилсилільованого аеросилогелю

[1]Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru
[2]Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України,
вул. Палладіна,32/34 , м. Київ, 03680
e-mail: ogenko@ionc.kar.net

Спікання триметилсилільованого аеросилогелю в інертній атмосфері або у вакуумі приводить до деструкції хемосорбованих $-Si(CH_3)_3$ груп, конденсації піролітичного вуглецю на поверхні пор аеросилогелю і до його капсулювання у об'ємі спеченого скловидного матеріалу

Генерування леткого монооксиду кремнію в результаті взаємодії піролітичного вуглецю та молекул CO із кремнеземом приводить до утворення карбіду кремнію.

Тверді сконденсовані продукти реакції у вигляді суміші β-SiC та аморфного SiO_2 впорядковуються при їх витісненні газами із об'єму пор і набувають волокнистої форми. Довжина волокнистих частинок, що «проростають» із об'єму аеросилогелю становить 0,5-12 мм, а їх діаметр 0,03-0,3 мкм.

Наявність піролітичного вуглецю в об'ємі спеченого скла підвищує його жаростійкість за рахунок його високої випромінювальної здатності та стійкості щодо кристобалітизації.

Результати дослідження кристалізаційної стійкості вуглецьвмісного кварцового скла дозволяють стверджувати, що кристалізація аморфного кремнезему має перш за все хімічну, а не релаксаційно-термодинамічну природу.

Ключові слова: триметилсилільований аеросилогель, аморфний кремнезем, спікання, карбід кремнію, волокнисті частинки, піролітичний вуглець, вуглецьвмісне кварцове скло.

Стаття поступила до редакції 23.05.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Створення нових функціональних матеріалів для квантової електроніки, оптики, систем зв'язку являється пріоритетним для сучасного матеріалознавства [1-3].

Упродовж останніх двадцяти років безперервно удосконалюється метод одержання оптичного кварцового скла, що базується на «золь-гель» технології. Найменування зазначеного методу вказує на черговість етапів еволюції колоїдної дисперсії синтетичного SiO_2, а саме послідовну трансформацію золя в гель і геля в монолітний скловидний матеріал [3,4].

Наявність незначної кількості гідроксильних груп та молекул води у кварцовому склі обмежує його використання в оптиці для виготовлення фотошаблонів, підкладок для оптоелектроніки, лінз, призм, особливо призначених для роботи в ультрафіолетовому випромінюванні (180-200 нм).

Залишки гідроксильних груп та молекул води у кварцовому склі викликають бульбашкоутворення та пінення матеріалу при температурі вище 1423 К. Таке явище виникає при нагріванні синтетичного скла під час витягування оптичного волокна або його переплавленні при температурі 1973 К [5,6].

Із метою одержання безгідроксильного скла OH групи ксерогелю заміщують на атоми Cl, прожарюючи пористий матеріал в атмосфері молекулярного хлору при температурі 800 °C, а спікання хлорвмісного кремнезему здійснюють у атмосфері гелію [7]. Для дегідроксилювання ксерогель також просочують водними розчинами NH_4F, HF [8] або відпалюють у атмосфері пари C_2Cl_3F, CCl_4 [9,10].

Легування синтетичного кварцового скла іонами перехідних та рідкоземельних елементів надає матеріалу нові оптичні властивості [10]. Так впровадження в матеріал іонів Ce^{3+} або Eu^{3+} робить його активним щодо селективного поглинання світлового потоку та люмінесценції [11,12].

Дегідроксильоване кварцове скло, леговане фтором та іонами рідкоземельних елементів, знайшло використання у виробництві оптичного волокна. Отримане волокно є високопрозорим у

діапазоні довжин хвиль від 0,18 до 3 мкм, здатне пропускати потоки когерентного випромінювання без поглинання [13,14].

Кварцове скло характеризується високою термостійкістю і може використовуватися в жорстких температурних режимах.

Однак низька жиростійкість кварцового скла пов'язана з кристалізацією матеріалу при температурі вище 1423 К, а також незначна випромінювальна здатність, обумовлена прозорістю скла в інфрачервоній області спектру, обмежує його застосування в якості теплозахисного матеріалу.

Теплозахисні властивості кварцового скла могли б суттєво збільшитись при наявності в об'ємі скла піролітичного вуглецю.

Тому в даній роботі досліджувалась можливість одержання карбонізованого кварцового скла шляхом суміщення процесу піролізу хемосорбованих на поверхні кремнегелю триметилсилільних груп та спікання пористого матеріалу в режимі прискореного нагрівання від температури 873 К до 1523 К у інертній атмосфері або вакуумі.

I. Методи приготування та діагностика матеріалів

Для одержання синтетичного кварцового скла, що містить у об'ємі капсульований піролітичний вуглець, використовували аеросилогель. Його отримували висушуванням при температурі 393 К 30 % водної суспензії пірогенного кремнезему аеросилу марки А-300 (питома поверхня частинок SiO_2 294 $м^2 \cdot г^{-1}$). Суспензію кремнезему витримували 60 годин при кімнатній температурі для утворення твердого гідрогелю. Отриманий гідрогель сушили при температурі 393 К на повітрі. Для вилучення адсорбованої води його додатково прожарювали у вакуумі (Р ~ 0,1 Па) при температурі 723 К упродовж 8 годин.

Для хемосорбції на поверхні пористого матеріалу – $Si(CH_3)_3$ груп охолоджений до температурі 273 К аеросилогель суміщали з парою триметилхлорсилану $(CH_3)_3SiCl$ і нагрівали до температури 523-623 К з метою інтенсифікації процесу заміщення протону силанолів на триметилсилільні групи:

$$\equiv SiOH + (CH_3)_3SiCl \rightarrow \equiv SiOSi(CH_3)_3 + HCl \quad (1)$$

Хлористий водень та надлишок органо-хлорсилану десорбували із пор аеросилогелю вакуумним відкачуванням.

У окремих випадках надлишок триметилхлор-силану із аеросилогелю не вилучали.

Вміст метильних груп у триметилсилільованому аеросилогелі, а також піролітичного вуглецю в об'ємі пор на початковому етапі спікання SiO_2, визначали кулонометричним методом з допомогою приладу АН - 7529, що передбачає повне термічне окислення CH_3 груп або піролітичного вуглецю киснем до CO_2.

Визначення вмісту вуглецю в скловидних зразках ускладнювалось необхідністю його вилучення із матеріалу шляхом подрібнення і розчинення скла у фтористоводневій кислоті.

Процес піролізу триметилсилільного покриття на поверхні пор аеросилогелю досліджували при його нагріві зі швидкістю 0,33 град · $сек^{-1}$ безпосередньо в масспектрометрі МИ - 1201. Контролювалось виділення іонів із 15, 16, 18, 26, 27, 28, 30, 36, 39, 40, 43, 44 і 45 атомними одиницями маси.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) дослідних зразків записували з допомогою спектрофотометра UR - 20.

Ступінь кристалізації скла із різним вмістом піролітичного вуглецю, в результаті відпалу матеріалу при температурі 1423 К впродовж різного часу, досліджували з допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН - 2,0.

Хімічний стан атомів у досліджуваних матеріалах вивчали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Запис спектрів різних матеріалів здійснювали на спектрометрі HP 5950A фірми Hewlett Packard (США), а їх розшифровку проводили шляхом порівняння із спектрами еталонних речовин.

Спектри випромінювання прозорого кварцового скла, а також скла із вмістом піролітичного вуглецю записувались з допомогою однопроменевого спектрофотометра ИКС – 21, у якому замість утримувача глобару встановлювали спеціальну циліндричну електропіч для нагрівання досліджуваних зразків. Використання додаткової польової діафрагми дозволяло при повздовжніх переміщеннях печі проектувати на вхідну щілину спектрофотометра тільки поверхню нагрітого зразка.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Залежність іонного струму продуктів деструкції триметилсилільного покриття поверхні пор аеросилогелю при його нагріванні безпосередньо в масспектрометрі показано на рисунку 1. Аналізуючи одержані залежності, можна зауважити, що при нагріванні аеросилогелю до температури 650 К (крива 6) основним продуктом, що утворюється при деструкції метильних груп є CO_2. Однак із подальшим зростанням температури до 820 К вміст молекул CO_2 в продуктах деструкції зменшується.

При ще вищих температурах, а саме в інтервалі температур 950÷1143 К, відносний вміст CO_2 залишається незмінним.

Утворення молекул C_2H_6 реєструється при температурі 573 К (крива 2), а C_2H_4, C_2H_2 та CO при температурі 623 К (крива 3, 4 та 5).

Відносний вміст вказаних молекул в газоподібних продуктах деструкції зростає при нагріванні аеросилогелю до температури 760 К. Вище вказаної температури їх кількість зменшується і при температурі 923 К сягає найменших значень.

У наступному температурному інтервалі, а саме при нагріванні триметилсилільованого аеросилогелю

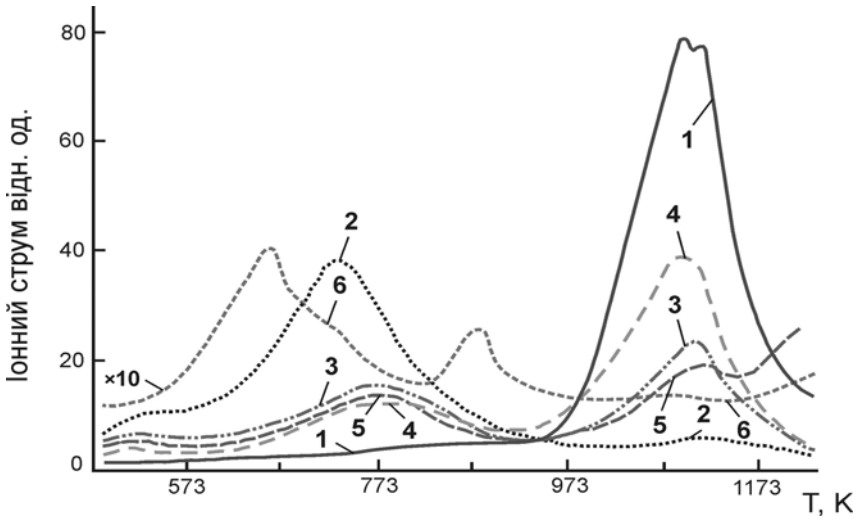

Рис. 1. Термодеструкція триметилсилільних груп в об'ємі пор аеросилогелю:
1 – CH_4 ; 2 – C_2H_6 ; 3 – C_2H_4 , 4 – C_2H_2 ; 5 – CO ; 6 – CO.

від температури 923 К до 1223 К реєструється утворення значної кількості метану CH_4 та ацетилену C_2H_2 (крива 1 та 4). Максимальний вміст C_2H_4 та C_2H_2 в продуктах деструкції метильних груп утворюється при температурі 1078 К. Вище вказаної температури кількість молекул метану та ацетилену монотонно зменшується. Цей процес, ймовірно, пов'язаний із реакційною взаємодією ацетилену із атомами кисню кремнезему, поскільки вище температури 1143 К зростає в газоподібних продуктах вміст молекул CO та CO_2 (криві 5, 6). Характерно, що в температурному інтервалі вище 923 К, реєструється незначна кількість молекул C_2H_6 . Утворення вказаних вуглеводнів засвідчує автокаталітичний характер терморозкладу хемосорбованих $-Si(CH_3)_3$ груп і може бути описаний наступною послідовністю хімічних реакцій:

$$CH_3^{\bullet} + H_2 \rightarrow CH_4 + H^{\bullet} \quad (2)$$
$$CH_4 + CH_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + H \quad (3)$$
$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \quad (4)$$
$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \quad (5)$$
$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 \quad (6)$$

Результати масспектроскопічних досліджень засвідчують, що в температурному інтервалі 923-1223 К обмежуючою стадією в ланцюгу перетворення метильних радикалів у вуглець є реакція утворення етану C_2H_6, а при низьких температурах (інтервал 572-923 К) – утворення CH_3 радикалів.

Збільшення швидкості нагріву триметилсилільованого аеросилогелю до 1-2,5 град · c^{-1} зміщує деструкцію $-Si(CH_3)_3$ груп і конденсацію вуглецю на поверхні пор матеріалу (область високих температур, а саме в температурний інтервал 1373-1623 К.

У залежності від вмісту вуглецю в пористому аеросилогелі спікання і утворення скловидного матеріалу здійснюється при температурі 1473-1623 К.

У таблиці 1 наведені приклади, що показують вплив концентрації хемосорбованих $-Si(CH_3)_3$ груп на поверхні пор аеросилогелю, швидкості нагріву матеріалу на вміст вуглецю в кварцовому склі, температуру його спікання. У ній також приведені результати дослідження стійкості вуглецьвмісного кварцового скла щодо кристалізації – утворення кристобаліту у результаті його тривалого прожарювання при температурі 1423 К.

Бачимо, що капсулювання 1,0-2,4 % піролітичного вуглецю в кварцовому склі досягається при наявності 3,5-6,0 ммоль · $г^{-1}$ метильних груп в аеросилогелі.

Таблиця 1

Умови спікання аеросилогелю та кристалізаційна стійкість вуглецьвмісного кварцового скла

№ п/п зразка	Вміст метилсилільних груп в об'ємі пор аеросилогелю, ммоль · $г^{-1}$	Швидкість нагріву при спіканні, К · c^{-1}	Температура спікання, К	Вміст вуглецю у склі, мас. %	Температура прожарювання скла, К	Тривалість прожарювання, год.	Вміст кристобаліту, мас. %
1	-	0,33	1423	-	1423	3	100
2	1,6	0,33	1573	0,05	1423	3	60
3	1,6	1,0	1623	0,5	1423	24	5
4	3,5	2,5	1673	1,0	1423	24	0
5	6,0	2,5	1723	2,4	1423	24	0

При вказаній концентрації піролітичного вуглецю кварцове скло не схильне до кристобалітизації. Однак при збільшенні вмісту піролітичного вуглецю понад 2 % кварцове скло під час прожарювання при температурі вище 1773 К піниться. ІЧ спектральні дослідження аеросилогелю після піролізу метилсилільних груп у інертній (аргоновій) та водневій атмосфері не виявили утворення силанових груп = SiH_2 [15], що, ймовірно, зв'язано з умовами підготовки поверхні матеріалу.

З'ясувалося, що в процесі піролізу метилсилільних груп та спіканя аеросилогелю із пористого матеріалу проростають на зовнішню поверхню зразка волокнисті утворення (рис. 2).

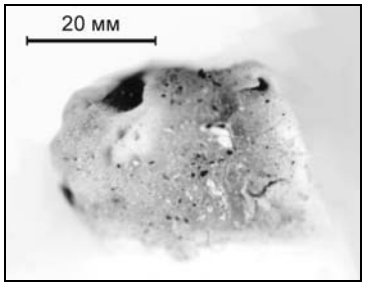

Рис. 2. Зовнішній вигляд спеченого аеросилогелю покритого «пророслими» волокнистими частинками.

Розміри волокнистих частинок за довжиною становлять 0,5-12 мм і 0,03-0,3 мкм за діаметром (рис. 3). Найдовші волокнисті частинки формуються в аеросилогелі, який перед спіканням був максимально дегідратований.

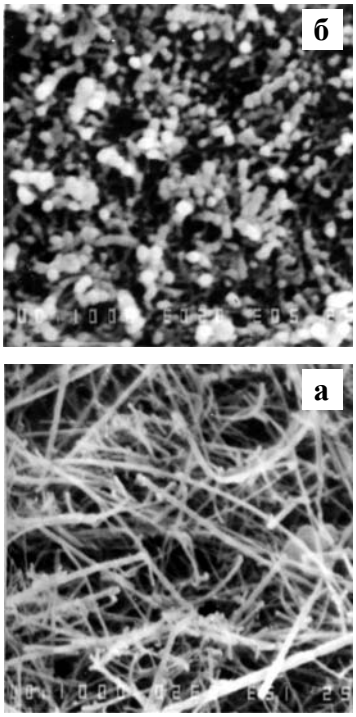

Рис. 3. Фотографії «пророслих» волокнистих частинок (а) та черв'яковидних утворень у вуглецьвмісному склі (20000^x) (б).

Мікроскопічні дослідження карбонізованого, але неспеченого аеросилогелю виявили наявність волокнистих утворень безпосередньо в порах матеріалу.

На рисунку 3 показаний аеросилогель, покритий «пророслим» волокном (а), збільшене зображення волокнистих частинок (б) та скол карбонізованого кварцового скла, що містить черв'яковидні включення діаметром ~ 300 Å.

ІЧ спектральні дослідження волокнистих утворень дозволили з'ясувати, що в їхніх спектрах крім смуг поглинання 1100 $см^{-1}$ та 525 $см^{-1}$, характерних для SiO_2, реєструються інтенсивна смуга з максимумом при 800 $см^{-1}$ і менш інтенсивна при 945 $см^{-1}$ (рис. 4).

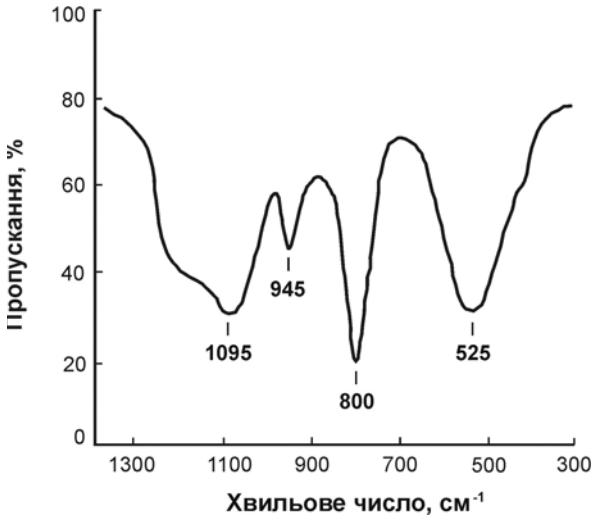

Рис. 4. ІЧ спектр волокнистих частинок.

Рентгеноструктурний аналіз волокнистого матеріалу засвідчує його кристалічну будову (рис. 5). Однак наявність значного дифузійного фону при малих кутах рентгенографування є ознакою наявності у волокнах деякої долі аморфної фази.

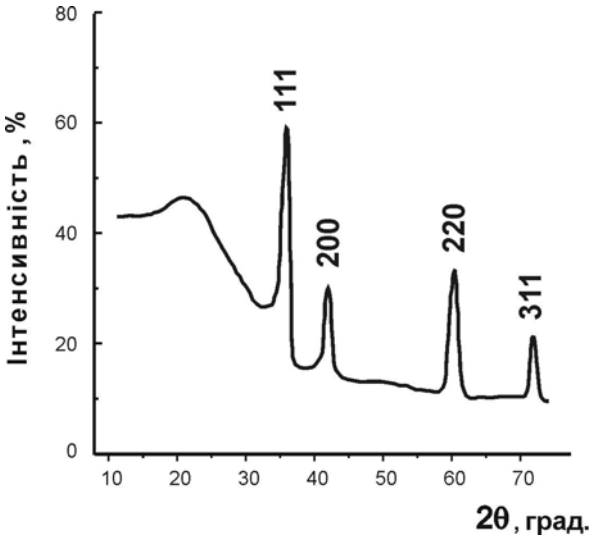

Рис. 5. Рентгенограма волокнистих частинок.

Проіндексувати дифракційні лінії на рентгенограмі волокнистих частинок вдалося на основі гранецентрованої кубічної комірки типу сфалериту (ZnS) з просторовою групою $F\bar{4}3m$ і параметром гратки a = 4,354 Å.

За розташуванням атомів структура сфалериту подібна до структури алмазу, однак через наявність атомів двох сортів не містить центру інверсії [16].

Ідентифікацію кристалічної фази волокнистих частинок здійснювали в результаті співставлення її структурних параметрів із параметрами кристалічної модифікації карбіду кремнію. Повне співпадання структурних параметрів спостерігається при розгляді β-SiC [17]. У таблиці 2 містяться структурні параметри β-SiC [18] та карбідкремнієвої фази волокнистого матеріалу.

Заслуговують увагу дані [19], згідно яких смуги поглинання – сильна при 795 $см^{-1}$ та менш сильна при 941 $см^{-1}$ є характерними для волокнистого SiC в оболонці із SiO_2 і без неї.

Таким чином волокнисті частинки, що «проростають» із об'єму карбонізованого аеросилогелю при спіканні, містять β-SiC та скловидний (рентгеноаморфний) SiO_2 .

Корисне доповнення про фазовий склад вуглецьвмісного кварцового скла та хімічний стан атомів ми отримали, залучивши для дослідження матеріалів методи ОЖЕ та ЕСХА спектроскопії (рис. 6, 7).

За даними ОЖЕ спектроскопії, основними компонентами спеченого кварцового скла (зразок 4) є SiO_2 та C, причому морфологічно піролітичний вуглець, судячи за розміщенням валентної смуги, близький до скловуглецю. Відношення C / Si складає 8,6, однак воно не відображає загальний вміст вуглецю в склі і являється скоріше локальною характеристикою сколу матеріалу.

Асиметрична форма спектральної лінії фотоелектронів $2s_{1/2}$ атомів Si (рис. 7) перекриває низькоенергетичним крилом рівні виходу електронів атомів Si у сполуках SiO_{2-x} , SiO та SiC і підтверджує вміст даних сполук у склі.

Наявність у спеченому скловидному матеріалі нижчого оксиду кремнію свідчить про те, що під час формування волокнистих утворень важливу роль відіграють газотранспортні реакції за участю леткого SiO.

Ми вважаємо, що в процесі термодеструкції хемосорбованих $-Si(CH_3)_3$ груп на поверхні пор аеросилогелю осаджується не тільки піролітичний вуглець, але й зародки β-SiC фази. Відомі способи одержання β-SiC, у яких використовуються в якості прекурсора кремнійорганічні речовини [17,20].

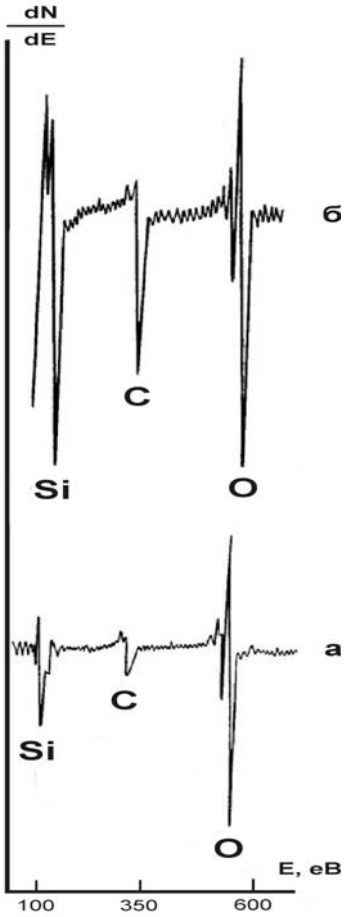

Рис. 6. ОЖЕ спектри кварцового скла (а) та вуглецьвмісного кварцового скла (б).

Реакційна взаємодія піролітичного вуглецю з поверхнею аеросилогелю при температурі вище 1173 К приводить до утворення моноксиду кремнію

$$SiO_2 + C \rightarrow SiC + CO \qquad (7)$$

Таблиця 2

Структурні параметри β-SiC та карбідкремнієвої фази волокнистих частинок

Індекси HKL	Міжплощинна відстань, Å		Інтенсивність дифракційної ліній	
	експериментальні результати	літературні дані	експериментальні результати	літературні дані
111	2,513	2,510	1,00	1,00
200	2,176	2,170	0,50	0,20
220	1,539	1,540	0,57	0,63
311	1,313	1,310	0,41	0,50
222	1,256	1,255	0,20	0,05
400	1,088	1,087	0,08	0,06
331	0,998	0,998	0,12	0,18

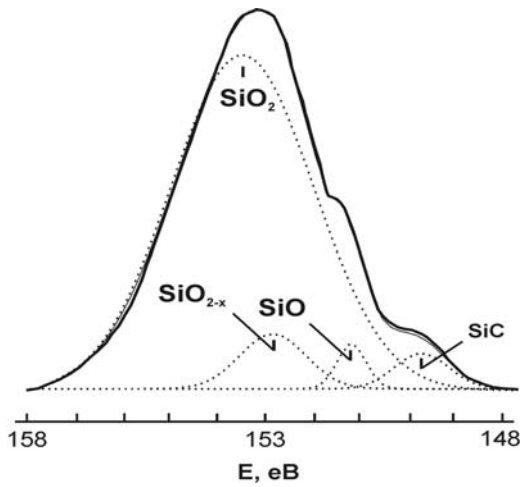

Рис. 7. Спектральна лінія $2s_{1/2}$ фотоелектронів атомів кремнію у вуглецьвмісному кварцовому склі.

Моноксид вуглецю за даними [20] також взаємодіє із кремнеземом за реакцією

$$SiO_2 + CO \rightarrow SiO + CO_2 \qquad (8)$$

Безперервне утворення SiO та CO підвищує тиск в об'ємі пор аерогелю. Це сприяє реакційній взаємодії

$$3SiO + CO \rightarrow SiC + 2SiO_2 \qquad (9)$$

Тверді сконденсовані продукти реакції витискаються газами із об'єму пор і набувають волокнистої форми.

Наведені реакції не виключають можливість перебігу інших побічних реакцій за участю як SiO_2, SiO, C, CO, CO_2, так і вуглеводневих молекул і їх радикалів.

Природа формування черв'яковидних та волокнистих утворень у склі є однаковою. Відмінності в розмірі частинок обумовлені бідисперсною пористою структурою аеросилогелю, тобто наявністю пор розміром 50-300 Å у вигляді проміжків між контактуючими частинками аеросилу та більш великих пор розміром ~ 500-5000 Å, які утворюються при синерезисі і висушуванні гідрогелю.

Використання кварцового скла в якості теплозахисного матеріалу обмежується прозорістю скла в інфрачервоній області спектру та його низькою випромінювальною здатністю [21].

При нагріванні кварцового скла, наприклад, вище 773 К інтегральна ступінь чорноти матеріалу знижується, оскільки максимум спектральної інтенсивності випромінювання зміщується в область довжин хвиль 0,4-4 мкм, у якій скло прозоре.

У кварцовому склі, одержаному спіканням триметилсилільованого аеросилогелю, наявність піролітичного вуглецю робить його непрозорим в широкому діапазоні довжин хвиль спектру і одночасно сприяє збільшенню випромінювальної здатності матеріалу.

На рисунку 8 показані спектри випромінювання нагрітого до 1173 К прозорого кварцового скла (1), спеченого вуглецьвмісного кварцового скла (зразок 4) (2) та графіту (3).

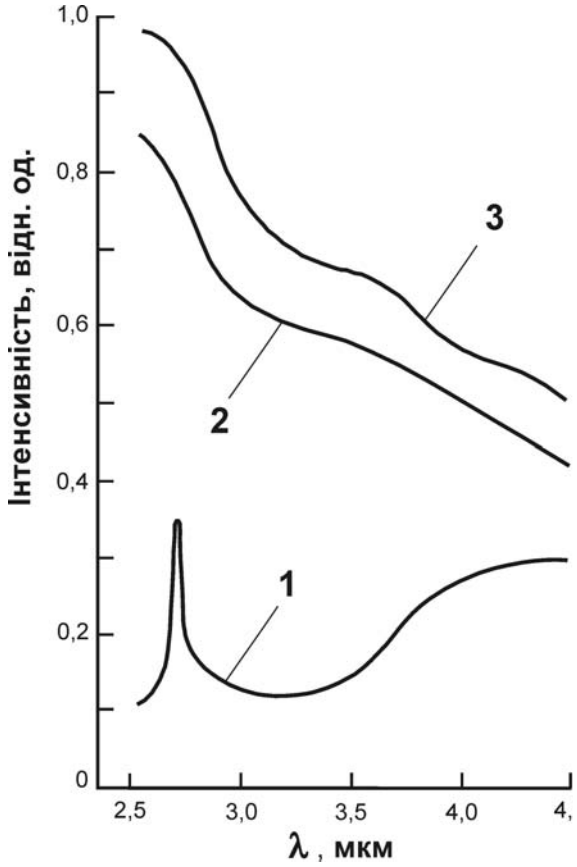

Рис. 8. Спектри випромінювання нагрітого до 1173 К прозорого кварцового скла (1), вуглецьвмісного кварцового скла (зразок 4) (2) та графіту (2).

Із наведених спектрів можна зробити висновок, що вуглецьвмісне скло за своєю випромінювальною здатністю наближається до випромінювальної здатності графіту [22].

Дослідження температуростійкості кварцового скла легованого піролітичним графітом (зразок 4) та чистого кварцового скла при їх нагріві в нагруженому стані ($P = 19{,}6 \cdot 10^4$ Па) показали, що температура початку пластичної деформації вища у вуглецьвмісному склі і відповідно складає 1668 К та 1548 К. Така відмінність обумовлена присутністю у вуглецьвмісному склі волокнистих утворень $SiC \cdot 2SiO_2$.

Висновки

Спікання триметилсилільованого аеросилогелю в інертній атмосфері або у вакуумі приводить до деструкції хемосорбованих $-Si(CH_3)_3$ груп, конденсації піролітичного вуглецю на поверхні пор аеросилогелю і до його капсулювання у об'ємі спеченого скловидного матеріалу.

Генерування леткого монооксиду кремнію в результаті взаємодії піролітичного вуглецю та молекул CO із кремнеземом приводить до утворення карбіду кремнію.

Тверді сконденсовані продукти реакції у вигляді суміші β-SiC та аморфного SiO_2 впорядковуються при їх витісненні газами із об'єму пор і набувають волокнистої форми. Довжина волокнистих частинок, що «проростають» із об'єму аеросилогелю, становить 0,5-12 мм, а їх діаметр 0,03-0,3 мкм.

Наявність піролітичного вуглецю в об'ємі спеченого скла підвищує його жаростійкість за рахунок його високої випромінювальної здатності та стійкості щодо кристобалітизації.

Результати дослідження кристалізаційної стійкості вуглецьвмісного кварцового скла дозволяють стверджувати, що кристалізація аморфного кремнезему має перш за все хімічну, а не релаксаційно-термодинамічну природу.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;
Огенко В.М. – доктор хімічних наук, член-кор. НАН України, головний науковий співробітник;
Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
Гергель Т.В. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

[1] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. – Boston - N.Y. - Tokyo: Acad. Press., 908 p. (1990).
[2] L.C. Klein. *Sol-Gel Optics. Processing and Applications*. – Kluwer Acad. Publ., USA, 200 p. (1994).
[3] Г.Т. Петровський, В.С. Шашкин, А.К. Яхкинд. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема // *Физика и химия стекла*, **23**(1), сс. 43-54 (1997).
[4] S. Sakka. Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future // *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, pp. 1463-1466 (1985).
[5] Д.В. Поляков. Монолитные кварцевые стекла из алкоголятных гелей // *Стекло и керамика*, 5, сс. 8-9 (1991).
[6] М.Р. Гордова, Ю.Н. Кондратьев, В.П. Куркин и др. Неорганические стекла и изделия на их основе для волоконно-оптических систем связи и датчиков // *Итоги науки и техники. Сер. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалоа*. -М.: ВИНИТИ, 120 с. (1989).
[7] G. De, D. Kundu, D. Karmakar, D. Ganguli. Hydroxyl-Free Clear Silica Glass by Soil-Gel Processing // *Mat. Letters*, **16**, pp. 231-235 (1993).
[8] S. Shibata, T. Kitagava, H. Horigushi. Fabrication of Fluorine-Doped Silica Glasses by the Sol-Gel Method // *J. Non-Cryst. Sol.*, **100**, pp. 269-273 (1988).
[9] Европейский патент 0147029, МКИ C03 B 37/016. Fabrication of High-Silica Glass Article / Johnson D.W., Macchesney J.B., Rabinovich E.M., Vogel E.M. (США); Am. Telephone and Telegraph Comp. - № 84307458.4; Заявл. 22.12.83; Опубл. 03.07.85. – 26 с.
[10] Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко. *Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла*. Гомель: Учреждение образования ''ГГТУ им. П. О. Сухого'', 210 с. (2002).
[11] A.A. Boiko, E.N. Poddenezhny, J.e.a. Legendzievich. Effect of Concentration on Spectroscopic Properties of Ce-Doped Silica Gel-Glasses // *Журнал прикладной спектроскории*, **62**(4), сс. 18-21 (1995).
[12] B.T. Stone, K.L. Bray. Fluorescence Properties of Er^{3+}-Doped Sol-Gel Glasses // *J. Non-Cryst. Sol.,* **197**, pp. 136-144 (1996).
[13] E. Pawlik, W. Strek, G.e.a. Malashkevich. New Low-Loss IR-Transmitting Gel-Glass Fibers // *Proc. of SPIE*., **2780**, pp. 364-366 (1996).
[14] М.Н. Капшай , Б.В. Плющ, Н.Н. Рунцо и др. Высокочистое кварцевое стекло, получаемое золь-гель методом, для приоритетных отраслей промышленности Беларуси // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: Межд. научно-технич. конф. – Минск, БГТУ, сс. 72-74 (1997).
[15] C. Morterra, M.J.D. Low. Reactive Silica: Novel Aspects of the Chemistry of Silica Surface // *Annols of New York Academy of Sciences*, **220**, pp. 133-224 (1974).
[16] Т. Пенкаля. *Очерки кристаллохимии*. Пер. с польск. Под ред. В.А. Франк-Каменцкого. Л.: Химия, 496 с. (1974).
[17] Г.Г. Гнесин. *Карбидокремниевые материалы*. М.: Металлургия, 216 с. (1977).
[18] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. Под ред. Я.С. Уманского. М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 864 с. (1961).
[19] К. Борен, Д. Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. Пер. с анг. М.: 664 с. (1986).
[20] Л.М. Иванова, Г.А. Казарян, А.А. Плетюшкин. Получение карбида кремния термическим разложением паров метилхлорсиланов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **11**(2), сс. 223-227 (1966).
[21] Ю.Е. Пивинский, А.Г. Романишин. *Кварцевая керамика*. М.: Металлургия, 264 с. (1974).
[22] Л.З. Криксунов. *Справочник по основам инфракрасной техники*. М.: Сов. радио, 400 с. (1978).

I.F. Myronyuk[1], V.M. Ogenko[2], V.L. Chelyadyn[1], T.V. Gergel[1]

The Sintering of Threemethyl Aerosilogel

[1]Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko vul., Ivano-Frankivsk, 76025,
e-mail: myrif@rambler.ru
[2]V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Palladin Av., Kyiv, 03164,
e-mail: ogenko@ionc.kar.net

The sintering of threemethyl aerosilogel in the inert atmosphere or in vacuum results in the destruction of chemisorbed – $Si(CH_3)_3$ groups, the condensation of pyrolytic carbon on the surface of aerosilogel pores and, finally, in its capsulation in the volume of the sintered glassy material.

The generation of volatile silicon monoxide, which results from the interaction of pyrolytic carbon and CO molecules with silica causes the formation of silicon carbide, which results from the course of gas-transport reactions.

Solid condensed products of the reaction presented by the mixture of β-SiC and amorphous SiO_2 are put in an order when they are displaced by gases from the volume of pores and acquire a fibred form. The length of fibred particles growing out of the volume of aerosilogel is 0.5-12 mm, and their diameter is 0.03-0.3 micrometers (μm).

The presence of pyrolytic carbon in the volume of the sintered glass increases its heat-resistance due to its high radiate ability and cristobalitization-resistance.

According to the results of the research of crystallization-resistance of carbonaceous quartz glass, we can state that the crystallization of amorphous silica has uppermost chemical, but not relaxational and thermodynamic nature.

Key words: threemethyl aerosilogel, amorphous silica, sintering, carbide of silicon, fibred particles, pyrolytic carbon, carbonaceous quartz glass.