



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101994900396836
Data Deposito	18/10/1994
Data Pubblicazione	18/04/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	03	B		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA FABBRICAZIONE DI VETRO DI SILICE DI ELEVATA PUREZZA.

D E S C R I Z I O N E

di brevetto per Invenzione Industriale

di FABBRICAZIONI NUCLEARI S.p.A.

di nazionalità Italiana

a 00198 ROMA - Viale Regina Margherita, 125

*** **** **

Inventore: COGLIATI Guido

TO 94A000836

*** **** **

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento di fabbricazione di vetro di silice di elevata purezza. In particolare, il procedimento a cui fa riferimento la presente invenzione è del tipo noto con la denominazione "sol-gel".

Attualmente, i vetri di silice di elevata purezza sono largamente utilizzati sia come componenti ottici, quali lenti, fibre o film ad esempio nelle apparecchiature laser, nei telescopi, nei cavi di comunicazione o nei circuiti ottici integrati, sia nel campo dei materiali strutturali, ad esempio come croglioli, lastre o tubi. Essi trovano sempre nuova applicazione e si prevede per il futuro un aumento della loro domanda.

Sono noti procedimenti per fabbricare vetri di silice che comprendono la raffinazione, il lavaggio e la fusione del quarzo nativo o delle sabbie di silice e,

PLEBANI Rinaldo
(fabbricazione Albo nr. 359)

per i vetri a purezza più elevata, procedimenti per via chimica che partono dal tetracloruro di silicio e dal silano (SiH_4).

Tali procedimenti noti sono però particolarmente costosi a causa dell'elevata temperatura che è necessario raggiungere per fondere la silice amorfa.

Recentemente sono stati studiati ed applicati procedimenti meno costosi, conosciuti come processi "sol-gel", che si basano sull'idrolisi e la policondensazione di un alcossido di silicio, preferibilmente tetrametilortosilano e tetraetilortosilano, con la formazione di una soluzione colloidale (sol); sul consolidamento di tale soluzione (gel) in stampi; sull'essiccamento e la sinterizzazione del gel, con ottenimento di monoliti di vetro di silice aventi la forma e le dimensioni desiderate.

Tali processi "sol-gel" noti sono vantaggiosi rispetto ai processi precedenti in quanto sono meno costosi, essendo la temperatura della fase di sinterizzazione molto inferiore a quella di fusione della silice amorfa, ed in quanto consentono di ottenere un vetro particolarmente puro, essendo l'alcossido di silicio facilmente purificabile, ma hanno il grave inconveniente di presentare notevoli difficoltà durante le fasi di essiccamento e di sinterizzazione del gel, in

particolare quando il prodotto desiderato è un monolita di grandi dimensioni. Infatti, poichè le tensioni dovute all'essiccamento diminuiscono con il diminuire della velocità di evaporazione del solvente, per spessori di monolita superiori al centimetro la velocità di evaporazione del solvente in condizioni di sicurezza è talmente bassa da portare a tempi di fabbricazione del vetro economicamente non accettabili. Per questo motivo i processi "sol-gel" noti prevedono un essiccamento estremamente graduale del gel, con tempi dell'ordine delle settimane o dei mesi, oppure ricorrono a procedimenti costosi e difficilmente utilizzabili nelle applicazioni industriali, come ad esempio l'essiccamento in condizioni ipercritiche, ovvero al di sopra del punto critico del solvente da allontanare.

Al fine di abbreviare i tempi di essiccamento sono stati messi a punto vari procedimenti.

In particolare, poichè è evidente che sono i pori del gel di piccole dimensioni a creare la bassa permeabilità e le alte pressioni capillari che portano alla rottura del gel, dalla domanda di Brevetto Statunitense nr. 059658 del 1977 è noto un procedimento che impiega una soluzione colloidale di silice, la quale si comporta da germe per la formazione di un gel a partire da una soluzione di silicato di potassio in

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

presenza di formamide. Il gel ottenuto ha pori molto grandi e può quindi essere essiccato in tempi ragionevolmente brevi senza rotture; tuttavia, con tale procedimento un vetro trasparente può essere ottenuto solo con una temperatura di sinterizzazione elevata (1700°C) ed i prodotti di partenza utilizzati introducono nel prodotto finito impurezze non facilmente eliminabili.

E' altresì noto un analogo processo, proposto da Toky in "M.Toky et all. J. of Non-Cryst. Solids, 100 (1988)", secondo il quale la soluzione colloidale viene preparata miscelando silice colloidale e tetraetilortosilano, in modo da ottenere un gel con pori relativamente grandi. Tuttavia, anche in questo caso l'essiccamento del gel risulta ancora molto critico, tanto che esso deve essere mantenuto per alcuni giorni in stampi muniti di coperchio forellato in modo da limitare o controllare accuratamente la velocità di evaporazione del solvente. La velocità di riscaldamento del gel è inoltre estremamente lenta: da 20°C a 70°C in dodici giorni.

Il grave inconveniente della rottura del gel durante l'essiccamento viene completamente risolto operando al di sopra del punto critico del solvente.

Dalla domanda di Brevetto Italiano nr. 19404-A/89 è

noto un metodo di fabbricazione di monoliti di vetro di silice secondo il quale il gel ottenuto da una soluzione di silice colloidale e tetraetilortosilano viene essiccato a 300°C e 120 bar. Tale metodo consente di ottenere monoliti di aerogel di elevata densità che sono facilmente sinterizzabili a 1300-1350°C. L'essiccamento in condizioni ipercritiche richiede tuttavia l'impiego di un recipiente in pressione, o autoclave, e viene condotto generalmente in presenza di solventi organici facilmente infiammabili, quali ad esempio alcool etilico. Tale processo è pertanto relativamente costoso e non è adatto per la fabbricazione di componenti di grandi dimensioni ed in lotti di molti pezzi.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento per la produzione di monoliti di vetro di silice anche di grandi dimensioni ed in lotti numerosi, il quale sia esente dagli inconvenienti dei processi "sol-gel" noti ed abbia un costo relativamente basso rispetto a questi ultimi.

Ulteriore scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento secondo il quale il monolito di gel di silice, anche se di spessore superiore ad alcuni centimetri, può essere essiccato senza particolari cautele ed in tempi molto più brevi di quelli dei procedimenti noti.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

Ulteriore scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento secondo il quale i monoliti di gel essiccati possono essere sinterizzati a temperatura relativamente modesta, ottenendo un monolita di vetro di silice di buona qualità e con resa praticamente quantitativa.

Ulteriore scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento secondo il quale è possibile fabbricare monoliti di vetro di silice, anche di forma complessa, aventi già dopo sinterizzazione la forma e le dimensioni desiderate, senza richiedere ulteriori lavorazioni meccaniche di rifinitura.

Secondo la presente invenzione viene realizzato un procedimento per la fabbricazione di vetro di silice comprendente una fase di reazione in cui una miscela di individui chimici, che comprende un alcossido di silicio e acqua, partecipa ad una reazione di idrolisi; una fase di policondensazione di prodotti ottenuti dalla detta reazione di idrolisi con la formazione di una soluzione colloidale; una fase di consolidamento della detta soluzione colloidale con la formazione di un gel; una fase di essiccamento del detto gel; ed una fase di sinterizzazione del detto gel con ottenimento di un monolita di vetro; caratterizzato dal fatto che la detta fase di reazione viene effettuata in presenza di un

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

forte eccesso di acqua rispetto alla quantità stechiometrica richiesta dalla detta reazione di idrolisi e sottoponendo la detta miscela di individui chimici ad un primo trattamento con ultrasuoni.

In pratica, secondo l'invenzione, una miscela di alcossido di silicio e di acido cloridrico diluito viene sottoposta ad un trattamento con ultrasuoni a temperatura ambiente. Durante tale trattamento, l'alcossido di silicio partecipa ad una reazione di idrolisi con l'acqua, mentre l'acido cloridrico agisce da catalizzatore. Si ottiene una miscela di prodotti di idrolisi dell'alcossido solubili in acqua e l'alcool corrispondente all'alcossido. Secondo l'invenzione il completamento della reazione di idrolisi è favorito, oltre che dalla presenza di un forte eccesso di acqua rispetto alla quantità stechiometrica, per esempio si utilizza un rapporto molare tra alcossido ed acqua pari a 1:30, anche dalla sottrazione dal sistema di reazione dell'alcool prodotto, che viene effettuata distillando in condizioni di pressione ridotta la massa di reazione. La distillazione dell'alcool (e di parte dell'acqua presente) ha anche l'effetto di concentrare la soluzione idrolizzata di silice, il che permette di ridurre la contrazione del monolita di gel durante la successiva fase di essiccamento e sinterizzazione. Il trattamento

con ultrasuoni e l'allontanamento dal sistema di reazione dell'alcool hanno inoltre come risultato quello di produrre successivamente un gel con una migliore resistenza meccanica di quella ottenibile con i metodi noti: tale gel non subisce infatti rotture durante il suo essiccamento, anche se la velocità di evaporazione è elevata e lo spessore del monolita è di alcuni centimetri. L'allontanamento dell'alcool prodotto nella reazione di idrolisi dell'alcoossido di silicio porta infine un altro importante vantaggio: i pori del gel non contengono una miscela acqua-alcool come avverrebbe se l'alcool rimanesse nella soluzione colloidale di silice, ma contengono solo acqua; il processo di evaporazione è quindi più regolare, trattandosi di un solo solvente e non di due solventi con diverse tensioni superficiali. Le tensioni dovute alle forze capillari risultano allora meno critiche ed omogenee. Dunque, l'effetto sinergico dell'impiego di un forte eccesso di acqua nella miscela di reazione, dell'operazione di distillazione dei prodotti della reazione di idrolisi e del trattamento con ultrasuoni consente di ottenere un gel con pori molto uniformi e di grandi dimensioni; in altri termini, si è sorprendentemente scoperto che il pressochè totale completamento della reazione di idrolisi prima che avvenga la reazione di policondensazione porta ad un gel

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

con una ottima resistenza meccanica.

Alla soluzione idrolizzata viene poi aggiunta silice colloidale; a tal fine si può utilizzare silice colloidale in polvere del tipo disponibile in commercio, ad esempio sotto i nomi di Aerosil prodotto dalla società Degussa, Cab-o-sil prodotto dalla Cabot Co., Dc-Silica prodotta dalla Dow Corning Co. (tutti Marchi Registrati), oppure silice precipitata secondo metodi noti da una soluzione diluita di alcossido di silicio con idrossido di ammonio. La silice dei prodotti commerciali ha generalmente una purezza inferiore a quella della silice precipitata da alcossido di silicio, un prodotto che può essere facilmente purificato per successive distillazioni. Tenuto conto però che il processo di preparazione della silice colloidale precipitata è lungo e tedioso, si preferisce ricorrere ai prodotti commerciali quando non è richiesta una particolare purezza del vetro di silice oppure quando può essere effettuata la purificazione del gel essiccato con un trattamento con cloro immediatamente prima della sinterizzazione.

L'aggiunta della silice colloidale contribuisce in modo importante sia all'ottenimento successivo di un gel con pori uniformi di grandi dimensioni sia all'aumento della concentrazione della soluzione colloidale di

silice, in modo da ottenere monoliti di gel che da una parte hanno una densità apparente molto elevata e, dall'altra parte, non subiscono una forte contrazione durante l'essiccamento; gel di analoga densità potrebbero essere infatti anche ottenuti a partire da soluzioni colloidali diluite, ma, in questo caso, la contrazione di volume che avviene durante l'essiccamento potrebbe indurre la deformazione del monolito.

L'aggiunta della silice colloidale alla soluzione concentrata dei prodotti di idrolisi viene effettuata per miscelazione a temperatura ambiente ed eseguendo convenientemente un trattamento con ultrasuoni al fine di garantire la perfetta dispersione della polvere di silice. Il pH della soluzione di silice colloidale e polimerica così ottenuta varia da 2 a 2,5. Poichè è noto che la polimerizzazione dei prodotti di idrolisi a formare un gel di silice polimerica è favorita da un pH più alto, si riesce a ritardare la reazione di policondensazione fino a che il pH non viene elevato, nella fattispecie con una soluzione di idrossido di ammonio aggiunta immediatamente prima del riempimento degli stampi.

Il tempo della gelazione della soluzione colloidale di silice dipende da numerosi fattori, tra i quali uno dei più importanti è la temperatura. Al fine di disporre

di un sufficiente intervallo di tempo tra l'innalzamento del pH del gel e gelazione, è necessario abbassare la temperatura del sol. L'esperienza ha dimostrato che per i sol generalmente utilizzati con pH pari a 5 o 6, la gelazione avviene in 15-20' se la temperatura viene mantenuta al di sotto dei 10°C.

Gli stampi hanno le forme dei componenti di vetro di silice da fabbricare e dimensioni che tengono conto della contrazione che avviene durante il consolidamento, l'essiccamento e la sinterizzazione del gel. Pertanto, tenuto conto che la densità del monolita di vetro sinterizzato è sempre quella della silice amorfa, e cioè pari a 2,2 g/ml, e che la contrazione del gel è perfettamente isotropa, le dimensioni dello stampo possono essere calcolate conoscendo la concentrazione in silice della soluzione colloidale che viene versata nello stampo.

Gli stampi, che possono essere costruiti in metallo, vetro o in materiale plastico, presentano delle superfici atte a venire in contatto con il gel di silice che sono preferibilmente ricoperte di uno strato di materiale idrofobo, al fine di facilitare l'estrazione del gel dallo stampo stesso.

A gelazione avvenuta, è conveniente attendere un breve periodo di tempo prima di estrarre il monolito di

gel dallo stampo, in modo da consentire una più facile manipolazione.

Se la temperatura dello stampo viene portata a 40-50°C, dopo circa un'ora dal momento della gelazione il monolita può essere agevolmente estratto dallo stampo senza pericolo di causare rotture. L'estrazione è grandemente facilitata dalla sineresi che si ha immediatamente dopo la formazione del gel, con una conseguente leggera contrazione di volume.

Il monolita di gel, una volta estratto dallo stampo, viene immerso in acqua distillata e lasciato a temperatura ambiente per circa 12 ore. Durante tale periodo si ha il completamento della policondensazione dei prodotti di idrolisi dell'alcolossido con conseguente miglioramento delle caratteristiche meccaniche del gel, perdita di peso e contrazione di volume per fuoriuscita per sineresi di parte dell'acqua presente nella porosità del gel.

A questo punto il monolita di gel può essere essiccato in aria a temperatura ambiente senza adottare particolari precauzioni. La velocità di essiccamento dipende in particolare dallo spessore del monolita e dalla temperatura. Dopo un periodo di 2-3 giorni a 30-40°C, l'essiccamento viene completato aumentando la temperatura fino a 120°C in circa 8 ore. Dopo

l'essiccamento, i monoliti di gel hanno subito una contrazione lineare di circa il 30%. Il successivo trattamento termico del gel ha lo scopo di rimuovere la residua acqua assorbita ed i composti organici ancora presenti ed infine di eliminare tutte le porosità.

I monoliti di gel vengono pertanto riscaldati in aria o in atmosfera di ossigeno a 800°C e mantenuti a tale temperatura per 8-10 ore.

La sinterizzazione dei monoliti di gel avviene per ulteriore riscaldamento fino a 1350-1400°C in atmosfera di elio.

Operando in tali condizioni, il vetro di silice ottenuto non presenta inclusioni o porosità ed ha un contenuto di ossidrili pari a 600-800 ppm. Naturalmente è possibile diminuire tale contenuto di ossidrili fino a valori inferiori a 2-3 ppm, ricorrendo ai noti metodi di disidratazione con cloro.

Da quanto è stato descritto appaiono chiari i vantaggi ottenuti da un procedimento realizzato secondo la presente invenzione. Infatti, il procedimento secondo il trovato consente di preparare monoliti di vetro di silice di grandi dimensioni ed in lotti numerosi, di spessore pari ad alcuni centimetri ed aventi la forma desiderata, che non richiedono successive lavorazioni meccaniche di rifinitura. Inoltre, il presente

PLEBANI Rinaldo
(brevetto Albo nr. 358)

procedimento è effettuato in un tempo compatibile con i normali processi industriali, poichè il gel può essere essiccato senza particolari cautele ed in tempi molto più rapidi dei processi "sol-gel" noti, ed i monoliti di gel essiccato possono essere sinterizzati a temperatura relativamente modesta. Tali vantaggiose caratteristiche del trovato rendono il presente procedimento particolarmente economico e consentono di produrre monoliti di vetro di silice ad un costo relativamente basso. Infine, la resa del procedimento è quantitativa e la qualità del vetro ottenuto è uguale o superiore a quella dei vetri fabbricati con i procedimenti noti.

E' chiaro che al procedimento per la fabbricazione di vetro di silice descritto e al prodotto ottenuto dal procedimento stesso possono essere apportate modifiche e varianti senza per questo uscire dall'ambito protettivo delle rivendicazioni.

Per esempio, il procedimento di fabbricazione di vetro di silice realizzato secondo la presente invenzione può essere esteso anche alla fabbricazione di vetri a più componenti, quali vetri contenenti piombo, titanio, zirconio, germanio, boro, eccetera.

L'invenzione viene ora descritta in base ai seguenti esempi non limitativi, da cui appariranno chiari ulteriori caratteristiche e vantaggi.

ESEMPIO 1

200 g di tetraetilortosilano, pari a 57,6 g di silice, vengono aggiunti a 600 ml di HCl 0,005N. Tale miscela viene mantenuta sotto agitazione meccanica e sottoposta ad un trattamento con ultrasuoni utilizzando l'apparecchiatura Ultrasonic Homogenizer Mod CP 300 che opera sulla frequenza di 20 kHz. Durante tale trattamento la temperatura della miscela aumenta fino a 55°C; dopo 20' si ottiene una soluzione limpida che viene concentrata per distillazione a pressione ridotta a 40°C utilizzando l'apparecchiatura Rotovapor della ditta Buchi mod. R-114 fino ad ottenere 350 g di soluzione colloidale di silice. A tale soluzione vengono aggiunti 90 g di silice colloidale Aerosil OX-50 della ditta Degussa ed il tutto viene omogeneizzato con un trattamento con ultrasuoni della durata di 15' utilizzando la medesima apparecchiatura sopra indicata.

Dopo centrifugazione a 3000 giri/min si ottengono 400 g di soluzione colloidale avente concentrazione di 300 g di SiO₂ per 1000 g di soluzione, densità di 1,2 g/ml e pH pari a 2,4.

La soluzione colloidale così ottenuta viene raffreddata a 5°C e quindi viene aggiunto idrossido di ammonio 0,1N fino a pH=6. Infine la soluzione viene versata in uno stampo costituito da un cilindro di

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 356)

politene avente diametro interno di 60 mm ed altezza pari a 150 mm. La gelazione avviene dopo 10' e dopo 60' il monolita di gel di silice viene estratto dallo stampo ed immerso in acqua distillata per 12 ore a temperatura ambiente.

Il gel viene quindi posto su un vassoio e lasciato essiccare all'aria a temperatura ambiente. Dopo circa 48 ore si ottiene un cilindro di gel essiccato avente diametro di 42 mm, altezza di 84 mm e peso di 160 g.

Il monolita di gel essiccato viene quindi posto in un forno in atmosfera di aria e la temperatura viene portata in 4 ore a 800°C.

Dopo 12 ore viene inviata nel forno una corrente di elio e la temperatura viene aumentata fino a 1350°C con una velocità di riscaldamento di 400°C/h.

Dopo 30' il forno viene spento e raffreddato a temperatura ambiente. Si ottiene un cilindro di vetro di silice perfettamente trasparente di diametro 32,4 mm, altezza 66,2 mm e densità 2,20 g/ml.

Il vetro ottenuto è di qualità ottica confrontabile a quella dei vetri commerciali (trasmissione a 200 nm maggiore del 65% e maggiore del 90% per lunghezze d'onda inferiori a 250 nm), un valore di Abbe pari a 68,24, indice di rifrazione pari a 1,45665 a 656,2725 nm e non si evidenzia alcun tipo di stress.

Il vetro ottenuto ha un contenuto totale di impurezze metalliche dell'ordine di qualche parte per milione ed un contenuto di gruppi ossidrilici di circa 800 ppm.

ESEMPIO 2

200 g di tetraetilortosilano, pari a 57,6 g di silice, vengono aggiunti a 600 ml di HCl 0,005N. Tale miscela viene mantenuta sotto agitazione meccanica, sottoposta ad un trattamento con ultrasuoni come descritto nell'Esempio 1 e concentrata tramite una operazione di distillazione, che viene condotta a pressione ridotta a 40°C fino ad ottenere una soluzione colloidale polimerica.

Sotto agitazione meccanica, 300 ml di alcool etilico al 95% contenenti 150 ml di NH_4OH 1N sono aggiunti a 400 g di tetraetilortosilano pari a 115,2 g di silice. Si ha la formazione di un precipitato di silice finemente suddivisa; la sospensione viene quindi evaporata a pressione ridotta a 40°C in modo da portare la sua concentrazione a 300 g/l di SiO_2 ed il suo pH viene portato a circa 2,5 per aggiunta di HCl 0,1N. Tale sospensione viene poi aggiunta sotto agitazione alla soluzione colloidale polimerica precedentemente preparata: si ottengono 600 ml di una nuova soluzione colloidale con concentrazione pari a 280 g/l di silice.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 356)

Tale soluzione viene omogeneizzata con un trattamento con ultrasuoni per 15 minuti.

La soluzione colloidale omogenea viene raffreddata a 5°C ed il suo pH viene portato a 5,5 mediante aggiunta di NH_4OH 0,1N. La soluzione viene quindi versata in uno stampo di dimensioni 150x150x50 mm: la gelazione avviene in 10 minuti. Dopo circa 60 minuti vengono versati nello stampo 500 ml di acqua distillata e lo stampo viene mantenuto a 40°C per 12 ore.

Trascorso tale periodo, il monolita di gel viene tolto dallo stampo e lasciato ad essiccare in aria a temperatura ambiente. Dopo 48 ore si ottiene un monolita di gel essiccato di dimensioni 105x105x16 mm che viene calcinato in aria e sinterizzato a 1350°C in elio secondo le medesime modalità descritte nell'Esempio 1.

Dopo sinterizzazione si ottiene un vetro di silice di dimensioni 80x80x12 mm avente analoghe caratteristiche del vetro preparato secondo quanto riportato nell'Esempio 1.

ESEMPIO 3

200 g di tetraetilortosilano, pari a 57 g di silice, vengono aggiunti a 600 ml di HCl 0,005N. Tale miscela viene mantenuta sotto agitazione meccanica e sottoposta ad un trattamento con ultrasuoni con le modalità descritte nell'Esempio 1. La soluzione limpida

ottenuta viene concentrata per distillazione a 40°C a pressione ridotta fino ad ottenere un volume pari a 300 ml contenente 190 g/l di SiO₂.

A tale soluzione vengono aggiunti sotto agitazione meccanica 57,6 g di silice colloidale Cab-O-Sil avente una superficie specifica di 200 m²/g; la miscela viene quindi omogeneizzata con trattamento con ultrasuoni ed infine le particelle di silice che non sono state disperse vengono separate per centrifugazione.

La soluzione colloidale così ottenuta viene raffreddata a 5°C e quindi viene aggiunto idrossido di ammonio 1N fino a raggiungere pH=6. Infine la soluzione colloidale viene versata in uno stampo cilindrico di politene di diametro interno 60 mm ed altezza 150 mm.

La gelazione avviene in 15' e dopo 60' il gel viene estratto dal contenitore ed immerso in acqua distillata, dove rimane per 12 ore a temperatura ambiente.

Il gel viene quindi essiccato all'aria a temperatura ambiente. Dopo circa 48 ore si ottiene un cilindro di gel essiccato, di diametro pari a 40 mm, che viene calcinato in ossigeno puro, avente purezza pari a 99,9%, a 800°C per 12 ore.

Dopo calcinazione, viene effettuato un trattamento di disidratazione usando cloro puro, avente purezza 99,9%, a 800°C per 30'. Il gel disidratato viene infine

sinterizzato in atmosfera di elio con 2% di ossigeno a 1400°C per 1 ora.

Si ottiene un cilindro di vetro di silice, avente diametro di 28 mm e densità pari a 2,20 g/ml. Il contenuto di ossidrili, determinato per assorbimento IR, è inferiore a 2 ppm, limite di rilevazione del metodo.

ESEMPIO 4

1300 g di tetraetilortosilano, pari a 375 g di silice, vengono aggiunti a 3,9 l di HCl 0,005N. Tale miscela viene mantenuta sotto agitazione meccanica e sottoposta a trattamento con ultrasuoni per una durata di 30'. La soluzione limpida ottenuta viene concentrata per distillazione a pressione ridotta a 40°C fino ad ottenere un volume di 3 l.

A tale soluzione vengono aggiunti 780 g di silice colloidale Aerosil OX50 della ditta Degussa, che viene omogeneizzata con trattamento con ultrasuoni per 15'. La soluzione di silice omogeneizzata viene raffreddata a 5°C e viene quindi addizionata di una soluzione di idrossido di ammonio 1N, fino a portare il pH ad un valore di 5. 3 litri della soluzione ottenuta vengono versati in un contenitore cilindrico, avente diametro interno di 95 mm ed altezza di 450 mm, che viene chiuso ermeticamente e fatto ruotare attorno al suo asse principale alla velocità di 800 giri/minuto per 30'.

PIEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

Dopo 60' il contenitore viene riempito con acqua distillata e lasciato a temperatura ambiente per 12 ore.

Il tubo di gel ottenuto viene estratto dal contenitore ed essiccato all'aria a temperatura ambiente per 4 giorni; esso viene quindi portato a 800°C in atmosfera di ossigeno puro, avente purezza del 99,9%, in 8 ore e quindi mantenuto a 800°C per 12 ore. Si procede quindi ad un trattamento con cloro per la disidratazione della silice ed alla sinterizzazione a 1400°C del gel essiccato a 1400°C come descritto nell'Esempio 2.

Si ottiene un tubo di vetro di silice avente un diametro esterno di 50 mm, un diametro interno di 10 mm ed una altezza di 240 mm.

Il vetro ottenuto è di qualità ottica con contenuto totale di impurezze metalliche inferiore a 1-2 ppm e contenuto in ossidrili inferiore a 2 ppm.

ESEMPIO 5

300 g di tetraetilortosilano, pari a 86,4 g di silice, vengono aggiunti a 900 ml di HCl 0,005N. La miscela viene mantenuta sotto agitazione meccanica e sottoposta ad un trattamento con ultrasuoni come descritto nell'Esempio 1.

La soluzione limpida ottenuta viene concentrata per distillazione a pressione ridotta a 40°C, fino ad ottenere 700 g di soluzione colloidale di silice.

A tale soluzione vengono aggiunti, sotto agitazione, 220 g di silice colloidale Aerosil OX50 con un trattamento di omogeneizzazione con ultrasuoni per 15'. Le particelle di silice che non sono state disperse vengono poi separate per centrifugazione a 3000 giri/minuto per 20'. Si ottengono 880 g di soluzione colloidale, con concentrazione pari a 294,5 g di SiO_2 per 1000 g di soluzione.

Dopo raffreddamento a 5°C, alla soluzione viene aggiunto idrossido di ammonio 0,1N fino a portare il pH a 5,4. La soluzione colloidale viene versata in 10 stampi a forma di anello di sezione circolare, con diametro interno pari a 81,5 mm e diametro della sezione pari a 16,6 mm.

Ogni stampo contiene 80 g di soluzione colloidale di silice. La gelazione avviene dopo 10' e dopo 60' gli stampi vengono aperti e gli anelli di gel vengono immersi in acqua distillata e mantenuti a temperatura ambiente per 12 ore. Durante tale trattamento gli anelli perdono circa il 10% del loro peso e di conseguenza subiscono una pari contrazione di volume.

Gli anelli vengono quindi posti su vassoi di politene ed essiccati all'aria a temperatura ambiente per 4 giorni. A questo punto gli anelli hanno diametro interno di 57 mm, diametro della sezione di 11,6 mm e

pesano 25 g.

Gli anelli essiccati vengono posti in forno e calcinati a 800°C in ossigeno puro per 12 ore, con una velocità di salita della temperatura di 200°C/h, ed infine sinterizzati a 1350°C in elio per 30'.

I dieci anelli di vetro di silice ottenuti hanno diametro interno compreso tra 44,0 e 44,2 mm, diametro della sezione compreso tra 9,00 e 9,04 mm e peso compreso tra 23,2 e 23,6 g.

La qualità del vetro ottenuto è analoga a quella del vetro di silice commerciale.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Procedimento per la fabbricazione di vetro di silice comprendente una fase di reazione in cui una miscela di individui chimici, che comprende un alcossido di silicio e acqua, partecipa ad una reazione di idrolisi; una fase di policondensazione di prodotti ottenuti dalla detta reazione di idrolisi con la formazione di una soluzione colloidale; una fase di consolidamento della detta soluzione colloidale con la formazione di un gel; una fase di essiccamento del detto gel; ed una fase di sinterizzazione del detto gel con ottenimento di un monolita di vetro; caratterizzato dal fatto che la detta fase di reazione viene effettuata in presenza di un forte eccesso di acqua rispetto alla quantità stechiometrica richiesta dalla detta reazione di idrolisi e sottoponendo la detta miscela di individui chimici ad un primo trattamento con ultrasuoni.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che durante o immediatamente dopo la detta fase di reazione viene effettuata una operazione di distillazione a pressione inferiore a quella atmosferica, durante la quale viene eliminato l'alcool prodotto dalla detta reazione di idrolisi.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che la detta fase di reazione

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

viene effettuata utilizzando un rapporto molare tra i detti alcossido di silicio ed acqua sostanzialmente pari a 1:30.

4. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la detta fase di reazione è effettuata in presenza di un catalizzatore costituito da acido cloridrico.

5. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il detto primo trattamento con ultrasuoni è realizzato operando sostanzialmente su una frequenza di 20 kHz.

6. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la detta fase di reazione viene effettuata ad una temperatura prossima a quella ambiente.

7. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 2 a 6, caratterizzato dal fatto che la detta operazione di distillazione è realizzata ad una temperatura sostanzialmente pari a 40°C.

8. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 2 a 7, caratterizzato dal fatto di comprendere, immediatamente dopo il termine della detta operazione di distillazione, una fase di addizione di silice colloidale ai detti prodotti ottenuti dalla detta reazione di idrolisi.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la detta fase di addizione di silice colloidale comprende una operazione di miscelazione tramite un secondo trattamento con ultrasuoni.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 8 o 9, caratterizzato dal fatto che la detta fase di policondensazione è eseguita per la maggior parte dopo la detta fase di addizione di silice colloidale ed è innescata mediante una operazione di innalzamento del pH.

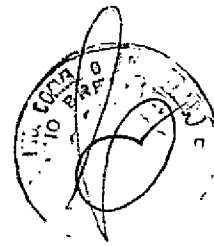
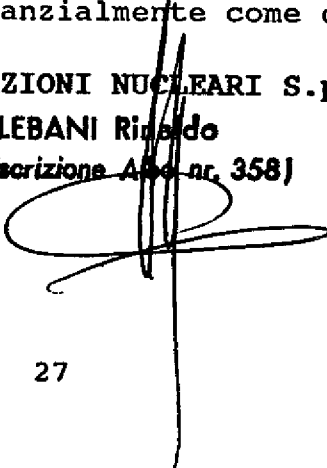
11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che la detta operazione di innalzamento del pH è realizzata aggiungendo una base debole.

12. Prodotto a base di vetro di silice, caratterizzato dal fatto di essere realizzato tramite un procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

13. Procedimento per la fabbricazione di vetro di silice di elevata purezza e prodotto ottenuto dal procedimento stesso, sostanzialmente come descritti.

p.i.: FABBRICAZIONI NUCLEARI S.p.A.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)



PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)