

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 4807

(13) С1

(51)<sup>7</sup> С 03В 20/00,  
С 03В 8/02

(54)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВКИ КСЕРОГЕЛЯ

(21) Номер заявки: 950978

(22) 1995.12.18

(46) 2002.12.30

(71) Заявитель: Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины (ВУ)

(72) Авторы: Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Дубровский В.С. (ВУ)

(73) Патентообладатель: Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины (ВУ)

(57)

1. Способ получения заготовки ксерогеля, заключающийся в том, что золь, полученный гидролизом алкилсиликата с добавлением тонкодисперсного порошка кремнезема, заливают в форму, формируют заготовку геля гелеобразованием в форме, выдерживают заготовку в однородной жидкости, а затем сушат, **отличающийся** тем, что заготовку формируют в виде стержня или трубы, а выдержку заготовки осуществляют в ламинарном потоке жидкости, направленном вдоль заготовки.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что выдержку заготовки в ламинарном потоке жидкости осуществляют в течение времени, необходимом для завершения усадки заготовки.

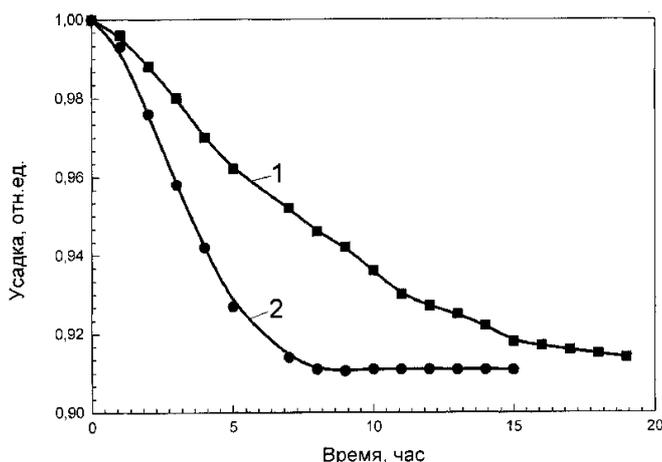
3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся** тем, что выдержку заготовки в ламинарном потоке жидкости осуществляют в форме, при этом поток прокачивают через форму.

(56)

SU 1549931 A1, 1990.

WO 9400396 A1, 1994.

US 4786302 A, 1988.



Фиг. 1

Изобретение относится к производству изделий из диоксида кремния по золь-гель процессу, в частности к производству заготовок ксерогелей в форме труб и стержней и может быть использовано при изготовлении кварцевых труб и стержней.

Известен способ получения заготовки ксерогеля, заключающийся в том, что золь, полученный гидролизом алкоголята кремния, заливают в форму, формируют заготовку геля в виде стержня, а затем выдерживают

# ВУ 4807 С1

заготовку в жидкости [1]. Существо известного способа касается высокотемпературной сушки геля в автоклавных условиях в парах этанола с помощью специального аппарата. Это существенно повышает стоимость ксерогелей и кварцевого стекла. Продолжительность такой сушки может длиться несколько суток, кроме того, известный способ является взрыво- и пожароопасным, так как растворитель (этанол) находится в автоклаве под большим давлением и при высокой температуре, что ограничивает возможность применения известного способа. Выдержку заготовки осуществляют в кипящей жидкости, что не обеспечивает высокий выход годных изделий.

Известен способ получения заготовки ксерогеля, заключающийся в том, что золь, полученный гидролизом алкилсиликата и добавлением порошка кремнезема, заливают в цилиндрическую форму, переводят золь в гель до формирования заготовки трубчатой формы, а затем сушат заготовку геля [2]. Известный способ является частью способа получения кварцевой трубки и характеризуется большой продолжительностью сушки. Сушка длится несколько недель и осуществляется при непрерывном вращении заготовки (с целью сохранения ее формы), что не предотвращает процессов возникновения брака вследствие неоднородной усадки участков трубки и возникновения трещин. Последние обусловлены наличием неоднородностей структуры пор по толщине, вызванных формированием в нем центробежных сил, гетерогенностью внутри поровой жидкости и, как следствие, неодинаковостью скоростей диффузии и испарения на разных участках, различными скоростями испарения внутри и на поверхности трубки из-за ее формы. Свежеприготовленный гель имеет невысокую прочность, что увеличивает вероятность брака при сушке, особенно при применении вращения заготовки.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения заготовки ксерогеля, включающий заливку золя, полученного гидролизом алкилсиликата и добавлением порошка кремнезема, в форму, гелеобразование до формирования заготовки, выдержку заготовки в однородной жидкости и ее последующую сушку [3]. Известный способ является частью способа получения кварцевого стекла и обеспечивает высокий выход годных заготовок ксерогелей и стекла за счет повышения однородности состава межкаркасной жидкости в результате замещения спирта водой, за счет упрочнения структуры геля в результате выдержки геля оптимальное время в воде.

Однако высокий выход годных заготовок наблюдается для пластин и некоторых других объемных тел. Экспериментально установлено, что для заготовок в форме стержней и труб при выдержке в воде в течение времени, определенного по их массе, наблюдается значительный брак продукции вследствие трещинообразования, что связано с преобладающим влиянием размеров и формы заготовки на оптимальное время выдержки, а значит, и на обеспечение высокого выхода годных заготовок. Кроме того, даже установление оптимального времени выдержки с учетом размеров и формы не всегда гарантирует стопроцентный выход годных заготовок, что обусловлено влиянием масштабного фактора, при котором в торцевых частях заготовки спирт скорее замещается водой, в результате чего стержни и особенно трубки, сформированные по методу центробежного литья, растрескиваются в силу неоднородностей изменения пористой структуры по длине и толщине заготовки, возникающих в результате разных концентраций межкаркасной жидкости, и "выдержки" ряда участков (преимущественно торцевых) в воде.

Кроме того, продолжительность сушки, а вместе с ней и всего цикла получения заготовок, в известном способе высокая и требует своего уменьшения с целью повышения производительности получения заготовок ксерогеля. Уменьшение времени сушки особенно актуально в связи с нецелесообразностью использования в ряде случаев специальных веществ для сокращения сушки.

Предполагаемое изобретение касается производства высококачественных заготовок ксерогелей в форме труб и стержней. Технический результат изобретения заключается в сокращении времени производства заготовки стержня или трубы за счет уменьшения времени сушки. Дополнительный технический результат заключается в обеспечении высокого выхода годных заготовок.

Достижение указанного технического результата обеспечивается тем, что в способе получения заготовки ксерогеля, заключающийся в том, что золь, полученный гидролизом алкилсиликата с добавлением тонкодисперсного порошка кремнезема, заливают в форму, формируют заготовку геля гелеобразованием в форме, выдерживают заготовку в однородной жидкости, а затем сушат, заготовку формируют в виде стержня или трубы, а выдержку заготовки осуществляют в ламинарном потоке жидкости, направленном вдоль заготовки. Кроме того, выдержку заготовки в ламинарном потоке жидкости осуществляют в течение времени, необходимым для завершения усадки заготовки. Кроме того, выдержку заготовки в ламинарном потоке жидкости осуществляют в форме, при этом поток прокачивают через форму.

Согласно изобретению, формируют заготовку геля в виде трубки или стержня. Формирование осуществляют, используя золь, полученный гидролизом алкилсиликата с добавлением тонкодисперсного порошка кремнезема. Для этого в золь добавляют слабое основание, например водный раствор аммиака, доводят рН до 5÷6,5, заливают смесь в форму, имеющую внутреннюю конфигурацию в виде цилиндра и выдерживают в герметичной форме до завершения гелеобразования. В результате этого получают заготовку геля в виде стержня. При получении заготовки в форме трубки смесь заливают в цилиндрическую форму и вращают с постоянной скоростью вращения до завершения процесса гелеобразования. Кроме того, формирование заго-

# BY 4807 C1

товки в форме может быть осуществлено без использования веществ - ускорителей гелеобразования, например, в результате термического нагрева формы и т.п.

Использование алкилсиликата для получения золя и добавление в золь тонкодисперсного порошка кремнезема позволяет получить гель с необходимой минимальной прочностью и предопределенной структурой пор, на конкретный вид которой влияет способ формирования.

Выдержка трубчатой или стержневой заготовки свежеформированного геля в ламинарном потоке однофазной жидкости, направленном вдоль заготовки, как установлено экспериментально, обеспечивает:

ускоренное замещение гетерогенной межкаркасной жидкости на однородную жидкость потока, гомогенизация состава межкаркасной жидкости;

ускоренную усадку заготовки в целом и однородность усадки по длине заготовки;

формирование более однородной по длине и толщине пористой и более проницаемой структуры геля;

ускоренное упрочнение геля.

Так, экспериментально обнаружено повышение однородности пористой структуры геля за счет изменения и устранения неоднородности по толщине, обусловленной центробежным формованием, обнаружено уменьшение "бочкообразности" формы заготовок в виде стержней и труб за счет выдержки в потоке и т.п.

Выдержка трубчатых заготовок в потоке, по-видимому, убирает неоднородные накопления спирта внутри и снаружи трубки, наблюдаемые в стационарных условиях выдержки, т.е. без потока.

Указанные факторы действия потока обеспечивают высокий выход годных заготовок труб и стержней из ксерогеля, предотвращая трещинообразование на стадии сушки.

Сушку, согласно изобретению, ведут традиционно: заготовки выдерживают на воздухе до постоянной массы, либо помещают в контейнер с пористой крышкой и выдерживают в нем при температуре  $5\pm 70$  °С до постоянной массы.

Экспериментами установлено, что выдержка в потоке, согласно изобретению, обеспечивает уменьшение времени сушки на  $20\pm 25$  %, что сокращает процесс получения заготовки (заготовок). Это обусловлено, по-видимому, повышенной проницаемостью пористой структуры геля после усадки в потоке жидкости.

На фиг. 1-5 представлены экспериментальные кривые усадки заготовок геля разных размеров и формы, причем кривые 1 соответствуют выдержке с нулевой скоростью потока, а кривые 2 соответственно номерам фигур, при скоростях 0,2 см/с, 0,25 см/с, 0,08 см/с, 0,05 см/с и 0,05 см/с. Как видно из кривых, увеличение скорости ламинарного потока жидкости приводит к сокращению времени усадки. При этом выдержка в течение времени менее срока завершения усадки (время выхода на горизонтальный участок) не обеспечивает высокий выход годных и заметное сокращение сушки, по-видимому, из-за незавершенности формирования однородной по заготовке пористой структуры, а выдержка более оптимального времени приводит к уменьшению выхода годных изделий, по-видимому, из-за протравливания поверхности жидкостью и ослабления прочности заготовки.

Время выдержки зависит не столько от химического состава золя и размера его частиц, сколько от формы и размеров трубки или стержня и скорости потока.

Согласно заявляемому способу, время выдержки определяют экспериментально для каждой скорости потока и размера заготовки на основе предварительных испытаний и наблюдения за изменением поперечного размера заготовки (диаметра стержня, толщины трубки) в течение времени прокачки. Также можно помещать в поток несколько заготовок одновременно, после чего осуществить массовую сушку заготовок. Время выдержки можно определить и для индивидуальной заготовки, проводя непрерывно измерения поперечных размеров с момента погружения в жидкость, строя зависимости усадки от времени ( $\epsilon_{yc} = \alpha_1/\alpha_0$ , где  $\epsilon_{yc}$  – относительная деформация усадки в момент времени  $t$ ;  $\alpha_1$  и  $\alpha_0$  – соответственно поперечный и размер заготовки при погружении в жидкость и момент времени  $t$ ). При выходе  $\epsilon_{yc}$  на горизонтальный участок (что соответствует времени выдержки, необходимому для завершения процесса усадки), заготовку извлекают из жидкости и сушат.

Указанное оптимальное время выдержки будет различным в разных однородных жидкостях. При этом в качестве однородных жидкостей могут быть использованы спирт, ацетон и другие не агрессивные органические растворители, дистиллированная или деионизованная вода. Использование деионизованной воды предпочтительней, поскольку обеспечивает получение заготовок большей чистоты по диоксиду кремния, а использование растворителя с большей, чем у воды скоростью испарения, обеспечивает более заметное сокращение сушки.

Согласно изобретению, выдержку осуществляют в ламинарном потоке. Как известно, ламинарность потока определяют с учетом формулы

$$Re > (v_{cp} \times dp)/\mu ,$$

где  $d$  - диаметр трубы (формы или заготовки);  $\rho$  - плотность жидкости;  $\mu$  - ее динамический коэффициент вязкости;  $v_{cp} = Q/F$  - средняя скорость квазистационарного потока;  $Q$  - объемный расход жидкости;  $F$  - площадь поперечного сечения трубы;  $Re$  - число Рейнольдса. Поскольку заготовка геля имеет открытую пористость, она способствует при высоких скоростях  $v_{cp}$  возникновению турбулентности. Выдержка заготовки в турбулентном потоке, как показывают результаты эксперимента, приводит к потере ее прочности и разру-

# ВУ 4807 С1

шению, либо в процессе выдержки (влияние кавитации), либо при сушке (влияние повреждений и неоднородностей усадки). Для того чтобы этого не происходило, поток жидкости должен быть ламинарным, приближенным к квазиустановившемуся, и равномерным.

Ламинарный поток жидкости, согласно заявляемому способу, создают: а) помещая свежесформированную заготовку (заготовки) в наклонный желоб с ориентацией оси заготовки соосно оси желоба; б) помещая заготовку соосно в широкую трубу, создавая разность давлений на торцах последней и прокачивая жидкость; в) непосредственно в форме, создавая между торцевыми концами формы разность давлений и прокачивая сквозь нее, т.е. вдоль поверхности заготовки, жидкость. В последнем случае заготовку не нужно извлекать из формы, что способствует уменьшению ее повреждения при извлечении, а значит, и увеличивает выход годных. Кроме того, выдержка в форме предотвращает коробление заготовки.

Примеры осуществления заявляемого способа, контрольные примеры и примеры реализации способа - прототипа.

Эксперимент 1. К 400 мл 0,01N соляной кислоты (НС1) доливали 350 мл тетраэтилортосиликата (ТЭОС), гидролизовали в течение одного часа, добавляли в полученный золь 80 г аэросила марки А-175 и диспергировали на ультразвуке при частоте 22 МГц в течение 30 мин. Затем в полученный золь-коллоид доливали 0,05N раствор аммиачной воды до рН 6÷6,5 (чтобы время гелеобразования составляло 15÷30 мин). Нейтрализованный золь-коллоид заливали в формы и формировали трубки с внешним диаметром 28 мм, внутренним диаметром 18 мм, и длиной 110 мм, при скорости вращения 750 об/мин. Затем каждую сформированную трубку опускали в деионизованную воду, открывали торцевые крышки и оставляли трубку в форме. После этого каждую заготовку выдерживали в стационарных условиях либо в потоке с различной скоростью разное время, прокачивая воду сквозь трубку и форму. Потом гели извлекали и помещали в пористые коробки с площадью отверстий, равной 50 %, и сушили в термощкафу при температуре 60 °С до получения ксерогелей. Для каждого эксперимента делали по 10 заготовок и рассчитывали количество годных.

Результаты исследований усадки при выдержке в воде при различных режимах приведены на фиг. 1, где кривая 1 характеризует усадку заготовок в стационарных условиях, а кривая 2 - при скорости ламинарного потока, равной 0,2 см/с. Результаты исследований режимов приведены в табл. 1.

Из приведенных экспериментов видно, что при выдержке в ламинарном потоке время выдержки в воде сокращается вдвое, а время сушки сокращается на 20 %, при этом повышается процент выхода годных ксерогелей. Выдержка в потоке в течение времени, необходимого для завершения усадки, обеспечивает 100 % выход годных заготовок.

Эксперимент 2. Приготовление золь-коллоида и основные операции до помещения образцов в сушильный шкаф проводили согласно эксперименту 1. Отличие было в том, что формировали трубки с внешним диаметром 43 мм, внутренним диаметром 31 мм и длиной 225 мм, при скорости вращения 500 об/мин.

Результаты исследований усадки при выдержке в воде приведены на фиг. 2, где кривая 1 - характеризует стационарные условия, кривая 2 - при скорости ламинарного потока 0,25 см/с. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Из приведенных экспериментов видно, что при выдержке в ламинарном потоке время выдержки в воде сокращается вдвое, а время сушки сокращается на 22 %. Выдержка в потоке в течение времени, необходимого для завершения усадки, обеспечивает 100 % выход годных ксерогелей.

Эксперимент 3. Приготовление золь-коллоида и основные операции до помещения образцов в сушильный шкаф проводили согласно эксперименту 1. Отличие было в том, что формировали трубки с внешним диаметром 15 мм, внутренним диаметром 9 мм и длиной 95 мм, при скорости вращения 1000 об/мин.

Результаты исследований усадки при выдержке в воде приведены на фиг. 3, где кривая 2 - характеризует усадку заготовок в ламинарном потоке при скорости 0,08 см/с, а кривая 1 - стационарных условиях. Результаты исследований режимов приведены в табл. 1.

Из проведенных экспериментов видно, что при выдержке в ламинарном потоке время выдержки в воде сокращается вдвое, а время сушки сокращается на 25 %, при этом повышается процент выхода годных ксерогелей, а при выдержке в течение времени, необходимого для завершения усадки, выход годных составляет 100 %.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет сократить время выдержки в воде вдвое, и время сушки сокращается на 20÷25 % в отличие от стационарных условий, при этом сохраняется повышенный процент выхода годных ксерогелей.

Эксперимент 4. К 400 мл 0,01N НС1 доливали 350 мл ТЭОС, гидролизовали, добавляли в золь 80 г аэросила и диспергировали на ультразвуке в соответствии с режимами, приведенными в эксперименте 1. Затем в полученный золь-коллоид доливали раствор аммиачной воды 0,05N до рН 5,8÷6 (чтобы время гелеобразования составляло 40 мин). Нейтрализованный золь-коллоид заливали в цилиндрические формы с плотными торцевыми крышками и формировали стержни диаметром 28 мм и длиной 110 мм. Затем сформированные стержни опускали в деионизованную воду, открывали крышки и оставляли часть заготовок в формах, а часть извлекали из форм. После этого выдерживали каждую извлеченную из формы заготовку в стационарных условиях в воде, а заготовки в формах в ламинарном потоке со скоростью 0,05 см/с разное время. Потом гели

# ВУ 4807 С1

извлекали и помещали в пористые коробки с 50 % площадью отверстий и сушили в термощкафу до получения ксерогелей при температуре 60 °С.

Для каждого примера делали по десять заготовок и рассчитывали количество годных. Результаты исследований усадки при выдержке в воде приведены на фиг. 1, где кривая 2 - характеризует усадку заготовки в потоке при скорости 0,05 см/с, а кривая 1 - усадку заготовок в стационарных условиях. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из проведенных экспериментов видно, что при выдержке в ламинарном потоке время выдержки в воде сокращается почти на 40 %, а время сушки - на ~ 20 %, при этом повышается процент выхода годных изделий, а при выдержке в течение времени, необходимого для завершения усадки, выход годных составляет 100 %.

Эксперимент 5. Приготовление золь-коллоида и основные операции до помещения образцов в деионизованную воду проводили согласно эксперименту 4. Отличие было в том, что формировали стержни диаметром 15 мм и длиной 95 мм; все заготовки извлекали из форм, часть заготовок помещали в деионизованную воду в стационарные условия, а часть помещали в трубу диаметром 30 мм, сквозь которую прокачивали деионизованную воду. Сушку заготовок осуществляли при температуре 50 °С в сушильном шкафу до постоянной массы ксерогеля.

Результаты усадки заготовок при выдержке в воде представлены на фиг. 5, где кривая 2 - характеризует усадку заготовок при скорости ламинарного потока 0,05 см/с. Результаты исследований режимов приведены в табл. 2.

Таблица 1

№ экспериментов	№ примеров	Время выдержки в стационарных условиях (час)	Время выдержки в потоке, (час)	Скорость движения жидкости (см/с)	Время сушки (суток)	Количество годных заготовок после сушки (шт.)	Причины брака
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	20	-	-	5	3	Растрескивание, трещины, деформация
	2	15	-	-	5	4	Растрескивание
	3	25	-	-	5	0	Растрескивание, трещины, деформация
	4	-	5	0,2	4	5	Растрескивание, трещины
	5	-	7	0,2	4	10	-
	6	-	10	0,2	4	10	-
	7	-	15	0,2	4	8	Трещины
	8	-	7	1,0	4	0	Растрескивание
	9	-	22	0,2	4	4	Протравливание, растрескивание
2	10	25	-	-	6,5	5	Растрескивание, трещины, деформация
	11	20	-	-	6,5	0	Растрескивание
	12	30	-	-	6,5	3	Растрескивание, трещины, деформация
	13	-	7	0,25	5	6	Растрескивание, трещины
	14	-	10	0,25	5	10	-
	15	-	13	0,25	5	10	-
	16	-	20	0,25	5	8	Трещины
	17	-	10	2,5	5	0	Растрескивание
	18	-	25	0,25	5	5	Протравливание, растрескивание

# ВУ 4807 С1

Продолжение таблицы

3	19	11	-	-	3	6	Растрескивание, трещины, деформация
	20	9	-	-	3	5	Растрескивание
	21	16	-	-	3	0	Растрескивание, трещины, деформация
	22	-	3	0,08	2,1	6	Трещины
	23	-	5,5	0,08	2	10	-
	24	-	7	0,08	2	10	-
	25	-	10	0,08	2	8	Трещины
	26	-	5,5	1,5	2	0	Растрескивание
	27	-	11	0,08	2	4	Протравливание, растрескивание

Примечания:

1. По примерам № 8, 17, 26 ток воды был турбулентным.
2. Время выдержки по примерам № 9, 10, 18, 19, 27 определялось с учетом массы заготовки свежесформованного геля, т.е. по формуле  $t = km^{1/3}$ , где m - масса заготовки, k-коэффициент, равный 4,6.

Таблица 2

№ экспериментов	№ примеров	Время выдержки в стационарных условиях (час)	Время выдержки в потоке (час)	Скорость движения жидкости (см/с)	Время сушки (суток)	Количество годных заготовок после сушки (шт)	Причины брака	
1	2	3	4	5	6	7	8	
4	1	23	-	-	5,5	4	Растрескивание, трещины, деформация	
	2	17	-	-	5,5	0	Растрескивание	
	3	28	-	-	5,5	5	Растрескивание, трещины, деформация	
	4	-	10	0,08	4,5	6	Растрескивание, трещины	
	5	-	14	0,08	4,5	10	-	
	6	-	18	0,08	4,5	10	-	
	7	-	20	0,08	4,5	8	Трещины	
	5	8	14	-	-	4	3	Растрескивание, трещины, деформация
		9	10	-	-	4	0	Растрескивание
		10	17	-	-	4	7	Растрескивание, трещины, деформация
		11	-	6	0,05	3	7	Растрескивание, трещины
		12	-	8	0,05	3	10	-
		13	-	10	0,05	3	10	-
		14	-	12	0,05	3	9	Трещины
		15	-	18	0,05	3	7	Протравливание, трещины

Примечание. Время выдержки по примеру № 15 определялось по формуле  $t = km^{1/3}$  при  $k = 4,6$ .

Из проведенных экспериментов видно, что выдержке стержней гелей в ламинарном потоке время выдержки в воде сокращается на 45 %, а время сушки на 25 % в отличие от стационарных условий. При этом повышается процент выхода годных изделий.

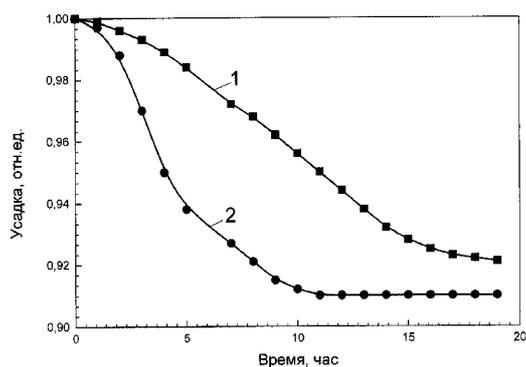
Таким образом, в соответствии с заявляемым способом (примеры №№ 4÷7, 9 эксперимента 1, примеры №№ 13÷16, 18 эксперимента 2, примеры №№ 22÷25, 27 эксперимента 3, примеры №№ 4÷7 эксперимента

# ВУ 4807 С1

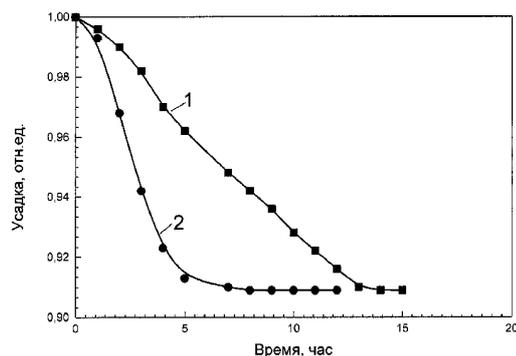
4, примеры №№ 11÷14 эксперимента 5) обеспечивается сокращение времени сушки, а в сравнении с прототипом (примеры №№ 9, 18, 27 экспериментов 1÷3, №№ 15 эксперимента 5) увеличивается выход годных изделий.

Источники информации:

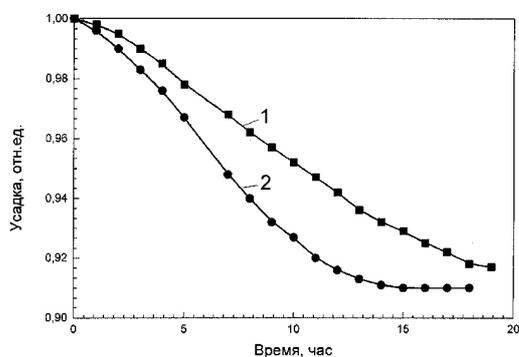
1. Международная заявка WO 9400396 А1, МПК С 03В 19/02, С 04В 35/00, 1994.
2. Заявка Японии 61-256932, МПК С 03В 20/00, 1986.
3. А. с. СССР 1549931, МПК С 03В 8/02, 1990 (прототип).



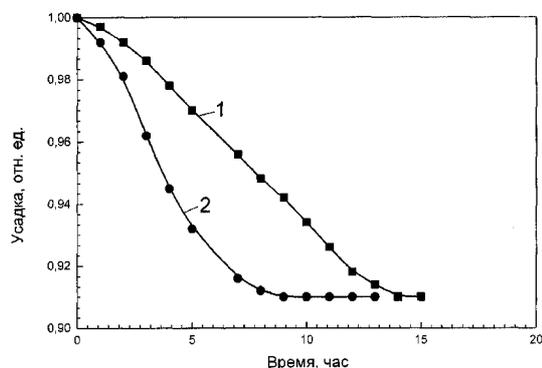
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5