

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) **ВУ** ⁽¹¹⁾ **1861**

(13) **С1**

(51)⁶ **С 03В 8/02,**
С 03В 20/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПАТЕНТНЫЙ
КОМИТЕТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

(21) Номер заявки: 1960

(22) 07.06.1994

(46) 30.12.1997

(71) Заявитель: Гомельская научно-производственная фирма "Техкерам" (ВУ)

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

(73) Патентообладатель: Гомельская научно-производственная фирма "Техкерам" (ВУ)

(57)

Способ получения легированного кварцевого стекла по золь-гель процессу, включающий образование золя гидролизом тетраэтилортосиликата водным раствором соляной кислоты, введение в золь тонкодисперсного порошка кремнезема, образование геля добавлением водного раствора аммиака до pH=5,5-6,5, выдержку образовавшегося геля в растворе легирующей добавки в деионизированной воде, сушку и термообработку, **отличающийся** тем, что в качестве легирующей добавки используют неорганическую соль переходного металла, растворимую в водно-спиртовой среде и имеющую в интервале температур термообработки давление пара не более 5 мм рт. ст., при этом легирующую добавку дополнительно вводят в золь, а выдержку геля осуществляют в растворе с молярным соотношением легирующая добавка : вода, равном молярному соотношению указанных компонентов в золе, в течение времени, определяемого выражением

$$t = k \frac{m}{R},$$

где:

t - время выдержки, ч;

m - масса геля, г;

R - растворимость легирующей добавки в воде при температуре выдержки (на 100 г воды), г;

k = 15-16, коэффициент, ч.

(56)

1. Заявка Японии 63-176315, МКИ С03В 8/00, С03С 3/06, 1988.

2. Патент США 4851373, МКИ В01J 13/00, С03С 3/04, 1989.

3. А.с. СССР 1723054, МКИ С03В 8/02, 1992 (прототип).

Изобретение относится к производству кварцевого стекла по золь-гель технологии, а конкретно, к получению кварцевого стекла, легированного переходным металлом или редкоземельным элементом, и может быть использовано при изготовлении оптического стекла, в том числе окрашенного, в виде заготовок и оптических элементов, например, светофильтров.

Известен способ получения кварцевого стекла, легированного церием, в котором получают золь гидролизом алкилсиликата, добавляют тонкодисперсный порошок диоксида кремния, превращают золь в гель, вводят в него растворимое соединение церия, сушат, термообрабатывают и спекают гель до получения кварцевого стекла [1].

В известном способе вначале путем старения при высокой температуре формируют пористую структуру геля, а затем пропитывают гель растворимым соединением церия в азотной кислоте. Азотная кислота, протравливая гель и укрупняя поры, способствует проникновению легирующей добавки - соединения церия - в гель. Пропитка раствором легирующей добавки не обеспечивает заполнения ею микро- и

большого количества мезопор геля. Миграция легирующей добавки по макропорам при сушке усиливает неоднородность распределения концентрации легирующей добавки по объему заготовки геля, например, в ее центре и на периферии. Повышенная концентрация легирующей добавки и неоднородность концентрации являются одной из причин возникновения избыточного количества и неоднородного распределения по объему кристаллической фазы при термообработке заготовки геля. Указанные факторы ухудшают качество оптического стекла вследствие неоднородности оптических свойств по объему изделия, ухудшают оптические свойства кварцевого стекла. Протравливание ослабляет структуру геля, особенно в поверхностных слоях, приводя к растрескиванию гелей и стекла, что также препятствует улучшению качества заготовок и изделий легированного церием кварцевого стекла.

Известен способ получения золь-гель методом больших монолитов SiO_2 , содержащих переходные металлы, применяемый для изготовления светофильтров, заключающийся в гидролизе алкилсиликата в кислой среде, получении золя, введении растворимой в воде соли металла, гелеобразования, сушке и термообработке геля до получения оптического монолита [2].

В известном способе образуют золь гидролизом тетраметоксисилана в присутствии мелитовой кислоты и неосаждаемой соли переходного металла (нитрата или ацетата). Благодаря присутствию мелитовой кислоты, предотвращается выпадение осадка легирующей соли на стадиях золя и гелеобразования. Это позволяет получить оптические монолиты и окрашенное кварцевое стекло для переходных металлов с атомными номерами с 21 по 28. Формование геля и его созревание осуществляют в закрытых формах при температуре $60 \div 90^\circ\text{C}$, а затем проводят высокотемпературную сушку и термообработку геля. Однако возможность получения легированного оптического монолита или кварцевого стекла для каждого из элементов $21 \div 28$ обусловлена свойствами мелитовой кислоты, уникальностью ее действия. Сложность синтеза мелитовой кислоты, дефицитность и необходимость организации ее производства ограничивают применение известного способа. Однако и при использовании мелитовой кислоты существуют ограничения технологии, препятствующие улучшению качества оптического монолита, в их числе: высокое содержание примеси углерода в оптических монолитах, большое влияние продолжительности термообработки и ее температуры на окраску и однородность монолита, выпадение осадка при использовании соли меди, а значит, получение оптических неоднородностей при изготовлении монолита (кварцевого стекла, легированного медью), растрескивание монолитов вследствие больших усадок геля, вызванных отсутствием дисперсной добавки кремнезема, приводящее к росту числа бракованных оптических монолитов.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ получения кварцевого стекла, включающий гидролиз тетраэтилоксибората водным раствором соляной кислоты, образование золя, введение в него тонкодисперсного порошка кремнезема, доведение рН полученного золь-коллоида до $5 \div 6$ добавлением слабого основания, гелеобразование, выдержку геля в водном растворе легирующей добавки, его сушку и термообработку до состояния кварцевого стекла [3].

Согласно способу-прототипу гель выдерживают в деионизованной воде, а затем в $0,01 \div 0,02\text{N}$ растворе плавиковой кислоты в деионизованной воде в течение $1 \div 1,5$ часа, причем время выдержки в деионизованной воде пропорционально массе блока геля. Выдержка в деионизованной воде обеспечивает уменьшение растрескивания гелей и стекла на стадиях сушки и спекания, а выдержка в растворе плавиковой кислоты согласно изображению - протравливание геля, его поверхностных слоев, что также 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. В результате этого получается кварцевое стекло высокой степени чистоты, легированное фтором. В известном способе выход годных изделий зависит от вида среды, концентрации легирующей добавки, от времени выдержки в среде, от последовательности выдержки. Так выдержка блока геля в деионизованной воде более расчетного времени приводила к протравливанию геля, что повышало вероятность растрескивания заготовок геля и стекла, выдержка в растворе плавиковой кислоты с концентрацией большей, чем заявленная концентрация и/или за время больше расчетного также вела к разрушению структуры геля и уменьшению выхода годных изделий. В силу этого известный способ не содержит рекомендаций относительно возможности применения других добавок с целью получения высококачественного легированного кварцевого стекла. При получении блоков геля большой массы время, необходимое для диффузии фтора вглубь геля может оказаться недостаточным, что может привести к неоднородности показателя преломления по объему блока стекла, ограничит возможности использования последнего для изготовления изделий. Для обеспечения однородного распределения иона фтора по блоку геля необходимо длительное время, превышающее $1,5$ часов, что приводит к растрескиванию блоков и образованию трещин в стекле. С другой стороны, при недостатке времени на диффузию фтора возрастает 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 разрушения (растрескивания),

ВУ 1861 С1

так и за счет уменьшения вероятности возникновения неоднородностей оптических свойств, обусловленных не только неравномерностью распределения легирующей добавки, но и возникновение неоднородностей структуры (например пузырей). Таким образом, легирование путем выдержки в водном растворе легирующей добавки требует учета вида добавки, влияния ее на показатели качества оптического стекла. В соответствии с вышеизложенным известный способ позволяет получить только легированное фтором кварцевое стекло высокого качества, т.е. позволяет получить стекло только одного вида.

Согласно предлагаемому изобретению решается задача получения золь-гель методом кварцевого стекла, легированного переходным металлом с атомным номером с 22 по 29 или редкоземельным элементом (Ce, La, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) и предназначенного для изготовления оптических изделий. При этом согласно изобретению легированное кварцевое стекло получают в виде готовых изделий, заготовок или блоков.

Технический результат, достигаемый изобретением, заключается в обеспечении высокого качества оптического стекла путем достижения однородности его оптических свойств, предотвращения растрескивания и образования пузырей. Непосредственно технический результат выражается в снижении числа бракованных изделий.

Решение поставленной задачи и достижение технического результата обеспечивается тем, что в способе получения легированного кварцевого стекла, включающем образование золя гидролизом тетраэтилортосиликата водным раствором соляной кислоты, добавление в золь тонкодисперсного порошка кремнезема, доведение pH полученного золь-коллоида до 5,5÷6, гелеобразование, выдержку геля в водном растворе легирующей добавки, сушку геля, его термообработку до состояния кварцевого стекла, в золь-коллоид дополнительно вводят легирующую добавку в виде растворимой в водно-спиртовой среде соли неорганической кислоты переходного металла, в том числе редкоземельного элемента, у которой давление пара в интервале температур термообработки не превышает 5 миллиметров ртутного столба, pH золя-коллоида доводят до 5,5÷6,5, а выдержку геля в водном растворе легирующей добавки осуществляют в растворе указанной легирующей соли в деионизованной воде, в котором отношение мольных концентраций соли и воды равно отношению мольных концентраций легирующей соли и воды в золь-коллоиде, в течение времени, определяемого из выражения

$$t = k \frac{m}{R}, \quad (1)$$

где t -время выдержки, в часах; m -масса свежеприготовленного геля, в граммах; R -растворимость легирующей соли в воде при температуре выдержки, в граммах на 100 грамм воды; k -коэффициент, выбранный из интервала 15÷16, в часах.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом.

Проводят гидролиз тетраэтилортосиликата водным раствором соляной кислоты, процесс осуществляют до образования золя. Затем вводят в золь тонкодисперсный порошок кремнезема. В образовавшийся золь-коллоид вводят легирующую добавку - соль неорганической кислоты переходного или редкоземельного металла, растворимую в водно-спиртовой среде и имеющую давление пара в интервале температур термообработки не более 5 мм рт.столба. Золь-коллоид перемешивают, а при необходимости диспергируют до растворения легирующей соли и образования однородной смеси, а затем вводят в нее водный раствор слабого основания, например, раствор аммиака в деионизованной воде, и доводят pH до 5,5÷6,5. Заливают смесь в герметичный сосуд из фторопласта или другого гидрофобного материала, в котором золь-коллоид переходит в гель. Гель извлекают и помещают в раствор легирующей добавки в деионизованной воде. Затем гель высушивают. Сушку осуществляют в пористых контейнерах, например с относительной пористостью 50%, при температуре 20-60°C. Сухой гель помещают в печь, где нагревают и спекают до образования кварцевого стекла. Эксперименты свидетельствуют, что для получения легированного переходным или редкоземельным элементом кварцевого стекла оптимальный интервал температур спекания равен 1150÷1250°C. Выдержку геля целесообразно проводить при объемах раствора в несколько раз превышающих объем геля. В результате получают кварцевое стекло, легированное оксидом металла, соль которого использовалась в качестве легирующей добавки.

Новизна предлагаемого способа заключается в выборе легирующей добавки, в дополнительном введении ее в золь-коллоид с целью получения кварцевого стекла с заданной концентрацией легирующей добавки, в нахождении условий осуществления операции выдержки геля в растворе соли с целью сохранения требуемой концентрации легирующего металла в стекле и обеспечения высокого качества стекла.

В заявляемом способе в качестве легирующей добавки предлагается использовать соль переходного металла или редкоземельного элемента неорганической кислоты, удовлетворяющей следующим требованиям: растворимость в водно-спиртовой среде (т.е. в золь-коллоиде и в межкаркасной жидкости геля); давление пара в интервале температур термообработки не более 5 мм рт.ст. Растворимость в водно-спиртовой среде обеспечивает заполнение легирующей солью микро-, мезо- и макропор геля при

ВУ 1861 С1

гелеобразовании, предотвращение выпадения осадка. Давление пара 5 мм рт.ст. необходимо, чтобы за время сушки, нагрева и спекания легирующая соль не улетучилась из ксерогеля настолько, чтобы не обеспечить получение легированного кварцевого стекла с требуемой концентрацией легирующего металла. Максимальное давление пара выбирается из интервала термообработки 20÷1250°C, соответствующего интервалу сушки и термообработки способа-прототипа. Выбор соли неорганической кислоты устраняет вероятность засорения стекла углеродом и препятствует возникновению разнородности окисного состава в кварцевом стекле. Указанный обобщенный термин для легирующей добавки характеризует ряд веществ, используемых в способе, например: аммоний двуххромовокислый, хлориды кобальта, церия, меди, нитраты ниодима, европия и т.д.

При изменении pH золь-коллоида до величины меньшей 5,5 наблюдается замедление гелеобразования (или оно не наступает), образование менее прочной пористой структуры геля, что на стадиях сушки и термообработки приводит к растрескиванию заготовок и увеличению брака. При превышении pH золь-коллоида 6,5 единиц также наблюдается растрескивание заготовок стекла, замораживание воздушных пузырей в структуре геля, увеличение выхода бракованных заготовок.

После того, как свежесформированный гель помещают в раствор легирующей соли в деионизованной воде, вода начинает выполнять роль насоса: откачивает спирт из объема геля в раствор и испаряет его своей поверхностью. При этом в раствор переходят примеси, содержащиеся в межкаркасной жидкости и, частично, в порах геля. Выбор мольной концентрации легирующей соли в деионизованной воде равной относительной мольной концентрации легирующей соли по отношению к воде, содержащейся в золь-коллоиде (равенство отношений мольных концентраций воды и легирующей добавки) препятствует миграции ионов легирующего металла в раствор из объема геля, способствует ускоренному восстановлению равновесия концентраций легирующей соли в растворе и в геле. Благодаря этому, а также благодаря низкой летучести легирующей соли, достигается равномерное распределение легирующей соли в ксерогеле и легирующего компонента в кварцевом стекле. При этом время выдержки в растворе легирующей соли зависит от массы геля и характеристик легирующей соли. Экспериментально установлено, что эта продолжительность определяется выражением (1). Уменьшение времени выдержки геля в растворе менее расчетного приводит к растрескиванию и короблению гелей, повышению брака заготовок кварцевого стекла (что, вероятно, обусловлено недостаточностью времени выдержки для созревания геля и формирования устойчивой пористой структуры), к неоднородному распределению легирующей добавки по объему заготовки (изделия), к ухудшению оптических свойств стекла, а выдержка в течение времени более расчетного - преимущественно к ухудшению качества стекла вследствие растрескивания (поскольку раствор растравливает структуру геля), а также к возникновению оптических неоднородностей в стекле, вероятно, вызванных изменением пористой структуры геля до уровня, вызывающего эти неоднородности. Замещение спирта водой во время выдержки повышает однородность межкаркасной жидкости геля, способствует созреванию его и формированию пористой структуры, имеющей меньшие усадки при сушке. Процесс испарения воды с поверхности геля при сушке находится в равновесии с внутренними процессами созревания его и концентрации легирующей соли на поверхности пор, что позволяет благополучно завершить сушку и обеспечить высокое качество стекла. Как уже отмечалось, низкое давление пара (не выше 5 мм рт.ст.) легирующей соли позволяет в дальнейшем перевести сухой гель температурной обработкой в однородное по оптическим свойствам кварцевое стекло высокого качества, например, однородно окрашенное без трещин, вздутий и пузырей.

Ниже приведены примеры реализации заявляемого способа, а также примеры, подтверждающие вывод эмпирической формулы (1) и существенность признаков заявляемого способа. Многочисленные эксперименты, проведенные авторами, свидетельствуют о применимости формулы (1) и возможности реализации заявляемого способа в интервале температур золь-, гелеобразования и раствора для выдержки не выше 50°C.

Пример 1.

К 180 мл тетраэтилортосиликата добавляли 200 мл и 0,01 N раствора HCl в деионизованной воде. Смесь интенсивно перемешивали. В результате реакции гидролиза температура смеси повышается до 50÷60°C. После окончания реакции температура снижается до температуры окружающей среды. После этого добавляли в золь 50 г ультрадисперсного порошка кремнезема марки А-175 и 0,5 г соли $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и проводили ультразвуковое диспергирование в течение 30 мин до полного растворения легирующей добавки. Далее к полученному золь-коллоиду добавляли при перемешивании 0,1N раствора аммиака в деионизованной воде и доводили pH до pH 6. Смесь разливали в десять герметично закрывающихся квадратных фторопластовых литевых форм, выдерживали в формах в течение 30 минут до образования геля. В результате этого была получена партия гелей в форме пластин с массой каждой пластины 50 г. Аналогично вышеописанному были получены еще 5 партий гелей в форме пластин и с массами по 50 г. После образования каждой партии геля формы открывали и помещали гели в раство-

ВУ 1861 С1

ры легирующей соли в деионизованной воде, где выдерживали заданное время. При этом для каждой партии использовали растворы легирующей соли, для которых соотношение мольных концентраций легирующей соли и воды соответствовали или не соответствовали отношению мольных концентраций соли и воды в золе, а время выдержки устанавливалось исходя из расчетной формулы (1) или выходящее за пределы расчетной формулы. Температура используемых растворов для выдержки составляла 20°C. Затем растворы сливали и пластины геля сушили в термошкафу при 60°C в пористых контейнерах с площадью пор 50% до постоянного веса. Конкретные значения параметров растворов, времени выдержки и т.д. для каждой партии (эксперимента) приведены в табл.1.

В каждой партии сухой гель подвергали нагреву на воздухе со скоростью 100°C/час и спекали при 1200°C в течение 1 часа до получения легированного кварцевого стекла.

В процессе экспериментов оценивали качество заготовок сухих гелей и качество кварцевого стекла по выходу годных заготовок в каждой партии из десяти заготовок. Качество геля после сушки оценивали по наличию трещин и разрушению образца. Качество заготовок легированного кварцевого стекла (выход годных) оценивали по отношению к первоначальному по следующим характеристикам: наличие трещин, включений, пузырей, однородность окраски по сечению образца.

Приведенные в таблице 1 результаты экспериментов подтверждают правильность расчетной формулы для времени выдержки в растворе легирующей добавки, а также существенность равенства отношения мольных концентраций легирующей соли и воды ($L.C./H_2O$) в золе и в растворе для выдержки.

Полученное согласно заявляемого способа оптическое стекло характеризуется однородностью окраски, отсутствием трещин и пузырей в заготовках (см. эксперименты 2, 3). Высокий процент брака в контрольных экспериментах 4, 5, 6 связан, преимущественно, с неоднородностью окраски заготовок стекла, а в эксперименте 1 с растрескиванием заготовок геля и стекла, что по-видимому, обусловлено недостатком времени на созревание геля и формирование его пористой структуры.

Пример 2.

К 180 мл тетраэтилортосиликата добавляли 200 мл 0,01 N раствора HCl. Смесь интенсивно перемешивали. В результате реакции гидролиза температура смеси повышается до 50-60°C. После окончания реакции температура снижается до температуры окружающей среды. После этого добавляли 50 г ультрадисперсного порошка марки А-175 и 0,5 г соли $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и проводили ультразвуковое диспергирование в течение 30 мин до полного растворения легирующей добавки. Далее к полученному золь-коллоиду добавляли при перемешивании 0,1 N раствор аммиака в деионизованной воде, доводя pH среды до 6,5. Полученную смесь разливали в десять герметично закрывающихся квадратных фторопластовых форм, выдерживали в течение 40 минут до образования геля. В результате этого была получена партия пластин геля с массами 50 г. После образования геля формы открывали и заливали раствором легирующей соли $CoCl_2$ (температура раствора 20°C) и выдерживали расчетное время. Затем раствор сливали и пластины геля сушили в термошкафу при 60°C в пористых контейнерах с площадью пор 50% до постоянного веса. Сухой гель подвергали нагреву со скоростью 100°C/час и спекали при 1150°C в течение 2 часов до получения легированного кварцевого стекла.

Аналогично вышеописанному были получены еще 5 партий гелей в форме пластин с массами по 50 г каждый, которые подвергались сушке и термообработке аналогично первой партии. При этом партии гелей выдерживали в растворах легирующей соли в деионизованной воде с разным мольным отношением соли и воды и с разным временем выдержки, соответствующим или несоответствующим расчетной формуле (1). Конкретные условия экспериментов, значения параметров растворов, времени выдержки и т.д. приведены в таблице 2.

Качество заготовок геля и легированного кварцевого стекла оценивали аналогично примеру 1. Свойства полученных в результате эксперимента заготовок легированного кобальтом кварцевого стекла приведены в таблице 2.

Полученное согласно заявляемого способа оптическое стекло характеризуется однородностью окраски, отсутствием трещин и пузырей в заготовках. Эксперимент 4 свидетельствует о более высоких протравливающих свойствах хлорида кобальта в сравнении с $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Результаты экспериментов согласуются с экспериментами, проводимыми в примере 1.

Пример 3.

К 180 мл тетраэтилортосиликата добавляли 200 мл 0,01 N раствора HCl. Смесь интенсивно перемешивали. В результате реакции гидролиза температура смеси повышается до 50-60°C. После окончания реакции температура снижается до окружающей. После этого добавляли 50 г ультрадисперсного порошка кремнезема и 0,5 г соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и проводили ультразвуковое диспергирование в течение 30 мин до полного растворения легирующей добавки. Далее к полученному золь-коллоиду добавляли при перемешивании 0,1 N аммиачную воду и довели pH до 6,5. Смесь разливали в десять герметично закрывающихся квадратных фторопластовых форм, выдерживали в течение 30 мин до образования геля. В результате этого была получена партия пластин геля с массой 50 г. После образования геля формы открывали и заливали растворами легирующей соли $CuCl_2$

ВУ 1861 С1

(температура раствора 20°C) и выдерживали расчетное время, определяемое из расчетной формулы. Затем раствор сливали и пластины геля сушили в термошкафу при 60°C в пористых контейнерах до постоянного веса.

Сухой гель подвергали нагреву со скоростью 100°C/час и спеканию при 1200°C в течение 1 часа до получения легированного кварцевого стекла.

Аналогично вышеописанному были получены еще 5 партий гелей в форме пластин, которые подвергались сушке и термообработке аналогично вышеописанному с целью получения кварцевого стекла. Испытания заготовок осуществляли аналогично примеру 1. Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 3.

Приведенные в таблице результаты экспериментов 1-4 подтверждают правильность выбора времени выдержки в растворе, а эксперименты 5,6 показывают, что при несоблюдении одинакового мольного соотношения Л.С./H₂O в золе и растворе получено неоднородное по окраске стекло и при этом не получено ни одной годной заготовки. Оптическое стекло, полученное согласно заявляемого способа (эксперименты 2,3) характеризуется высоким качеством (однородно по окраске, без трещин и пузырей, имеет высокое оптическое качество).

Пример 4.

К 180 мл тетраэтилортосиликата добавляли 200 мл 0,01 N раствора HCl. Смесь интенсивно перемешивали. В результате реакции гидролиза температура смеси повышается до 50-60°C. После окончания реакции температура снижается до окружающей. После этого добавляли 50 г ультрадисперсного порошка кремнезема и 1 г соли CeCl₃·7H₂O и проводили ультразвуковое диспергирование в течение 40 мин до полного растворения легирующей добавки. Далее к полученному золь-коллоиду добавляли при перемешивании 0,1 N аммиачную воду и доводили pH до 5,5. Смесь разливали в десять герметично закрывающихся квадратных фторопластовых форм, выдерживали в течение 35 минут до образования геля. В результате этого была получена партия геля с массой по 50 г. После образования геля формы открывали и заливали раствором легирующей соли CeCl₃ (температура раствора 20°C), выдерживали расчетное время, определяемое из расчетной формулы. Затем раствор сливали и пластины сушили в термошкафу при 60°C в пористых контейнерах до постоянного веса. Сухой гель подвергали нагреву со скоростью 100°C/час и спекали при 1200°C в течение 1 часа до получения легированного кварцевого стекла.

Аналогично вышеописанному были получены еще 5 партий геля в форме пластин с массами по 50 г, которые подвергали сушке и термообработке аналогично первой партии. При этом партии гелей выдерживали в растворах CeCl₃ с разными мольными отношениями соли и воды и с разным временем выдержки, соответствующим или не соответствующим расчетной формуле (1). Конкретные условия экспериментов, значения параметров растворов, времени выдержки и т.п. приведены в таблице 4. Качество заготовок геля и стекла оценивали по наличию трещин и пузырей, короблению, а однородность оптических свойств - по идентичности спектров пропускания в разных местах по объему пластин. Свойства полученных в результате экспериментов заготовок кварцевого стекла представлены в таблице 4.

Полученное согласно изобретению кварцевое стекло (см. эксперименты 2,3) характеризуется высокими оптическими свойствами, однородностью оптических свойств по объему заготовок, отсутствием пузырей и трещин, малым количеством кристаллической фазы. Спектры поглощения, снятые в разных местах по объему пластин характеризуются неодинаковым пропусканием и крутизной характеристик (см. эксперименты 5,6, а также 1,4). В заготовках, согласно экспериментам 1,4 обнаружены трещины. Результаты экспериментов подтверждают правильность расчетной формулы и требования выбора одинаковых мольных соотношений концентраций легирующей соли и воды в золь-коллоиде и растворе для выдержки.

Пример 5.

К 180 мл тетраэтилортосиликата добавляли 200 мл 0,01 N раствора HCl. Смесь интенсивно перемешивали. В результате реакции гидролиза температура смеси повышается до 50-60°C. После окончания реакции температура снижается до окружающей. После этого добавляли 50 г ультрадисперсного порошка кремнезема и 1 г соли Eu(NO₃)₃·6H₂O и проводили ультразвуковое диспергирование в течение 30 мин до полного растворения легирующей добавки. Далее к полученному золь-коллоиду добавляли при перемешивании 0,1 N аммиачную воду, доводили pH золь-коллоида до 6. Смесь разливали в десять герметично закрывающихся квадратных фторопластовых форм, выдерживали в течение 40 мин до образования геля. В результате этого была получена партия пластин геля с массами по 50 г. После образования геля формы открывали и заливали раствором легирующей соли Eu(NO₃)₃·6H₂O (температура раствора 20°C), выдерживали расчетное время, определяемое из расчетной формулы, также брали время, выходящее за пределы расчетной формулы, затем раствор сливали и пластины геля сушили в термошкафу при 60°C в пористых контейнерах до постоянного веса. Сухой гель подвергали нагреву со скоростью 100°C/час и спекали при 1200°C в течение 1,5 часов до получения легированного кварцевого стекла.

Приведенные в таблице 5 результаты экспериментов 1-4 подтверждают правильность выбора времени выдержки в растворе легирующей соли, а эксперименты 5,6 показывают необходимость соблюдения одина-

ВУ 1861 С1

кового мольного соотношения $L.C./H_2O$ в золе и растворе, поскольку в этих случаях получено неоднородное по окраске и спектрам стекло.

Аналогично вышеописанному были получены еще 5 партий гелей и заготовок кварцевого стекла. Использовали растворы с разной концентрацией $Eu(NO_3)_3$, устанавливали разное время выдержки в растворах легирующей соли. Конкретные условия экспериментов, значения параметров растворов, времени выдержки и т.д. приведены в таблице 5. Качество заготовок оценивали аналогично примеру 4 и по однородности окраски. Полученное согласно заявляемому способу (эксперименты 2,3) легированное кварцевое стекло однородно по оптическим свойствам, без трещин и пузырей.

Пример 6.

Пример 6 осуществляли аналогично примеру 5. Пример 6 отличается от примера 5 только количеством вводимой соли примеси (2 г $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), а также тем, что сухие гели спекали при $1200^\circ C$ в течение 2 часов.

Условия экспериментов и свойства полученных в результате экспериментов заготовок приведены в таблице 6.

Приведенные в таблице результаты экспериментов подтверждают правильность выбора времени выдержки в растворе легирующей соли, показывают, что при несоблюдении одинакового мольного соотношения $L.C./H_2O$ в золе и растворе получено неоднородное по окраске и спектру стекло. При этом полученное согласно заявляемому способу легированное кварцевое стекло имеет высокие оптические свойства, но не имеет трещин и пузырей (эксперименты 2,3).

Пример 7.

К 180 мл тетраэтилортосиликата добавляли 200 мл 0,01 N раствора HCl . Смесь интенсивно перемешивали. В результате реакции гидролиза температура смеси повышается до $50 \div 60^\circ C$. После окончания реакции температура снижается до окружающей. После этого добавляли 50 г ультрадисперсного порошка кремнезема и 1 г соли $Pb(NO_3)_2$ и проводили ультразвуковое диспергирование в течение 60 мин до полного растворения легирующей добавки. Далее к полученному золь-коллоиду добавляли при перемешивании 0,1 N аммиачную воду, доводили pH золь-коллоида до 6. Смесь разливали на десять герметично закрывающихся фторопластовых форм, где выдерживали 20 мин до образования геля. В результате этого была получена партия пластин геля с массами по 50 г. После образования геля формы открывали и заливали раствором легирующей соли (температура раствора $20^\circ C$), выдерживали расчетное время, определяемое из расчетной формулы. Пластины геля сушили в термощкафу при $60^\circ C$ в пористых контейнерах до постоянного веса. Сухой гель подвергали нагреву со скоростью $100^\circ C/час$ и спекали при $1150^\circ C$ в течение 1 часа.

Аналогично вышеописанному были получены еще три партии гелей и заготовок кварцевого стекла. При этом отношение мольных концентраций легирующей соли и воды в золь-гель коллоиде и в растворах для выдержки гелей было одинаково, а время выдержки в растворах как соответствовало, так и не соответствовало расчетной формуле. Качество стекла оценивали аналогично примеру 1.

Приведенные в таблице 7 результаты экспериментов показывают, что не получено ни одной заготовки, соответствующей ожидаемой, поскольку у $Pb(NO_3)_2$ давление пара в интервале $20 \div 1200^\circ C$ выше 5 мм.рт.ст. Другими словами, не получено легированное свинцом кварцевое стекло.

Пример 8.

Пример 8 осуществляли аналогично примеру 1. Пример 8 отличается от примера 1 только тем, что золь-коллоид с $pH=6$ в каждой партии разливали в десять герметично закрывающихся квадратных фторопластовых форм меньшего размера, где формировали пластины геля массой 20 г.

Условия экспериментов и свойства полученных в результате экспериментов заготовок кварцевого легированного стекла приведены в таблице 8.

Приведенные в таблице 8 результаты экспериментов подтверждают правильность расчетной формулы для определения времени выдержки гелей в растворе легирующей соли. Согласно изобретению получено однородное без пузырей и трещин легированное хромом кварцевое стекло (эксперименты 2,3).

Пример 9.

Пример 9 осуществляли аналогично примеру 1. Пример 9 отличается от примера 1 только тем, что золь-коллоид с $pH=6$ в каждой партии разливали в пять герметично закрывающихся фторопластовых форм большего размера, где формировали пластины геля массой 100 г.

Условия экспериментов и свойства полученных в результате экспериментов заготовок кварцевого легированного стекла приведены в таблице 9.

Приведенные в таблице 9 результаты экспериментов подтверждают правильность выбора расчетной формулы для времени выдержки и существенности других признаков заявляемого способа.

Заготовки легированного хромом кварцевого стекла согласно изобретению имели однородную окраску, не имели трещин и пузырей (эксперименты 2,3).

BY 1861 C1

Таблица 1

№№ эксперимента	Масса блока геля (г), m	Растворимость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в интервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	к=14	к=15	к=16	к=17	сушки	спекания	теорет.	экспер.
1	50	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1	19,6				7	6	0,3	0,3
2	50	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1		21			10	10	0,3	0,3
3	50	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1			22,4		10	10	0,3	0,3
4	50	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1				23,8	9	7	0,3	0,3
5	50	35,6	4	0,002/11,1	0,001/11,1		21			10	0	0,3	-
6	50	35,6	4	0,002/11,1	0,003/11,1		21			10	0	0,3	-

Таблица 2

№№ эксперимента	Масса блока геля (г), m	Растворимость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в интервале 20÷1200°C мм рт. ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	к=14	к=15	к=16	к=17	сушки	спекания	теорет.	экспер.
1	50	53	1	0,002/11,1	0,002/11,1	13,4				6	5	0,21	0,20
2	50	53	1	0,002/11,1	0,002/11,1		14,4			10	10	0,21	0,20
3	50	53	1	0,002/11,1	0,002/11,1			15,4		10	10	0,21	0,20
4	50	53	1	0,002/11,1	0,002/11,1				16,3	8	7	0,21	0,20
5	50	53	1	0,002/11,1	0,001/11,1		14,4			10	0	0,21	-
6	50	53	1	0,002/11,1	0,003/11,1		14,4			10	0	0,21	-

BY 1861 C1

Таблица 3

№№ экс- пе- римента	Масса блока ге- ля (г), m	Раствори- мость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в ин- тервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	к=14	к=15	к=16	к=17	сушки	спека- ния	теорет.	экспер.
1	50	73	1	0,003/11,1	0,003/11,1	9,8				7	5	0,25	0,24
2	50	73	1	0,003/11,1	0,003/11,1		10,5			10	10	0,25	0,24
3	50	73	1	0,003/11,1	0,003/11,1			11,2		10	10	0,25	0,24
4	50	73	1	0,003/11,1	0,003/11,1				12,0	8	7	0,25	0,24
5	50	73	1	0,003/11,1	0,002/11,1		10,5			10	0	0,25	Неод. окраски
6	50	73	1	0,003/11,1	0,004/11,1		10,5			10	0	0,25	-?"

Таблица 4

№№ экс- пе- римента	Масса блока ге- ля (г), m	Раствори- мость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в ин- тервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	к=14	к=15	к=16	к=17	сушки	спека- ния	теорет.	экспер.
1	50	100	1,5	0,003/11,1	0,003/11,1	7				7	6	0,51	0,50
2	50	100	1,5	0,003/11,1	0,003/11,1		7,5			10	10	0,51	0,50
3	50	100	1,5	0,003/11,1	0,003/11,1			8		10	10	0,51	0,50
4	50	100	1,5	0,003/11,1	0,003/11,1				8,5	8	5	0,51	0,50
5	50	100	1,5	0,003/11,1	0,002/11,1		7,5			10	0	0,51	Неоднор. распр. свойств.
6	50	100	1,5	0,003/11,1	0,004/11,1		7,5			10	0	0,51	-?"

BY 1861 C1

Таблица 5

№№ эксперимента	Масса блока геля (г), m	Растворимость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в интервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	κ=14	κ=15	κ=16	κ=17	сушки	спекания	теорет.	экспер.
1	50	56	3	0,002/11,1	0,002/11,1	12,5				7	5	0,41	0,4
2	50	56	3	0,002/11,1	0,002/11,1		13,4			10	10	0,41	0,4
3	50	56	3	0,002/11,1	0,002/11,1			14,2		10	10	0,41	0,4
4	50	56	3	0,002/11,1	0,002/11,1				15,1	8	7	0,41	0,4
5	50	56	3	0,002/11,1	0,001/11,1		13,4			10	0	0,41	Неоднор. по окраске
6	50	56	3	0,002/11,1	0,003/11,1		13,4			10	0	0,41	??

Таблица 6

№№ эксперимента	Масса блока геля (г), m	Растворимость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в интервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	κ=14	κ=15	κ=16	κ=17	сушки	спекания	теорет.	экспер.
1	50	56	3	0,004/11,1	0,004/11,1	12,5				7	5	0,81	0,80
2	50	56	3	0,004/11,1	0,004/11,1		13,4			10	10	0,81	0,80
3	50	56	3	0,004/11,1	0,004/11,1			14,2		10	10	0,81	0,80
4	50	56	3	0,004/11,1	0,004/11,1				15,1	8	7	0,81	0,80
5	50	56	3	0,004/11,1	0,003/11,1		13,4			10	0	0,81	Неоднор. по окраске
6	50	56	3	0,004/11,1	0,005/11,1		13,4			10	0	0,81	??

BY 1861 C1

Таблица 7

№№ экс- пе- римента	Масса блока ге- ля (г), m	Раствори- мость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в ин- тервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	к=14	к=15	к=16	к=17	сушки	спека- ния	теорет.	экспер.
1	50	52,5	10	0,003/11,1	0,003/11,1	13,3				7	5	0,45	Следы
2	50	52,5	10	0,003/11,1	0,003/11,1		14,25			10	10	0,45	Следы
3	50	52,5	10	0,003/11,1	0,003/11,1			15,2		10	10	0,45	Следы
4	50	52,5	10	0,003/11,1	0,003/11,1				16,15	9	6	0,45	Следы

Таблица 8

№№ экс- пе- римента	Масса блока ге- ля (г), m	Раствори- мость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в ин- тервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	к=14	к=15	к=16	к=17	сушки	спека- ния	теорет.	экспер.
1	20	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1	7,8				7	5	0,31	0,3
2	20	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1		8,4			10	10	0,31	0,3
3	20	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1			9,0		10	10	0,31	0,3
4	20	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1				9,6	9	5	0,31	0,3
5	20	35,6	4	0,002/11,1	0,001/11,1		8,4			10	0	0,31	-
6	20	35,6	4	0,002/11,1	0,003/11,1		8,4			10	0	0,31	-

BY 1861 C1

Таблица 9

№№ экс- пе- римента	Масса блока ге- ля (г), m	Раствори- мость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в ин- тервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	κ=14	κ=15	κ=16	κ=17	сушки	спека- ния	теорет.	экспер.
1	100	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1	39,2				3	2	0,31	0,3
2	100	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1		42			5	5	0,31	0,3
3	100	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1			44,8		5	5	0,31	0,3
4	100	35,6	4	0,002/11,1	0,002/11,1				47,6	2	2	0,31	0,3
5	100	35,6	4	0,002/11,1	0,001/11,1		42			5	0	0,31	-
6	100	35,6	4	0,002/11,1	0,003/11,1		42			5	0	0,31	-

Таблица 10

№№ экс- пе- римента	Масса блока ге- ля (г), m	Раствори- мость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в ин- тервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	κ=14	κ=15	κ=16	κ=17	сушки	спека- ния	теорет.	экспер.
1	50	28,3	4	0,002/11,1	0,002/11,1	24,8				7	5	0,31	0,30
2	50	28,3	4	0,002/11,1	0,002/11,1		26,5			10	10	0,31	0,30
3	50	28,3	4	0,002/11,1	0,002/11,1			28,2		10	10	0,31	0,30
4	50	28,3	4	0,002/11,1	0,002/11,1				29,9	8	6	0,31	0,30
5	50	28,3	4	0,002/11,1	0,001/11,1		26,5			10	0	0,31	-
6	50	28,3	4	0,002/11,1	0,003/11,1		26,5			10	0	0,31	-

ВУ 1861 С1

Таблица 11

№№ экс- пе- римента	Масса блока ге- ля (г), m	Раствори- мость соли (г) на 100г H ₂ O, R	Макс. давление пара в ин- тервале 20÷1200°C мм рт.ст.	Мольное соотношение Л.С./H ₂ O		Время выдержки в растворе соли (час) из зависимости $t = \frac{k \cdot m}{R}$				Кол-во годных заготовок после:		Кол-во оксида хрома (Cr ₂ O ₃) в кварцевом стекле, в % по массе	
				в золе	в растворе	к=14	к=15	к=16	к=17	сушки	спека- ния	теорет.	экспер.
1	50	51,4	4	0,002/11,1	0,002/11,1	15,5				7	5	0,31	0,30
2	50	51,4	4	0,002/11,1	0,002/11,1		16,5			10	10	0,31	0,30
3	50	51,4	4	0,002/11,1	0,002/11,1			17,5		10	10	0,31	0,30
4	50	51,4	4	0,002/11,1	0,002/11,1				18,5	8	6	0,31	0,30
5	50	51,4	4	0,002/11,1	0,001/11,1		16,5			10	0	0,31	-
6	50	51,4	4	0,002/11,1	0,003/11,1		16,5			10	0	0,31	-

ВУ 1861 С1

Пример 10.

Пример 10 осуществляли аналогично примеру 1. Он отличается только тем, что созревание гелей проводили при температуре 15°C (в остальных примерах при 20°C) и в этом случае $R=28,3$ г на 100 г H_2O .

Условия экспериментов и свойства полученных в результате экспериментов заготовок кварцевого легированного стекла приведены в таблице 10.

Приведенные в таблице 10 результаты экспериментов подтверждают применимость расчетной формулы согласно изобретению в более низком температурном диапазоне. Согласно изобретению (эксперименты 2,3) получено высококачественное окрашенное легированное хромом кварцевое стекло.

Пример 11.

Пример 11 осуществляли аналогично примеру 1. Он отличался только тем, что созревание гелей проводили при температуре 30°C и в этом случае $R=51,4$ г на 100 г H_2O .

Условия экспериментов и свойства полученных в результате экспериментов заготовок кварцевого легированного стекла приведены в таблице 11.

Приведенные в таблице результаты экспериментов подтверждают правильность расчетной формулы согласно изобретению в более высоком температурном диапазоне.

Пример 12.

С целью определения максимально допустимой температуры раствора для выдержки гелей был проведен ряд экспериментов с этой целью. Экспериментально установлено, что при температуре раствора выше 50°C не получено ни одной заготовки легированного кварцевого стекла. При сушке они растрескиваются, либо при спекании в заготовках проявляются внутренние трещины. Это связано с тем, что при этих температурах резко увеличивается скорость удаления спирта из пор геля, что приводит к растрескиванию. Таким образом установлено, что температура раствора не должна превышать 50°C.

Приведенные примеры показывают, что согласно заявляемого способа можно получить широкую номенклатуру кварцевых стекол, легированных переходным металлом, в том числе редкоземельным элементом, обладающих высокими оптическими свойствами. Способ гарантирует высокий процент выхода годных заготовок легированного стекла, что позволяет рекомендовать его для прямого изготовления оптических элементов и изделий (с минимальной или без дополнительной обработки).

Заявляемый способ позволяет получать кварцевые стекла, легированные переходными металлами с элемента № 22 по 29, а также легированные La, Ce, Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Yb.

Полученные кварцевые заготовки характеризуются низким коэффициентом линейного термического расширения, большой термостойкостью, стойкостью к тепловому удару, предполагают широкую гамму применений в оптике, квантовой электронике и технике специального назначения. Они могут использоваться в качестве оптических фильтров для устройств квантовой электроники, в частности, систем накачки твердотельных лазеров, в светотехнике и фотографии, могут служить для защиты глаз и других объектов от вредного излучения.

Составитель А.Ф. Фильченкова
Редактор В.Н. Позняк
Корректор Т.Н. Никитина