

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



ПРЕПРИНТ

4

А.А.Акунец, Н.Г.Борисенко,
Ю.А.Меркульев.

Способ изготовления слоев
кремнеаэрогеля с плавным
градиентом плотности.

Москва 2008

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЛОЕВ КРЕМНЕАЭРОГЕЛЯ С ПЛАВНЫМ ГРАДИЕНТОМ ПЛОТНОСТИ.

А.А.Акунец, Н.Г. Борисенко, Ю.А.Меркульев

Учреждение Российской академии наук Физический институт им.

П.Н.Лебедева РАН, Ленинский проспект 53, Москва, 119991, РФ

ngbor@sci.lebedev.ru

Аннотация

Для лазерных экспериментов по моделированию прохождения ударной волны в спадающей атмосфере оболочки сверхновой звезды или для изучения развития гидродинамических неустойчивостей в среде с нарастающей плотностью, а также для умножения давления в опытах по изучению уравнения состояния используются ступенчатые мишени из слоев вещества с изменяющейся плотностью.

Мы захотели заменить несколько ступенек одним слоем с плавным изменением плотности. Разработан метод изготовления слоев с плавным градиентом плотности из кремнеаэрогеля (малоплотной двуокиси кремния). Обычно кремнеаэрогель с плотностью несколько десятков миллиграмм в кубическом сантиметре получают из спиртового раствора тетраэтоксисилана (этилового эфира кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), в который добавлена вода и небольшое количество щелочного или кислотного катализатора. Такой раствор в течение нескольких часов превращается в прозрачный гель - относительно устойчивый студень, который затем высушивается методом сверхкритической сушки. Предложенный нами метод изготовления слоев кремнеаэрогеля с плавным изменением плотности заключается в том, что мы создаем два граничащих между собой раствора: спиртовой раствор тетраэтоксисилана (без воды и катализатора) и относительно концентрированный водный раствор катализатора. Рост слоя кремнеаэрогеля происходит от границы растворов, причем именно на границе образуется наиболее плотная часть геля - структуры двуокиси кремния. Метод допускает изготовление сферических и цилиндрических образцов с градиентом плотности по радиусу.

Для умножения давления в опытах по изучению уравнения состояния требуются слои с крутым градиентом плотности ($> 10 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}/\text{см}$). Первые образцы мишеней из кремнеаэрогеля демонстрируются. Полученные мишени позволяют пока получить плавный градиент плотности ($< 1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}/\text{см}$), что на порядок меньше, чем достигается у «мишеней-ступенек».

Технологические процессы формирования геля с градиентом плотности при росте от границы образующего гель раствора и раствора катализатора исследовался по трехмерным кадрам, полученным на компьютерном рентгеновском микротомографе.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЛОЕВ КРЕМНЕАЭРОГЕЛЯ С ПЛАВНЫМ ГРАДИЕНТОМ ПЛОТНОСТИ

А.А.Акунец, Н.Г. Борисенко, Ю.А.Меркульев

Учреждение Российской академии наук Физический институт им.

П.Н.Лебедева РАН, Ленинский проспект 53, Москва, 119991, РФ

ngbor@sci.lebedev.ru

1. Введение.

В начальный период исследований взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом были проанализированы условия, при которых гидродинамические неустойчивости не будут быстро нарастать. Одно из этих условий – плавно спадающий (в направлении распространения ударной волны) температурный фронт в веществе, плотность которого увеличивается постепенно [1], а не скачком, как это могло быть в оболочечных мишенях. Но было невозможно представить себе, как можно изготовить сферическую оболочку из легких элементов с увеличивающейся к центру плотностью. Более 30 лет изготовители мишеней разрабатывали технологию мишеней, имеющих минимальные начальные возмущения формы поверхности оболочки, которые являются начальными амплитудами растущих гидродинамических возмущений. В конструкциях лазерных мишеней предложено использовать слои малоплотного вещества для сглаживания флуктуаций интенсивности лазерного излучения на поверхности рабочей оболочки - мишени с DT-смесью [2-3] или использовать для формирования плазмы заданный профиль плотности с целью изучения особенностей развития гидродинамических неустойчивостей [4-5] или/и для экспериментального моделирования прохождения ударной волны в спадающей по плотности атмосфере сверхновой звезды [6].

Для создания лазерных мишеней со спадающим или нарастающим профилем плотности нами был предложен метод изготовления многослойных мишеней – «ступенек плотности» (смотри рисунок 1 из работ [7-8]). Отдельно на специальных держателях изготавливались слои полимерного аэрогеля из триацетата целлюлозы (ТАЦ) с разной плотностью, а затем они совмещались в необходимой последовательности (с нарастающей или спадающей плотностью), а также с алюминиевой фольгой. Контроль плотного совмещения слоев до сих пор является сложнейшей методической задачей. Несколько позже нас авторы работы [9] разработали аналогичную методику совмещения слоев из малоплотной резорцинол-формальдегидной смолы, применив склеивание слоев тонким (толщиной менее 1 микрона) слоем клея из кремний аэрогеля с плотностью около 1 мг/см³ (смотри рисунок 2 из публикации [9]).

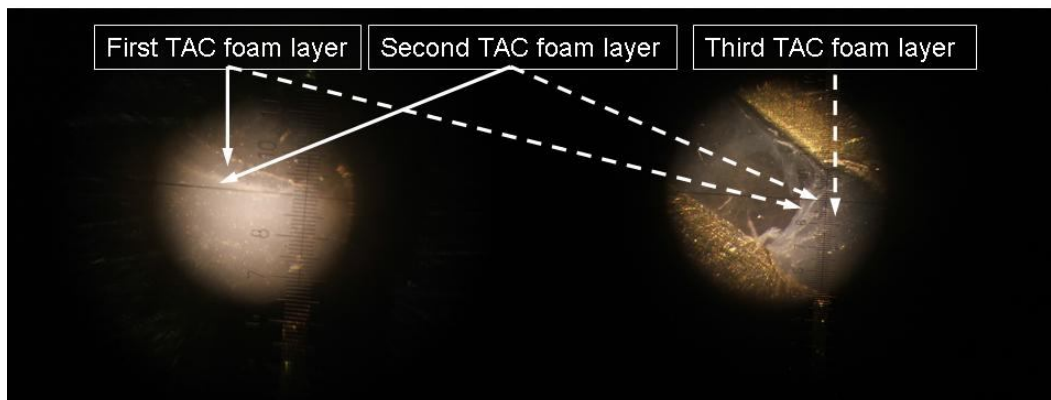
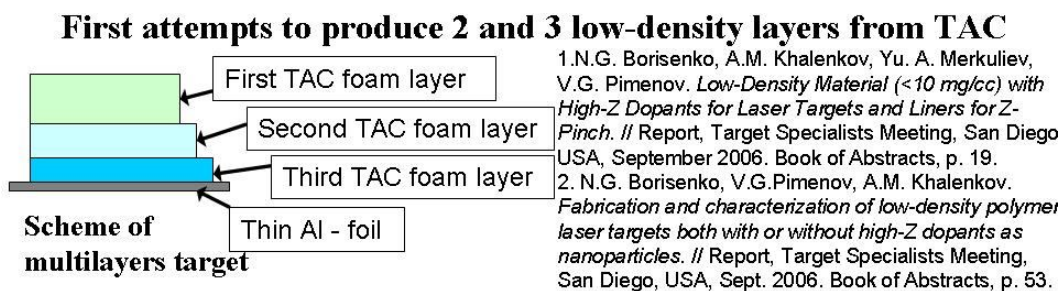


Photo of 3 TAC layers with density 2.5 mg/cc, 5 mg/cc and 10 mg/cc after cutting

Рисунок 1. Вверху слева показана схема мишени, собранной из Al-фольги и трех слоев полимерного аэрогеля, а внизу приведены фотографии двух мишеней: слева с двумя слоями аэрогеля и справа с тремя слоями. Слои хорошо выделяются при удалении аэрогеля в щели для регистрации рентгеновских изображений плазмы.

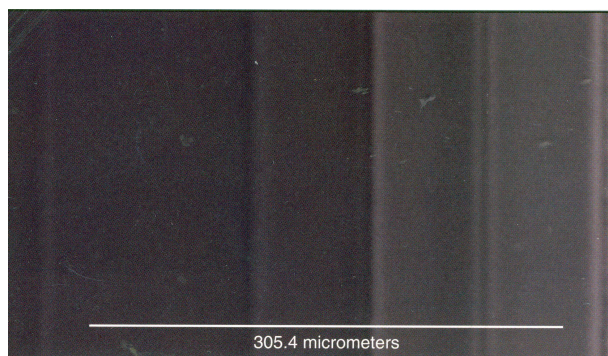


Рисунок 2. Снимок на компьютерном томографе из работы [10]: вертикальный разрез многослойной структуры из малоплотной резорцинол-формальдегидной смолы. Плотность слоев увеличивается слева направо. Между слоями клей из кремнеаэрогеля.

Одной из разновидностей исследований на лазерных установках являются эксперименты по изучению уравнения состояния вещества (УРС) в экстремальных условиях [10]. Традиционно базовым материалом мишени является алюминий в виде пластины с небольшой ступенькой на тыльной стороне пластины. Рядом с первой ступенькой на небольшом расстоянии располагается вторая ступенька из исследуемого вещества. Фокальное пятно лазерного луча захватывает области с этими двумя ступеньками. Ударная волна от лазерного воздействия, выходя на тыльную сторону пластины

волна от лазерного воздействия, выходя на тыльную сторону пластины

(отражаясь), вызывает свечение вещества, регистрируемое ЭОП. В области ступенек отражение возникает позже, когда ударная волна достигает внешних поверхностей ступенек. Временные задержки на эталонной Al-ступеньке и на ступеньке для исследуемого вещества являются основными результатами опыта (заранее точно измеряются высоты ступенек) [10-11].

Несколько лет тому назад эти опыты получили новое экспериментальное усовершенствование. Математическое моделирование и экспериментальные исследования на лазерных установках модификации таких мишеней для УРС с дополнительным слоем (слоями) из веществ с более высокой сжимаемостью показывают, что можно создать в дополнительном слое ударную волну, которая при отражении на границе с более жестким слоем усиливается по амплитуде. Таким образом, не меняя условий лазерного эксперимента, а только дополняя мишень слоями, можно получать данные для разных уровней давления (разных скоростей движения ударной волны по эталонной и исследуемой ступенькам) [12-15]. Для этого на поверхности алюминия или меди как эталонных веществ нужно создать слои с плотностью от 100 мг/см^3 до 1000 мг/см^3 , имеющие микронную или субмикронную (макрогомогенную) структуру (смотри рисунок 3).

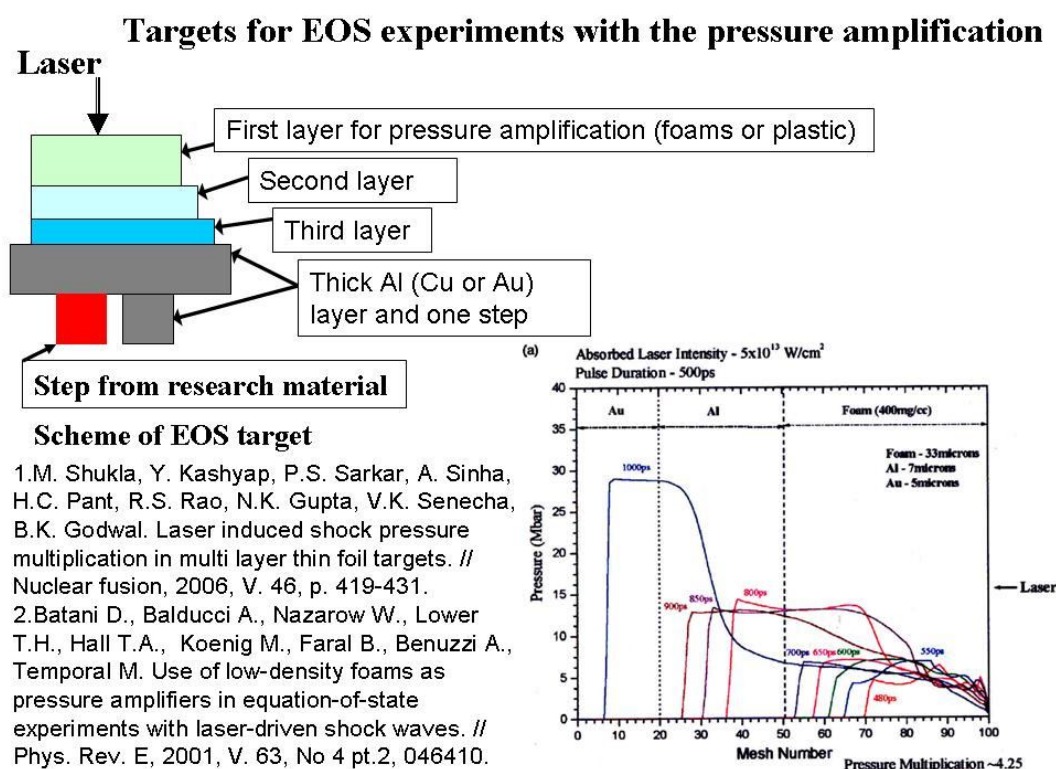


Рисунок 3. Схема лазерной мишени (слева сверху) для опытов изучению уравнения состояния вещества при сверхвысоких давлениях со слоями для умножения давления. Справа внизу расчетное изменение давления в трехслойной мишени: полимерная пена толщиной 33 мкм и плотностью 0.4 г/см^3 , алюминий толщиной 7 мкм и золото толщиной 5 мкм [14]

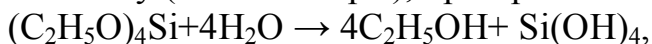
В расчетах [14] показано, что применение нескольких слоев с уменьшающейся сжимаемостью на поверхности алюминиевой пластины позволяет перейти к изучению уравнения состояния вещества при давлениях в 4-7 раз более высоких, чем без этих дополнительных слоев. Мы уже 4 года работаем над созданием технологии изготовления таких слоев из различных материалов с разной плотностью, над методами их прецизионной аттестации и аппаратурой монтажа таких слоев [7-8,16].

Для вышеуказанных применений мы задумали разработать методы изготовления слоев малоплотных веществ с плавным изменением плотности. Данная работа посвящена описанию предложенного нами [17-19] в Физическом институте им. П.Н. Лебедева метода изготовления слоев из кремнеаэрогеля с плавным градиентом плотности. Этот метод использует рост геля из спиртового раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС) от границы с раствором катализатора. Динамика роста геля в процессе его формирования изучалась по набору трехмерных картин, полученных на компьютерном рентгеновском микромогرافе [20].

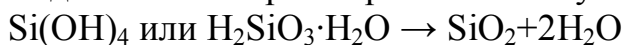
2. Различные режимы гидролиза тетраэтоксисилана.

Тетраэтоксисилан (ТЭОС) - этиловый эфир кремниевой кислоты $(C_2H_5O)_4Si$ часто используется в химии и микроэлектронике для получения слоев чистой двуокиси кремния SiO_2 , а 60-70 лет тому назад использовался для создания методом полива на вращающуюся поверхность просветленной оптики - тонких слоев SiO_2 пониженной плотности на поверхности линз фотоаппаратов. Кстати упомянем, крупноапертурную оптику ($\varnothing \approx 2$ метра) для лазерной установки NIF также покрывали по этому старому методу.

Спиртовой раствор ТЭОС при смешении с водой, содержащей щелочь или кислоту (катализаторы), претерпевает гидролиз



выделяя затем при нагревании чистую двуокись кремния



При этом процесс гидролиза может проходить в разных режимах, с разной скоростью и выделением разного размера частиц твердой (плохо растворимой в воде и спирте) водной двуокиси кремния с содержанием воды переменного состава.

При смешении раствора ТЭОС с концентрированным водным раствором катализатора происходит сравнительно быстрое (за секунды) выпадение белого осадка $H_2SiO_3 \cdot H_2O$, который после сушки и прокаливается дает тонкий порошок двуокиси кремния.

Но большинство работ в настоящее время выполняются с формированием геля. При этом спиртовой раствор ТЭОС смешивается со слабым водным раствором катализатора, в который добавили спирт (иначе

растворы не смешиваются как вода и масло). В зависимости от концентрации воды и катализатора время перехода раствора в гель (студень) может быть от нескольких минут до нескольких суток. Гель можно высушить (например, вакуумная сушка) и тогда получается мелкодисперсный порошок, который при отжиге до 400-500С становится чистой двуокисью кремния. Мы замечали в некоторых случаях небольшие остатки углерода (<0.01%), по-видимому, при некоторой недостатке воды.

Обычно кремнеаэрогель с плотностью несколько десятков миллиграмм

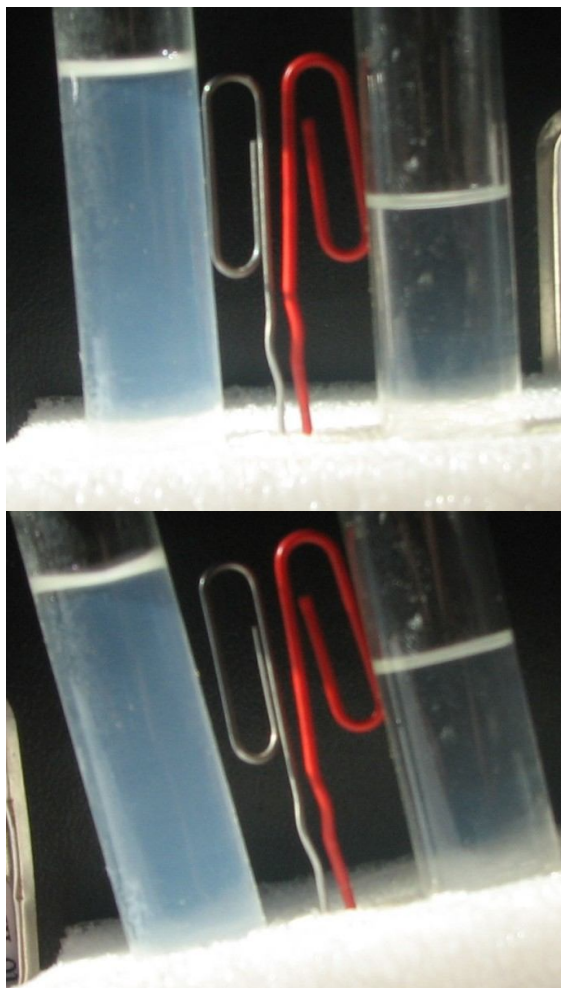


Рисунок 4. Фотографии пробирок с растущим (вверху) и изготовленным равномерным гелем (внизу) из двуокиси кремния. Видно, что при наклоне гель не течет.

в кубическом сантиметре (не более 0.2 г/см³) получают из спиртового раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС), в который добавлена вода и небольшое количество щелочного или кислотного катализатора. Такой раствор медленно, в течение нескольких десятков часов, превращается в прозрачный (или слегка мутный) гель (смотри рисунок 4) - относительно устойчивый (прочный) гель - студень.

Время превращения в студень раствора с заданной концентрацией ТЭОС и необходимой концентрацией воды зависит от концентрации катализатора (NH₄OH или HCl) и может меняться от нескольких минут до нескольких суток. Обычно для изготовления прозрачного (с наноструктурой) геля выбирают концентрацию катализатора, при которой раствор превращается в гель за 10-20 часов. Затем жидкость из образовавшегося геля надо извлекать методом сверхкритической сушки. Процесс подготовки образцов к сверхкритической сушке занимает от нескольких часов до нескольких суток, т.к. сначала надо заменить растворитель (спирт с остатками

воды и катализатора) на чистый спирт, а затем в специальных сосудах высокого давления надо заменить спирт на углекислый газ (промывая углекислым газом гель 2-3 раза). Процессы замещения растворителя и промывания углекислым газом проходят медленно (часы или десятки

часов в зависимости от размеров образца), т.к. процесс почти диффузионной из-за того, что размеры объединенных в волокна частиц водной кремниевой кислоты 3-10 нм, а расстояния между волокнами 20-70 нм. Наконец после сверхкритической сушки аэрогель прокаливается в

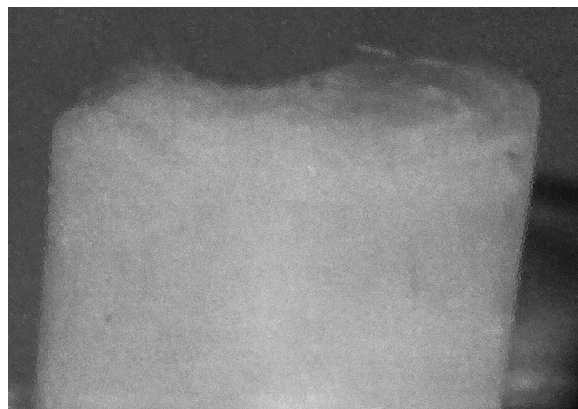


Рисунок 5. Фотография куска 15х30 мм·мм высушенного аэрогеля из двуокиси кремния.

течение нескольких часов в вакууме при 450С для удаления остатков воды.

Блоки из такого прозрачного кремнеаэрогеля (смотри рисунок 5) используются в качестве прозрачного теплоизолятора, а также в научных экспериментах в качестве детекторов черенковского излучения и в качестве ловушек космической пыли и микрометеоритов. В последние годы космические ловушки стали делать из аэрогеля на основе двуокиси

титана, чтобы обнаруживать кремниевую пыль, как более распространенную в кометах и астероидах .

Рассмотрим подробнее получение трехмерной сетки геля. Стадии образования геля можно разделить на 4 этапа – последовательности процесса, которые иногда могут проходить в одно и то же время:

1. образование зародышей твердой фазы в виде макромолекул из $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, возможно с частично негидратированными молекулами $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x\text{Si}(\text{OH})_{1-x}$;
2. формирование наночастиц близких к сферической форме $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с диаметром $3 \div 8$ нм с порами диаметром $0.2 \div 0.5$ нм, судя по результатам сорбции газа, ($\varnothing$ наночастиц зависит от длительности процесса образования геля);
3. образование разветвленных кластеров при столкновении наночастиц в виде кусков трехмерной сетки размером 50-200 нм;
4. соединение кластеров между собой и формирование геля – трехмерной сетки, заполненной растворителем ТЭОС (спиртом с примесью воды и катализатора).

На последнем этапе сравнительно быстро (в течение нескольких минут или десятков минут) увеличивается вязкость раствора при формировании больших кластеров диаметром более 1 мкм и их объединении. В хорошо отработанной технологии изготовления блоков прозрачного кремнеаэрогеля распределение по диаметрам наночастиц и распределение по расстояниям между волокнами сравнительно узкое ($\pm 20 \div 40\%$ на полувысоте распределения), что не характерно для случайных химических процессов.

В конце 2008 года была опубликована [21] статья, описывающая метод изготовления блоков с размерами $3 \times 4 \times 3 \text{ см}^3$ кремнеаэрогеля с плавным, первоначально ступенчатым изменением ($\approx 0.1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} / \text{см}$) плотности (смотри рисунок 6). Такие блоки предполагалось использовать в качестве

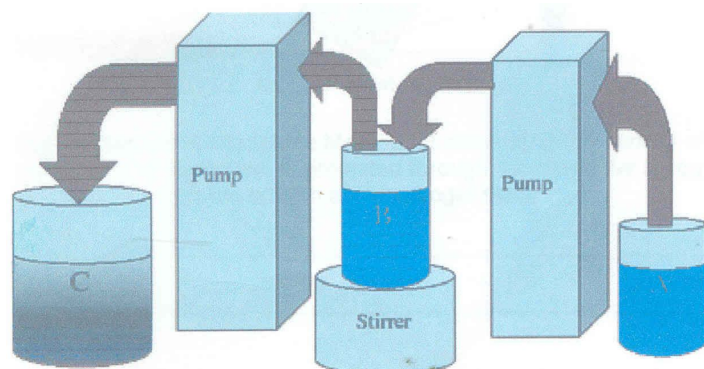


Рисунок 6. Схема из работы [21] изготовления методом послойного наливания блоков аэрогеля из двуокиси кремния с градиентом плотности

ловушек космической пыли – микрометеоритов на спутниках. Этот метод изготовления геля основан на способе послойного заполнения кюветы с площадью $3 \times 4 \text{ см}^2$ спиртовыми растворами ТЭОС с добавками воды и катализатора с постепенным уменьшением концентрации ТЭОС (а значит и плотности раствора). Очевидно, что добавление новой порции

раствора во избежание конвективного перемешивания возможно лишь тогда, когда в нижележащем слое начался процесс образования геля (т.е. начала быстро увеличиваться вязкость). Резкой границы по плотности (концентрации ТЭОС) не образуется, т.к. проходит диффузия гидроокиси кремния из нижнего слоя с высокой концентрацией ТЭОС в верхний слой с низкой концентрацией.

3. Метод формирования слоев микрооднородного вещества с градиентом плотности.

Основная идея предложенного нами метода изготовления образцов кремнеаэрогеля с плавным изменением плотности [17-19] отличается от традиционных методов и метода из работы [21] тем, что мы в спиртовой раствор ТЭОС не добавляем необходимого для гидролиза количества воды и катализатора. Мы создаем два граничащих между собой раствора: спиртовой раствор тетраэтоксисилана (без воды и катализатора) и относительно концентрированный водный раствор катализатора. Рост слоя кремнеаэрогеля происходит от границы растворов, причем именно на границе образуется наиболее плотная часть геля структуры двуокиси кремния. К счастью, образующаяся в начальный момент мембрана из $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ не препятствует диффузии воды и катализатора в раствор ТЭОС, а лишь постепенно ограничивает диффузионный поток.

Наш метод допускает изготовление сферических и цилиндрических образцов с градиентом плотности по радиусу.

На рисунке 7 дана в виде схемы последовательность роста геля с градиентом плотности для плоского слоя.

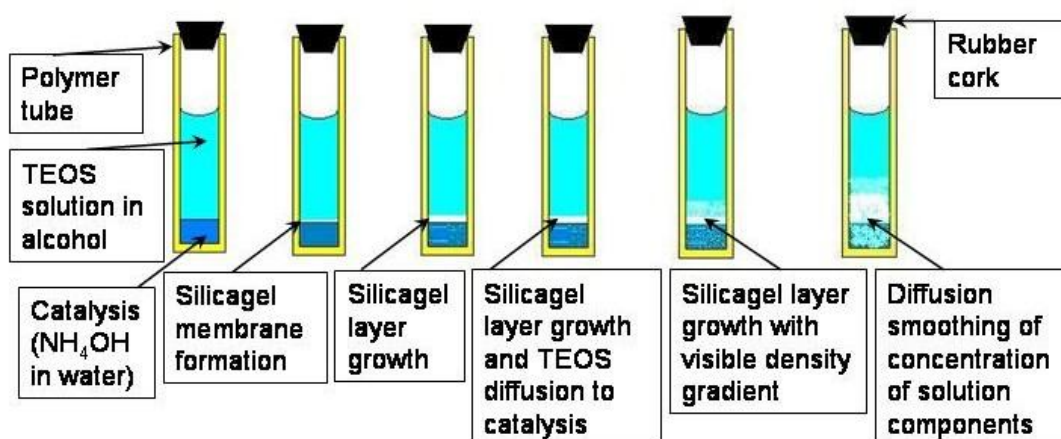


Рисунок 7. Схема роста плоских слоев геля из ТЭОС с градиентом плотности

Чтобы обеспечить начало реакции гидролиза тетраэтоксисилана от границы с катализатора, налитый на дно стеклянной пробирки слой

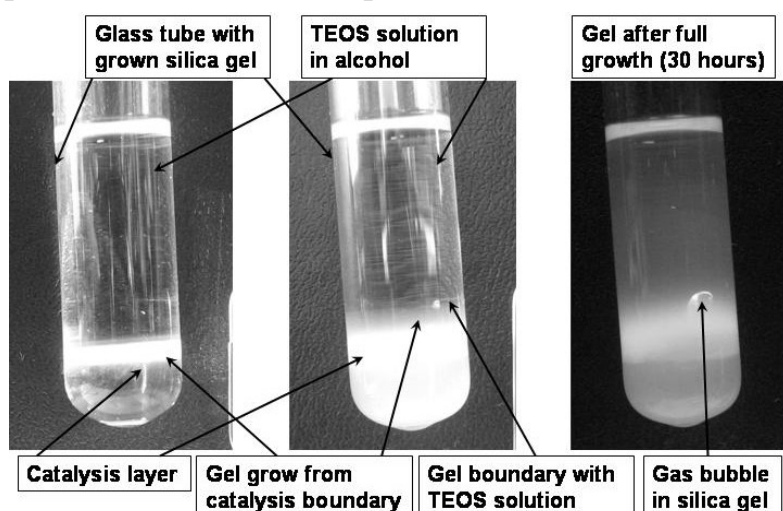


Рисунок 8. Фотографии стеклянной пробирки с растущим от границы с катализатором гелем из двуокиси кремния.

водного раствора аммиака медленно охлаждался до замерзания (затвердевания) и только затем на его поверхность наливается охлажденный (до -12°C) раствор ТЭОС в спирте (смотри рисунок 8). При постепенном нагревании сосуда образуется жидкий

слой катализатора с плоской границей, легко наблюдаемой по отражению света (из-за разницы в показателях преломления). Плотность ТЭОС выше плотности водного раствора аммиака (смотри таблицу 1), поэтому катализатор всплывает в охлажденном концентрированном растворе ТЭОС. Мы вынуждены были использовать растворы ТЭОС в спирте с максимальной концентрацией ТЭОС 25%, чтобы предотвратить всплывание катализатора. А позже использовать разбавленный раствор аммиака (10% и 5%), что приводило к увеличению плотности водного раствора нашатыря до 0.95 г/см³ и 0.97 г/см³, соответственно.

Таблиц 1. Свойства применяемых компонентов растворов и растворов.

Вещества, (массовая доля ТЭОС в растворе)	Плотность, г/см ³	СТ - компьютерное число томографа	SiO ₂ (г/см ³)
ТЭОС	0.99 (-10°C) 0.93 (23°C)	154±5	
Этиловый спирт	0.78	72±4	0
Вода	0.98	120±4	0
Катализатор NH ₄ ОН в воде	0.91 (20%) (23°C) 0.95 (10%) (23°C)	123±4	0
Основной раствор (0.37)	0.86 (23°C) 0.91 (-10°C)	120±4	0.12
Раствор 1 (0.20) Образец №3	0.84 (23°C) 0.85 (-10°C)	98±4	0.06
Раствор 2 (0.10)	0.82 (23°C)	86±4	0.03
Раствор 3 (0.07)	0.81	83± 4	0.02
Раствор 4 (0.05)	0.80 (calcul.)	78±4	0.015

Проводить технологические исследования процесса роста геля с градиентом плотности, останавливая рост (заменяя раствор на инертный спирт), выполняя процедуру сверх критической сушки и затем только исследуя распределение плотности в образце, долго и трудно. Замена растворителей и замещение инертных растворителей сжиженным углекислым газом перед сверхкритической сушкой – очень медленные (десятки часов) процедуры. Многочисленные проверки образцов с проведением процедуры сверх критической сушки требуют длительного времени.

В процессе выполнения основных измерений на рентгеновском томографе велись параллельные оптические наблюдения двух одинаковых образцов первого - в пластиковой пробирке на томографе (смотри рис. 10) и свидетеля – второго образца с таким же количеством катализатора и рабочего раствора в стеклянной трубке (смотри рис. 9), что и в пластиковой трубке. Процесс роста геля в стеклянной трубке фиксировался при фотосъемке. В период между съемками на томографе образец, находящийся в нем фотографировался, но пластиковая трубка менее прозрачна, и на снимках труднее различить мелкие детали образца.

В некоторых опытах на фото видно появление более прозрачной области среди плотной части, а на рентгеновской картине пропись изображения по вертикали показывает наличие «волны», т.е. области со снижающейся концентрацией и затем повышающейся концентрацией поглощающего вещества.

При анализе оптических изображений (фотографий – смотри рис. 9) легко заметить различную оптическую плотность слоя геля: более плотный белый цвет на границе с катализатором, менее насыщенный белый цвет выше и прозрачный – слегка мутный слой еще выше. Оптические наблюдения относительно просты, но не исключают сомнений в правильности выводов о градиенте плотности. Может большая непрозрачность (мутность) среды свидетельствовать о быстром росте более грубой крупноячеистой структуры.

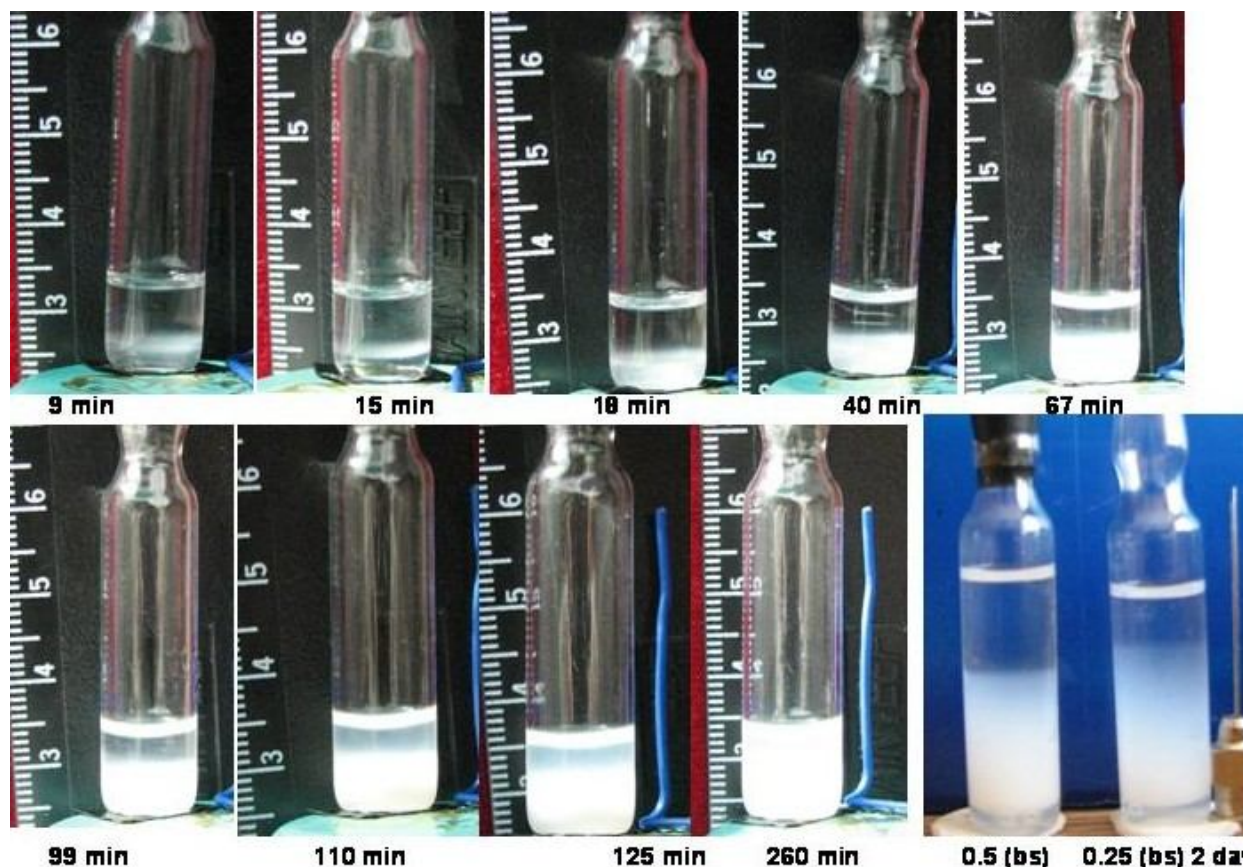


Рисунок 9. Последовательность во времени фотографий стеклянной пробирки с растущим от границы с катализатором гелем из двуокиси кремния. Последний кадр вид аналогичных пробирок через двое суток.

Было предложено использовать анализ рентгеновских изображений слоев геля без удаления растворителя. При этом необходимо было использовать пластиковые трубки (пробирки) (смотри рисунок 10), т.к. стеклянные пробирки поглощают ту часть спектра, которая чувствительна к изменению концентрации кремния в растворе (или геле).

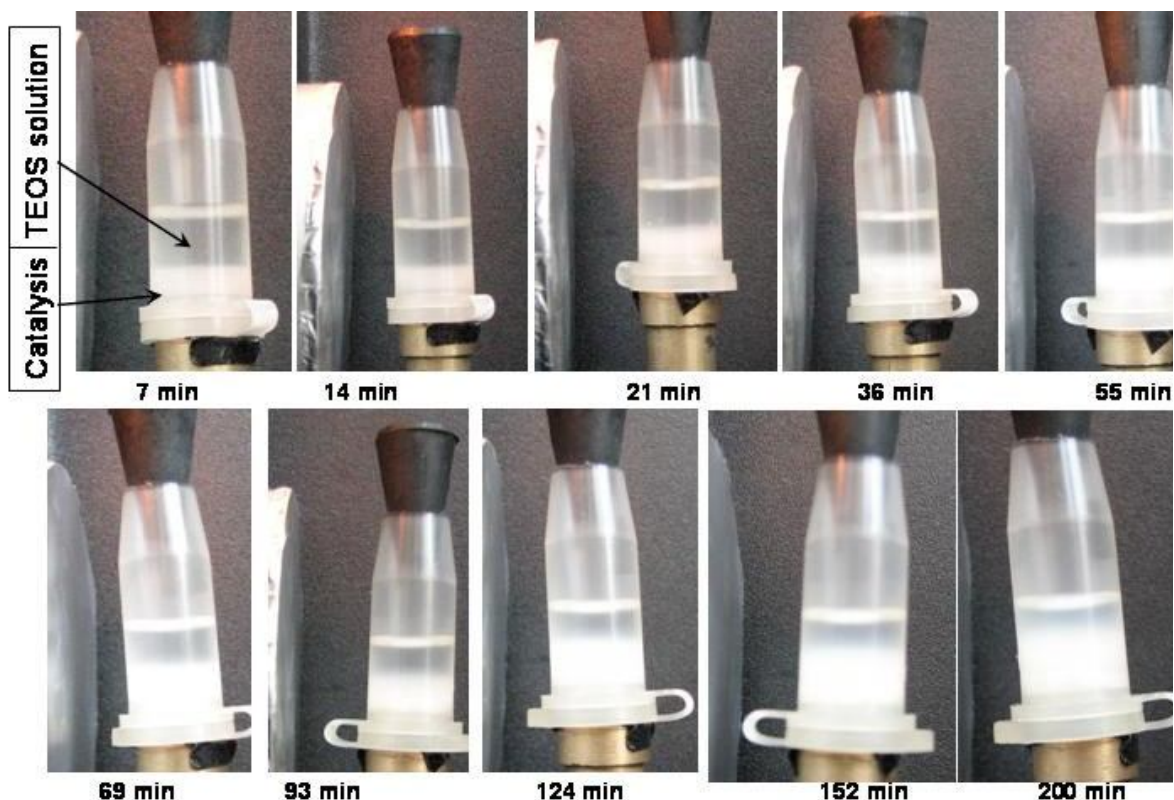


Рисунок 10. Последовательность во времени фотографий полимерной пробирки с растущим от границы с катализатором гелем из двуокиси кремния.

4. Данные по градиенту плотности, измеренные на рентгеновском микротомографе в процессе роста геля.

Для проведения рентгеновских измерений градиента плотности был использован рентгеновский микротомограф SkyScan-1074 (фирмы с тем же названием) с максимальной энергией в спектре 40 кэВ. Источником рентгеновского излучения является микрофокусная трубка с вольфрамовым анодом с мощностью 40 Вт, с диаметром фокуса – 100 микрон, с бериллиевым окном толщиной 0.5 мм. Томограф допускает размещение образца с размером менее 20 мм. Пространственное разрешение – 20 мкм. Столик для образца вращается с вертикальной осью вращения (смотри рисунок 11), позволяя в течение 3 минут получать 300 вертикальных сечений, которые затем обрабатываются компьютером с восстановлением вида трехмерного объекта (смотри рисунок 12). Трех минутная (короткая) экспозиция выбрана для того, чтобы зафиксировать изменения в плотности и структуре геля при его быстром росте.

Тщательное исследование образцов с высоким пространственным разрешением проводится на этом микротомографе за время около 30 минут на один кадр.

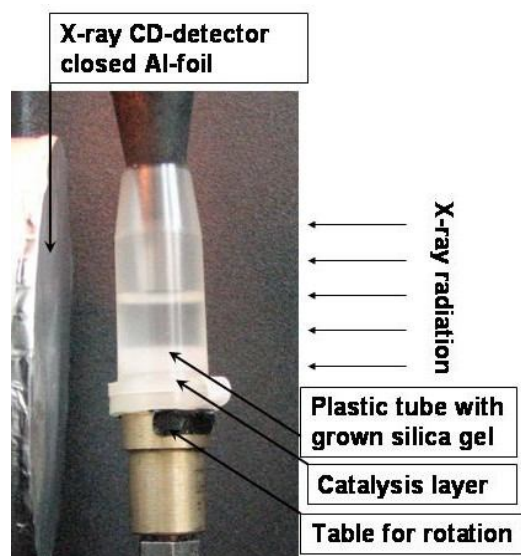


Рисунок 11. Фотография полимерной пробирки с растущим гелем в рентгеновском томографе.

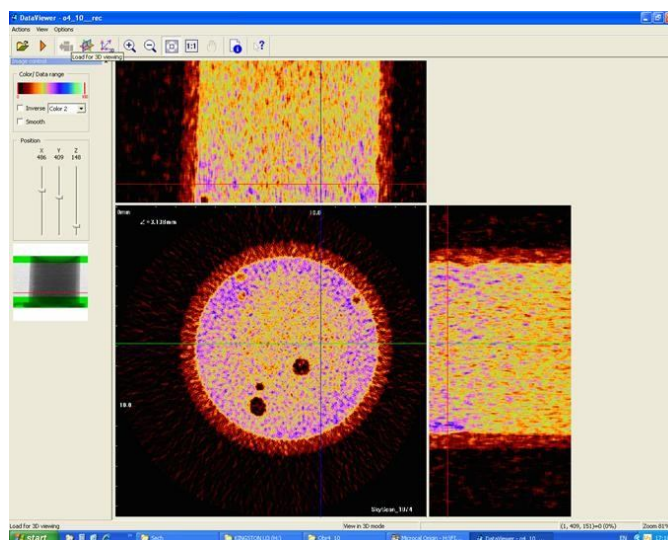


Рисунок 12. Кадр томографа с тремя взаимно перпендикулярными сечениями.

На рисунке 13 даны горизонтальные сечения трехмерного томографического изображения геля с градиентом плотности в пластмассовой пробирке. Хорошо видны различия в строении и в концентрации двуокиси кремния для разных расстояний от границы рабочего раствора и катализатора.

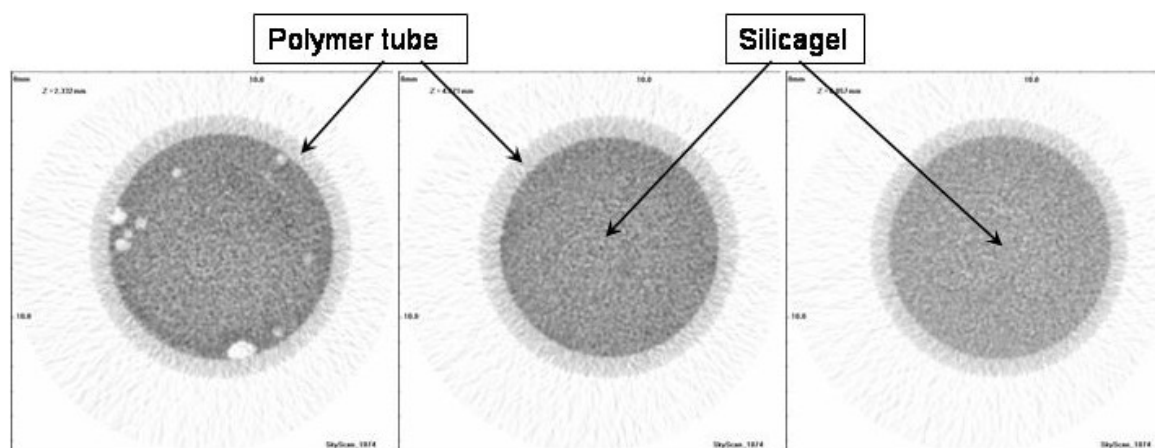


Рисунок 13. Три горизонтальных сечения рентгеновского изображения на микротомографе растущего геля из двуокиси кремния слева направо на высоте 2.4 мм, 4.1 мм, 7.06 мм, соответственно. Хорошо видно, что при подъеме вверх поглощение рентгеновского излучения ослабевает.

С точностью до погрешности измерения можно утверждать, что второе и третье сечения однородны, что свидетельствует о равномерности процесса роста геля, т.е. фронт роста геля устойчив (плоский!). Левая картинка (на уровне или ниже начальной границы геля) содержит большие (0.3-1.2 мм) пузырьки газа. Хорошо видно, что нижние сечения более темные, т.е. гель более плотный.

5. Временные зависимости градиента плотности геля из окиси кремния в процессе роста геля.

Усредненные по горизонтальному сечению томографические числа (СТ) в зависимости от высоты столба раствора в пробирке для отдельных кадров компьютерного микротомографа (смотри рисунки 14-17) позволяют составить представление о динамике роста геля.

В этих экспериментах оказалось, что в рентгеновском излучении (смотри таблицу 1) трудно различить границу между катализатором (или водой, томографическое число у которых около 120) и концентрированным раствором ТЭОС.

Поэтому все основные измерения проходили со слабыми спиртовыми растворами ТЭОС (с концентрацией ТЭОС в растворе <20%). Для этих растворов томографическое число (СТ) ниже 120, но выше, чем среднее СТ число для равномерного перемешивания всех компонентов опыта, которое находится в интервале 85-100 (см. таблицу 1).

На рисунке 14 представлены зависимости томографического числа СТ от высоты (расстояния от границы катализатора – 2.6 мм) для разных моментов времени после начала роста геля. Начальный раствор соответствует СТ = 83,5 (что соответствовало концентрации SiO_2 - 20 мг/см³), а катализатор соответствует СТ = 122. Мы можем констатировать, что выделение двуокиси кремния на границе с катализатором уменьшает концентрацию SiO_2 в верхней половине сосуда (СТ=79) в 1.5 раза. Максимум СТ - 110 в нижней части сосуда может указывать на образование мембраны (что видно на фотографиях) из кремнегеля с концентрацией SiO_2 90-100 мг/см³, но с учетом диффузии воды от катализатора вверх может соответствовать плотности всего лишь 60-70 мг/см³, что соответствует плавному градиенту концентрации двуокиси кремния 10 мг/см³/см.

Предполагая, что диффузия воды из катализатора в раствор ТЭОС через гель-мембрану, образовавшуюся в течение нескольких десятков секунд, происходит медленно, можно допустить, что некоторая доля в увеличении компьютерного числа со временем принадлежит диффундирующей воде, а остальная часть выделяющейся двуокиси кремния. Полное равномерное перемешивание раствора с катализатором должно давать СТ – 93-94 (что должно соответствовать концентрации SiO_2 около 15-17 мг/см³).

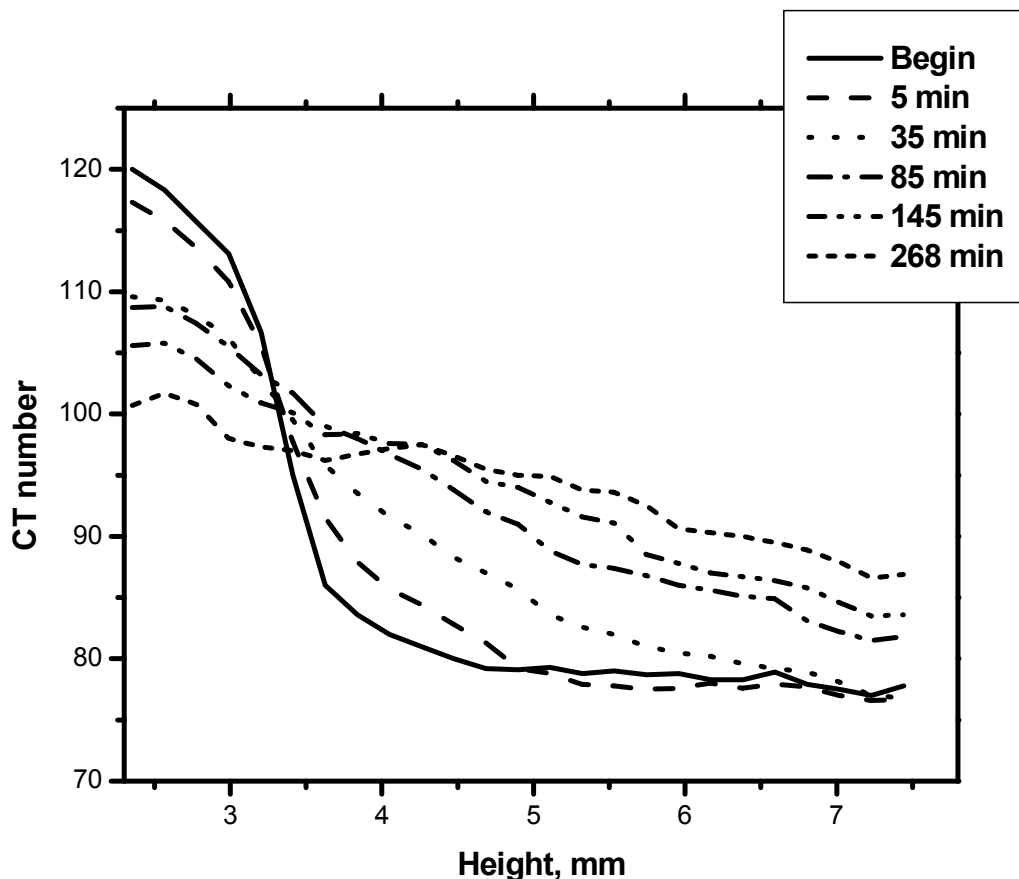


Рисунок 14. Зависимость числа СТ от высоты для разных моментов времени. Исходная концентрация ТЭОС в спирте – 7% [18].

Даже на конечной кривой ($t=268$ мин.) виден наклон от СТ = 103 до СТ = 88, что в пересчете на плотность кремнегеля соответствует снижению плотности от 50 мг/см^3 до 10 мг/см^3 , т.е. соответствует плавному градиенту концентрации двуокси кремния $10 \text{ мг/см}^3/\text{см}$.

Чтобы исключить сомнения в том, что мы видим изменения плотности геля, а не изменения концентрации воды, приведем результаты измерений при более высокой начальной концентрации ТЭОС в спиртовом растворе (смотри рисунок 15). Средняя начальная концентрация SiO_2 в растворе соответствует плотности геля 60 мг/см^3 (смотри таблицу 1). После начала роста геля от границы с катализатором концентрация в максимуме СТ = 125-127, что соответствует концентрации SiO_2 125-135 мг/см^3 , но в верхней части сосуда СТ уменьшается со временем от 102 до 98 (с учетом диффузии воды уменьшается от 58 мг/см^3 до 50 мг/см^3). Мы видим, что в конечной стадии наблюдения ($t = 172$ мин.) существует заметный градиент плотности (от 130 мг/см^3 до 50 мг/см^3 на интервале 1 см) $80 \text{ мг/см}^3/\text{см}$ и даже некоторый резкий спад плотности (волна плотности), который начал

формироваться в первые минуты роста геля. Возможно, заметная волна плотности на высоте 3.5-4.5 мм связана с поступлением катализатора в зазор между быстро образовавшейся (30-50 сек.) мембраной и стенками пробирки, что вызвало активизацию процесса образования геля на этой высоте и истощение источника двуоксида кремния на нижней границе «второй мембраны». Последующая диффузия воды-катализатора слегка нивелировала картину, пока концентрация воды не стала более равномерной. В верхних слоях диффузия ТЭОС вниз из-за уменьшения там ее концентрации вследствие гидролиза и диффузия воды вверх привели к тому, что томографическое число СТ менялось слабо, находясь на уровне 98-102.

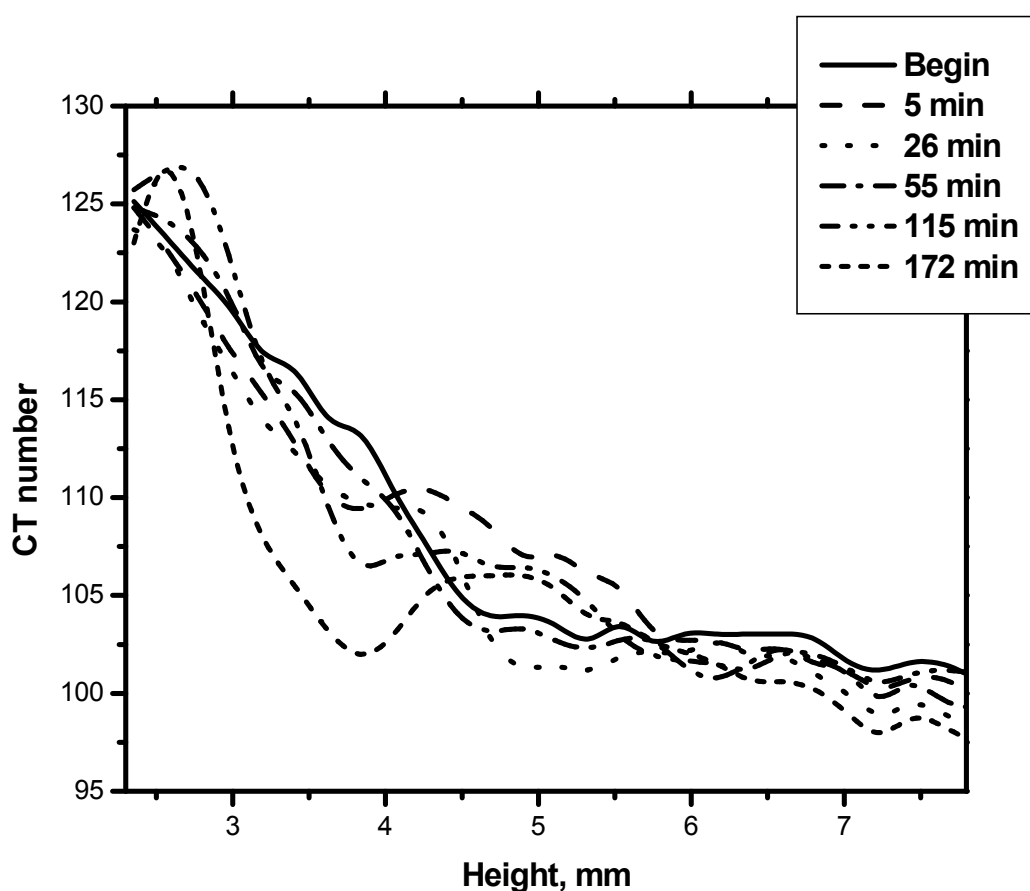


Рисунок 15. Зависимость числа СТ от высоты для разных моментов времени. Исходная концентрация ТЭОС в спирте – 20% [18].

При уменьшении концентрации ТЭОС по сравнению с вариантом, показанным на рисунке 15 в 2 раза (смотри рисунок 16), динамика образования геля становится похожей на динамику, показанную на рисунке 14. Сравнение рисунков 15 и 16 в области верхней части сосуда показывает, что медленная диффузия воды приводит к постепенному росту СТ. Причем через день СТ слабо волнообразно изменяется в диапазоне от

96 до 99. По-видимому, общее количество воды от катализатора мешает наблюдению процесса роста кремнегеля с градиентом плотности при концентрации ТЭОС в спирте менее 25%. Следует отметить, что почти все зависимости СТ от высоты вдали от границы с катализатором имеют вид слабо осциллирующей спадающей кривой.

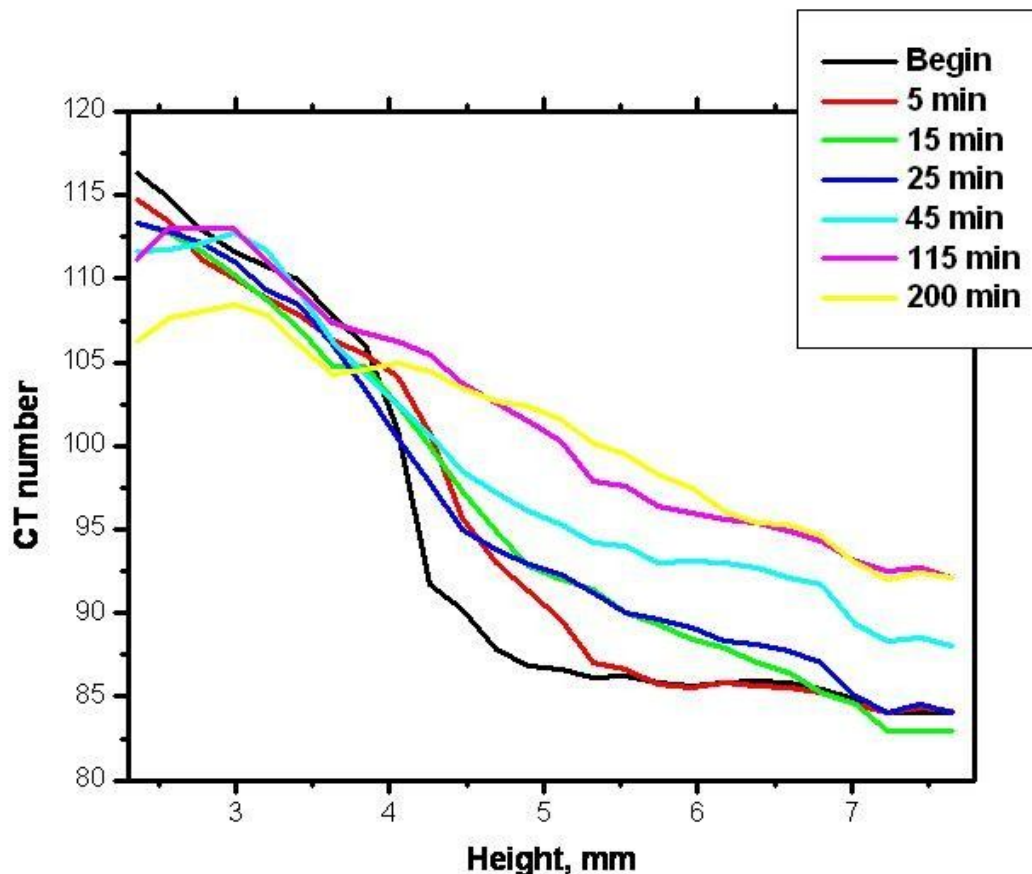


Рисунок 16.. Зависимость числа СТ от высоты для разных моментов времени. Исходная концентрация ТЭОС в спирте – 10% .

Кроме того, мы при постановке эксперимента не учитывали, что в уже сформированном геле при длительной выдержке его без замены раствора на чистый спирт могут происходить процессы выравнивания концентрации окиси кремния. В одном из таких опытов в стеклянной пробирке мы через 3 дня увидели в пробирке совершенно равномерный прозрачный гель. Это свидетельствовало о том, что изменилось не только распределение SiO_2 , но и произошло выравнивание структуры более грубой непрозрачной в микрооднородную прозрачную структуру. По-видимому, одновременно происходит перенос не только радикалов кремниевой кислоты, который приводит к формированию структуры геля из одинаковых глобул, но и мелких глобул с диаметром 3-6 нм, что приводит к образованию однородного геля.

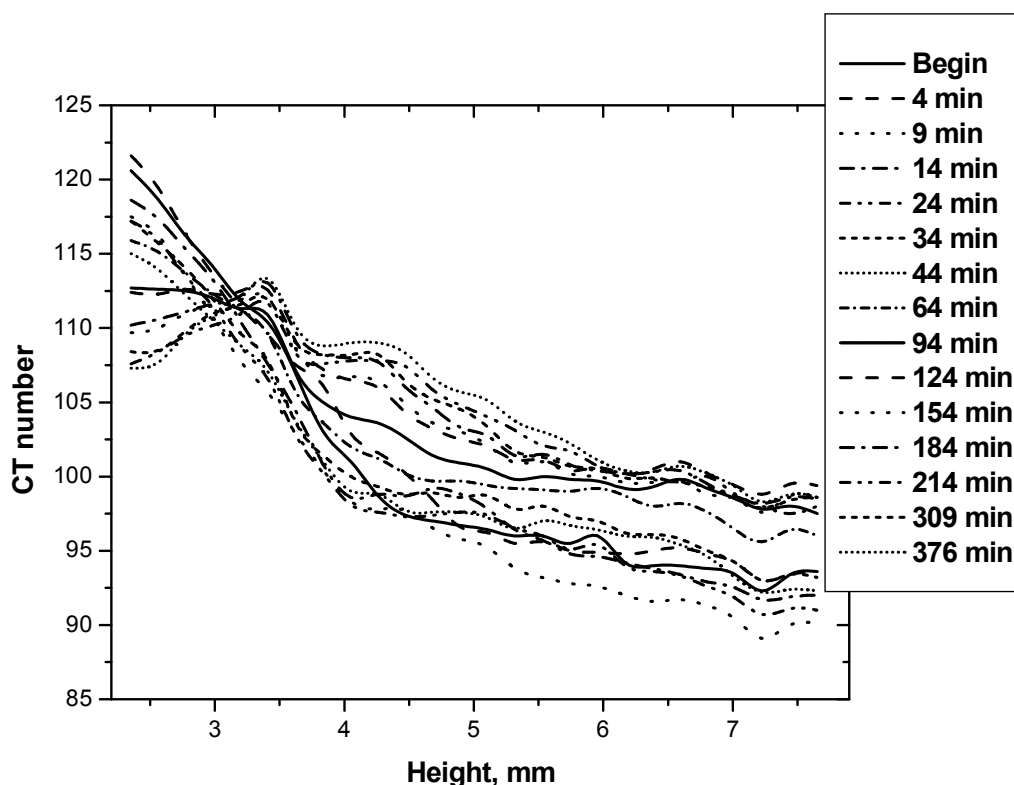


Рисунок 17. Зависимость числа СТ от высоты для разных моментов времени. Исходная концентрация ТЭОС в спирте – 17% , а катализатор - 10% аммиака в воде [18].

Уменьшение концентрации аммиака в катализаторе до 10%, и даже до 5% не приводит к существенному изменению зависимости СТ от высоты (смотри рисунки 17). В нижней части до высоты 3.5 мм СТ числа постепенно снижаются из-за формирования геля в зоне катализатора. В верхней половине сосуда числа СТ постепенно растут, по-видимому, из-за диффузии воды от катализатора (исходное значение СТ раствора около 94, среднее СТ после перемешивания с катализатором должно было быть 103, но оказалось на уровне 98 из-за обеднения в процессе формирования более плотного геля в нижней части сосуда). На рисунке 17 мы видим зависимость СТ(Н) соответствующую спаду от 70 мг/см³ до 30 мг/см³ на расстоянии 4 см. Градиент плотности на следующий день в 2.5 раза меньше, чем в начальные 10 минут после начала реакции образования геля.

Остается пока не нашедшим объяснения волнообразный характер кривых.

6. Обсуждение полученных результатов.

Оставляя в стороне описание технологии изготовления кремнегеля с плавным градиентом плотности, можно констатировать, что применение рентгеновской компьютерной микротомографии позволяет следить за процессами формирования геля и наблюдать особенности динамики, не прибегая к длительным процессам остановки роста геля за счет замены гелеобразующего раствора чистым растворителем и выполнения сверхкритической сушки образцов.

На рентгеновских картинках хорошо видны различия в плотности геля из окиси кремния. Облегчило эту задачу то обстоятельство, что рост геля от границы с катализатором происходит сравнительно медленно (в течение 3-5 часов).

После 3-4 часов даже после завершения образования геля во всем объеме, если не заменить растворитель чистым спиртом, происходят изменения в структуре, по-видимому, связанные с молекулярным переносом окиси кремния молекулами воды с аммиаком. В слишком жидком растворе (без его постепенной замены промыванием) сформировавшийся гель с градиентом плотности постепенно перестраивается. В ряде опытов через несколько дней формировался однородный слабо мутный (прозрачный) гель однородный по всему объему.

Проведя первый цикл рентгеновских исследований процесса роста геля с градиентом плотности при постоянной концентрации аммиака (20%) в водном растворе, что соответствовало плотности катализатора 0.92 г/см³ (см. таблицу 1), мы попытались снизить концентрацию аммиака в растворе и уменьшить (до 10% и даже до 5%) количество катализатора в пробирке. При этом плотность раствора – катализатора увеличилась (до 0.95 г/см³ и даже до 0.97 г/см³, соответственно). Это позволило расширить диапазон концентраций ТЭОС в растворе, образующем гель, вплоть почти до 70%.

Пробные эксперименты с получением сферических слоев (оболочек) доказали, что возможно изготовление сферических оболочек с нарастающей и убывающей к периферии плотностью. Но при этом метод несколько меняется. Приходится снижать скорость формирования первой «жесткой» мембраны, которая в начальный момент попадания капли в раствор формирует эллиптическую форму образца. В спиртовой раствор ТЭОС добавляется вода с низким содержанием катализатора, а концентрация катализатора в водном растворе снижается до 2-4%.

7. Заключение

Разработан метод изготовления слоев аэрогеля с плавным изменением плотности при росте геля из спиртового раствора ТЭОС от границы с катализатором (водным раствором аммиака).

Процесс роста геля из двуокиси кремния с градиентом плотности исследован при получении последовательности изображений на рентгеновском томографе. Набор из рентгеновских изображений позволил изучить динамику роста кремнегеля, а также оценить скорость диффузионного распространения воды (катализатора) в геле с градиентом плотности и обнаружить явление перестройки каркаса геля в водно-спиртовом растворе (в присутствии аммиака) при длительной (1.5-4 дня) выдержке геля.

Сравнение коэффициентов поглощения отдельных компонентов растворов и начальных растворов, образующих гель, (калибровка) с результатами, полученными в процессе изучения динамики роста слоя геля, дало возможность определить концентрацию SiO_2 в слое. Доказано, что рост геля устойчив, фронт роста – плоский.

Из-за близких коэффициентов поглощения рентгеновского излучения в воде и концентрированном растворе ТЭОС в спирте этот метод измерения не мог быть применен в широком диапазоне концентраций ТЭОС. В изученном диапазоне концентраций ТЭОС начальная концентрация геля SiO_2 на границе с катализатором медленно (в 1.5 раза) уменьшается при уменьшении концентрации ТЭОС в растворе в 4 раза, а градиент концентрации SiO_2 (в начальный период роста геля увеличивается в 2-3 раза при уменьшении начальной концентрации ТЭОС в геле образующем растворе в 4 раза.

Максимальные градиенты плотности SiO_2 в экспериментах достигали значений $\approx 1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} / \text{см}$, что на порядок меньше, чем в методе «ступенек» (совмещения слоев геля разной плотности).

Предложенный метод может быть использован при получении сферических слоев (оболочек) и цилиндрических образцов с нарастающей и убывающей к периферии плотностью, но при этом должен быть модифицирован. Требуется снизить скорость формирования первой «жесткой» мембраны, которая в начальный момент попадания капли в раствор формирует эллиптическую форму образца.

Полученные материалы можно использовать в лазерных экспериментах как малоплотные слои с плавным изменением плотности.

Благодарности

Работа поддержана РФФИ (Проекты № 06-02-17526 и 07-02-01148)

Ссылки

1. E. G. Gamaly. Hydrodynamic instability of target implosion in ICF. // Nuclear fusion by inertial confinement: a comprehensive treatise. Eds. G. Velarde, Y. Ronen, J. M. Martinez-Val. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA, pp. 321-350, (1992).
2. Бугров А.Э., Бурдонский И.Н., Гаврилов В.В. и др. Взаимодействие мощного лазерного излучения с малоплотными пористыми средами. // ЖЭТФ. - 1997, - Т.111, -С. 903-918.
3. Гуськов С.Ю., Розанов В.Б. Взаимодействие лазерного излучения с пористой средой и образование неравновесной плазмы. // Квантовая электроника, 1997, т.24, №8, с.715-720.
4. B. W. Skews, M. D. Atkins, M. W. Seitz. The impact of a shock wave on porous compressible foams. // Journal of Fluid Mechanics Digital Archive **253**, 245-265, (1993)
5. N. Metzler, A. L. Velikovich, J. H. Gardner. Reduction of early-time perturbation growth in ablatively driven laser targets using tailored density profiles. // Physics of Plasmas, **6**, 3283-3295, (1999).
6. R. Teyssier, D. Ryutov, B. Remington. Accelerating shock waves in a laser-produced density gradient. // The Astrophysical Journal Supplement Series, **127**, 503-508, (2000).
7. N.G. Borisenko, A.M. Khalenkov, Yu. A. Merkuliev, V.G. Pimenov. Low-Density Material (<10 mg/cc) with High-Z Dopants for Laser Targets and Liners for Z-Pinch. // Report, Target Specialists Meeting, San Diego, USA, September 2006. Book of Abstracts, p. 19.
8. N.G. Borisenko, V.G. Pimenov, A.M. Khalenkov. Fabrication and characterization of low-density polymer laser targets both with or without high-Z dopants as nanoparticles. // Report, Target Specialists Meeting, San Diego, USA, September 2006. Book of Abstracts, p. 53.
9. K. Walter. Meeting the Target Challenge. // Science & Technology Review, Lawrence Livermore National Laboratory, p. 12-19, July/August 2007.
10. Batani D., Balducci A., Beretta D., Bernardinello A. Equation of state data for gold in the pressure range < 10 TPa. // Physical Review B. – 2000. - V.61. – N.14. – P.9287-9294. M. Koenig, A. Benuzzi, F. Philippe, D. Batani, T. Hall, N. Grandjouan, W. Nazarov. Equation of state data experiments for plastic foams using smoothed laser beams. // Physics of Plasmas, **6**, 3296-3301, (1999).
11. A. Benuzzi, M. Koenig, J. Krishnan, B. Faral, W. Nazarov, M. Temporal, D. Batani, L. Muller, F. Torsiello, T. Hall, N. Grandjouan. Dynamics of laser produced shocks in foam-solid targets. // Physics of Plasmas, 1998, V. **5**, No 8, pp. 2827-2829.
12. Batani D., Balducci A., Nazarov W., Lower T.H., Hall T.A., Koenig M., Faral B., Benuzzi A., Temporal M. Use of low-density foams as pressure

- amplifiers in equation-of-state experiments with laser-driven shock waves. // Phys. Rev. E, 2001, **63**, No 4 pt.2, 046410.
13. M. Shukla, Y. Kashyap, P.S. Sarkar, A. Sinha, H.C. Pant, R.S. Rao, N.K. Gupta, V.K. Senecha, B.K. Godwal. Laser induced shock pressure multiplication in multi layer thin foil targets. // Nuclear fusion, **46**, p. 419-431, (2006).
 14. D. Batani, H. Stabile, A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krousky, J. Scala, L. Juha, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlic, T. Mocek, A. Prag, H. Nishimura, Y. Ochi. Ablation pressure scaling at short laser wavelength. // Physical Review, E **68**, 06743, (2003).
 15. N.G. Borisenko, A.M. Khalenkov, V. Kmetik, J. Limpouch, Yu.A. Merkuliev, V.G. Pimenov. Plastic aerogel targets and optical transparency of undercritical microheterogeneous plasma. // Fusion Sciences and Technology, 2007, Vol. 51, May, pp. 655-664.
 16. N.G. Borisenko, A.A. Akunets, Yu. A. Merkuliev. Polymer aerogel with density gradient for ICF targets. // 3rd Moscow Workshop on Targets and Applications, 15-19 October, 2007, Moscow, Russia. Book of Abstract, p.52.
 17. N. G. Borisenko, A. A. Akunets, I. A. Artyukov, K. E. Gorodnichev, Yu. A. Merkuliev, A. V. Vinogradov. X-ray tomography of the growing silicagel with density gradient. // 18th Target Fabrication Meeting, 12-15 May 2008, Tahoe Lake, California, USA, Book of Abstracts, p. 104.
 18. N.G. Borisenko, A.A. Akunets, I.A. Artyukov, K.E. Gorodnichev, Yu.A. Merkuliev. X-ray tomography of the growing silicagel with density gradient. // Fusion Science and Technologies. (in press).
 19. N.G. Borisenko, A.E. Bugrov, I.N. Burdonskiy, I.K. Fasakhov, V.V. Gavrilov, A.Yu. Goltsov, A.I. Gromov, A.M. Khalenkov, N.G. Kovalskii, S.F. Medovchshikov, Yu.A. Merkuliev, V.M. Petryakov, M.V. Putilin, G.M. Yankovskii, and E.V. Zhuzhukalo. Physical processes in laser interaction with porous low-density materials. // Laser and Particle Beams, 2008, V. 26, #04, pp. 537-543.
 20. И.А. Артюков, Н.Г. Борисенко, А.В. Виноградов, Ю.С. Касьянов, В.Г. Пименов, Р.М. Фещенко, А.М. Халенков. Контроль параметров лазерных мишеней с помощью мягкого рентгеновского излучения. // Краткие сообщения по физике, ФИАН, 2006, №4, с.46-51.
 21. S. M. Jones. A method for producing gradient density aerogel. // J. Sol-Gel Technol. **44**, 255 (2007).

METHOD FOR FORMATION OF SILICAGEL WITH DENSITY GRADIENT.

A.A. Akunets, N.G. Borisenko, Yu.A. Merkuliev
Lebedev Physical Institute, Leninskiy prospect 53, 119991 Moscow, Russia
e-mail: ngbor@sci.lebedev.ru

Abstract

A new technique of low-density layers with smooth density gradient was developed in the Lebedev Physical Institute LPI. Based on the method of gel growth from the gel-forming solution, the process starts from the catalyst boundary. Thus gel layers are obtained from TEOS, the solution of ammonium in water (NH_4OH 20%) being used as a catalyst.

To guarantee the hydrolysis of TEOS to start from the flat boundary with the catalyst, the layer of ammonium-water solution on the bottom of the tube is slowly frozen and only then the TEOS-in-alcohol solution (cooled down to -12 Celsius) is poured onto its surface. While the tube is warmed gradually, a liquid layer of the catalyst with flat boundary (it can be easily seen by the light reflection) is formed. The densities of TEOS and of catalyst solution differ, so catalyst floats in cooled and concentrated TEOS solution. We were obliged to use TEOS solution in alcohol with maximum concentration of TEOS (25%) or diluted solution of ammonium (10% and 5%) to prevent the floating of the catalyst.

We used multi images x-ray tomography for measurement of silicagel layer density gradient in the process of its growth. Gel with density gradient growing from a flat boundary between gel forming solution and catalyst solution has been investigated through a set of 3D-frames of x-ray computer microtomograph. Laser targets require high (>1 g/cm) density gradients of the spatial profile for EOS experiments. The first targets from silica aerogel with density gradient are demonstrated. Yet first targets perform smaller (<0.1 g/cm) density gradient then it is required for multiplied pressure in EOS targets

Our method can be used for spherical and cylindrical laser target fabrication with density gradient at same modification.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Projects No. 06-02-17526 and 07-02-01148).