

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15099

(13) С1

(46) 2011.12.30

(51) МПК

C 03B 8/02 (2006.01)

C 03B 20/00 (2006.01)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО КВАРЦЕВОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКЛА

(21) Номер заявки: а 20091468

(22) 2009.10.19

(43) 2011.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Стоцкая Оксана Анатольевна (ВУ); Подденежный Евгений Николаевич (ВУ); Бойко Андрей Андреевич (ВУ); Борисенко Николай Васильевич (UA)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) SU 1723054 A2, 1992.

ВУ 10164 С1, 2007.

EP 0261593 A1, 1988.

JP 01275767 A, 1989.

JP 2000-272932 A.

SU 1549931 A1, 1990.

(57)

Способ получения фосфорсодержащего кварцевого золь-гель стекла, при котором проводят гидролиз тетраэтилортосиликата водным раствором соляной кислоты с образованием золя, вводят в него тонкодисперсные порошки пирогенного кремнезема и пирогенного кремнезема модифицированного, на поверхность которого химическими методами нанесены нанослои оксидов фосфора, доводят рН полученного золь-коллоида до 5,5-6,5 добавлением слабого основания, проводят гелеобразование, выдерживают гель в дистиллированной воде, сушат и термообработывают до состояния кварцевого стекла.

Изобретение относится к производству кварцевого стекла по золь-гель технологии, а более конкретно к способу изготовления монолитного кварцевого фосфорсодержащего золь-гель стекла, и может быть использовано при изготовлении оптических изделий.

Известен способ получения фосфорсодержащего кварцевого стекла, включающий образование золя гидролизом тетраэтилортосиликата (ТЭОС) водным раствором соляной кислоты, введение в золь наполнителя и легирующей добавки в виде триалкилфосфатного комплекса редкоземельного элемента, образование геля, его сушку, термообработку и спекание до получения монолитного прозрачного кварцевого стекла [1].

В известном способе вначале проводят гидролиз ТЭОС, добавляя к 1 эквиваленту ТЭОС 15 эквивалентов воды, содержащей 0,01 н HCl. Гидролиз проводят при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Затем в полученный гидролизат (золь) вводят 0,4 эквивалента аэросила А-380 при интенсивном перемешивании с УЗ-активацией в течение 1 ч. Полученный золь-коллоид центрифугируют для удаления крупных частиц и агломератов, после чего разделяют на равные части и к каждой добавляют растворы комплексов солей РЗЭ в спирте. Затем с помощью водного раствора аммиака смещают рН золь-коллоида до 6-6,5. Смесь разливают во фторопластовые литьевые формы, выдерживают в формах в те-

чение 20-30 мин до образования геля. После образования геля формы открывают и помещают гели в деионизованную воду для промывки и удаления спирта на период 1-3 ч. Затем осуществляют сушку полученных гелей в пористых контейнерах в термошкафу при температуре  $50 \pm 5$  °С. Высушенные гели подвергают высокотемпературной обработке при 1150-1200 °С в течение 1 ч до получения прозрачного легированного кварцевого стекла с однородным распределением примеси, без трещин, вздутий и пузырей. Существенным недостатком данного метода является наличие областей неоднородностей в виде кластеров металлических ионов примесей, а также повышенное содержание гидроксид-ионов в матрице золь-гель стекла до  $2 \cdot 10^{-2}$  -  $5 \cdot 10^{-2}$  мас. %, которое может приводить к вспениванию стекла при дальнейшей термообработке (переплавка, вытяжка стекловолокна) при температурах 1250-1800 °С.

Известен способ получения кварцевого стекла, включающий гидролиз ТЭОС водным раствором соляной кислоты, образование золя, введение в него тонкодисперсного порошка кремнезема, доведение рН полученного золь-коллоида до 5-6 добавлением слабого основания, гелеобразование, выдержку геля в водном растворе легирующей добавки, его сушку и термообработку до состояния кварцевого стекла [2].

Согласно способу, гель выдерживают в деионизованной воде, а затем в 0,01-0,02 н растворе плавиковой кислоты в деионизованной воде в течение 1-1,5 ч, причем время выдержки в деионизованной воде пропорционально массе блока геля. Выдержка в растворе плавиковой кислоты обеспечивает протравливание геля, его поверхностных слоев, что уменьшает вероятность растрескивания стекла. Введение в гель иона фтора способствует удалению связанной воды на стадиях термообработки и спекания, что снижает вероятность вспенивания и образования пузырьков.

Однако для обеспечения однородного распределения ионов фтора по блоку геля необходимо длительное время, превышающее 1,5 ч, что приводит к растрескиванию блоков и образованию трещин в стекле. При недостатке времени на диффузию фтора возникает вероятность неоднородного распределения легирующей добавки по объему блока, т.е. возможно возникновение технического противоречия, связанного с необходимостью обеспечения качества оптического стекла как за счет уменьшения его растрескивания, так и за счет уменьшения вероятности возникновения неоднородностей оптических свойств, обусловленных не только неравномерностью распределения легирующей добавки, но и возникновением неоднородностей структуры (например, пузырей).

Задачей настоящего изобретения является обеспечение высокого качества оптического стекла за счет наличия оксидов фосфора в объеме заготовки, снижающих концентрацию гидроксид-ионов в матрице золь-гель стекла и предотвращающих вспенивание заготовок.

Поставленная задача решается тем, что при получении фосфорсодержащего кварцевого золь-гель стекла проводят гидролиз тетраэтилортосиликата водным раствором соляной кислоты с образованием золя, вводят в него тонкодисперсные порошки пирогенного кремнезема и пирогенного кремнезема модифицированного, на поверхность которого химическими методами нанесены нанослои оксидов фосфора, доводят рН полученного золь-коллоида до 5,5-6,5 добавлением слабого основания, проводят гелеобразование, выдерживают гель в дистиллированной воде, сушат и термообработывают до состояния кварцевого стекла.

Фосфорсодержащие пирогенные кремнеземы оказывают дегидроксилирующее действие в кремнеземной матрице, тем самым снижая концентрацию гидроксидных групп, вызывающих образование пузырей и вспенивание пористых гелевых заготовок при их термической обработке, что снижает качество оптического стекла и ограничивает его применение. Использованные фосфорсодержащие пирогенные кремнеземы были получены методом химического газофазного осаждения и исследованы в Институте химии поверхности НАНУ, г. Киев.

# BY 15099 C1 2011.12.30

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом.

Проводят гидролиз ТЭОС в трехкомпонентной системе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-HCl}$ , взятых в молярном соотношении 1:16:0,01, при интенсивном механическом перемешивании в течение 40 мин. Полученные алкоксидные золи являются исходными для создания композиционных зольей.

Формирование композиционных зольей осуществляют путем введения в гидролизаты ТЭОС наполнителей - пирогенных кремнеземов (А-380, А-300) и фосфорсодержащих, на поверхность которых нанесены оксиды фосфора в качестве легирующих компонентов. Навески кремнеземов предварительно диспергируют с помощью УЗ-активации при дополнительном механическом перемешивании в водной среде в течение 1 ч. Композиционные золи также подвергают УЗ-активации при интенсивном механическом перемешивании с целью формирования однородных коллоидных систем в течение 30 мин. Для полного исключения из композиционных зольей агломератов слипшихся частиц кремнеземов, грита и пылевидных частиц применяют центробежное сепарирование в течение 1 ч при скорости вращения ротора 3000 об/мин.

Далее проводят нейтрализацию композиционных зольей растворами щелочных гелеобразователей - аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ , гексаметилентетрамина  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  до  $\text{pH} = 5,5\text{-}6,5$ . Нейтрализованные золи выливают в пластиковые контейнеры для формирования гелей (гелирования). Созревание гелей проводят в литевых формах в синерезисной жидкости при комнатной температуре. В качестве заливочной среды используют дистиллированную воду. Для удаления технологических примесей (этанола, гидроксид-ионов и ионов аммония), входящих в состав интермицеллярной жидкости, гели выдерживают в ванне с дистиллированной водой в течение суток.

Формованные гели сушат при температуре 30-40 °С в термошкафу в картонных контейнерах или непосредственно в литевых формах. Высушенные ксерогели разнообразной формы и размеров являются исходными полуфабрикатами для получения кварцевого стекла.

Спекание ксерогелей проводят в муфельной печи на воздухе при температуре 1200 °С (скорость подъема 200 °С/час) в течение 30 мин.

## **Пример 1**

К 100 мл ТЭОС добавляется 56 мл воды, содержащей 0,01 н  $\text{HCl}$ . Гидролиз проводят при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Затем в полученный гидролизат вводят 25,9 г пирогенного кремнезема А-380, который предварительно диспергируют с помощью УЗ-активации при дополнительном механическом перемешивании в водной среде в течение 1 ч. Фосфорсодержащий кремнезем не вводят. Полученный композиционный золь также подвергают УЗ-активации при интенсивном механическом перемешивании в течение 30 мин, центрифугируют в течение 1 ч, нейтрализуют раствором 0,1 н  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} = 5,5\text{-}6,5$ . Золи выливают в пластиковые контейнеры для гелирования. Созревание гелей проводят в литевых формах в синерезисной жидкости при комнатной температуре. В качестве заливочной среды используют бидистиллированную воду. Гели выдерживают в ванне с дистиллированной водой в течение суток.

Формованные гели сушат при температуре 30-40 °С в термошкафу. Спекание ксерогелей проводят в муфельной печи на воздухе при температуре 1200 °С (скорость подъема 200 °С/час) в течение 30 мин.

Состав образцов ксерогелей и режимы их термообработки приведены в таблице.

## **Пример 2**

То же, что в примере 1, но в промежуточный золь вводят 1 г фосфорсодержащего кремнезема с концентрацией модифицирующей фазы (в пересчете на элементное содержание, мас. %) 1,1 % Р.

Состав образцов ксерогелей и режимы их термообработки приведены в таблице.

# ВУ 15099 С1 2011.12.30

## Пример 3

То же, что в примере 1, но в промежуточный золь вводился 1 г ванадийсодержащего кремнезема с концентрацией модифицирующей фазы (в пересчете на элементное содержание, мас. %) 1,1 % V.

Состав образцов ксерогелей и режимы их термообработки приведены в таблице.

## Пример 4

То же, что в примере 1, но в промежуточный золь вводился 1 г кремнезема, модифицированного оксидами фосфора и ванадия, с концентрацией модифицирующей фазы (в пересчете на элементное содержание, мас. %) 1,04 % P, 5,3 % V.

Состав образцов ксерогелей и режимы их термообработки приведены в таблице.

## Пример 5

То же, что в примере 1, но в полученный гидролизат вводят 26,9 г кремнезема А-380 и 1 г кремнезема, модифицированного оксидами фосфора, ванадия и хрома, с концентрацией модифицирующей фазы (в пересчете на элементное содержание, мас. %) 1,04 % P, 2,88 % V, 2,73 % Cr, предварительно диспергированных в 160 мл бидистиллированной воды с УЗ-активацией в течение 1 ч.

Состав образцов ксерогелей и режимы их термообработки приведены в таблице.

№ примера	Тип модифицированного кремнезема	Концентрация модифицирующей фазы, мас. %	Режимы термообработки ксерогелей, °С	Концентрация $\text{OH}^-$ , $10^{-4}$ мас. %
1	$\text{SiO}_2$	-	30, 600, 1000, 1100, 1200	21,2
2	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	1,1 (P)	30, 600, 1000, 1100, 1200	3,5
3	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	1,1 (V)		9,6
4	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	1,04 (P)/5,39 (V)	30, 600, 1000, 1100, 1200	7,8
5	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	1,04 (P) /2,88 (V)/2,73 (Cr)	30,600, 1000, 1100, 1200	10,8
*				$2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$
**				1-5

\* - данные по аналогу

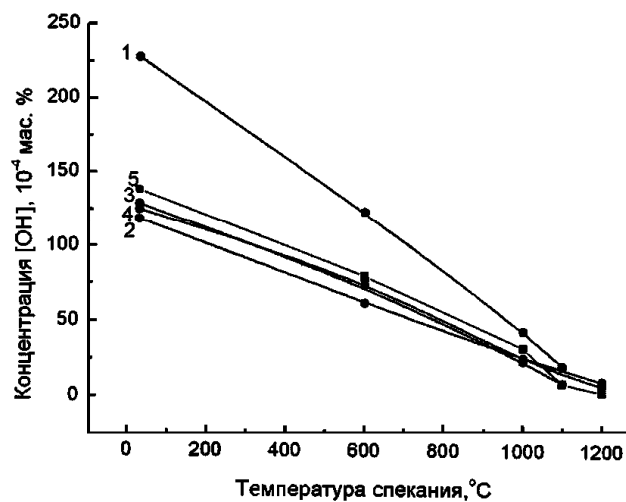
\*\* - данные по прототипу

Приведенные примеры показывают, что согласно заявляемому способу можно получать кварцевое стекло золь-гель методом, легированное фосфором, с пониженным содержанием гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  (до  $3,5 \cdot 10^{-4}$  мас. %). Способ позволяет снизить содержание гидроксид-ионов в силикатной матрице, о чем свидетельствуют данные расчета суммарной концентрации  $\text{HON}$  и  $\text{OH}^-$ , проведенные на основании ИК-спектров для образцов различного состава, приведенные на фигуре. Для сравнения на фигуре приведена зависимость содержания гидроксидных групп в золь-гель стекле, не содержащем аэросилы, модифицированные фосфором, от температуры спекания ксерогелей.

Источники информации:

1. Патент РБ 10164, МПК<sup>7</sup> С 03В 8/02, С 03В 20/00, 2007.
2. А.с. СССР 1723054, МПК С 03В/02, 1992 (прототип).

# BY 15099 C1 2011.12.30



- 1 – 100 % SiO<sub>2</sub>,
- 2 – 1,1 % P,
- 3 – 1,1 % V,
- 4 – 1,04 % P, 5,3 % V,
- 5 – 1,04 % P, 2,88 % V, 2,73 % Cr