

ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнер, Л.К. Электрохимическое осаждение меди при формировании TSV-межсоединений интегральных схем / Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, И.И. Кузьмар, Л.И. Степанова, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2016, Ч. 4, – С. 211-213.

2. Кушнер, Л.К. Электрохимическое заполнение TSV-отверстий на реверсированном токе / Л.К. Кушнер, Л.И. Степанова, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018, Т. 18, № 1, – С. 179–182.

А. Н. Мурашкевич¹, З. А. Новикова², М. С. Новицкая¹,
О. А. Алисиенок¹, Е. И. Драчиловская¹, М. И. Симченко¹
¹Белорусский государственный технологический университет, Минск,
²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАНБ
man@belstu.by

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ НАПОЛНИТЕЛИ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ

Среди неорганических наполнителей электрореологических дисперсий (ЭРД) нанодисперсные титансодержащие материалы представлены аморфным диоксидом титана, содержащим координационно и химически связанную воду в виде поверхностных гидроксильных групп, которые в основном и определяют его электрореологическую эффективность. Как и некоторые другие водосодержащие материалы, он характеризуется ухудшением электрореологических свойств при повышенных температурах. Другим представителем группы титансодержащих материалов является модифицированный нанодисперсный диоксид титана, электрореологическая активность которого обусловлена формированием при термической обработке различного рода дефектов [1]. Одним из современных актуальных направлений улучшения свойств титансодержащих материалов как наполнителей ЭРД являются поиски условий синтеза, обеспечивающих получение диоксида титана или титанатов в виде нанотрубок, нановолокон, кактусообразных микросфер, особая морфология которых позволяют заметно увеличить их электрореологическую эффективность [2].

Объектами исследования являлись модифицированный нанодисперсный диоксид титана (модификаторы – Al +Pb +P) и

титанаты натрия, получаемые гидротермальной обработкой аморфного диоксида титана в присутствии гидроксида натрия.

Разработке технологии термостабильного наполнителя ЭРД на основе модифицированного нанодисперсного диоксида титана предшествовали экспериментальные исследования, включающие:

апробирование различных растворных методов получения диоксида титана с использованием алкоксидов и тетраоксида титана (соосаждение, модифицированный золь-гель метод и др.). В результате был сделан выбор в пользу золь-гель технологии с использованием в качестве исходного титансодержащего компонента тетраоксида титана; оптимизацию природы и количества модифицирующих и структурирующих компонентов.

Установлен диапазон температур заключительной стадии термообработки 600–800°C, позволяющий получить наполнитель с насыпной плотностью 0,5–0,6 г/см³, имеющий структуру анатаза с размером кристаллитов 7–9 нм, собранных в агрегаты 30–50 нм, характеризующийся высокой электрореологической активностью и сохраняющий электрореологические свойства до 100°C (рисунки 1,2). Показано, что наряду с такими модификаторами как Al и P возможно использование Se и R.

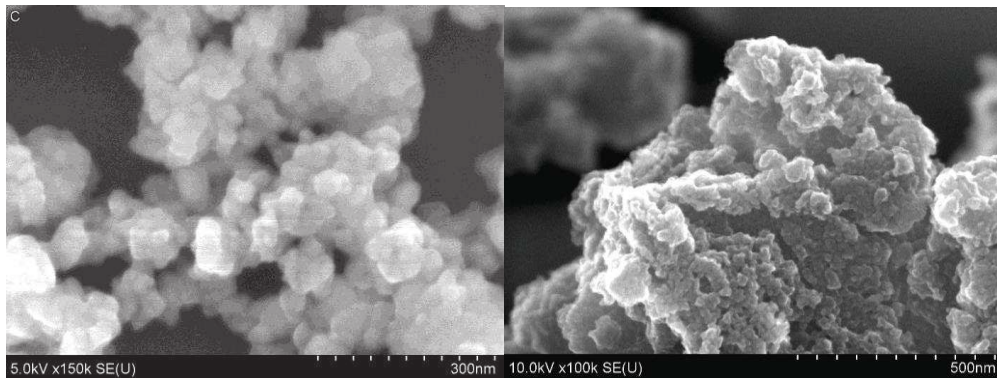


Рисунок 1 –Микрофотографии образцов нанодисперсного модифицированного диоксида титана

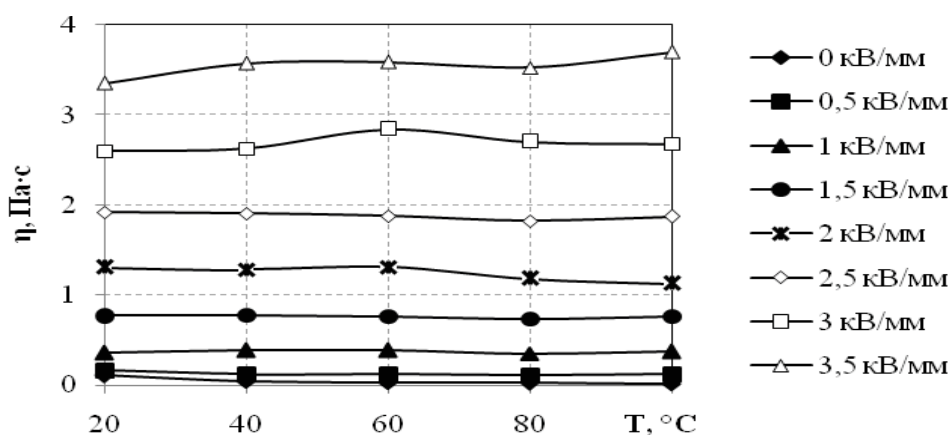


Рисунок 2 – Зависимости вязкости ЭРД, содержащей 20 мас.% наполнителя (TiO₂+10мол.%Al+1мол.%P), от температуры при различных напряженностях электрического поля, $\gamma=100 \text{ с}^{-1}$

Из таблицы 2 и рисунка 3 видно, что образцы наполнителя являются однородно мезопористыми, а их удельная поверхность составляет около 91–152 м²/г, V_{пор} – 0,2–0,25 см³/г, D_{пор} – 8,8–9,5 нм.

Таблица 2–Адсорбционные свойства наполнителя ЭРД

Образец	A _{sp} , m ² /g	A _{BE} , m ² /g	A _L , m ² /g	A _{ext} , m ² /g	A _{ВJHa} , m ² /g	A _{ВJHd} , m ² /g	V _{sp ads} , см ³ /г	V _{sp des} , см ³ /г	V _{ВJHa ds} , см ³ /г	V _{ВJHd es} , см ³ /г	D _{ad} , nm	D _{de} , nm	D _{ВJHa ds} , nm	D _{ВJH des} , nm
1	102	108	152	112	126	151	0,24	0,23	0,25	0,24	8,8	8,7	7,8	6,5
2	91	96	136	105	126	157	0,23	0,22	0,23	0,23	9,5	9,1	7,4	5,9

Примечание:
 1 – TiO₂ + Al + P
 2 – TiO₂ + Ce + P

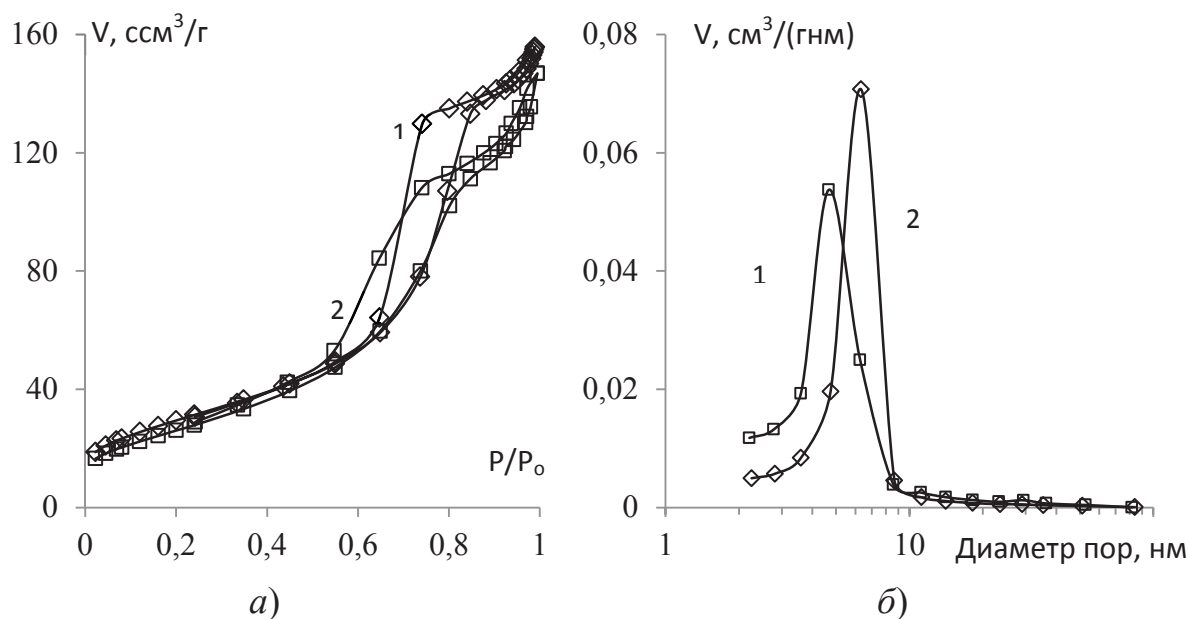
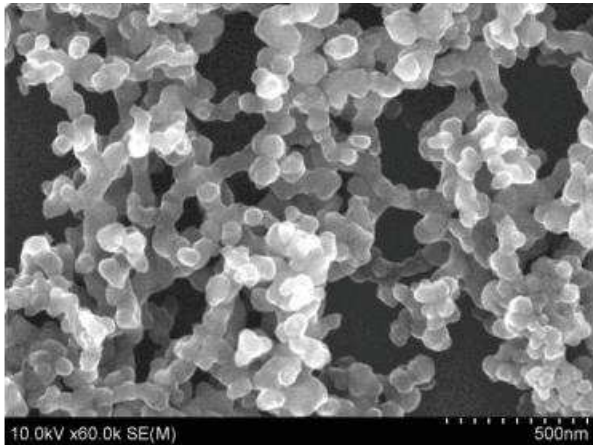


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции-десорбции наполнителя ЭРД (а) и распределение пор по размерам (б), номера образцов в таблице 2

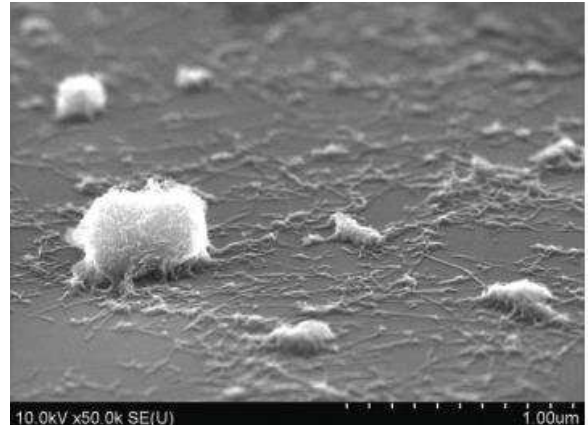
Определены допустимые интервалы варьирования количества структурирующего компонента (карбоната аммония) по отношению к диоксиду титана 0,5:1, обеспечивающие получение наполнителя с минимальной насыпной плотностью, 0,5–0,6 г/см³. С использованием метода ДТА установлено, что основные потери массы высушенного в печи СВЧ продукта соответствуют процессам превращения побочного продукта (нитрата аммония) с максимумом при температуре 270°С, составляющие 28–30 % в случае модификации Al+P) и 35–40% при модификации (Ce+P).

С использованием методики глубинного профилирования и применением технологии поверхностного травления образцов наполнителя серной кислотой установлена доля компонентов модификатора, находящихся в объеме частиц основного компонента, которая составляет около 50% при модификации (Al+P) и 73–78 % при модификации Ce+P.

Получение титанатов натрия осуществляли в две стадии, включающие гидролиз алкоксидов титана с получением аморфного гидратированного диоксида титана, обладающего $S_{уд} = 230–280 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 50–60 нм (рисунок 4а), и последующую гидротермальную обработку данного продукта в растворе гидроксида



a)



б)

Рисунок 4 – Микрофотографии образцов диоксида титана (а) и титаната натрия (б)

Получаемый продукт агрегирован (рисунок 4б), фрагменты агрегатов имеют слоистую структуру. Установлено, что агрегаты состоят из нанотрубок с внешним диаметром 10 нм и длиной около 100–200 нм. Гидротермальным методом получен продукт состава (мас. %):(53–66)– $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (24–37) – $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и (9–23) – H_2O , обладающий развитой удельной поверхностью 137–252 м²/г, которая имеет тенденцию к уменьшению с повышением температуры обработки на заключительной стадии. Электрореологические дисперсии, содержащие 5 мас.% наполнителя, показывают напряжение сдвига 50–70 Па, плотности токов утечки 2–20 мкА/см² при напряженности электрического поля $E = 3,5$ кВ/мм и скорости сдвига 17,2 с⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский, Е. В. Коробко, З. А. Новикова Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях // Коллоид. ж. 2017. –79. № 1.– С. 65–72
2. Yin J., Zhao X. Electrorheology of nanofiber suspensions // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6. – P. 256 – 273.