



(51) МПК
C01G 25/00 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01)
C04B 35/119 (2006.01)
A61K 6/027 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014112777/05, 03.08.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.08.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
10.10.2011 US 61/545,243

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2015 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 20.12.2015 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2006/148950 A1, 06.07.2006. WO 2010/045105 A1, 22.04.2010. RU 2185192 C2, 20.07.2002. RU 2146662 C1, 20.03.2000. WO 2005/091972 A2, 06.10.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 12.05.2014

(86) Заявка РСТ:
US 2012/049505 (03.08.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/055432 (18.04.2013)

Адрес для переписки:
105215, Москва, а/я 26, Н.А. Рыбиной

(54) АЭРОГЕЛИ, КАЛЬЦИНИРОВАННЫЕ ИЗДЕЛИЯ, ИЗДЕЛИЯ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аэрогелям, кальцинированным изделиям и изделиям с кристаллической структурой, содержащим ZrO_2 , и может найти применение в стоматологии. Способ получения аэрогеля включает стадии, на которых обеспечивают первый золь диоксида циркония, содержащий частицы кристаллического оксида металла, характеризующиеся средним размером первичных частиц не более чем 50 нанометров, добавляют радикально реакционно-способный модификатор поверхности к золю диоксида циркония с получением радикально полимеризуемого поверхностно-модифицированного золя диоксида циркония,

(72) Автор(ы):

КОЛБ Брант У. (US),
ФЭЙСЕЛ Брайан С. (US),
ГОЕТЗИНГЕР Мартин (DE),
ХОЛЛ Филипп С. (US),
ГАУПТМАНН Хольгер (DE),
ХЕНДРИКСОН Марк Дж. (US),
ХУМПАЛ Кэтлин М. (US),
ЛОНГАБАХ Джон У. (US),
МАТЕРС Джеймс П. (US),
НАУДЖОК Роберта Р. (US),
ПЕННИНГТОН Пол Д. (US),
ШЕХНЕР Галлус (DE)

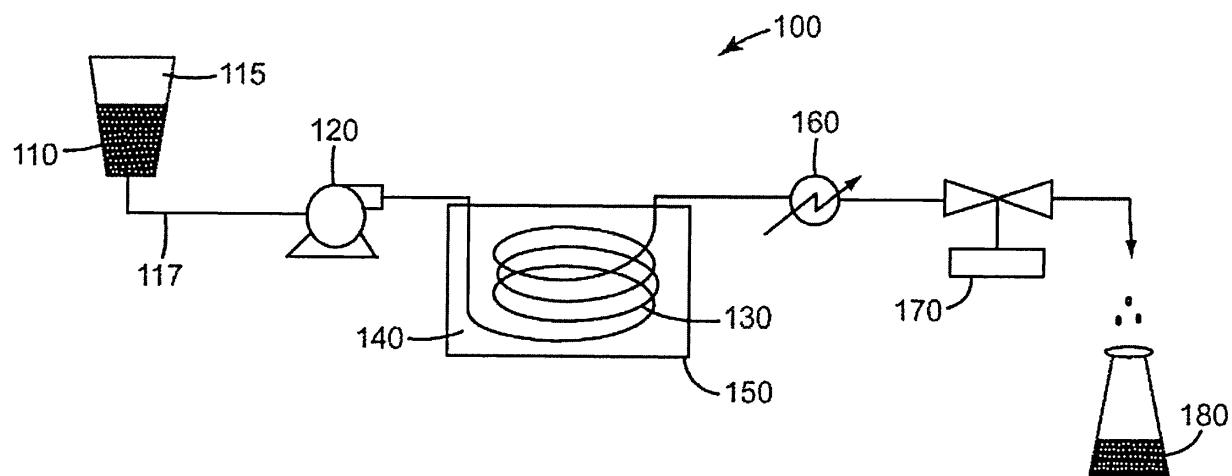
(73) Патентообладатель(и):
ЗМ ИННОВЕЙТИВ ПРОПЕРТИЗ КОМПАНИ (US)

R U 2 5 7 1 1 5 1 C 2

добавляют инициатор радикальной полимеризации, нагревают с образованием геля, экстрагируют спирт, если присутствует, из геля посредством сверхкритической экстракции с получением аэрогеля. Получают монолитный аэрогель, содержащий органический материал и частицы кристаллического оксида металла, при этом количество частиц кристаллического оксида металла находится в диапазоне от 3 до 20 объемных процентов, исходя из общего объема монолитного аэрогеля, причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 . Частицы на основе диоксида циркония получают в

гидродинамическом реакторе 100, содержащем сырьевой резервуар 110, насос 120, трубчатый реактор 130, устройство охлаждения 160. Получаемый аэрогель может быть спечен в полностью плотный материал, что позволяет

использовать его, в частности, для изготовления стоматологических реставрационных изделий и ортодонтических аппаратов. 11 н. и 6 з.п. ф-лы, 4 ил., 9 табл., 34 пр.



Фиг. 1

R U 2 5 7 1 1 5 1 C 2

R U 2 5 7 1 1 5 1 C 2



(51) Int. Cl.
C01G 25/00 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01)
C04B 35/119 (2006.01)
A61K 6/027 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014112777/05, 03.08.2012

(24) Effective date for property rights:
03.08.2012

Priority:

(30) Convention priority:
10.10.2011 US 61/545,243

(43) Application published: 20.11.2015 Bull. № 32

(45) Date of publication: 20.12.2015 Bull. № 35

(85) Commencement of national phase: 12.05.2014

(86) PCT application:
US 2012/049505 (03.08.2012)(87) PCT publication:
WO 2013/055432 (18.04.2013)Mail address:
105215, Moskva, a/ja 26, N.A. Rybinoj

(72) Inventor(s):

KOLB Brant U. (US),
FEISEL Bryan C. (US),
GOETZINGER Martin (DE),
HALL Philip S. (US),
HAUPTMANN Holger (DE),
HENDRICKSON Mark J. (US),
HUMPAL Kathleen M. (US),
LONGABACH John W. (US),
MATHERS James P. (US),
NAUJOK Roberta R. (US),
PENNINGTON Paul D. (US),
SCHECHNER Gallus (DE)

(73) Proprietor(s):

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(US)

C2
2571151
RUR U
2 5 7 1 1 5 1

C 2

(54) AEROGELS, CALCINATED APPLIANCES, CRYSTAL-STRUCTURED APPLIANCES AND METHODS FOR MAKING THEM

(57) Abstract:

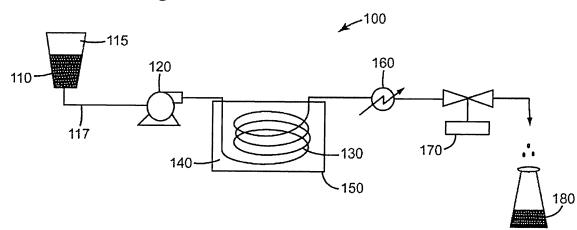
FIELD: medicine.

SUBSTANCE: method for producing aerogel involves the stages of providing a first dispersion solution of zirconium dioxide containing crystalline metal oxide particles having a median size of primary particles of no more than 50 nanometres, adding a radical reactive surface modifier to the dispersion solution of zirconium dioxide to produce a radical polymerised surface-modified dispersion solution of zirconium dioxide, adding a radical polymerisation initiator, heating to form gel, extracting alcohol if any from the gel by supercritical extraction to produce aerogel. Solid aerogel containing an organic material and crystalline metal oxide particles is produced. A crystalline metal oxide particle count varies within 3 to 20 volume percent according to a total volume of solid aerogel with at least 70 mole percent of a crystalline

metal oxide represents ZrO_2 . The zirconium dioxide particles are produced in a hydrodynamic reactor 100 containing a feeding tank 110, a pump 120, a tube reactor 130, a cooling device 160.

EFFECT: produced aerogel can be sintered as a fully-dense material that makes it possible to use the same, in particular for making dental restoration and orthodontic appliances.

17 cl, 4 dwg, 9 tbl, 34 ex



Фиг. 1

Уровень техники

Стоматологические реставрационные изделия, такие как коронки и мосты, обычно изготавливают таким способом, который известен как способ сплавления фарфора с металлом. Металлический колпачок или опорную конструкцию покрывают слоями стекла, имеющего различные уровни прозрачности. Непрозрачные слои покрывают металл, чтобы скрыть его цвет, с последующими более прозрачными слоями, чтобы улучшить эстетический вид. В последние годы наблюдается тенденция к полностью керамическим стоматологическим реставрационным материалам; коронкам, мостам, вкладкам и т.д. В частности, металлические колпачки, которые обеспечивают опору конструкции коронок и мостов, в настоящее время заменяются высокопрочной керамикой. Эти материалы имеют цветовые характеристики и прозрачность, которые лучше соответствуют естественному зубу и производят более эстетический внешний вид.

Диоксид циркония является предпочтительным материалом для этого применения

ввиду его высокой прочности и ударной вязкости. Чистый диоксид циркония существует в трех кристаллических формах: моноклинной, тетрагональной и кубической. Моноклинная является стабильной от комнатной температуры до приблизительно 950-1200°C, тетрагональная является стабильной формой от 1200°C до приблизительно 2370°C, и кубическая является стабильной при выше 2370°C. Спекание диоксида циркония до высокой плотности обычно требует температур выше 1100°C. Моноклинная фаза обычно переходит в тетрагональную во время спекания, но потом превращается обратно в моноклинную при охлаждении. К сожалению, этот переход сопровождается расширением объема, что вызывает трещины в керамическом материале, который обычно разбивается на части. Стабилизирующие агенты, такие как оксид иттрия, могут быть добавлены к диоксиду циркония, чтобы избежать этого разрушительного перехода. Как правило, при добавлении более чем приблизительно 2 мольных процентов оксида иттрия, тетрагональная фаза может быть сохранена в качестве метастабильной фазы при охлаждении. При добавлении более чем приблизительно 8 мольных процентов оксида иттрия, кубическая фаза формируется при температурах спекания и сохраняется во время охлаждения. Между этими уровнями оксида иттрия при спекании образуется смесь тетрагональной и кубической фаз и обычно она сохраняется во время охлаждения. В условиях быстрого охлаждения кубическая фаза может быть искажена, чтобы сформировать другую тетрагональную фазу, известную как тетрагональная первичная фаза.

Диоксид циркония, стабилизированный 2-3 мольными процентами оксида иттрия, особенно привлекателен в качестве структурной керамики, поскольку он может проявлять большую степень переходной ударной вязкости. На этом уровне оксида иттрия, материал состоит в основном из метастабильных тетрагональных кристаллов с равновесным добавлением кубической или тетрагональной первичной фазы. Когда трещина проходит через материал, это вызывает превращение тетрагональных кристаллов вблизи вершины трещины в моноклинную форму вместе с соответствующим расширением объема. Это локализованное расширение сопротивляется расширению трещины, действуя в качестве механизма ударной вязкости.

Количество ударной вязкости зависит от размера зерен, содержания оксида иттрия и матриксного ограничения. Поскольку размер зерен уменьшается, тетрагональная форма становится более стабильной. Оптимальная ударная вязкость получается, когда размер зерен чуть ниже критического размера зерен, где тетрагональная фаза является метастабильной. Если размер зерен превышает критический размер, тетрагональная

фаза может превращаться спонтанно в моноклинную форму по всему объему материала, вызывая распространение трещин. Если размер зерен гораздо ниже критического размера, то тетрагональные кристаллы настолько стабильны, что они не будут возвращаться к моноклинной форме в поле напряжения вершины трещины. Поскольку 5 количество стабилизатора оксида иттрия в тетрагональной форме уменьшается, тетрагональная форма становится термодинамически менее стабильной и критический размер зерен уменьшается.

Вообще, как описано в *Scripta Materialia*, 34 (5) 809-814 (1996), при общей композиции 3 мольных процентов оксида иттрия, получают превосходную ударную вязкость с 10 размерами зерен приблизительно 500 нм, но ударная вязкость снижается при размерах зерен приблизительно 100 нм. Хотя в целом композиция содержит 3 мольных процента оксида иттрия, тетрагональная фаза содержит приблизительно 2 мольных процента оксида иттрия, остаток находится в кубической фазе, которая также присутствует. Поскольку 15 объемное содержание оксида иттрия изменяется от 2-9 мольных процентов в пределах диапазона, где тетрагональная и кубическая фазы сосуществуют, сама по себе тетрагональная фаза оксида иттрия является постоянной. В результате критический размер зерен также является постоянным в этом диапазоне. Следует ожидать, что поскольку размер зерен двух фазовых материалов уменьшается до значений, приближающихся к 100 нм, эффект переходной ударной вязкости также будет уменьшен. 20 Некоторое понимание абсолютного минимального размера зерен, который может обеспечить эффект ударной вязкости, можно найти в исследованиях чистых тетрагональных материалов, где количество оксида иттрия может быть уменьшено до более низких уровней. Дополнительно, как, в общем, рассмотрено в *Journal of Acta Materialia*, 50, pages 4555-62 (2002), если количество оксида иттрия уменьшается до 1 25 мольного процента, превосходная ударная вязкость может быть получена при 90 нм, но быстро падает при ниже приблизительно 75 нм.

Поскольку общая композиция оксида иттрия увеличивается по сравнению с тетрагональным плюс кубическим диапазоном, то будет снижаться количество 30 присутствующей тетрагональной фазы. Таким образом, ударная вязкость и прочность материалов, как можно было бы ожидать, уменьшаются, так как количество тетрагональной фазы в материале уменьшается.

Матричным ограничением является сопротивление соседних кристаллов, которое они оказывают на тетрагональный кристалл, поскольку они пытаются 35 трансформироваться (расширяться) против их окружения. В полностью плотном материале соседние зерна обеспечивают высокую степень матричного ограничения. Пористый материал представляет пространство для местного расширения и, следовательно, меньшее матричное ограничение.

Таким образом, оптимальная ударная вязкость и прочность ожидаются, когда размер зерен чуть ниже критического размера зерен при заданном содержании оксида иттрия, 40 материал полностью плотный, и содержит высокую долю тетрагональной фазы. Улучшения оптической прозрачности, достигнутые путем уменьшения размера зерен, должны быть сбалансированы с потерей ударной вязкости, как ожидается при размерах зерен менее 100 нм, и особенно менее 75 нм. Улучшения оптического пропускания, 45 которые можно было бы ожидать с более высоким содержанием кубической фазы, также должны быть сбалансированы с потерей ударной вязкости, ожидаемой при меньшем размере тетрагональных зерен.

Высокая прочность и ударная вязкость диоксида циркония делают размалывание сложных форм полностью плотного материала очень сложным. Операция размалывания

является медленной, а износ инструмента является высоким. Чтобы преодолеть это ограничение, диоксид циркония можно размолоть таким образом, чтобы придать форму с использованием частично уплотненного (кальцинированного) материала, который называют блоком для фрезерования. Блок для фрезерования, как правило, имеет 50% плотность. Он имеет достаточную прочность для обработки и его легко размалывают с минимальным износом инструмента. Формованный реставрационный материал может быть нагрет (подвергнут спеканию) с образованием полностью плотного изделия, которое является прочным и несколько прозрачным. В процессе спекания материал сжимается на приблизительно 20% линейных размеров, так как он становится плотнее.

5 Он имеет достаточную прочность для обработки и его легко размалывают с минимальным износом инструмента. Формованный реставрационный материал может быть нагрет (подвергнут спеканию) с образованием полностью плотного изделия, которое является прочным и несколько прозрачным. В процессе спекания материал сжимается на приблизительно 20% линейных размеров, так как он становится плотнее.

10 Эта усадка может быть учтена с помощью оптических сканеров и компьютерного дизайна, чтобы получить трехмерное изображение реставрационного материала. Этот файл изображения может быть расширен, чтобы компенсировать усадку при спекании, а затем переведен в компьютерно управляемый фрезерный станок для производства реставрационного материала. Спекание при высокой температуре производит

15 окончательный уплотненный реставрационный материал.

В то время как диоксид циркония имеет ограниченное количество прозрачности, более высокой прозрачности желательно достичь для еще лучшего внешнего вида для применения в стоматологии. Керамика часто непрозрачна на вид из-за рассеяния света порами в керамике. Для того чтобы достичь даже ограниченного уровня прозрачности, 20 плотность керамики обычно превышает 99% от теоретической. Более высокая прозрачность может потребовать уровней выше 99,9% или даже 99,99%. Два способа, известные в данной области техники, для достижения очень высоких плотностей в керамических материалах, представляют собой горячее изостатическое прессование и спекание искровой плазмой. Однако оборудование, необходимое для этих способов, 25 является относительно дорогим и не очень хорошо подходит для использования в большинстве стоматологических реставрационных лабораторий. Также, защитные атмосферы и/или графитные красители, используемые в данном оборудовании, могут привести к обесцвечиванию диоксида циркония химическим восстановлением (потеря кислорода из диоксида циркония).

30 Другим фактором, который может ограничить прозрачность керамики, является наличие двух или более твердых фаз, имеющих различный коэффициент преломления. В таких случаях для улучшения прозрачности, необходимо уменьшить размер этих фаз значительно ниже длины волны видимого света, чтобы избежать чрезмерного рассеяния. Даже в однофазных материалах рассеяние может произойти, если материал обладает 35 двойным лучепреломлением (т.е. имеет различный коэффициент преломления в различных направлениях кристалла). Свет затем преломляется и отражается (рассеивается), так как пересекает границы зерен от одного кристалла к другому, имеющему другую ориентацию. В этом случае необходимо размер кристаллитов также уменьшить до менее чем длины волны видимого света, чтобы достичь высокого уровня 40 прозрачности. По этим причинам высоко прозрачную керамику часто изготавливают из однофазных, кубических материалов, которые не проявляют двойного лучепреломления. В случае диоксида циркониевой керамики, однако, прочность нарушена, так как кубическая форма диоксида циркония не ужесточена преобразованием.

45 Спекание наночастиц (10-100 нм) является одним из способов получения мелких зерен в керамике. Небольшой размер увеличивает движущую силу уплотнения (т.е. уменьшение площади поверхности). К сожалению, наночастицы имеют тенденцию образовывать прочные агломераты, которые нелегко разрушаются при прессовании.

Частицы внутри агломерата, как правило, более плотные, чем окружающие частицы, что ведет к неравномерной структуре пор в конечном спеченном материале. Получение полностью плотных, высоко прозрачных изделий, без использования методов высокого давления оказалось трудным.

5 Золь-гель обработка нанометровых частиц является одним из способов избежать агломерации и достичь высокой плотности и небольшого размера зерен, нужного как для прочности, так и для прозрачности. Трудность этого подхода обработки состоит в том, что он не поддается к производству относительно больших изделий. Он был успешно применен в производстве волокон, шариков и абразивных частиц, но он не
10 очень хорошо подходит для производства объемных изделий более чем приблизительно 1 мм размером. Проблема состояла в высушивании геля, где капиллярные силы приводят к высокой усадке и растрескиванию, если не используются относительно длительные методы высушивания. Дополнительно, для наночастиц золей с органическими стабилизирующими агентами, чтобы сохранить частицы хорошо диспергированными,
15 может быть сложно удалить эти органические вещества при нагреве без образования трещин. Плотная упаковка наночастиц в сухих материалах означает открытые каналы пор, необходимые для удаления летучих веществ, которые являются относительно небольшими, что приводит к повышению давления в материале. Дополнительно, если органические вещества разделяют отдельные частицы сухого материала, усадка будет
20 происходить по мере удаления органических веществ. Поскольку органические вещества наиболее легко улетучиваются вблизи поверхности, вероятна неравномерная усадка.

Известно, что сверхкритическая экстракция жидкости из объемных гелей может устраниТЬ растрескивание в процессе сушки, так как отсутствуют капиллярные силы. Дополнительно, отсутствие капиллярных сил для того, чтобы стягивать частицы вместе,
25 как правило, приводит к более относительно открытым структурам, которые обычно называют аэрогелями. Аэрогели могут иметь объем пор 90% или более. Можно было бы ожидать более открытых структур аэрогеля, чтобы способствовать однородному улетучиванию любых присутствующих органических веществ. Однако низкая относительная плотность аэрогеля (обычно <10% от теоретической) представляет собой
30 проблему, поскольку общеизвестно, что высокие плотности упаковки частиц желательны для уплотнения во время спекания. В то время как кремнеземные аэрогели были успешно спечены до полной плотности, они не были рассмотрены как такие, которые могут спекать кристаллические аэрогели до полной плотности. Кремнеземные агломераты в процессе вязкого потока, который намного быстрее, чем механизмы твердотельной
35 диффузии, ответственны за спекание кристаллических твердых веществ.

Сущность изобретения

В одном аспекте, данная заявка описывает аэрогель, в некоторых осуществлениях, монолитный аэрогель (т.е. имеющий x, y и z размеры, по меньшей мере, 1 мм (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 1,5 мм, 2 мм, 3 мм, 4 мм, 5 мм, 6 мм, 7
40 мм, 8 мм, 9 мм или даже, по меньшей мере, 10 мм)), содержащий органический материал и частицы кристаллического оксида металла, при этом количество частиц кристаллического оксида металла находится в диапазоне от 3 до 20 объемных процентов, исходя из общего объема аэрогеля, причем, по меньшей мере, 70 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 или даже, по меньшей
45 мере, 99; в диапазоне от 70 до 99, от 75 до 99, от 80 до 99 или даже от 85 до 99) мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 . Преимуществом осуществлений аэрогелей, описанных в данной заявке, является то, что они могут быть спечены в полностью плотный материал, несмотря на то, что они имеют низкую

относительную плотность и состоят из кристаллических частиц.

В другом аспекте, данная заявка представляет способ получения аэрогелей, описанных в данной заявке, при этом способ включает стадии, на которых:

обеспечивают первый золь диоксида циркония, содержащий частицы

5 кристаллического оксида металла, имеющие средний размер первичных частиц не более чем 50 нанометров, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 ;

необязательно концентрируют первый золь диоксида циркония с получением концентрированного золя диоксида циркония;

10 добавляют радикально реакционно-способный модификатор поверхности к золю диоксида циркония (или подразумевают концентрированный золь диоксида циркония, если применимо) с получением радикально полимеризуемого поверхности-модифицированного золя диоксида циркония;

15 добавляют инициатор радикальной полимеризации к радикально полимеризуемому поверхности-модифицированному золю диоксида циркония;

нагревают при, по меньшей мере, одной температуре и в течение периода времени, достаточных для полимеризации радикально поверхности-модифицированного золя диоксида циркония, содержащего инициатор радикальной полимеризации, с образованием геля;

20 необязательно удаляют воду из геля посредством алкоголиза с получением, по меньшей мере, частично обезвоженного геля; и

экстрагируют спирт из геля (или подразумевают, по меньшей мере, частично обезвоженный гель, если применимо) посредством сверхкритической экстракции с получением аэрогеля.

25 В другом аспекте, данная заявка представляет не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла (например, имеющее x, y и z размеры, по меньшей мере, 5 мм) с плотностью в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности и средним размером соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой 30 кристаллический ZrO_2 , и причем кристаллический ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 100 нм.

35 В другом аспекте, данная заявка представляет способ изготовления не содержащих трещин кальцинированных изделий из оксида металла, описанных в данной заявке, при этом способ включает стадию, на которой нагревают аэрогели, описанные в данной заявке, в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащих трещин кальцинированных изделий из оксида металла.

40 В другом аспекте, настоящее изобретение представляет не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x, y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем от 1 до 15 мольных процентов (в некоторых 45 осуществлениях от 1 по 9 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , и при этом ZrO_2 имеет средний размер зерен в диапазоне от 75 нанометров до 400 нанометров. При расчете теоретической плотности объем элементарной ячейки измеряют с помощью XRD для каждой композиции или

рассчитывают с помощью ионных радиусов и типа кристалла.

$$\rho_{meop.} = \frac{N_c A}{V_c N_A}$$

Где N_c = количество атомов в элементарной ячейке;

A = Атомная масса [кг моль⁻¹];

V_c = объем элементарной ячейки [м³], и

N_A = число Авогадро [атом моль⁻¹].

В другом аспекте, данная заявка представляет способ изготовления не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, имеющего x , y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9, или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , причем от 1 до 5 мольных процентов (в некоторых осуществлениях от 3,5 до 4,5 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом кристаллический ZrO_2 имеет средний размер зерен в диапазоне от 75 нанометров до 175 нанометров, причем способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, описанное в данной заявке, в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла.

В другом аспекте, настоящее изобретение представляет не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x , y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем от 1 до 5 мольных процентов (в некоторых осуществлениях, от 3,5 до 4,5 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом ZrO_2 имеет средний размер зерен в диапазоне от 75 нанометров до 175 нанометров (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 100 нанометров до 165 нанометров).

В другом аспекте, данная заявка представляет способ изготовления не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, имеющего x , y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллической ZrO_2 , причем от 1 до 15 мольных процентов (в некоторых осуществлениях от 1 до 9 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом кристаллической ZrO_2 имеет средний размер зерен в диапазоне от 75 нанометров до 400 нанометров, причем способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, описанное в данной заявке, в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла.

В другом аспекте, настоящее изобретение представляет не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при 5 этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем в диапазоне от 6 до 9 мольных процентов (в некоторых осуществлениях от 7 до 8 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом ZrO_2 имеет средний размер зерен в диапазоне от 10 100 нанометров до 400 нанометров (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 200 нанометров до 300 нанометров).

В другом аспекте, данная заявка представляет способ изготовления не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, имеющего x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, 15 при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем в диапазоне от 6 до 9 мольных процентов (в некоторых осуществлениях от 7 до 8 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом ZrO_2 имеет средний размер зерен в диапазоне от 20 100 нанометров до 400 нанометров, причем способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, описанное в данной заявке, в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла.

25 В другом аспекте, данная заявка представляет способ изготовления не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, имеющего x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла 30 представляют собой ZrO_2 , и причем ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 300 нанометров, при этом способ включает стадию, на которой нагревают без давления на воздухе не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, имеющее x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм, плотность в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных 35 процентов оксида металла представляют собой кристаллической ZrO_2 , и причем кристаллический ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 100 нм, в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, при этом способ 40 проводят при не более чем 1400°C (в некоторых осуществлениях, при, по меньшей мере, одной температуре в диапазоне от 1000°C до 1400°C, от 1000°C до 1350°C, или даже от 1200°C до 1300°C).

В данной заявке:

«Агрегация» относится к сильному соединению двух или более первичных частиц.

45 Например, первичные частицы могут быть химически связаны друг с другом. Разлома агрегатов на более мелкие частицы (например, первичные частицы), как правило, трудно достичь.

«Аэрогель» относится к трехмерному с низкой плотностью (то есть менее чем 20% от теоретической плотности) твердому веществу. Аэрогели обычно получают из геля

удалением растворителя, например, при сверхкритических условиях. Во время этого процесса сеть, по существу, не дает усадку и может быть получен высокопористый, однородный, с низкой плотностью материал.

«Агломерация» относится к слабому соединению двух или более первичных частиц.

5 Например, первичные частицы могут быть связаны вместе зарядом или полярностью. Разлом агломератов на более мелкие частицы (например, первичные частицы) менее сложен, чем разлом агрегатов на более мелкие частицы.

10 «Связанный» относится к группировке двух или более первичных частиц, которые агрегируются и/или агломерируются. Аналогично, термин «не связанный» относится к двум или более первичным частицам свободным от или, по существу, свободным от агрегации и/или агломерации.

15 «Кальцинирование» относится к способу нагревания твердого материала, чтобы улетучилось, по меньшей мере, 90 процентов по массе летучих химически связанных компонентов (например, органических компонентов) (по сравнению, например, с сушкой, где физически связанная вода удаляется при нагревании). Кальцинирование обычно осуществляют при температуре ниже температуры, необходимой для проведения стадии предварительного спекания.

20 «Не содержащий трещин» означает, что трещины не видны с расстояния 15 см (6 дюймов), если смотреть 20-20 зрением (при желании, можно использовать микроскоп, где пробу наблюдают с использованием поляризованного света при пропускании);

25 «Трещина» означает сегрегацию или разделение (т.е. дефект) материала, где соотношение сегрегации или разделения составляет приблизительно 1:10 в двух измерениях, где для термически необработанного материала одна единица измерения выше приблизительно 40 мкм. Дефект поверхности, который имеет один максимальный размер ниже 40 мкм, не рассматривается как трещина.

30 «Керамический» означает неорганический неметаллический материал, который производится путем прикладывания тепла. Керамика, как правило, твердая, пористая и хрупкая и, в отличие от стекла или стеклокерамики, отображает, по существу, чисто кристаллическую структуру.

35 «Кристаллический» означает твердое вещество, которое состоит из атомов, расположенных с периодическим узором в трех измерениях (т.е. имеет дальнюю кристаллическую структуру, как определено дифракцией рентгеновских лучей).

40 «Стоматологический блок для фрезерования» относится к твердому блоку (трехмерное изделие) материала, из которого могут быть изготовлены стоматологическое изделие, стоматологическая заготовка, стоматологическая опорная конструкция или стоматологическое реставрационное изделие. Стоматологическая заготовка для фрезерования может иметь размер от приблизительно 20 мм до приблизительно 30 мм в двух измерениях, например, может иметь диаметр в этом диапазоне, и может быть определенной длины в третьем измерении. Заготовка для

45 изготовления одной коронки может иметь длину от приблизительно 15 мм до приблизительно 30 мм, и заготовка для изготовления мостов может иметь длину от приблизительно 40 мм до приблизительно 80 мм. Типичный размер заготовки, поскольку ее используют для изготовления одной коронки, имеет диаметр приблизительно 24 мм и длину приблизительно 19 мм. Дополнительно, типичный размер заготовки, поскольку

50 ее используют для изготовления мостов, имеет диаметр приблизительно 24 мм и длину приблизительно 58 мм. Помимо упомянутых выше размеров, стоматологическая заготовка для фрезерования также может иметь форму куба, цилиндра или кубоида. Более крупные заготовки для фрезерования могут быть полезными, если более чем

одна коронка или мост должны быть изготовлены из одной заготовки. Для этих случаев, диаметр или длина цилиндрической или кубоидной заготовки для фрезерования может находиться в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 200 мм, с толщиной в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 30 мм.

5 «Стоматологическое керамическое изделие» означает любое изделие, которое может или должно быть использовано в зубной или ортодонтической области, особенно для производства или в качестве стоматологического реставрационного материала, модели зубов и их частей.

10 Примеры стоматологических изделий включают коронки (в том числе монолитные коронки), мосты, вкладки, накладки, виниры, облицовки, колпачки, коронки и каркасы мостовидных протезов, импланты, абатменты, ортодонтические аппараты (например, брэкеты, буккальные трубы, утки и кнопки) и их части. Поверхность зуба не считается стоматологическим изделием.

15 «Гидротермический» относится к способу нагревания водной среды до температуры выше нормальной температуры кипения водной среды при давлении, которое равно или выше, чем давление, необходимое для предотвращения кипения водной среды.

«В диапазоне» включает конечные точки диапазона и все числа между конечными точками. Например, диапазон от 1 до 10 включает числа 1 и 10, а также все числа от 1 до 10.

20 «Органический матрикс» относится к любому органическому соединению или смеси таких соединений. Органический матрикс часто включает один или более органических растворителей, один или более мономеров, один или более олигомеров, один или более полимерных материалов, или их комбинацию. Во многих осуществлениях органический матрикс представляет собой органический растворитель и полимеризуемую композицию,

25 или полимеризованную композицию.

«Размер первичных частиц» относится к размеру не связанных одиночных частиц кристаллического диоксида циркония. Рентгенодифракционный анализ (XRD) обычно используют для измерения размера первичных частиц с использованием методов, описанных в данной заявке.

30 «Золь» относится к непрерывной жидкой фазе, содержащей дискретные частицы, имеющие размеры в диапазоне от 1 нм до 100 нм.

«Стабильный» по отношению к золю означает, что осаждается не более чем 5 массовых процентов частиц в золе при хранении золя в течение, по меньшей мере, одной недели при комнатной температуре (например, при от 20°C до 25°C). Например, 35 осаждается менее чем 5 массовых процента, менее чем 4 массовых процента, менее чем 3 массовых процента, менее чем 2 массовых процента, менее чем 1 массовый процент, или менее чем 0,5 массового процента частиц в золе в этих условиях хранения.

«Диафильтрация» является методом, который использует ультрафильтрационные мембранны, чтобы полностью удалить, заменить или уменьшить концентрацию солей 40 или растворителей из растворов, содержащих органические молекулы. Процесс селективно использует проницаемые (пористые) мембранные фильтры для разделения компонентов растворов и суспензий, исходя из их молекулярных размеров.

В данной области техники известно, что, когда обычный YTZP (стабилизированный оксидом иттрия тетрагональный) диоксид циркония находится в контакте с водой (в 45 том числе биологическими жидкостями, содержащими воду) в течение длительных периодов времени (влияния которой могут быть ускорены с помощью теста гидролитической стабильности в разделе Примеры, ниже) фазовая композиция на поверхности YTZP может измениться (иногда называют «низкой температурой

разложения»). То есть обычный YTZP не обладает хорошей гидролитической стабильностью. Тетрагональная фаза переходит частично в моноклинную фазу, которая может сопровождаться шероховатостью поверхности материала. Для биомедицинских применений, например, материал диоксида циркония желательно демонстрирует небольшой или вообще отсутствие тетрагонального в моноклинный переход во влажных условиях (соответственно гидротермической обработке). Более подробную информацию можно найти, например, в J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville, Annu. Rev. Mater. Res. 2007, 37, 1-32 and J. Chevalier, L. Gremillard, A. Virkar, D.R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 2009, 92 [9], 1901-1920. Удивительно, осуществления не содержащих трещин изделий из кристаллического оксида металла, описанных в данной заявке, имеют хорошую гидролитическую стабильность и проходят тест гидролитической стабильности в разделе Примеры, ниже, даже в некоторых осуществлениях, когда не содержащие трещин изделия из кристаллического оксида металла, описанные в данной заявке, подвергаются 5 часовому воздействию насыщенного пара при 135°C под давлением 0,2 МПа, один, два, три, четыре или даже, по меньшей мере, пять раз.

Иллюстративные виды использования не содержащих трещин изделий из кристаллического оксида металла, описанных в данной заявке, включают оптические окна, импланты (например, зубные импланты, искусственное бедро и коленные суставы), и стоматологические изделия, особенно стоматологические керамические изделия (например, пломбировочные материалы, реплантанты, вкладки, накладки, виниры, полные и частичные коронки, мосты, импланты, импланты-абатменты, колпачки, передние пломбы, задние пломбы и прокладки под пломбу и каркасы мостовидных протезов) и ортодонтические аппараты (например, брекеты, букальные трубки, утки и кнопки). Другие применения могут быть включены, если желательны комбинации высокой прочности, прозрачности, высокой температурной стабильности, низкого гидротермического распада и без него, высокого показателя преломления и/или низких температур спекания.

Краткое описание чертежей

ФИГ. 1 представляет собой иллюстративную систему гидротермического реактора непрерывного действия;

ФИГ. 2 представляет собой общее пропускание относительно длины волны для различных Примеров и Сравнительных примеров;

ФИГ. 3 представляет собой диффузное пропускание относительно длины волны для различных Примеров и Сравнительных примеров; и

ФИГ. 4 представляет собой вид в поперечном разрезе иллюстративного стоматологического реставрационного изделия.

Подробное описание изобретения

Золи

Золи диоксида циркония представляют собой дисперсии керамических частиц на основе диоксида циркония. Диоксид циркония в керамических частицах на основе диоксида циркония является кристаллическим, и было отмечено, что он является кубическим, тетрагональным, моноклинным или их комбинацией. Поскольку кубическую и тетрагональную фазы трудно различить с помощью методов дифракции рентгеновских лучей, эти две фазы, как правило, объединяют для количественных целей и называют кубической/тетрагональной фазой. «Кубическая/тетрагональная» или «С/Т» используют как взаимозаменяемые для обозначения кубической плюс тетрагональной кристаллических фаз. Процент кубической/тетрагональной фазы может быть определен, например, путем измерения площади пика дифракционных пиков рентгеновских лучей

для каждой фазы и с использованием уравнения (I).

$$\%C/T = 100 (C/T) \div (C/T + M) \quad (I)$$

В уравнении (I), C/T относится к площади пика дифракционного пика для кубической/тетрагональной фазы, M относится к площади пика дифракционного пика для моноклинной фазы и %C/T относится к массовым процентам кубической/тетрагональной кристаллической фазы. Подробное описание измерений дифракции рентгеновских лучей приведено в разделе Примеры ниже.

Типично, по меньшей мере, 50 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 55, 10 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 или, по меньшей мере, 95) массовых процентов частиц на основе диоксида циркония присутствуют в кубической или тетрагональной кристаллической структуре (т.е. кубической кристаллической структуре, тетрагональной кристаллической структуре или их комбинации). Большее содержание кубической/тетрагональной фазы часто является желательным.

Например, кубические/тетрагональные кристаллы, как было обнаружено, связаны с образованием малого аспектного соотношения первичных частиц, имеющих кубическую форму, если наблюдать под электронным микроскопом. Эта форма частиц имеет тенденцию быть относительно легко диспергированной в жидким матриксе. Как правило, частицы диоксида циркония имеют средний размер первичных частиц до 50 15 нм (в некоторых осуществлениях, до 40 нм, 30 нм, 25 нм, 20 нм или даже до 15 им), хотя большие размеры могут также быть полезны. Средний размер первичных частиц, который относится к размеру не связанных частиц диоксида циркония, может быть определен с помощью дифракции рентгеновских лучей, как описано в разделе Примеры. 20 Золи диоксида циркония, описанные в данной заявке, обычно имеют размер первичных частиц в диапазоне от 2 нм до 50 нм (в некоторых осуществлениях, от 5 нм до 50 нм, 25 от 2 нм до 25 нм, от 5 нм до 25 нм, от 2 нм до 15 нм или даже от 5 нм до 15 им).

В некоторых осуществлениях, частицы в золе являются не связанными. В некоторых осуществлениях, частицы агрегированы или агломерированы до размера до 500 нм. Степень связи между первичными частицами можно определить по объемно 30 усредненному размеру частиц. Объемно усредненный размер частиц может быть измерен с помощью фотон-корреляционной спектроскопии, как описано более подробно ниже в разделе Примеры. Вкратце, распределение объема (в процентах от общего объема, соответствующего заданному диапазону размеров) частиц измеряют. Объем частицы пропорционален третьей степени диаметра. Объемно усредненный размер представляет 35 собой размер частицы, который соответствует среднему значению распределения объема. Если частицы на основе диоксида циркония связаны, объемно усредненный размер частиц представляет собой меру размера агрегатов и/или агломератов первичных частиц. Если частицы диоксида циркония являются не связанными, объемно усредненный размер частиц представляет собой меру размера первичных частиц. Частицы на основе 40 диоксида циркония обычно имеют объемно усредненный размер до 100 нм (в некоторых осуществлениях, до 90 нм, 80 нм, 75 нм, 70 нм, 60 нм, 50 нм, 40 нм, 30 нм, 25 нм, 20 нм или даже до 15 нм).

Количественной мерой степени связи между первичными частицами в золе диоксида циркония является индекс дисперсии. Как используют в данной заявке, «индекс 45 дисперсии» определяется как объемно усредненный размер частиц, разделенный на размер первичных частиц. Размер первичных частиц (например, средневесовой размер кристаллитов) определяется с использованием методов дифракции рентгеновских лучей, а объемно усредненный размер частицы определяется с использованием фотон-корреляционной спектроскопии. Поскольку связь между первичными частицами

уменьшается, индекс дисперсии достигает значения 1, но может быть несколько выше или ниже. Частицы на основе диоксида циркония обычно имеют индекс дисперсии в диапазоне от 1 до 7 (в некоторых осуществлениях, от 1 до 5, от 1 до 4, от 1 до 3, от 1 до 2,5 или даже от 1 до 2).

5 Фотон-корреляционная спектроскопия также может быть использована для вычисления Z-среднего размера первичных частиц. Z-средний размер вычисляется из флюктуации интенсивности рассеянного света с использованием кумулятивного анализа и пропорционален шестой степени диаметра частицы. Объемно усредненный размер, как правило, будет иметь меньшее значение, чем Z-средний размер. Частицы диоксида 10 циркония, как правило, имеют Z-средний размер до 100 нанометров (в некоторых осуществлениях, до 90 нм, 80 нм, 70 нм, 60 нм, 50 нм, 40 нм, 35 нм или даже до 30 нм).

В зависимости от того, как получают частицы на основе диоксида циркония, частицы 15 могут содержать, по меньшей мере, некоторое количество органического материала в дополнение к неорганическим оксидам. Например, если частицы получают с использованием гидротермического подхода, могут быть некоторые органические материалы, прикрепленные к поверхности частиц на основе диоксида циркония. Хотя и не желая быть связанными теорией, считают, что органический материал образован из карбоксилатных видов (аниона, кислоты или обоих), включенных в сырье или 20 образованных в качестве побочного продукта реакций гидролиза и конденсации (например, органический материал часто поглощается на поверхности частиц на основе диоксида циркония). Например, в некоторых осуществлениях, частицы на основе диоксида циркония содержат до 15 (в некоторых осуществлениях, до 12, 10, 8 или даже до 6) массовых процентов органического материала, исходя из массы частиц.

Хотя любой из множества известных способов может быть использован для 25 обеспечения частиц на основе диоксида циркония, предпочтительно их получают с использованием гидротермической технологии. В одном иллюстративном осуществлении золи на основе диоксида циркония получают путем гидротермической обработки водных растворов солей металлов (например, циркониевой соли, соли иттрия, и необязательной соли лантаноида или соли алюминия), суспензий или их комбинации.

30 Водные соли металлов, которые выбраны как растворимые в воде, как правило, растворены в водной среде. Водная среда может быть водой или смесью воды с другими водорастворимыми или смешиваемыми с водой материалами. Дополнительно, водные соли металлов и другие водорастворимые или смешиваемые с водой материалы, которые 35 могут присутствовать, как правило, выбирают так, чтобы быть удаляемыми во время последующих стадий обработки и не вызывать коррозии.

По меньшей мере, большинство из растворенных солей в сырье, как правило, представляют собой карбоксилатные соли, а не галоидные соли, оксигалоидные соли, нитратные соли или оксинитратные соли. Хотя не желая быть связанными теорией, считают, что галоидные и нитратные анионы в сырье, как правило, имеют тенденцию 40 к образованию частиц на основе диоксида циркония, которые являются преимущественно моноклинной фазой, а не более желательными тетрагональной или кубической фазами. Дополнительно, карбоксилаты и/или их кислоты имеют тенденцию быть более совместимыми с органическим материалом матрикса по сравнению с галогенидами и нитратами. Хотя любой карбоксилатный анион может быть 45 использован, карбоксилатный анион часто имеет не более чем 4 атома углерода (например, формиат, ацетат, пропионат, бутират или их комбинация). Растворенными солями часто являются ацетатные соли. Сырье может дополнительно включать, например, соответствующую карбоновую кислоту карбоксилатного аниона. Например,

сырье, полученное из ацетатных солей, часто содержит уксусную кислоту.

Одна иллюстративная соль циркония представляет собой циркониевую ацетатную соль, представленную формулой, такой как $ZrO_{((4-n)/2)}^{n+}(CH_3COO^-)_n$, где n находится в диапазоне от 1 до 2. Ион циркония может присутствовать в разнообразных структурах в зависимости, например, от pH сырья. Способы получения ацетата циркония описаны, например, в W.B. Blumenthal, «The Chemical Behavior of Zirconium», pp.311-338, D. Van Nostrand Company, Princeton, NJ (1958). Приемлемые водные растворы ацетата циркония являются коммерчески доступными, например, от Magnesium Elektron, Inc., Flemington, NJ, которые содержат, например, до 17 массовых процентов циркония, до 18 массовых процентов циркония, до 20 массовых процентов циркония, до 22 массовых процентов, до 24 массовых процентов, до 26 массовых процентов и до 28 массовых процентов циркония, исходя из общей массы раствора.

Аналогичным образом, иллюстративные соли иттрия, соли лантаноидов и алюминиевые соли часто имеют карбоксилатный анион, и являются коммерчески доступными. Поскольку эти соли обычно используют при значительно более низких уровнях концентрации, чем соль циркония, однако соли, другие, чем карбоксилатные соли (например, ацетатные соли), также могут быть полезны (например, нитратные соли).

Общее количество различных солей, растворенных в сырье, может быть легко определено, исходя из общего процента твердых веществ, выбранных для сырья. Относительные количества различных солей могут быть рассчитаны для обеспечения выбранной композиции частиц на основе диоксида циркония.

Типично, pH сырья является кислым. Например, pH составляет обычно менее чем 6, менее чем 5 или даже менее чем 4 (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 3 до 4).

Жидкая фаза сырья, как правило, преимущественно является водой (т.е. жидкую фазу представляет собой среду на водной основе). Предпочтительно, вода деионизирована, чтобы минимизировать введение ионов щелочных металлов, щелочноземельных ионов или обоих в сырье. Необязательно, смешивающиеся с водой органические сорастворители включены в жидкую фазу в количествах, например, до 20 массовых процентов, исходя из массы жидкой фазы. Приемлемые сорастворители включают 1-метокси-2-пропанол, этанол, изопропанол, этиленгликоль, N,N-диметилацетамид и N-метилпирролидон.

Хотя сырье, как правило, представляет собой раствор и не содержит диспергированные или супензированные твердые вещества (например, затравочные частицы обычно не присутствуют в сырье), сырье часто содержит более чем 5 (в некоторых осуществлениях, более чем 10, 11, 12, 13, 14, 15 или до 19, 20, 21, 22, 23, 24 или 25, в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 10 до 25, от 12 до 22, от 14 до 20 массовых процентов или даже от 15 до 19) массовых процентов твердых веществ и эти твердые вещества, как правило, растворены. Как используют в данной заявке, «массовый процент твердых веществ» вычисляется путем сушки пробы при 120°C, и относится к той части сырья, которая не является водой, смешивающимся с водой сорастворителем, или другим соединением, которое может быть испарено при температуре до 120°C.

Массовый процент твердых веществ равен

$$100 \text{ (сухая масса)} : \text{(влажная масса)}.$$

В этом уравнении, термин «влажная масса» относится к массе пробы сырья перед сушкой, а термин «сухая масса» относится к массе пробы после сушки, например, при 120°C в течение, по меньшей мере, 30 минут. Когда подвергают гидротермической

обработке, различные растворенные соли в сырье подвергаются реакциям гидролиза и конденсации, чтобы сформировать частицы на основе диоксида циркония. Эти реакции часто сопровождаются высвобождением кислого побочного продукта. То есть побочный продукт часто представляет собой одну или более карбоновых кислот, соответствующих циркониевой соли карбоновой кислоты плюс любая другая соль карбоновой кислоты в сырье. Например, если соли представляют собой ацетатные соли, уксусная кислота образуется в качестве побочного продукта гидротермической реакции.

Любой приемлемый гидротермический реактор может быть использован для получения частиц на основе диоксида циркония. Реактор может быть реактором 10 периодического или непрерывного действия. Времена нагревания, как правило, короче и температуры, как правило, выше в гидротермическом реакторе непрерывного действия по сравнению с гидротермическим реактором периодического действия. Время гидротермической обработки может изменяться в зависимости, например, от типа 15 реактора, температуры реактора и концентрации сырья. Давление в реакторе может быть автогенным (т.е. давление паров воды при температуре реактора), может быть гидравлическим (т.е. давление, вызванное перекачкой жидкости с ограничением), или может быть результатом добавления инертного газа, такого как азот или аргон. Приемлемые гидротермические реакторы периодического действия доступны, например, от Parr Instruments Co., Moline, IL. Некоторые приемлемые гидротермические реакторы 20 непрерывного действия описаны, например, в патентах США №№5,453.262 (Dawson et al.) и 5,652,192 (Matson et al.); Adschiri et al., J. Am. Ceram. Soc., 75, 1019-1022 (1992); и Dawson, Ceramic Bulletin, 67 (10), 1673-1678 (1988).

Если реактор периодического действия используют для образования частиц на основе диоксида циркония, температура часто находится в диапазоне от 160°C до 275°C (в 25 некоторых осуществлениях, от 160°C до 250°C, от 170°C до 250°C, от 175°C до 250°C, от 200°C до 250°C, от 175°C до 225°C, от 180°C до 220°C, от 180°C до 215°C, или даже, например, от 190°C до 210°C). Типично, сырье, как правило, помещают в реактор 30 периодического действия при комнатной температуре. Сырье в реакторе периодического действия нагревают до определенной температуры и выдерживают при этой температуре в течение, по меньшей мере, 30 минут (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 1 час, по меньшей мере, 2 часа, или даже, по меньшей мере, 4 часа), и до 24 часов), (в некоторых осуществлениях, до 20 часов, до 16 часов, или до 8 часов). Например, температура может быть выдержанна в диапазоне от 0,5 до 24 часов (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 1 до 18 часов, от 1 до 12 часов, или даже от 1 до 8 часов). 35 Может быть использован любой из множества размеров реакторов периодического действия. Например, объем реактора периодического действия может быть в диапазоне от нескольких миллилитров до нескольких литров или более.

В некоторых осуществлениях сырье пропускают через гидротермический реактор 40 непрерывного действия. Как используют в данной заявке, термин «непрерывного действия» применительно к системе гидротермического реактора означает, что сырье непрерывно подают, а выходящий поток непрерывно удаляют из зоны нагревания. Введение сырья и удаление выходящего потока обычно имеют место в разных местах реактора. Непрерывное введение и удаление могут быть постоянными или импульсными.

Одна иллюстративная система гидротермического реактора непрерывного действия 45 100 схематически показана на ФИГ. 1. Сырье 110 содержится в сырьевом резервуаре 115. Сырьевой резервуар 115 присоединен с помощью трубок или трубопроводов 117 к насосу 120. Аналогичные трубы или трубопроводы могут быть использованы для подключения других компонентов трубчатой реакторной системы. Трубка или

трубопровод 117 могут быть изготовлены из любого приемлемого материала, такого как металл, стекло, керамика или полимер. Трубками или трубопроводами 117 могут быть, например, трубы из полиэтилена или трубы из полипропилена в участках системы гидротермического реактора непрерывного действия 100, которые не

- 5 нагреваются и которые не находятся под высоким давлением. Любые трубы, которые нагреваются или находятся под давлением, часто выполнены из металла (например, нержавеющей стали, углеродистой стали, титана, никеля или тому подобное) или имеют металлический наружный корпус. Насос 120 используют для введения сырья 110 в трубчатый реактор 130. То есть насос 120 соединен с входным патрубком трубчатого
10 реактора 130. Может быть использован любой тип насоса 120, который способен к накачке по отношению к давлению внутри трубчатого реактора 130. Насос может обеспечить постоянный или импульсный поток раствора сырья в трубчатый реактор 130.

Как используют в данной заявке, термин «трубчатый реактор» относится к части
15 системы гидротермического реактора непрерывного действия, которая нагревается (то есть нагретой зоне). Хотя трубчатый реактор 130 показан на ФИГ. 1 в виде мотка трубок, трубчатый реактор может быть в любой приемлемой форме. Форму трубчатого реактора часто выбирают, исходя из требуемой длины трубчатого реактора и способа, использованного для нагревания трубчатого реактора. Например, трубчатый реактор
20 может быть прямым, иметь U-образную форму или быть спиральным. Внутренняя часть трубчатого реактора может быть полой или может содержать перегородки, шарики или другие известные приемы смешивания.

Как показано на ФИГ. 1, трубчатый реактор 130 помещают в нагревающую среду 140 внутри резервуара с нагревающей средой 150. Нагревающая среда 140 может
25 представлять собой, например, масло, песок, соль или тому подобное, которые могут быть нагреты до температуры, превышающей температуры гидролиза и конденсации циркония. Приемлемые масла включают растительные масла (например, арахисовое масло и масло канолы). Некоторые растительные масла предпочтительно хранят в атмосфере азота при нагревании, чтобы предотвратить или свести к минимуму окисление
30 масла. Другие приемлемые масла включают полидиметилсилоксаны, такие как коммерчески доступные от Duratherm Extended Fluids, Lewiston, NY, под торговым наименованием «DURATHERM S». Приемлемые соли включают, например, нитрат натрия, нитрит натрия, нитрат калия или их смеси. Резервуар с нагревающей средой 150 может быть любым приемлемым контейнером, который может содержать
35 нагревающую среду и который может выдерживать температуры нагревания, используемые для трубчатого реактора 130. Резервуар с нагревающей средой 150 может быть нагрет с помощью любых приемлемых средств. Во многих осуществлениях резервуар с нагревающей средой 150 расположен внутри электрически нагретой катушки. Другие типы нагревателей, которые можно использовать вместо нагревающего
40 резервуара 150 и/или нагревающей среды 140 включают индукционные нагреватели, микроволновые нагреватели, бензиновые нагреватели, греющий кабель и паровые змеевики.

Трубчатый реактор 130 может быть изготовлен из любого материала, способного выдерживать температуру и давление, используемые для получения частиц диоксида
45 циркония. Трубчатый реактор 130 предпочтительно выполнен из материала, который может выдерживать растворение в кислой среде. Например, карбоновые кислоты могут присутствовать в сырье или могут быть получены в качестве побочного продукта реакции в системе гидротермического реактора непрерывного действия. В некоторых

илюстративных осуществлениях трубчатый реактор выполнен из нержавеющей стали, никеля, титана или углеродной стали.

В других иллюстративных осуществлениях, внутренняя поверхность трубчатого реактора содержит фторированный полимерный материал. Этот фторированный полимерный материал может включать фторированный полиолефин. В некоторых осуществлениях полимерный материал является политетрафторэтиленом (PTFE), таким как доступный под торговой маркой «TEFLON» от DuPont, Wilmington, DE. Некоторые трубчатые реакторы имеют PTFE шланг внутри металлического корпуса, такого как плетеный корпус из нержавеющей стали. Эти карбоновые кислоты могут выщелачивать металлы из некоторых известных гидротермических реакторов, таких как изготовленные из нержавеющей стали.

Второй конец трубчатого реактора 130 обычно подключен к устройству охлаждения 160. Любое приемлемое устройство охлаждения 160 может быть использовано. В некоторых осуществлениях, устройство охлаждения 160 представляет собой

теплообменник, который включает участок трубы или трубопровода, который имеет внешний кожух, заполненный охлаждающей средой, такой как холодная вода. В других осуществлениях устройство охлаждения 160 включает спиральный участок трубы или трубопровода, который помещают в резервуар, содержащий охлаждающую воду. В любом из этих осуществлений, выходящий поток трубчатого реактора проходит через участок трубы и его охлаждают от температуры трубчатого реактора до температуры не более чем 100°C (в некоторых осуществлениях, не более чем 80°C, 60°C или даже не более чем 40°C). Другие устройства охлаждения, которые содержат сухой лед или холодильные катушки, также могут быть использованы. После охлаждения выходящий поток реактора может быть выпущен в резервуар сбора продукта 180. Выходящий поток реактора предпочтительно не охлаждают до температуры ниже точки замерзания до выпуска в резервуар сбора продукта 180.

Давление внутри трубчатого реактора может быть, по меньшей мере, частично контролируемо обратным клапаном 170, который, как правило, расположен между устройством охлаждения 160 и резервуаром сбора пробы 180. Обратный клапан 170 контролирует давление на выходе из системы гидротермического реактора непрерывного действия 100 и помогает контролировать давление внутри трубчатого реактора 130. Обратное давление часто составляет, по меньшей мере, 100 фунтов на квадратный дюйм (0,7 МПа) (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 200 фунтов на квадратный дюйм (1,4 МПа), 300 фунтов на квадратный дюйм (2,1 МПа), 400 фунтов на квадратный дюйм (2,8 МПа), 500 фунтов на квадратный дюйм (3,5 МПа), 600 фунтов на квадратный дюйм (4,2 МПа) или даже, по меньшей мере, 700 фунтов на квадратный дюйм (4,9 МПа). Обратное давление должно быть достаточно высоким, чтобы предотвратить кипение в трубчатом реакторе.

Размеры трубчатого реактора 130 могут изменяться и, в сочетании со скоростью потока сырья, могут быть выбраны, чтобы обеспечить приемлемые времена нахождения реагентов внутри трубчатого реактора. Любая приемлемая длина трубчатого реактора может быть использована при условии, что время нахождения и температура достаточны для преобразования циркония в сырье в частицы на основе диоксида циркония.

Трубчатый реактор часто имеет длину, по меньшей мере, 0,5 метра (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 1 метр, 2 метра, 5 метров, 10 метров, 15 метров, 20 метров, 30 метров, 40 метров или даже, по меньшей мере, 50 метров). Длина трубчатого реактора в некоторых осуществлениях составляет менее чем 500 метров (в некоторых осуществлениях, менее чем 400 метров, 300 метров, 200 метров, 100 метров, 80 метров,

60 метров, 40 метров или даже менее чем 20 метров).

Трубчатые реакторы с относительно небольшим внутренним диаметром, как правило, предпочтительны. Например, трубчатые реакторы, имеющие внутренний диаметр не более чем приблизительно 3 сантиметра, часто используют из-за высокой скорости

- 5 нагревания сырья, которая может быть достигнута с этими реакторами. Дополнительно, градиент температуры поперек трубчатого реактора меньше для реакторов с меньшим внутренним диаметром по сравнению с реакторами с большим внутренним диаметром. Чем больше внутренний диаметр трубчатого реактора, тем больше этот реактор напоминает реактор периодического действия. Однако, если внутренний диаметр
- 10 трубчатого реактора слишком мал, существует повышенная вероятность того, что реактор закупоривается или частично закупоривается в процессе работы в результате осаждения материала на стенках реактора. Внутренний диаметр трубчатого реактора часто составляет, по меньшей мере, 0,1 см (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 0,15 см, 0,2 см, 0,3 см, 0,4 см, 0,5 см или даже, по меньшей мере, 0,6 см). В некоторых
- 15 осуществлениях, диаметр трубчатого реактора составляет не более чем 3 см (в некоторых осуществлениях, не более чем 2,5 см, 2 см, 1,5 см или даже более чем 1 сантиметр; в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 0,1 до 2,5 см, от 0,2 см до 2,5 см, от 0,3 см до 2 см, от 0,3 см до 1,5 см, или даже от 0,3 см до 1 см).

В гидротермическом реакторе непрерывного действия температуру и время

- 20 нахождения обычно выбирают в комбинации с размерами трубчатого реактора для преобразования, по меньшей мере, 90 мольных процентов циркония в сырье в частицы на основе диоксида циркония с использованием одной гидротермической обработки. То есть, по меньшей мере, 90 мольных процентов растворенного циркония в сырье превращается в частицы на основе диоксида циркония за одно прохождение через
- 25 систему гидротермического реактора непрерывного действия.

Альтернативно, например, может быть использован многостадийный гидротермический процесс. Например, сырье может быть подвергнуто первой гидротермической обработке, чтобы сформировать цирконий-содержащие промежуточные соединения и побочные продукты, такие как карболовая кислота.

- 30 Второе сырье может быть образовано путем удаления, по меньшей мере, части побочного продукта первой гидротермической обработки из цирконий-содержащего промежуточного соединения. Второе сырье может быть затем подвергнуто второй гидротермической обработке, чтобы сформировать золь, содержащий частицы на основе диоксида циркония. Дополнительное описание данного процесса приведено,
- 35 например, в патенте США №7,241,437 (Davidson et al.).

Если используют двухстадийный гидротермический процесс, процент превращения цирконий-содержащего промежуточного соединения обычно находится в диапазоне от 40 до 75 мольных процентов. Условия, используемые в первой гидротермической обработке, можно регулировать, чтобы обеспечить превращение в пределах этого

- 40 диапазона. Любой приемлемый способ может быть использован для удаления, по меньшей мере, части побочного продукта первой гидротермической обработки. Например, карбоновые кислоты, такие как уксусная кислота, могут быть удалены с помощью различных способов, таких как испарение, диализ, ионный обмен, осаждение и фильтрация.

- 45 Обращаясь к гидротермическому реактору непрерывного действия, термин «время нахождения» означает среднюю продолжительность времени, в течение которого сырье находится в нагретой части системы гидротермического реактора непрерывного действия. Для реактора, изображенного на ФИГ. 1, время нахождения представляет

собой среднее время, в течение которого сырье находится в трубчатом реакторе 130 и равно объему трубчатого реактора, деленному на скорость потока сырья через трубчатый реактор. Время нахождения в трубчатом реакторе можно варьировать путем изменения длины или диаметра трубчатого реактора, а также путем изменения скорости потока сырья. В некоторых осуществлениях, время нахождения составляет, по меньшей мере, 1 минуту (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 2 минуты, 4 минуты, 6 минут, 8 минут или даже, по меньшей мере, 10 минут), как правило, не более чем 240 минут (в некоторых осуществлениях, не более чем 180 минут, 120 минут, 90 минут, 60 минут, 45 минут, или даже не более чем 30 минут. В некоторых осуществлениях, время 10 нахождения находится в диапазоне от 1 до 240 минут, от 1 до 180 минут, от 1 до 120 минут, от 1 до 90 минут, от 1 до 60 минут, от 10 до 90 минут, от 10 до 60 минут, от 20 до 60 минут или даже от 30 до 60 минут.

Любая приемлемая скорость потока сырья через трубчатый реактор может быть использована при условии, что время нахождения достаточно длительное, чтобы 15 преобразовать растворенный цирконий в частицы на основе диоксида циркония. То есть скорость потока часто выбирают, исходя из времени нахождения, необходимого для преобразования циркония в сырье в частицы на основе диоксида циркония. Более высокие скорости потока являются желательными для увеличения пропускной способности и минимизации осаждений материалов на стенках трубчатого реактора. 20 Более высокая скорость потока часто может быть использована, когда длина реактора увеличивается или когда длина и диаметр реактора увеличиваются. Поток через трубчатый реактор может быть ламинарным или турбулентным.

В некоторых иллюстративных гидротермических реакторах непрерывного действия, температура в реакторе находится в диапазоне от 170°C до 275°C, от 170°C до 250°C, 25 от 170°C до 225°C, от 180°C до 225°C, от 190°C до 225°C, от 200°C до 225°C, или даже от 200°C до 220°C. Если температура превышает приблизительно 275°C, давление может быть неприемлемо высоким для некоторых систем гидротермических реакторов. Однако, если температура составляет менее чем приблизительно 170°C, преобразование циркония в сырье в частицы на основе диоксида циркония может быть менее чем 90 массовых 30 процентов, используя типичные времена нахождения.

Выходящий поток гидротермической обработки (т.е. продукт гидротермической обработки) является золем на основе диоксида циркония. Золь содержит, по меньшей мере, 3 массовых процента частиц на основе диоксида циркония, диспергированных, суспендированных или их комбинацию в водной среде. В некоторых осуществлениях, 35 частицы на основе диоксида циркония могут содержать (а) от 0 до 5 мольных процентов оксида лантаноидов, исходя из общего количества молей неорганического оксида в частицах на основе диоксида циркония, и (б) от 1 до 15 мольных процентов оксида иттрия, исходя из общего количества молей неорганического оксида в частицах на основе диоксида циркония. Частицы на основе диоксида циркония являются 40 кристаллическими и имеют средний размер первичных частиц не более чем 50 нанометров. В некоторых осуществлениях, оксид церия, оксид магния, оксид иттербия и/или оксид кальция могут быть использованы с или вместо иттрия.

Выходящий поток золя гидротермической обработки обычно содержит несвязанные частицы на основе диоксида циркония. Выходящий поток, как правило, прозрачный 45 или слегка мутный. В отличие от этого, золи на основе диоксида циркония, содержащие агломерированные или агрегированные частицы, обычно имеют тенденцию к молочному или мутному виду. Золи на основе диоксида циркония часто имеют высокое оптическое пропускание из-за небольшого размера и несвязанной формы первичных частиц

диоксида циркония в золе. Высокое оптическое пропускание золя может быть желательно при получении прозрачных или полупрозрачных композитных материалов. Как используют в данной заявке, «оптическое пропускание» относится к количеству света, который проходит через пробу (например, золь на основе диоксида циркония), 5 деленному на общее количество света, падающего на пробу. Процент оптического пропускания может быть вычислен с использованием уравнения

$$100(I/I_0),$$

где I представляет собой интенсивность света, проходящего через пробу, и I_0

10 представляет собой интенсивность света, падающего на пробу. Оптическое пропускание может быть определено при помощи ультрафиолетового/видимого спектрофотометра, установленного на длине волны 600 нанометров с длиной пути в 1 сантиметр.

15 Оптическое пропускание является функцией количества диоксида циркония в золе. Для золей на основе диоксида циркония, содержащих приблизительно 1 массовый процент диоксида циркония, оптическое пропускание, как правило, составляет, по меньшей мере, 70 процентов (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 80 процентов, или даже, по меньшей мере, 90 процентов). Для золей на основе диоксида циркония, 20 содержащих приблизительно 10 массовых процентов диоксида циркония, оптическое пропускание, как правило, составляет, по меньшей мере, 20 процентов (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 50 процентов, или даже, по меньшей мере, 70 процентов).

25 В некоторых осуществлениях, по меньшей мере, часть среды на водной основе удаляется из золя на основе диоксида циркония. Могут быть использованы любые известные средства для удаления среды на водной основе. Эта среда на водной основе содержит воду и часто содержит растворенные карбоновые кислоты и/или их анионы, которые присутствуют в сырье или которые представляют собой побочные продукты реакций, которые происходят в гидротермическом реакторе. Как используют в данной заявке, термин «карбоновые кислоты и/или их анионы» относится к карболовым кислотам, карбоксилатным анионам этих карбоновых кислот или их смесям, в некоторых осуществлениях может быть желательным удаление, по меньшей мере, части этих растворенных карбоновых кислот и/или их анионов из золя на основе диоксида циркония. Золь на основе диоксида циркония может быть подвергнут, например, по меньшей мере, одному из испарения, сушки, ионного обмена, замены растворителя, 30 диафильтрации или диализа, для например, концентрирования, удаления примесей или придания совместимости с другими компонентами, присутствующими в золе.

35 В некоторых осуществлениях, золь диоксида циркония (полученный из гидротермического процесса или других процессов) концентрируют. Наряду с удалением, по меньшей мере, части воды, присутствующей в выходящем потоке, концентрация или процесс сушки часто приводит к испарению, по меньшей мере, части растворенных карболовых кислот.

40 В других осуществлениях, например, золь на основе диоксида циркония может быть подвергнут диализу или диафильтрации. Диализ и диафильтрацию проводят, как правило, чтобы удалить, по меньшей мере, часть растворенных карбоновых кислот и/или их анионов. Для диализа проба выходящего потока может быть расположена в мембранный оболочке, которую закрывают, а затем помещают в водяную ванну.

45 Карбоновая кислота и/или карбоксилатные анионы диффундируют из пробы в пределах мембранный оболочки. То есть эти виды будут диффундировать из выходящего потока через мембранный оболочку в водяную ванну для выравнивания концентрации в мембранный оболочке до концентрации в водяной ванне. Воду в ванне, как правило,

заменяют несколько раз, чтобы снизить концентрацию видов в оболочке. Мембранные оболочки обычно выбирают так, чтобы позволить диффузию карбоновых кислот и/или их анионов, но не позволить диффузию частиц на основе диоксида циркония из мембранный оболочки.

- 5 Для диафильтрации проницаемую мембрану используют для фильтрации пробы. Частицы диоксида циркония могут быть удержаны с помощью фильтра, если соответствующим образом выбран размер пор фильтра. Растворенные карбоновые кислоты и/или их анионы проходят через фильтр. Любая жидкость, которая проходит через фильтр, заменяется свежей водой. В прерывистом процессе диафильтрации, пробу 10 часто разбавляют до заранее определенного объема и затем концентрируют обратно до первоначального объема путем ультрафильтрации. Стадии разбавления и концентрации повторяют один или несколько раз до тех пор, пока карбоновая кислота и/или ее анионы не будут удалены или их количество не снизится до приемлемого уровня концентрации. В непрерывном процессе диафильтрации, который часто называют 15 постоянным объемным процессом диафильтрации, свежую воду добавляют с той же скоростью, с которой жидкость удаляется фильтрованием. Растворенная карбоновая кислота и/или ее анионы являются жидкостями, которые удаляют.

Хотя большая часть иттрия и лантана, если присутствуют, включена в частицы кристаллического диоксида циркония, существует фракция этих металлов, которая 20 может быть удалена в ходе процесса диафильтрации или диализа. Фактическая композиция золя после диафильтрации может быть иной, чем перед диализом. Например, золь получают с 97,5:2,3:2 ZrO₂:Y₂O₃:La₂O₃ композицией, что, как наблюдали, приводит к получению золя с композицией 96,6:2,2:1,3 ZrO₂:Y₂O₃:La₂O₃ после диализа. В другом 25 примере золь, полученный с 88:12 ZrO₂/Y₂O₃ композицией, как наблюдали, приводит к золю с композицией 90,7:9,3 ZrO₂/Y₂O₃ после диализа. Фактическая композиция конечного золя и композитов, изготовленных из него, могут быть вычислены из этих данных и правил расчетов смесей.

Золь на основе диоксида циркония содержит частицы на основе диоксида циркония, 30 диспергированные и/или суспендированные (т.е. диспергированные, суспендированные или их комбинацию) в водном/органическом матриксе. В некоторых осуществлениях, частицы на основе диоксида циркония могут быть диспергированы и/или суспендированы в органическом матриксе без какой-либо дополнительной модификации поверхности. Органический матрикс может быть добавлен непосредственно в золь на 35 основе диоксида циркония. Также, например, органический матрикс может быть добавлен к золю на основе диоксида циркония после обработки для удаления, по меньшей мере, части воды, после обработки для удаления, по меньшей мере, части карбоновых кислот и/или их анионов, или после обеих обработок. Органический матрикс, который добавляют, часто содержит полимеризуемую композицию, которую 40 затем полимеризуют и/или поперечно сшивают с образованием геля.

В некоторых осуществлениях, золь на основе диоксида циркония может быть подвергнут процессу замены растворителя. Органический растворитель, имеющий более высокую температуру кипения, чем вода, может быть добавлен в выходящий поток. Примеры органических растворителей, которые являются приемлемыми для 45 применения в способе замены растворителя, включают 1-метокси-2-пропанол и N-метилпирролидон. Вода затем может быть удалена способом, таким как перегонка, роторное испарение или сушка в печи. В зависимости от условий, используемых для удаления воды, по меньшей мере, часть растворенной карбоновой кислоты и/или ее

анион также могут быть удалены. Другой органический матриксный материал может быть добавлен в обработанный выходящий поток (т.е. другой органический матриксный материал может быть добавлен к частицам на основе диоксида циркония, супспендированным в органическом растворителе, используемом в процессе замены 5 растворителя).

В некоторых осуществлениях, золи на основе диоксида циркония обрабатывают агентом модификации поверхности для улучшения совместимости с органическим матриксным материалом. Агенты модификации поверхности могут быть представлены формулой A-B, где группа А способна прикрепляться к поверхности частиц на основе 10 диоксида циркония и В представляет собой группу совместимости. Группа А может быть прикреплена к поверхности путем адсорбции, образования ионной связи, образования ковалентной связи или их комбинации. Группа В может быть реакционно-способной или нереакционноспособной и часто имеет тенденцию придавать 15 характеристики частицам на основе диоксида циркония, которые совместимы (т.е. смешиваемые) с органическим растворителем, с другим органическим матриксным материалом (например, мономером, олигомерами или полимерным материалом), или обоими. Например, если растворитель является неполярным, группу В, как правило, выбирают так, чтобы она была также неполярной. Приемлемые группы В включают 20 линейные или разветвленные углеводороды, которые являются ароматическими, алифатическими или как ароматическими, так и алифатическими. Агенты модификации поверхности включают карбоновые кислоты и/или их анионы, сульфоновые кислоты и/или их анионы, фосфорные кислоты и/или их анионы, фосфоновые кислоты и/или их 25 анионы, силаны, амины и спирты. Приемлемые агенты модификации поверхности дополнительно описаны, например, в публикации патентной заявки PCT WO 2009/ 085926 (Kolb et al.), описание которой включено в данную заявку путем ссылки.

Агент модификации поверхности может быть добавлен к частицам на основе диоксида циркония с использованием обычных методов. Агент модификации поверхности может быть добавлен до или после удаления, по меньшей мере, части карбоновых кислот и/или их анионов из золя на основе диоксида циркония. Агент модификации поверхности 30 может быть добавлен до или после удаления воды из золя на основе диоксида циркония. Органический матрикс может быть добавлен до или после модификации поверхности или одновременно с модификацией поверхности. Различные способы добавления агента модификации поверхности дополнительно описаны, например, в WO 2009/085926 (Kolb et al.), описание которой включено в данную заявку путем ссылки.

Реакции модификации поверхности могут происходить при комнатной температуре (например, от 20°C до 25°C) или при повышенной температуре (например, до приблизительно 95°C). Когда агенты модификации поверхности представляют собой кислоты, такие как карболовые кислоты, частицы на основе диоксида циркония, как правило, могут быть поверхностно-модифицированными при комнатной температуре. 35 Когда агенты модификации поверхности представляют собой силаны, частицы на основе диоксида циркония, как правило, поверхностно-модифицированы при повышенных температурах.

Органический матрикс обычно включает полимерный материал или предшественник полимерного материала, такой как мономер или олигомер, имеющие полимеризуемую 40 группу и растворитель. Частицы на основе диоксида циркония могут быть объединены с органическим матриксом с использованием обычных методов. Например, если органический матрикс является предшественником полимерного материала, частицы на основе диоксида циркония могут быть добавлены перед реакцией полимеризации.

Композитный материал, содержащий предшественник полимерного материала, часто формируют до полимеризации.

Репрезентативные примеры мономеров включают мономеры на основе (мет)акрилата, мономеры на основе стирола и мономеры на основе эпоксидных веществ.

5 Репрезентативные примеры реакционно-способных олигомеров включают сложные полизэфиры, имеющие (мет)акрилатные группы, полиуретаны, имеющие (мет)акрилатные группы, полизэфиры, имеющие (мет)акрилатные группы или акриловые соединения. Репрезентативные примеры полимерного материала включают полиуретаны, поли(мет)акрилаты и полистиролы.

10 Гели

Золи на основе диоксида циркония, как правило, отверждают гелеобразованием. Предпочтительно, чтобы процесс гелеобразования позволял образование больших гелей, которые будут сформированы без трещин, и гелей, которые могут быть дополнительно обработаны, не вызывая трещины. Например, предпочтительно, чтобы 15 процесс гелеобразования приводил к гелям, имеющим структуру, которая не схлопнется при удалении растворителя. Структура геля совместима с и стабильна в различных растворителях и условиях, которые могут быть необходимы для сверхкритической экстракции. Дополнительно, структура геля должна быть совместима со сверхкритической экстракцией жидкостей (например, сверхкритический CO₂). Другими 20 словами, гели должны быть достаточно стабильными и прочными, чтобы выдерживать сушку, таким образом, чтобы производить стабильные гели и приводить к получению материалов, которые могут быть нагреты для сжигания органических веществ, предварительно спечены и уплотнены, не вызывая трещин. Предпочтительно, чтобы полученные в результате гели имели относительно небольшой и однородный размер 25 пор, чтобы помочь в их спекании до высокой плотности при низких температурах спекания. Тем не менее, предпочтительно поры гелей достаточно велики, чтобы позволить удаляться газообразным продуктам выгорания органических веществ, не приводя к образованию трещин в геле. Дополнительно, стадия гелеобразования позволяет контролировать плотность полученных гелей и помогает в последующей 30 обработке геля, такой как сверхкритическая экстракция, органическое выгорание и спекание. Предпочтительно, чтобы гель содержал минимальное количество органического материала или полимерных модификаторов.

Гели, описанные в данной заявке, содержат частицы на основе диоксида циркония. В некоторых осуществлениях, гели содержат, по меньшей мере, два типа частиц на 35 основе диоксида циркония, различных по кристаллическим фазам, композиции или размеру частиц. Мы нашли, что гели на основе частиц могут привести к уменьшению усадки по сравнению с гелями, полученными из алcoxидов, которые претерпевают значительные и сложные реакции конденсации и кристаллизации при дальнейшей обработке. Кристаллическая природа позволяет комбинации различных кристаллических 40 фаз наnanoуровне. Заявители отмечают, что образование геля путем полимеризации этих реакционно-способных частиц приводит к образованию прочных, упругих гелей. Заявители также обнаружили, что использование смесей золей с кристаллическими 45 частицами может позволить образование более прочных и более упругих гелей для дальнейшей обработки. Например, Заявители наблюдали, что гель, содержащий смесь кубических и тетрагональных частиц диоксида циркония, был менее восприимчив к растрескиванию во время стадий сверхкритической экстракции и выгорания органических веществ.

Гели содержат органический материал и частицы кристаллического оксида металла,

где частицы кристаллического оксида металла присутствуют в диапазоне от 3 до 20 объемных процентов, исходя из общего объема геля, где, по меньшей мере, 70 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 или даже, по меньшей мере, 99; в диапазоне от 70 до 99, от 75 до 99, от 80 до 99 или даже от 85 до 99) мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 .

Необязательно, гели могут также содержать источники аморфных некристаллических оксидов.

В некоторых осуществлениях гелей, описанных в данной заявке, частицы кристаллического оксида металла имеют средний размер первичных частиц в диапазоне от 5 нанометров до 50 нанометров (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 5 нанометров до 25 нанометров, от 5 нанометров до 15 нанометров или даже от 5 нанометров до 10 нанометров). Обычно средний размер первичных частиц измеряют с использованием метода дифракции рентгеновских лучей. Предпочтительно, чтобы частицы были не агломерированными, но, возможно, что частицы с некоторой степенью агрегации также могут быть полезны.

Иллюстративные источники ZrO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 и Al_2O_3 включают золи на основе кристаллического диоксида циркония, полученные любыми приемлемыми средствами. Золи, описанные выше, особенно хорошо подходят. Y_2O_3 , La_2O_3 и Al_2O_3 , могут присутствовать в частицах на основе диоксида циркония и/или присутствуют в виде отдельных коллоидных частиц или растворимых солей.

В некоторых осуществлениях гелей, описанных в данной заявке, частицы кристаллического оксида металла содержат первое множество частиц, и второе, отличное от него множество частиц (т.е. различимые по средней композиции, фазе(ам), 25 микроструктуре и/или размеру).

Типично, гели, описанные в данной заявке, имеют содержание органических веществ, которое составляет, по меньшей мере, 3 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 4, 5, 10, 15 или даже, по меньшей мере, 20) процента по массе, исходя из общей массы геля. В некоторых осуществлениях, гели, описанные в данной заявке, имеют содержание органических веществ в диапазоне от 3 до 30, от 10 до 30 или даже от 10 до 20 процентов по массе, исходя из общей массы геля.

Необязательно, гели, описанные в данной заявке, содержат, по меньшей мере, один из Y_2O_3 (например, в диапазоне от 1 до 15, от 1 до 9, от 1 до 5, от 6 до 9, от 3,5 до 4,5, или даже от 7 до 8 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3), La_2O_3 (например, до 5 мольных процентов La_2O_3) или Al_2O_3 (например, до 0,5 мольных процентов Al_2O_3). В одном иллюстративном геле кристаллический оксид металла содержит в диапазоне от 1 до 5 мольных процентов Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов La_2O_3 , и в диапазоне от 93 до 97 мольных процентов ZrO_2 . В другом иллюстративном геле кристаллический оксид металла содержит в диапазоне от 6 до 9 мольных процентов Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до мольных процентов La_2O_3 , и в диапазоне от 89 до 94 мольных процентов ZrO_2 . В другом иллюстративном геле кристаллический оксид металла содержит в диапазоне от 3,5 до 4,5 мольных процентов Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов La_2O_3 , и в диапазоне от 93,5 до 96,5 мольных процентов ZrO_2 . В другом иллюстративном геле кристаллический оксид металла содержит в диапазоне от 7 до 8 мольных процентов Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов La_2O_3 , и в диапазоне от 90 до 93 мольных процентов ZrO_2 .

Другие необязательные оксиды, которые могут присутствовать в гелях, описанных в данной заявке, включают, по меньшей мере, один из CeO_2 , PrO_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 . Добавки, которые могут добавить желательную окраску полученному в результате не содержащему трещин изделию из кристаллического оксида металла, включают, по меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , B_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 , V_2O_5 , W_2O_5 или CeO_2 . В некоторых осуществлениях, количество необязательного оксида(ов) находится в диапазоне от 5 приблизительно 10 м.д. до 20000 м.д. В некоторых осуществлениях, желательно, чтобы присутствовало достаточное количество оксидов, чтобы не содержащие трещин изделия из кристаллического оксида металла имели окраску зуба.

Один иллюстративный способ получения гелей, описанных в данной заявке, включает обеспечение первого золя диоксида циркония, содержащего частицы кристаллического оксида металла, имеющие средний размер первичных частиц не более чем 15 нанометров (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 5 нанометров до 15 нанометров), где, по меньшей мере, 70 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, или даже, по меньшей мере, 99; в диапазоне от 70 до 99, от 75 до 99, от 80 до 99, или даже от 85 до 99) мольных процентов кристаллического оксида металла 20 представляют собой ZrO_2 . Золь необязательно концентрируют для обеспечения концентрированного золя диоксида циркония. Сорастворитель, модификаторы поверхности и необязательные мономеры добавляют при перемешивании с получением хорошо диспергированного золя. Также, инициатор радикальной полимеризации (например, ультрафиолетовый (УФ) или термический инициатор) добавляют к 25 радикально полимеризуемому поверхностно-модифицированному золю диоксида циркония. Полученный в результате золь необязательно продувают N_2 газом для удаления кислорода. Полученный в результате золь может быть подвергнут гелеобразованию путем актиничного облучения или нагревания при, по меньшей мере, 30 одной температуре и в течение периода времени, достаточных для полимеризации радикально поверхностно-модифицированного золя диоксида циркония, содержащего инициатор радикальной полимеризации, с образованием геля. Типично полученный в результате гель является прочным, прозрачным гелем.

В некоторых осуществлениях, золи для получения аэрогелей, описанных в данной заявке, содержат частицы на основе диоксида циркония, которые поверхностно модифицированы радикально полимеризуемым агентом обработки, поверхности/ модификатором. Золь может быть подвергнут гелеобразованию, например, путем радикальной (термическое инициирование или инициирование светом) полимеризации. Иллюстративные радикально полимеризуемые модификаторы поверхности включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, бета-карбоксиэтилакрилат и моно-2- (метакрилоксиэтил) сукцинат. Иллюстративный агент модификации для придания как полярного характера, так и реакционно-способности наночастицам, содержащим диоксид циркония, представляет собой моно(метакрилоксиполиэтиленгликоль) сукцинат. Иллюстративные полимеризуемые модификаторы поверхности могут быть продуктами 40 реакции гидроксил-содержащих полимеризуемых мономеров с циклическими ангидридами, такими как ангидрид янтарной кислоты, малеиновый ангидрид и фталевый ангидрид. Иллюстративные гидроксил-содержащие полимеризуемые мономеры 45 включают гидроксиэтилакрилат, гидроксиэтилметакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксипропилметакрилат, гидроксил бутилакрилат и гидроксибутилметакрилат.

Ацилокси и метакрилокси функциональный полиэтиленоксид и полипропиленоксид также могут быть использованы в качестве полимеризуемых гидроксил-содержащих мономеров. Иллюстративные полимеризуемые силаны включают алкилтриалкоксисиланы, метакрилоксиалкилтриалкоксисиланы или

- 5 акрилоксиалкилтриалкоксисиланы (например, 3-метакрилоксипропилtrimетоксисилан, 3-акрилокси-пропилtrimетоксисилан и 3-(метакрилокси)пропилтриэтоксисилан; и 3-(метакрилокси) пропилметилдиметоксисилан и 3-(акрилоксипропил)метилдиметоксисилан); метакрилоксиалкилдиалкоксисиланы или акрилоксиалкилдиалкоксисиланы (например, 3-(метакрилокси)пропилдиметилэтоксисилан); меркаптоалкилтриалкоксисиланы (например, 3-меркаптопропилtrimетоксисилан); арилтриалкоксисиланы (например, стирилэтилtrimетоксисилан); винилсиланы (например, винилметилдиацетоксисилан, винилдиметилэтоксисилан, винилметилдиэтоксисилан, винилtrimетоксисилан, винилтриэтоксисилан, винилтриацетоксисилан, винилтриизопропоксисилан,
- 10 винилtrimетоксисилан и винилтрис(2-метоксиэтокси)силан).

В некоторых осуществлениях, золи для получения аэрогелей, описанных в данной заявке, содержат частицы на основе диоксида циркония, с поверхностью, модифицированной нереакционноспособными модификаторами поверхности, которые могут придавать дополнительную совместимость к органическому матриксу.

- 20 Иллюстративные нереакционноспособные модификаторы поверхности включают 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси] уксусную кислоту (МЕЕАА) и 2-(2-метоксиэтокси) уксусную кислоту (МЕАА). Другие иллюстративные нереакционноспособные модификаторы поверхности включают продукт реакции алифатического или ароматического ангидрида и полиалкиленоксидного моно-эфира (например, янтарной кислоты моно-[2-(2-метоксиэтокси)-этокси]-этокси] сложный эфир, малеиновой кислоты моно-[2-(2-метоксиэтокси)-этокси] сложный эфир и глутаровой кислоты моно-[2-(2-метоксиэтокси)-этокси] сложный эфир). В некоторых осуществлениях, агент модификации поверхности представляет собой карбоновую кислоту и/или ее анион и группа совместимости придает неполярный характер наночастицам, содержащим диоксид циркония. Например, агент модификации
- 25 поверхности может представлять собой карбоновую кислоту и/или ее анион, имеющие линейную или разветвленную ароматическую группу или алифатическую углеводородную группу. Иллюстративные неполярные модификаторы поверхности включают октановую кислоту, додекановую кислоту, стеариновую кислоту, олеиновую кислоту и их комбинации. Иллюстративные силановые модификаторы поверхности
- 30 включают такие, как N-(3-триэтоксисилилпропил)метокси-этоксиэтоксиэтилкарбамат, N-(3-триэтоксисилилпропил)метоксиэтоксиэтоксиэтилкарбамат (доступны под торговым обозначением «SILQUEST A-1230» от Momentive Specialty Chemicals Columbus, OH), н-октилtrimетоксисилан, н-октилтриэтоксисилан, изооктилtrimетоксисилан, додецилtrimетоксисилан, октадецилtrimетоксисилан и пропилtrimетоксисилан и их
- 35 комбинации.

Способы добавления агента модификации поверхности к наночастицам, содержащим диоксид циркония, известны в данной области техники. Агент модификации поверхности может быть добавлен, например, до или после удаления, по меньшей мере, части

- 39 карбоновых кислот и/или их анионов из золя, содержащего диоксид циркония. Агент
- 45 модификации поверхности может быть добавлен, например, до или после удаления воды из золя, содержащего диоксид циркония. Органический матрикс может быть добавлен, например, после модификации поверхности или одновременно с модификацией поверхности.

Необязательно, радикально реакционно-способный сомономер может быть введен в золь для сополимеризации в гель. Мономеры могут быть монофункциональными, дифункциональными или полифункциональными. Мономеры могут иметь метакрилатную, акрилатную или стирольную функциональную группу. Тип

- 5 используемого мономера может зависеть от используемой системы растворителя. Мономеры могут быть жесткими или гибкими. Иллюстративные мономеры включают гидроксиэтилметакрилат, акриламид, 1-винил-2-пирролидон, гидроксиэтилакрилат и бутилакрилат. Другие иллюстративные мономеры включают ди и полифункциональные акрилаты и метакрилаты (например, пентаэритритол тетраакрилат и пентаэритритол
- 10 триакрилат (доступные, например, под торговыми наименованиями «SARTOMER SR444» и «SARTOMER SR295» от Sartomer Corporation), этоксилированный пентаэритритол тетраакрилат (доступный, например, под торговым наименованием «SARTOMER SR494» от Sartomer Corporation), полиэтиленгликоль (400) диметакрилат (доступный, например, под торговым наименованием «SARTOMER SR603» от Sartomer
- 15 Corporation), этоксилированный (3) trimетилолпропантриакрилат (доступный, например, под торговым наименованием «SARTOMER SR454» от Sartomer Corporation), этоксилированный (9) trimетилолпропан триакрилат (доступный, например, под торговым наименованием «SARTOMER 502» от Sartomer Corporation), этоксилированный (15) trimетилолпропан триакрилат (доступный, например, под торговым наименованием
- 20 «SARTOMER 9035» от Sartomer Corporation) и их смеси.

В одном иллюстративном осуществлении гель образуется радикальной полимеризацией поверхностно-модифицированных частиц и необязательных мономеров. Полимеризация может быть инициирована любыми приемлемыми средствами, такими как термическое или актиничное излучение, или УФ инициаторы. Иллюстративные

25 термические инициаторы включают (2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) (доступный, например, под торговым наименованием «VAZO 67» от E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE), азобисизобутиронитрил (доступный, например, под торговым наименованием «VAZO 64» от E.I. du Pont de Nemours and Company), 2,2'-азоди-(2,4-диметилвалеронитрил (доступный, например, под торговым наименованием «VAZO

30 52» от E.I. du Pont de Nemours and Company), и 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил) (доступный, например, под торговым наименованием «VAZO 88» от E.I. du Pont de Nemours and Company). Пероксиды и гидропероксиды (например, бензоилпероксид и лаурилпероксид) также могут быть полезны. На выбор инициатора может повлиять, например, выбор растворителя, растворимость и желательная температура

35 полимеризации. Предпочтительным инициатором является 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), доступный от E.I. du Pont de Nemours and Company под торговым наименованием «VAZO 67»).

Иллюстративные УФ инициаторы включают 1-гидроксициклогексил бензофенон (доступный, например, под торговым наименованием «IRGACURE 184» от Ciba Specialty

40 Chemicals Corp., Tarrytown, NY), 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-пропил)кетон (доступный, например, под торговым наименованием «IRGACURE 2529» от Ciba Specialty Chemicals Corp.), 2-гидрокси-2-метилпропиофенон (доступный, например, под торговым наименованием «DAROCURE Dili» от Ciba Specialty Chemicals Corp. и бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксид (доступный, например, под торговым

45 наименованием «IRGACURE 819» от Ciba Specialty Chemicals Corp.).

В некоторых осуществлениях, растворенный кислород удаляют из золей на основе диоксида циркония перед образованием гелей на основе диоксида циркония. Этого можно достичь, например, методами, известными из уровня техники, такими как

вакуумное дегазирование или продувка газом азота. Например, золь на основе диоксида циркония может быть подвергнут гелеобразованию путем продувки газом азота перед нагреванием. В некоторых осуществлениях, золь на основе диоксида циркония для гелеобразования может быть помещен в пресс-форму и герметично закрыт от

5 воздействия атмосферы перед дальнейшей обработкой.

Жидкость в геле может быть заменена второй жидкостью, например, путем замачивания геля во второй жидкости в течение периода времени, достаточного, чтобы позволить такую замену. Например, вода, присутствующая в геле, может быть удалена путем замачивания геля в сухом растворителе (например, 200-градусный этанол). В

10 одном осуществлении, гели замачивают в этаноле в количестве, в 10 раз превышающем количество воды, присутствующей в геле, в течение 24 часов. Спирт затем замещают свежим сухим растворителем, и процесс повторяют четыре раза. Время, в течение которого гели подвергают воздействию воздуха, должно быть минимизировано, так как высушивание гелей в условиях окружающей среды имеет тенденцию к

15 возникновению трещин.

Типично гели имеют x, y, z размеры, по меньшей мере, 1 мм (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 3 мм, по меньшей мере, 5 мм, 10 мм, 15 мм, 20 мм или даже, по меньшей мере, 25 мм), хотя конкретный размер может зависеть от целевого назначения полученной в результате керамики. Например, для некоторых

20 стоматологических применений, гели имеют x, y, z размеры более чем 1 мм, 5 мм или даже более чем 10 мм. Максимальный размер гелей ограничен практичесностью следующих стадий обработки, таких как органическое выгорание и экстракция.

Аэрогели

Аэрогели, описанные в данной заявке, образуются путем удаления растворителя из гелей диоксида циркония, описанных в данной заявке, без излишней усадки (например, не более чем 10%). Могут быть использованы любые приемлемые гели. Гели, описанные в данной заявке, особенно хорошо подходят. Структура геля должна быть достаточно прочной, чтобы сопротивляться, по меньшей мере, некоторой усадке и образованию трещин во время высушивания (удаления растворителя). Структура аэрогеля

30 существенно однородна.

Аэрогели могут быть получены высушиванием гелей путем сверхкритической экстракции. В некоторых осуществлениях, аэрогели получают путем высушивания гелей в сверхкритических условиях растворителя, используемого при получении геля.

В некоторых осуществлениях аэрогелей, описанных в данной заявке, частицы

35 кристаллического оксида металла, имеют средний размер первичных частиц в диапазоне от 2 нм до 50 нм (в некоторых осуществлениях, от 5 нм до 50 нм, от 2 нм до 25 нм, от 5 нм до 25 нм, от 2 нм до 15 нм, или даже от 5 нм до 15 нм). Типично, средний размер первичных частиц измеряют при помощи рентгенодифракционного метода.

В некоторых осуществлениях аэрогелей, описанных в данной заявке, частицы

40 кристаллического оксида металла содержат первое множество частиц, и второе, отличное от него множество частиц (т.е. различимые по средней композиции, фазе(ам), микроструктуре и/или размеру).

Типично, аэрогели описанные в данной заявке, имеют содержание органических веществ, составляющее, по меньшей мере, 3 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 4, 5, 10, 15 или даже, по меньшей мере, 20) массовых процента, исходя из общей массы аэрогеля. В некоторых осуществлениях, аэрогели, описанные в данной заявке, имеют содержание органических веществ в диапазоне от 3 до 30, от 10 до 30 или даже от 10 до 20 массовых процентов, исходя из общей массы аэрогеля.

Иллюстративные органические материалы для получения аэрогелей, описанных в данной заявке, включают уксусную кислоту, акриловую кислоту, 2-гидроксиэтилметакрилат, акриламид 1-винил-2-пирролидон, триметилолпропантриакрилат и этоксилаты. Другие иллюстративные органические 5 вещества представляют собой этоксилированный пентаэритритол тетраакрилат (доступный, например, под торговыми наименованиями «SR351», «SR350» и «SR454» от Sartomer Corporation), пентаэритритол триакрилат, тетраакрилат и этоксилированные версии, такие как доступные под торговыми наименованиями «SR295», «SR444», «SR494» от Sartomer Corporation. Другие (мет)акрилатные мономеры могут быть также возможно 10 использованы в таких композициях. Агенты обработки поверхности включают карбоновые кислоты, сульфоновые кислоты, фосфоновые кислоты, силаны. Изменения других систем растворителей может расширить возможный выбор мономеров еще больше. Аэрогели могут также возможно содержать остаточный растворитель(и) (например, воду, этанол, метанол, метоксипропанол).

Необязательно, аэрогели, описанные в данной заявке, содержат, по меньшей мере, один из Y_2O_3 (например, в диапазоне от 1 до 15, от 1 до 9, от 1 до 5, от 6 до 9, от 3,5 до 4,5 или даже от 7 до 8) мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y_2O_3 , La_2O_3 (например, до 5 мольных процентов La_2O_3), Al_2O_3 (например, до 0,5 мольных процентов Al_2O_3). Один иллюстративный аэрогель содержит 15 в диапазоне от 1 до 5 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 93 до 99 мольных 20 процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой ZrO_2 . Другой иллюстративный аэрогель содержит в диапазоне от 6 до 9 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y_2O_3 , и в диапазоне 25 от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 89 до 94 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой ZrO_2 . В другом иллюстративном аэрогеле 30 кристаллический оксид металла содержит в диапазоне от 3,5 до 4,5 мольных процентов Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 93,5 до 96,5 мольных процентов ZrO_2 . В другом иллюстративном аэрогеле кристаллический оксид металла содержит 35 в диапазоне от 7 до 8 мольных процентов Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 90 до 93 мольных процентов ZrO_2 . Другие необязательные оксиды могут 40 присутствовать в аэрогелях, описанных в данной заявке, и включают, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 . Добавки, 45 которые могут придавать желательную окраску полученному в результате не содержащему трещин изделию из кристаллического оксида металла, включают, по меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 или CeO_2 . В некоторых осуществлениях, количество необязательного оксида(ов) находится в диапазоне от приблизительно 10 м.д. до 20000 м.д. В некоторых осуществлениях, желательно иметь достаточное количество оксидов,

присутствующих в не содержащих трещин изделиях из кристаллического оксида металла, чтобы они имели окраску зуба.

Аэрогели, описанные в данной заявке, типично имеют объемный процент оксида в диапазоне от 3 до 20 (в некоторых осуществлениях, от 3 до 15, от 3 до 14 или даже от 5 до 14) процента. Аэрогели с более низкими объемными процентами оксида имеют тенденцию быть очень хрупкими и трескаются во время сверхкритического высушивания или последующей обработки. Аэрогели с более высоким содержанием оксида имеют тенденцию к растрескиванию во время выгорания органических веществ, поскольку летучим побочным продуктам более сложно улетучиваться из более плотной структуры.

10 В некоторых осуществлениях, аэрогели описанные в данной заявке имеют площадь поверхности (например, BET площадь поверхности) в диапазоне от 100 м²/г до 300 м²/г (в некоторых осуществлениях, от 150 м²/г до 250 м²/г), и размер непрерывного канала пор (также имеет название «средний размер соединенных пор») в диапазоне от 10 нм до 20 нм. В некоторых осуществлениях, структура аэрогелей, описанных в данной 15 заявке, представляет собой композит из оксидных частиц, от 3 нм до 10 нм (в некоторых осуществлениях, от 4 нм до 8 нм) по размеру и органические вещества состоят из ацетатных групп и полимеризованных мономеров. Количество органических веществ составляет типично от 10 до 20 массовых процентов аэрогеля.

20 Аэрогели, описанные в данной заявке, могут быть получены, например, обеспечением первого золя диоксида циркония, содержащего частицы кристаллического оксида металла, имеющие средний размер первичных частиц до 50 нм (в некоторых осуществлениях, от 2 нм до 50 нм, от 5 нм до 25 нм, от 2 нм до 15 нм или даже от 5 нм до 15 нм), где, по меньшей мере, 70 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 25, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 или даже, по меньшей мере, 99; в диапазоне от 70 до 99, от 75 до 99, от 80 до 99, или даже от 85 до 99) мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO₂. Первый золь диоксида циркония затем необязательно концентрируют для обеспечения концентрированного золя диоксида циркония.

Сорастворитель, модификаторы поверхности и необязательные мономеры добавляют 30 при перемешивании, чтобы получить хорошо диспергированный золь, в котором сорастворитель является необязательным). Инициатор радикальной полимеризации (например, ультрафиолетовый (УФ) или термический инициатор) добавляют к радикально полимеризуемому поверхностно-модифицированному золю диоксида циркония. Необязательно полученный в результате золь пропускают N₂ газом для

35 удаления кислорода. Полученный в результате золь затем подвергают гелеобразованию актиничным излучением или нагреванием при, по меньшей мере, одной температуре и в течение периода времени, достаточных для полимеризации радикально поверхностно-модифицированного золя диоксида циркония, содержащего инициатор радикальной полимеризации, с образованием геля. Обычно полученный в результате гель является

40 прочным, прозрачным гелем. Воду, если присутствует, затем удаляют из геля посредством алкоголиза, чтобы обеспечить, по меньшей мере, частично обезвоженный гель. Гель затем преобразовывают в аэрогель путем удаления спирта, если он присутствует, из частично обезвоженного геля путем сверхкритической экстракции для обеспечения аэрогеля.

45 Жидкий растворитель из, по меньшей мере, частично обезвоженного геля предпочтительно удаляют в отсутствии капиллярных сил в структуре геля, чтобы обеспечить монолитность аэрогеля, так как даже наличие небольших капиллярных сил во время удаления растворителя может привести к схлопыванию структуры геля и

растрескиванию геля. В одном иллюстративном осуществлении, удаление жидкого растворителя включает размещение влажного, по меньшей мере, частично обезвоженного геля в автоклаве, нагревание автоклава выше критической температуры жидкого растворителя, прессование в автоклаве выше критического давления жидкого растворителя, затем медленное удаление жидкого растворителя путем сброса давления в автоклаве до приблизительно 1 бар при этой температуре (т.е. применимой критической температуре), чтобы обеспечить монолитный аэрогель.

В одном иллюстративном осуществлении, удаление первого жидкого растворителя из, по меньшей мере, частично обезвоженного геля включает замещение первого жидкого растворителя на второй жидкий растворитель, затем медленное повышение температуры и давления, по меньшей мере, частично обезвоженных гелей до тех пор, пока не возникнут сверхкритические условия для второго растворителя, затем медленный сброс давления до приблизительно 1 бар, чтобы обеспечить монолитный аэрогель.

В некоторых осуществлениях, полную замену первого жидкого растворителя вторым

растворителем осуществляют в сверхкритических условиях. В некоторых осуществлениях, первый жидкий растворитель является смешиваемым со вторым растворителем. Этот способ включает размещение, по меньшей мере, частично обезвоженного геля в резервуаре под давлением с достаточным объемом первого жидкого растворителя, чтобы полностью погрузить гель, прокачку второго растворителя в автоклав при температуре выше критической температуры второго растворителя, пока давление выше, чем критическое давление второго растворителя не будет достигнуто, поддержание сверхкритического давления в резервуаре под давлением в течение периода времени, достаточного для завершения замены растворителя путем прокачки дополнительного количества второго растворителя в резервуаре под давлением, одновременно вентилируя смесь из первого и второго растворителей в резервуар сепаратора, затем медленный сброс давления до 1 бар, чтобы обеспечить монолитный аэрогель. Как правило, второй растворитель представляет собой диоксид углерода. Иллюстративные первые жидкие растворители включают метанол, этанол, изопропанол, β -метоксистанол, β -этоксистанол, метоксипропанол, трет-бутиловый спирт, втор-бутиловый спирт, трет-амиловый спирт, гексанол, циклогексанол, циклогексан, гептан, додекан, муравьиную кислоту, уксусную кислоты, капроновую кислоту, изогексаноевую кислоту, октановую кислоту, ацеталь, ацетальдегид, уксусный ангидрид, ацетон, ацетонитрил, ацетофенон, ацетилхлорид, акролеин, ацетонитрил, бензол, бензальдегид, бензонитрил, бензоилхлорид, 2-бутанон, н-бутиловый эфир, камфору, сероуглерод, четыреххлористый углерод, хлорацетон, хлорбензол, хлороформ, циклогексанон, 1-децен, п-дихлорбензол, моноэтиловый эфир диэтилентригликоля, N,N-диэтилацетамид, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, 2,2-диметилпентан, п-диоксан, этилацетат, этилацетоацетат, этилбензоат, этилкарбонат, этилхлорацетат, этилхлорформиат, этиленбромид, этилендиформиат, монобутиловый эфир этиленгликоля, этиловый эфир, этилформиат, этиллактат, этилмалеат, этилоксалат, этилфенилацетат, этиловый эфир салициловой кислоты, этилсукцинат, этилсульфат, фурфурол, 1-гептальдегид, 2,5-гександион, инден, изопропиловый эфир, лимонен, метилацетат, метилаль, метилбензоат, метилциклогексан, метилформиат, метилсалицилат, метилсульфат, нитробензол, нитроэтан, нитрометан, о-нитрофенол, п-нитротолуол, 1-нитропропан, 2-октапон, тиоксан, паральдегид, пентанальдегид, 2-пиколин, пинен, пропионовый альдегид, пиридин, салициловый альдегид, тиофен, толуол, триацетин, три-втор-бутилбензол и 2,2,3- trimetilbutan. Предпочтительные первые жидкие растворители включают метанол, этанол и

метоксипропанол.

Более подробную информацию о принципах и практике сверхкритической экстракции можно найти, например, в van Bommel, M.J., and de Haan, A.B. *J. Materials Sci.* 29 (1994) 943-948, Francis, A.W. *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 1099-1114 and McHugh, M.A., and Krukonis, V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Stoneham, MA, Butterworth-Heinemann, 1986.

В соответствии с одним осуществлением, аэрогель может быть охарактеризован, по меньшей мере, одним из следующих признаков: а) содержит частицы кристаллического диоксида циркония, имеющие средний размер первичных частиц в диапазоне от 10 нм до 50 нм; б) содержание частиц кристаллического диоксида циркония, по меньшей мере, 10 приблизительно 85 мол.%; с) имеет BET площадь поверхности в диапазоне от 100 м²/г до 300 м²/г; д) имеет содержание органических веществ, по меньшей мере, 3 мас.%; е) х, у, z размер, по меньшей мере, приблизительно 5 мм; ф) проявляет петлю гистерезиса (в особенности в р/р₀ диапазоне от 0,70 до 0,95) при анализе поведения адсорбции/десорбции N₂; г) проявляет тип петли гистерезиса H1 (в соответствии с классификацией IUPAC); х) проявляет адсорбцию N₂ изотермического типа IV (в соответствии с классификацией IUPAC).

Иногда предпочтительна комбинация признаков (а) и (ф), или (с) и (ф), или (а), (с) и (б).

Не содержащие трещин кальцинированные изделия из оксида металла

Не содержащие трещин кальцинированные изделия из оксида металла могут иметь х, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 5 мм, 10 мм, 15 мм, 20 мм или даже, по меньшей мере, 25 мм) и плотность, по 25 меньшей мере, 30 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 35, 40, 50, 95; в диапазоне от 30 до 95) процентов от теоретической плотности, и средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм (в некоторых осуществлениях, от 10 нм до 60 нм, 10 нм до 50 нм, 10 нм до 40 нм или даже от 10 нм до 30 нм), где, по меньшей мере, 70 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 30 или даже, по меньшей мере, 99; в диапазоне от 70 до 99, от 75 до 99, от 80 до 99 или даже от 85 до 99) мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO₂, и где кристаллический ZrO₂ имеет средний размер зерен менее 100 нм (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 20 нм до 100 нм, от 30 нм до 100 нм, или даже от 30 нм до 70 нм).

Необязательно, не содержащие трещин кальцинированные изделия из оксида металла, описанные в данной заявке, содержат, по меньшей мере, один из Y₂O₃ (например, в диапазоне от 1 до 15, от 1 до 5, от 6 до 9, от 3,5 до 4,5 или даже от 7 до 8 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y₂O₃), La₂

40 O₃ (например, до 5 мольных процентов La₂O₃), Al₂O₃ (например, до 0,5 мольных процентов Al₂O₃). Одно иллюстративное не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла содержит в диапазоне от 1 до 5 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y₂O₃, и в диапазоне 45 от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La₂O₃, и в диапазоне от 93 до 99 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой ZrO₂. Другое иллюстративное не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла содержит в диапазоне от 6 до 9

мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 89 до 94 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой ZrO_2 . Другое иллюстративное не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла содержит в диапазоне от 3,5 до 4,5 мольных процентов Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 93,3 до 96,5 мольных процентов ZrO_2 . Другое иллюстративное не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла содержит в диапазоне от 7 до 8 мольных процентов Y_2O_3 , и в диапазоне от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 90 до 93 мольных процентов ZrO_2 .

В некоторых осуществлениях, не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла имеет сульфатный эквивалент менее чем 5 м.д. и/или хлоридный эквивалент менее чем 5 м.д. Сырье, используемое для получения золя диоксида циркония, часто содержит хлоридные и сульфатные примеси. Несколько тысяч м.д. по массе этих ионов могут присутствовать в кальцинированном изделии из оксида металла. Если не удалить, эти примеси могут улетучиваться при температурах, используемых для спекания и улавливаться в спеченном материале в поры. Хлоридные и сульфатные примеси могут быть удалены перед спеканием, например, путем инфильтрации кальцинированного материала раствором аммиака в воде, что позволяет образоваться песку в течение ночи, затем обмена раствора аммиака с водой несколько раз. Во время этой обработки аммиак реагирует с хлоридными и сульфатными примесями с образованием растворимых солей аммиака. Их удаляют путем диффузии в воде. Дополнительно, можно удалить эти примеси, регулируя профиль нагревания, так что достаточное улетучивание происходит при термической обработке, используемой для образования кальцинированного изделия.

Не содержащие трещин кальцинированные изделия из оксида металла, описанные в данной заявке могут быть получены способом, включающим стадию, на которой нагревают аэрогель, описанный в данной заявке, в течение периода времени и, по меньшей мере, при одной температуре, достаточных, чтобы обеспечить не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла. Как правило, аэрогель медленно нагревают при скоростях в диапазоне от 5°C/ч до 20°C/час до 600°C, чтобы удалить органические вещества. Медленное нагревание ниже 600°C, как правило, необходимо для улетучивания органических веществ без растрескивания материала, например, из-за неоднородной усадки или внутреннего давления летучих продуктов.

Термогравиметрический анализ и дилатометрию можно использовать для отслеживания потери массы и усадки, которая происходит при различных скоростях нагревания.

Скорости нагревания в различных температурных диапазонах могут быть затем отрегулированы для поддержания медленной и приблизительно постоянной скорости потери массы и усадки, пока органические вещества не будут удалены. Тщательный контроль за удалением органических веществ является критическим для получения не содержащего трещин материала. После того как органические вещества удаляют, температура может быть повышена с более высокой скоростью (например, от 100°C/час до 600°C/ч) до температуры в диапазоне от 800°C до 1100°C и выдерживают при этой температуре до 5 часов. При этих температурах прочность материала увеличивается

путем дополнительного спекания, но открытая пористая структура сохраняется. Когда ионообменная обработка используется для удаления хлоридных и сульфатных примесей, температура и время, используемые для нагревания кальцинированного материала таковы, что он является достаточно прочным, чтобы противостоять капиллярным 5 сила姆, связанным с инфильтрацией раствором аммиака. Обычно это требует относительную плотность более 40% от теоретической (предпочтительно выше 45%). Для изделий, которые должны быть фрезерованы, слишком высокая температура и/ или слишком долгое время могут сделать сложным фрезерование. В некоторых случаях может быть удобно проводить органическое выгорание отдельно; однако, в этом случае 10 может быть необходимо внимание, чтобы предотвратить поглощение влаги из атмосферы перед более высокой температурной обработкой. Аэрогель может быть довольно хрупким после нагревания до 600°C, и неоднородное поглощение влаги может привести к растрескиванию.

Полезные осуществления не содержащего трещин кальцинированные изделия из

15 оксида металла, описанные в данной заявке, включают блоки для фрезерования, в том числе стоматологические блоки для фрезерования.

Не содержащие трещин изделия из кристаллического оксида металла

Не содержащие трещин изделия из кристаллического оксида металла, описанные в данной заявке, имеют x, y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм (в некоторых

20 осуществлениях, по меньшей мере, 5 мм, 10 мм, 15 мм, 20 мм или даже 25 мм) и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, где, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO₂, и где ZrO₂ имеет средний размер зерен менее чем 400 нанометров (в некоторых 25 осуществлениях, менее чем 300 нанометров, 200 нанометров, 150 нанометров, 100 нанометров или даже менее чем 80 нанометров).

Необязательно, не содержащие трещин изделия из кристаллического оксида металла, описанные в данной заявке, содержат, по меньшей мере, один из Y₂O₃ (например, в

30 диапазоне от 1 до 15, от 1 до 5, от 6 до 9, от 3,5 до 4,5 или даже от 7 до 8 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y₂O₃), La₂O₃ (например, до 5 мольных процентов La₂O₃), Al₂O₃ (например, до 0,5 мольных 35 процентов Al₂O₃). Одно иллюстративное не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла содержит в диапазоне от 1 до 5 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y₂O₃, от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La₂O₃ и в диапазоне от 93 до 97 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой ZrO₂. Эта общая композиция, как наблюдали, приводит к

40 комбинации высокой двухосной прочности на изгиб и хорошему оптическому пропусканию. Другое иллюстративное не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла содержит в диапазоне от 6 до 9 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y₂O₃, от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La₂O₃ и в 45 диапазоне от 89 до 94 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой ZrO₂. Этот диапазон общей композиции, как наблюдали, приводит к комбинации хорошей двухосной прочности на изгиб и высокого оптического пропускания. Другое иллюстративное не содержащее трещин изделие из

кристаллического оксида металла содержит в диапазоне от 3,5 до 4,5 мольных процентов Y_2O_3 , от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 93,5 до 96,5 мольных процентов ZrO_2 . Этот диапазон общей композиции, как наблюдали, приводит к комбинации особо высокой двухосной прочности на изгиб и хорошего оптического пропускания. Другое иллюстративное не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла содержит в диапазоне от 7 до 8 мольных процентов Y_2O_3 , от 0 до 2 мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой La_2O_3 , и в диапазоне от 90 до 93 мольных процентов ZrO_2 . Этот диапазон общей композиции, как наблюдали, приводит к комбинации хорошей двухосной прочности на изгиб и особенно высокого оптического пропускания. Композиции с более низким содержанием оксида иттрия поэтому, как полагают, являются более желательными там, где требуется более высокая прочность и умеренное оптическое пропускание является достаточным. Композиции с более высоким содержанием оксида иттрия поэтому, как полагают, являются более желательными там, где требуется высокое оптическое пропускание и умеренная прочность является достаточной.

В другом аспекте, данная заявка представляет способ получения не содержащих трещин изделий из кристаллического оксида металла, описанных в данной заявке, при этом способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, описанное в данной заявке, в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла.

Типично, нагревание проводят при, по меньшей мере, одной температуре в диапазоне от 1000°C до 1400°C (в некоторых осуществлениях, от 1000°C до 1400°C, от 1000°C до 1350°C или даже от 1200°C до 1300°C). Типично, все нагревание при или выше 1000°C проводят за менее чем 24 часа; типично в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 24 часа. Типично, все нагревание при или выше 1000°C проводят при давлении менее чем 1,25 атм. Типично, скорость нагревания до температуры находится в диапазоне от 50°C/час до 600°C/час. Нагревание может быть проведено в обычных печах, предпочтительно с программируемыми возможностями нагревания. Материал для нагревания может быть помещен, например, в глиноземный тигель.

В некоторых осуществлениях не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, весь ZrO_2 представляет собой кубической ZrO_2 . В некоторых осуществлениях, весь ZrO_2 является тетрагональным. В некоторых осуществлениях, диоксид циркония представляет собой смесь тетрагонального и кубического. Не имея желания быть связанными теорией, исходя из диаграммы равновесных фаз для ZrO_2 и Y_2O_3 , ожидают смеси кубических и тетрагональных фаз, если содержание Y_2O_3 находится в диапазоне от 2 до 8 мольных процентов и материал спекают в диапазоне от приблизительно 1200°C до приблизительно 1250°C.

Осуществления с приблизительно от 3,5 до 4,5 мольных процентов Y_2O_3 со смесью тетрагональной и некоторой кубической структуры проявляют исключительное сочетание прочности и оптического пропускания. При спекании при 1250°C в течение 2 часов средний размер зерен в одном случае составлял 156 им. Неожиданно наблюдалась только тетрагональная кристаллическая структура, даже не смотря на то, что смесь тетрагональных и кубических кристаллов могла ожидаться в данном диапазоне композиций. Когда эти материалы выдерживали при температуре спекания

в течение длительного времени, размер зерен возрастал до 168 нм, образовывалась смесь тетрагональной и кубической кристаллических фаз и существенно уменьшалось хорошее оптическое пропускание материала. Аналогично, при повышении температуры спекания до приблизительно 1500°C и выдерживании в течение 2 часов размер зерен 5 возрастал до 444 нм, образовывалась дополнительная кубическая фаза и дополнительно уменьшалось хорошее оптическое пропускание. Кажется, что поддержание однофазной тетрагональной кристаллической структуры и размера зерен данной композиции ниже 175 нм является полезным для хорошего оптического пропускания данной композиции. Возможное объяснение неравновесных структур состоит в том, что химические элементы 10 очень равномерно распределены в наночастицах, составляя изначальный золь и аэрогель. Они способны спекаться до полной плотности до того, как элементы могут разделяться на равновесные структуры, которые обычно будут присутствовать.

Осуществления, содержащие приблизительно от 7 до 8 мольных процентов Y_2O_3 , со смесью кубической и некоторой тетрагональной структур, проявляют наилучшее 15 пропускание и могут быть особенно полезными в применениях, в которых более низкая прочность может быть переносима. Хотя смесь тетрагональной и кубической фаз может ожидаться для данной композиции, материал был полностью кубическим. Это удивительно, поскольку может ожидаться, что композиции, состоящие полностью из 20 кубической фазы, будут проявлять наилучшее пропускание, поскольку для рассеянного света может не быть тетрагональной фазы.

В некоторых осуществлениях, не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла имеет общее пропускание, по меньшей мере, 65% при толщине 1 мм, как определено процедурой под заголовком «Общее пропускание, коэффициент диффузного пропускания, мутность» в разделе Примеры ниже.

25 В некоторых осуществлениях, не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла является бесцветным по внешнему виду.

В некоторых осуществлениях, не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла является опалесцентным по внешнему виду.

30 В некоторых осуществлениях, не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла имеет среднюю двухосную прочность на изгиб, по меньшей мере, 300 МПа (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 500 МПа, 750 МПа, 1000 МПа или даже, по меньшей мере, 1300 МПа).

Иллюстративные использования не содержащих трещин изделий из кристаллического оксида металла, описанного в данной заявке, включают оптические окна, импланты 35 (например, зубные имплтанты, искусственное бедро и коленные суставы), и стоматологические изделия (например, реставрационные изделия (см., например, ФИГ. 4, где показаны коронка 400 с виниром 404 и колпачком 404, где любой из них или оба могут содержать не содержащий трещин, кристаллический оксид металла, описанный в данной заявке), реплантанты, вкладки, накладки, виниры, полные и частичные 40 коронки, мосты, имплтанты, имплтанты-абатменты, колпачки, передние пломбы, задние пломбы и прокладки под пломбу и каркасы мостовидных протезов) и ортодонтические аппараты (например, брэкеты, буккальные трубы, утки и кнопки). Эти изделия могут быть фрезерованы, например, из кальцинированных изделий из оксида (блоки для фрезерования) с использованием компьютеризированных фрезерных станков.

45 Нагревание до температур приблизительно 1250°C может завершить спекание до полной плотности.

В соответствии с одним осуществлением изделие из кристаллического оксида металла можно охарактеризовать следующими признаками:

(a) проявляет N2 адсорбцию изотермического типа IV в соответствии с классификацией IUPAC;

(b) проявляет петлю гистерезиса при анализе поведения адсорбции/десорбции N2;

(c) проявляет N2 адсорбцию изотермического типа IV в соответствии с классификацией IUPAC и петлю гистерезиса,

(d) проявляет N2 адсорбцию типа IV с петлей гистерезиса типа H1 в соответствии с классификацией IUPAC,

(e) проявляет N2 адсорбцию типа IV с петлей гистерезиса типа H1 в соответствии с классификацией IUPAC в р/р0 диапазоне от 0,70 до 0,95;

10 (f) средний диаметр соединенных пор: от приблизительно 10 до приблизительно 100 нм или от приблизительно 10 до приблизительно 70 нм или от приблизительно 10 до приблизительно или от приблизительно 10 до приблизительно 50 нм или от приблизительно 15 до приблизительно 40;

(g) средний размер зерен: менее чем приблизительно 100 нм или менее чем

15 приблизительно 80 нм или менее чем приблизительно 60 нм или от приблизительно 10 до приблизительно 100 или от приблизительно 15 до приблизительно 60 нм;

(h) BET поверхность: от приблизительно 10 до приблизительно 200 м²/г или от приблизительно 15 до приблизительно 100 м²/г или от приблизительно 16 до 20 приблизительно 60 м²/г;

(i) x, y, z размер: по меньшей мере, приблизительно 5 мм или, по меньшей мере, приблизительно 10 или, по меньшей мере, приблизительно 20 мм.

Как было найдено, особенно полезна комбинация следующих признаков: (a) и (h), или (a) и (b) и (h), или (c) и (g), или (c), (e), (g) и (h).

25 Неожиданно было обнаружено, что материал, который проявляет N₂ адсорбцию изотермического типа IV (в соответствии с классификацией IUPAC) и/или петлю гистерезиса (особенно в р/р0 диапазоне от 0,70 до 0,95), особенно подходит.

В соответствии с одним осуществлением, изделие из кристаллического оксида металла может быть получено способом, включающим стадии, на которых:

30 - обеспечивают золь диоксида циркония, содержащий частицы кристаллического оксида металла и растворитель,

- необязательно концентрируют золь диоксида циркония с получением концентрированного золя диоксида циркония,

35 - смешивают золь с полимеризуемым органическим матриксом (например, добавляют реакционно-способный модификатор поверхности к золю диоксида циркония и необязательно инициатор, способный к полимеризации поверхностно-модифицированных частиц золя диоксида циркония);

- необязательно выполняют литье золя диоксида циркония в форму с получением литого золя диоксида циркония,

40 - отверждают полимеризуемый органический матрикс золя диоксида циркония с образованием геля (иногда также называется стадией гелеобразования),

- удаляют растворитель из геля (например, путем изначального удаления воды, если присутствует, из геля с помощью процесса замены растворителя, чтобы обеспечить, по меньшей мере, частично обезвоженный гель, с последующей дальнейшей стадией экстракции, где оставшийся растворитель экстрагируют, например, путем сверхкритической экстракции) с получением аэрогеля,

- необязательно разрезают аэрогель на более мелкие куски,

- выполняют термообработку аэрогеля с получением изделия для механической

обработки.

В соответствии с более конкретным осуществлением, изделие из кристаллического оксида металла может быть получено способом, включающим стадии, на которых:

- обеспечивают золь диоксида циркония, содержащий частицы кристаллического оксида металла,
- необязательно концентрируют золь диоксида циркония с получением концентрированного золя диоксида циркония,
- добавляют радикально реакционно-способный модификатор поверхности к золю диоксида циркония с получением поверхностно-модифицированных частиц золя диоксида циркония,
- добавляют инициатор радикальной полимеризации к радикально полимеризуемым поверхностно-модифицированным частицам золя диоксида циркония,
- необязательно выполняют литье золя диоксида циркония в форму с получением литого золя диоксида циркония,
- отверждают радикально полимеризуемые поверхностно-модифицированные частицы золя диоксида циркония с образованием геля,
- необязательно удаляют воду, если присутствует, из геля с помощью замены растворителя, с получением, по меньшей мере, частично обезвоженного геля,
- экстрагируют растворитель, если он присутствует, из геля путем сверхкритической экстракции с получением аэрогеля,
- необязательно разрезают блок аэрогеля на более мелкие куски,
- выполняют термообработку аэрогеля с получением изделия для механической обработки.

Иллюстративные осуществления

1A. Аэрогель (в некоторых осуществлениях, монолитный аэрогель (т.е. имеющий x, y и z размеры, по меньшей мере, 1 мм (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 1,5 мм, 2 мм, 3 мм, 4 мм, 5 мм, 6 мм, 7 мм, 8 мм, 9 мм или даже, по меньшей мере, 10 мм)), содержащий органический материал и частицы кристаллического оксида металла, где частицы кристаллического оксида металла находятся в диапазоне от 3 до 20

30 объемных процентов, исходя из общего объема аэрогеля, где, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 .

2A. Аэрогель в соответствии с осуществлением 1A, в котором частицы кристаллического оксида металла, имеют средний размер первичных частиц в диапазоне от 2 нанометров до 50 нанометров.

35 3A. Аэрогель в соответствии с любым из предыдущих осуществлений, в котором частицы кристаллического оксида металла находятся в диапазоне от 1 до 15 (в некоторых осуществлениях, от 1 до 9, от 1 до 5, от 6 до 9, от 3,5 до 4,5 или даже от 7 до 8) мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y_2O_3 .

40 4A. Аэрогель в соответствии с любым из осуществлений 1A-3A, в котором частицы кристаллического оксида металла дополнительно содержат, по меньшей мере, один из Y_2O_3 или La_2O_3 .

45 5A. Аэрогель в соответствии с любым из предыдущих осуществлений, в котором частицы кристаллического оксида металла дополнительно содержат, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 .

6A. Аэрогель в соответствии с любым из осуществлений 1A-3A, в котором частицы

кристаллического оксида металла дополнительно содержат, по меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 или CeO_2 .

5 7А. Аэрогель в соответствии с любым из предыдущих осуществлений, в котором частицы кристаллического оксида металла дополнительно содержат Al_2O_3 .

8А. Аэрогель в соответствии с любым из предыдущих осуществлений, в котором содержание органических веществ составляет, по меньшей мере, 3 массовых процента, исходя из общей массы аэрогеля.

10 9А. Аэрогель в соответствии с любым из предыдущих осуществлений, имеющий площадь поверхности в диапазоне от $100 \text{ m}^2/\text{г}$ до $300 \text{ m}^2/\text{г}$.

10А. Аэрогель в соответствии с любым из предыдущих осуществлений, имеющий средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 20 нм.

15 11А. Аэрогель в соответствии с любым из предыдущих осуществлений, в котором частицы кристаллического оксида металла содержат первое множество частиц, и второе, отличное от него множество частиц.

1В. Способ получения аэрогеля (в некоторых осуществлениях, монолитного аэрогеля (т.е. имеющего x, у и z размеры, по меньшей мере, 1 мм (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 1,5 мм, 2 мм, 3 мм, 4 мм, 5 мм или даже, по меньшей мере, 10 мм)), 20 содержащего органический материал и частицы кристаллического оксида металла, при этом частицы кристаллического оксида металла находятся в диапазоне от 3 до 20 объемных процентов, исходя из общего объема аэрогеля, причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , при этом способ включает стадии, на которых:

25 обеспечивают первый золь диоксида циркония, содержащий частицы кристаллического оксида металла, имеющие средний размер первичных частиц не более чем 50 нанометров, причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 ;

30 необязательно концентрируют первый золь диоксида циркония с получением концентрированного золя диоксида циркония;

добавляют радикально реакционно-способный модификатор поверхности к золю диоксида циркония с получением радикально полимеризуемого поверхности-модифицированного золя диоксида циркония;

35 добавляют инициатор радикальной полимеризации к радикально полимеризуемому поверхности-модифицированному золю диоксида циркония;

нагревают при, по меньшей мере, одной температуре и в течение периода времени, достаточных для полимеризации радикально поверхности-модифицированного золя диоксида циркония, содержащего инициатор радикальной полимеризации с образованием геля;

40 необязательно удаляют воду, если присутствует, из геля посредством алкоголиза с получением, по меньшей мере, частично обезвоженного геля; и

экстрагируют спирт, если присутствует, из геля посредством сверхкритической экстракции с получением аэрогеля.

45 2В. Способ в соответствии с осуществлением 1В, дополнительно включающий стадию, на которой добавляют радикально реакционно-способный сомономер к концентрированному золю диоксида циркония.

1С. Способ получения не содержащего трещин кальцинированного изделия из оксида металла, имеющего x, у и z размеры, по меньшей мере, 5 мм, плотность в диапазоне от

30 до 95 процентов от теоретической плотности, и средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , и причем кристаллический ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 100 нм, при этом способ включает стадию, на которой нагревают монолитный аэрогель в соответствии с любым из осуществлений 1A-11A в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин кальцинированного изделия из оксида металла.

5 2C. Способ в соответствии с осуществлением 1C, дополнительно включающий стадию, на которой проводят химическую обработку кальцинированного изделия из оксида металла для удаления летучих ионов.

10 3C. Способ в соответствии с осуществлением 1C, дополнительно включающий стадию, на которой проводят химическую обработку кальцинированного изделия из оксида металла для, по меньшей мере, удаления Cl^- ионов или SO_4^{2-} ионов.

15 1D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, имеющее x, y и z размеры, по меньшей мере, 5 мм, плотность в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности, и средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , и причем кристаллический ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 100 нм.

20 2D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с осуществлением 1D, при этом, не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла имеет x, y и z размеры, по меньшей мере, 10 мм.

25 3D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1D или 2D, при этом, по меньшей мере, 75 мольных процентов кристаллического оксида металла, присутствующего в не содержащем трещин кальцинированном изделии из оксида металла, представляют собой кристаллический ZrO_2 .

30 4D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1D-3D, при этом кристаллический оксид металла содержит в диапазоне от 1 до 15 (в некоторых осуществлениях, от 1 до 9, от 1 до 5, от 6 до 9, от 3,5 до 4,5 или даже от 7 до 8) мольных процентов кристаллического оксида металла, который представляет собой Y_2O_3 .

35 5D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1D-4D, при этом кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из Y_2O_3 или La_2O_3 .

6D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1D-5D, при этом кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_3O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 .

7D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1D-5D, при этом кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 или CeO_2 .

8D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в

соответствии с осуществлениями 1D-7D, при этом кристаллический оксид металла дополнительно содержит Al_2O_3 .

9D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1D-8D, имеющее сульфатный эквивалент менее 5 м.д. и хлоридный эквивалент менее 5 м.д.

10D. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1D-9D, которое представляет собой блок для фрезерования.

11E. Способ получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, имеющего x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , и причем ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 400 нанометров (в некоторых осуществлениях, менее чем 300 нанометров, 200 нанометров, 150 нанометров, 100 нанометров или даже менее чем 80 нанометров), при этом способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1D-10D в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла.

12E. Способ в соответствии с осуществлением 1E, в котором стадию нагревания проводят при, по меньшей мере, одной температуре в диапазоне от 1150°C до 1300°C.

13E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E или 2E, в котором всю стадию нагревания проводят за менее чем 24 часа.

14E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-3E, в котором всю стадию нагревания проводят при давлении менее чем 1,25 атм.

15E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-4E, в котором ZrO_2 , присутствующий в не содержащем трещин изделии из кристаллического оксида металла весь представляет собой кубический ZrO_2 .

16E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-4E, в котором ZrO_2 , присутствующий в не содержащем трещин изделии из кристаллического оксида металла содержит полностью тетрагональный ZrO_2 .

17E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-4E, в котором ZrO_2 , присутствующий в не содержащем трещин изделии из кристаллического оксида металла содержит кубический и тетрагональный ZrO_2 .

18E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-7E, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла имеет общее пропускание, по меньшей мере, 65% при толщине 1 мм.

19E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-8E, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла является бесцветным.

20E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-8E, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла является опалесцентным.

21E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-10E, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла имеет двухосную прочность на изгиб, по меньшей мере, 300 МПа (в некоторых осуществлениях, в

диапазоне от 300 МПа до 1300 МПа).

12E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-11E, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла представляет собой стоматологическое изделие.

5 13E. Способ в соответствии с осуществлением 12E, в котором стоматологическое изделие выбирают из группы, состоящей из реставрационных изделий, реплантантов, вкладок, накладок, виниров, полных и частичных коронок, мостов, имплантов, имплантов-абатментов, колпачков, передних пломб, задних пломб и прокладки под пломбу, и каркасных мостовых структур.

10 14E. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1E-13E, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла представляет собой ортодонтический аппарат.

15 15E. Способ в соответствии с осуществлением 14E, в котором ортодонтический аппарат выбирают из группы, состоящей из брэcketов, буквальных трубок, уток и кнопок.

1F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x, y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных 20 процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , и причем ZrO_2 имеет средний размер зерен в диапазоне от 75 нанометров до 400 нанометров.

2F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с осуществлением 1F, в котором кристаллический оксид металла содержит в диапазоне от 1 до 15 мольных процентов (в некоторых осуществлениях от 1 до 9 мольных процентов) Y_2O_3 .

3F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F или 2F, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит La_2O_3 .

4F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-3F, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Cd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 .

5F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-3F, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 или CeO_2 .

40 6F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-5F, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит Al_2O_3 .

7F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-6F, в котором весь ZrO_2 представляет собой 45 кубический ZrO_2 .

8F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-7F, в котором весь ZrO_2 представляет собой

тетрагональный ZrO_2 .

9F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-7F, в котором ZrO_2 содержит кубический и тетрагональный ZrO_2 .

10F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-9F, имеющее общее пропускание, по меньшей мере, 65% при толщине 1 мм.

11F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-10F, которое является бесцветным.

12F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-10F, которое является опалесцентным.

13F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-12F, которое проходит тест гидролитической стабильности.

14F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-13F, которое представляет собой стоматологическое изделие.

15F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с осуществлением 14F, при этом стоматологическое изделие выбрано из группы, состоящей из реставрационных изделий, реплантантов, вкладок, накладок, виниров, полных и частичных коронок, мостов, имплантов, имплантов-абатментов, колпачков, передних пломб, задних пломб, и прокладки под пломбу, и каркасных мостовых структур.

16F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1F-13F, которое представляет собой ортодонтический аппарат.

17F. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с осуществлением 16F, при этом ортодонтический аппарат выбран из группы, состоящей из брэкетов, буквальных трубок, уток и кнопок.

1G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x, y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 99,5 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем в диапазоне от 1 до 5 мольных процентов (в некоторых осуществлениях от 3,5 до 4,5 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом ZrO_2 имеет средний размер зерен от 75 нанометров до 175 нанометров (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 100 нанометров до 165 нанометров).

2G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с осуществлением 1G, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит La_2O_3 .

3G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G или 2G, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 .

4G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G или 2G, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 или CeO_2 .

5 5G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-4G, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит Al_2O_3 .

10 6G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-5G, в котором весь ZrO_2 представляет собой тетрагональный ZrO_2 .

15 7G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-5G, в котором ZrO_2 содержит кубический и тетрагональный ZrO_2 .

8G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-7G, имеющее общее пропускание, по меньшей мере, 65% при толщине 1 мм.

20 9G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-7G, которое является бесцветным.

10G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-9G, которое является опалесцентным.

11G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-10G, которое проходит тест гидролитической стабильности.

25 12G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-11G, которое представляет собой стоматологическое изделие.

13G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с осуществлением 12G, при этом стоматологическое изделие выбрано из группы, состоящей из реставрационных изделий, реплантантов, вкладок, накладок, виниров, полных и частичных коронок, мостов, имплантов, имплантов-абатментов, колпачков, передних пломб, задних пломб, и прокладки под пломбу, и каркасных мостовых структур.

30 35 14G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-11G, которое представляет собой ортодонтический аппарат.

15G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с осуществлением 14G, при этом ортодонтический аппарат выбирают из группы, состоящей из брэketов, буквальных трубок, уток и кнопок.

40 45 16G. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-15G, при этом не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла полностью составлено из тетрагональной кристаллической структуры.

1H. Способ получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1G-12G, при этом способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического

оксида металла, при этом не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла имеет x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм, плотность в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности, и средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм, причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем в диапазоне от 1 до 5 мольных процентов (в некоторых осуществлениях от 3,5 до 4,5 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом кристаллический ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 100 нм.

2Н. Способ в соответствии с осуществлением 1Н, в котором стадию нагревания проводят при, по меньшей мере, одной температуре в диапазоне от 1150°C до 1300°C.

3Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н или 2Н, в котором всю стадию нагревания проводят за менее чем 24 часа.

4Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н-3Н, в котором всю стадию нагревания проводят при давлении менее чем 1,25 атм.

5Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н-4Н, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла имеет x, у и z размеры, по меньшей мере, 10 мм.

6Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н-5Н, в котором, по меньшей мере, 75 мольных процентов кристаллического оксида металла, присутствующего в не содержащем трещин кальцинированном изделии из оксида металла, представляют собой кристаллический ZrO_2 .

7Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н-6Н, в котором кристаллический оксид металла в не содержащем трещин кальцинированном изделии из оксида металла дополнительно содержит La_2O_3 .

8Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н-7Н, в котором кристаллический оксид металла в не содержащем трещин кальцинированном изделии из оксида металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Gy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_3O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 .

9Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н-7Н, в котором кристаллический оксид металла в не содержащем трещин кальцинированном изделии из оксида металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 или CeO_2 .

10Н. Способ в соответствии с осуществлениями 1Н-9Н, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит Al_2O_3 .

11Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н-10Н, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла имеет сульфатный эквивалент менее чем 5 м.д. и хлоридный эквивалент менее чем 5 м.д.

12Н. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1Н-11Н, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла представляет собой блок для фрезерования.

11. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, 99, 99,5, 99,9 или, по меньшей мере, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов

5 кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем в диапазоне от 6 до 9 мольных процентов (в некоторых осуществлениях от 7 до 8 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом ZrO_2 имеет средний размер зерен в диапазоне от 100 нанометров до 400 нанометров (в некоторых осуществлениях, в диапазоне от 200 нанометров до 300 нанометров).

10 2I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с осуществлением 1I, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит La_2O_3 .

15 3I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I или 2I, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 .

20 4I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I или 2I, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 или CeO_2 .

25 5I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-4I, в котором кристаллический оксид металла дополнительно содержит Al_2O_3 .

6I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-5I, в котором ZrO_2 весь представляет собой кубический ZrO_2 .

7I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-5I, в котором ZrO_2 содержит кубический и тетрагональный ZrO_2 .

30 8I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-7I, имеющее общее пропускание, по меньшей мере, 65% при толщине 1 мм.

9I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-8I, которое является бесцветным.

35 10I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-8I, которое является опалесцентным.

11I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-10I, которое проходит тест гидролитической стабильности.

40 12I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-11I, которое представляет собой стоматологическое изделие.

13I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с осуществлением 12I, при этом стоматологическое изделие выбрано из 45 группы, состоящей из реставрационных изделий, реплантантов, вкладок, накладок, виниров, полных и частичных коронок, мостов, имплантов, имплантов-абатментов, колпачков, передних пломб, задних пломб, и прокладки под пломбу, и каркасных мостовых структур.

14I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-11I, которое представляет собой ортодонтический аппарат.

15I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в

5 соответствии с осуществлением 14I, при этом ортодонтический аппарат выбран из группы, состоящей из брэketов, буккальных трубок, уток и кнопок.

16I. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-15I, при этом не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла содержит менее чем 8 мольных процентов Y_2O_3

10 и полностью составлено из кубической кристаллической структуры.

1J. Способ получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла в соответствии с любым из осуществлений 1I-15I, при этом способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из

15 оксида металла в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, причем не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла имеет x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм, плотность в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности, и средний размер соединенных пор в

20 диапазоне от 10 нм до 100 нм, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , причем, по меньшей мере, 70

25 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , при этом в диапазоне от 6 до 9 мольных процентов (в некоторых осуществлениях, от 7 до 8 мольных процентов) кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и

причем кристаллический ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 100 нм.

2J. Способ в соответствии с осуществлением 1J, в котором стадию нагревания проводят при, по меньшей мере, одной температуре в диапазоне от 1150°C до 1300°C.

3J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J или 2J, в котором всю стадию нагревания проводят за менее чем 24 часа.

30 4J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J-3J, в котором всю стадию нагревания проводят при давлении менее чем 1,25 атм.

5J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J-4J, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла имеет x, у и z размеры, по меньшей мере, 10 мм.

35 6J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J-5J, в котором, по меньшей мере, 75 мольных процентов кристаллического оксида металла, присутствующего в не содержащем трещин кальцинированном изделии из оксида металла, представляют собой кристаллический ZrO_2 .

7J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J-6J, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла дополнительно содержит La_2O_3 .

40 8J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J-7J, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла дополнительно содержит, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 ,

45 Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 или Lu_2O_3 .

9J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J-8J, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла дополнительно содержит, по

меньшей мере, один из Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 или CeO_2 .

5 10J. Способ в соответствии с осуществлениями 1J-9J, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла дополнительно содержит Al_2O_3 .

11J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J-10J, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла дополнительно имеет сульфатный эквивалент менее чем 5 м.д. и хлоридный эквивалент менее чем 5 м.д.

10 12J. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1J-11J, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла представляет собой блок для фрезерования.

15 1K. Способ получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, имеющего x, у и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 (в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 99, 99,5, 99,9 или даже, по меньшей мере, 99,99) процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , и причем ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 300 нанометров, при этом способ включает стадию, на которой нагревают без давления на воздухе не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, имеющее x, у и z размеры, по меньшей мере, 5 мм, плотность, по меньшей мере, 30 процентов от теоретической плотности, причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , и при этом кристаллический ZrO_2 имеет средний размер зерен менее чем 100 нм, в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, при этом способ проводят при не более чем 20 1400°C.

25 2K. Способ в соответствии с осуществлением 1K, в котором стадию нагревания проводят при, по меньшей мере, одной температуре в диапазоне от 1000°C до 1400°C (в некоторых осуществлениях, от 1000°C до 1350°C или даже от 1200°C до 1300°C).

30 3K. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1K или 2K, в котором всю стадию нагревания проводят за менее чем 24 часа.

4K. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1K-3K, в котором ZrO_2 , присутствующий в не содержащем трещин изделии из кристаллического оксида металла, весь представляет собой кубический ZrO_2 .

35 5K. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1K-3K, в котором ZrO_2 , присутствующий в не содержащем трещин изделии из кристаллического оксида металла, содержит полностью тетрагональный ZrO_2 .

6K. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1K-3K, в котором ZrO_2 , 40 присутствующий в не содержащем трещин изделии из кристаллического оксида металла, содержит кубический и тетрагональный ZrO_2 .

7K. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1K-6K, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла дополнительно содержит La_2O_3 .

45 8K. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1K-7K, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла содержит, по меньшей мере, один из CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2

О₃, Тm₂O₃, Yb₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂, Co₂O₃, Cr₂O₃, NiO, CuO, Bi₂O₃, Ga₂O₃ или Lu₂O₃.

9К. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1К-7К, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла содержит, по меньшей мере, один из Fe₂O₃, MnO₂, Co₂O₃, Cr₂O₃, NiO, CuO, Bi₂O₃, Ga₂O₃, Er₂O₃, Pr₂O₃, Eu₂O₃,
5 Dy₂O₃, Sm₂O₃ или CeO₂.

10К. Способ в соответствии с осуществлениями 1К-9К, в котором не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла дополнительно содержит Al₂O₃.

11К. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1К-10К, в котором не 10 содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла имеет общее пропускание, по меньшей мере, 65% при толщине 1 мм.

12К. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1К-11К, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла является бесцветным.

13К. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1К-11К, в котором не 15 содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла является опалесцентным.

14К. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1К-13К, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла имеет двухосную прочность на изгиб, по меньшей мере, 300 МПа (в некоторых осуществлениях, в 20 диапазоне от 300 МПа до 1300 МПа).

15К. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1К-14К, в котором не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла представляет собой стоматологическое изделие.

16К. Способ в соответствии с осуществлением 15К, в котором стоматологическое 25 изделие выбирают из группы, состоящей из реставрационных изделий, реплантантов, вкладок, накладок, виниров, полных и частичных коронок, мостов, имплантов, имплантов-абатментов, колпачков, передних пломб, задних пломб, и прокладки под пломбу, и каркасных мостовых структур.

17К. Способ в соответствии с любым из осуществлений 1К-16К, в котором не 30 содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла представляет собой ортодонтический аппарат.

18К. Способ в соответствии с осуществлением 17К, в котором ортодонтический аппарат выбирают из группы, состоящей из брэкетов, буквальных трубок, уток и кнопок.

35 Преимущества и осуществления настоящего изобретения иллюстрируются далее следующими примерами, однако конкретные материалы и их количества, указанные в этих примерах, а также другие условия и подробности не должны толковаться как чрезмерно ограничивающее настоящее изобретение. Все части и процентные содержания являются массовыми, если не указано иное. В следующих примерах «мол. %» означает 40 мольные проценты.

Тестовые методы

Рентгенодифракционный анализ (XRD)

Пробы спеченных материалов были рассмотрены без каких-либо дальнейших изменений. Данные геометрии отражения были собраны в виде обзорного сканирования 45 с использованием дифрактометра (полученного под торговым наименованием «BRUKER D8 ADVANCE DIFFRACTOMETER» от Bruker Corporation, Madison, WI) с медным K_α излучением, и детектора регистрации рассеянного излучения. Дифрактометр был оснащен щелями для переменного падающего пучка света и щелями для фиксированного

отраженного пучка света. Обзорное сканирование было проведено в совмещенном непрерывном режиме от 10 до 80 градусов (2θ) с использованием размера шага 0,015 градуса и 2 секундным временем запаздывания. Были использованы настройки рентгеновского генератора 40 киловольт и 40 миллиампер.

5 Наблюдаемые дифракционные пики были определены путем сравнения с референными дифракционными картинами, содержащимися в International Center for Diffraction Data (ICDD) базе данных порошковой дифракции (установки 1-47, ICDD, Newton Square, PA) и отнесенными к кубической (C), тетрагональной (T) или моноклинной (M) фазам диоксида циркония. Пик (111) был использован для кубической фазы, пик (101) был
10 использован для тетрагональной фазы и пики (-111) и (111) были использованы для моноклинной фазы. Из-за малого кристаллического размера частиц, полученных в золе, пик (111) для кубической фазы и пик (101) для тетрагональной фазы не могут быть разделены. О фазах было сообщено вместе как о пике C(111)/T(101). Количество
15 каждой фазы диоксида циркония были оценены на относительной основе и форме диоксида циркония, имеющей наиболее интенсивный дифракционный пик, была назначена относительная величина интенсивности 100. Самая сильная линия оставшейся фазы кристаллического диоксида циркония была масштабирована по отношению к наиболее интенсивной линии и дала значение от 1 до 100.

Ширины пиков для наблюдаемых дифракционных максимумов, вызванных корундом, 20 были измерены с помощью профиля подгонки. Соотношение между средними ширинами пиков корунда и положениями пиков корунда (20) было определено путем подгонки полинома этим данным, чтобы получить непрерывную функцию, используемую для оценки инструментальной ширины в любом положении пика в пределах диапазона тестирования корунда. Ширины пиков для наблюдаемых дифракционных максимумов 25 для диоксида циркония были измерены по профилю подгонки наблюдаемых дифракционных пиков.

Учитывали модель формы пиков по Пирсону VII с $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ компонентами длин волн, и линейная модель фона была использована во всех случаях. Ширина, как было 30 найдено, являлась пиковой полной шириной на половине максимума (FWHM), имеющей единицы градусов. Профиль подгонки был достигнут путем использования возможностей программного пакета дифракции JADE.

Пики проб были скорректированы на инструментальное расширение путем интерполяции значений инструментального расширения калибровки прибора на корунд и корректированных ширин пиков, преобразованных в радианы. Уравнение Шерера 35 использовали для расчета первичного размера кристаллов.

Размер кристаллитов (D)= $K\lambda/\beta(\cos\theta)$

В уравнении Шерера, K является форм-фактором (в данной заявке 0,9), λ представляет собой длину волны (1,540598 Å), β является расчетной шириной пика после коррекции на инструментальное расширение (в радианах), и θ равен половине положение пика 40 (угол рассеяния), β равна [рассчитанный пик FWHM - инструментальное расширение] (преобразованная в радианы), где FWHM является полной шириной на половине максимума.

Средневесовая кубическая/тетрагональная (C/T) и моноклинная фазы (M) были рассчитаны с использованием следующего уравнения.

45 Средневесовая = [(% C/T) (размер C/T)+(% M) (размер M)]/100

В этом уравнении, % C/T равен проценту кристалличности, обеспеченному содержанием кубических и тетрагональных кристаллитов частиц ZrO_2 ; размер C/T равен размеру кубических и тетрагональных кристаллитов; % M равен проценту

кристалличности, обеспеченному содержанием моноклинных кристаллитов частиц ZrO_2 ; и размер М равен размеру моноклинных кристаллитов.

Индуктивно-связанная плазменная атомно-эмиссионная спектроскопия (ICP)

Индуктивно-связанную плазменную атомно-эмиссионную спектроскопию

использовали для анализа проб золя на основе диоксида циркония для концентрации элементов лантаноидов и иттрия. Жидкие пробы отбирали в высокотемпературной плазме аргона, где происходила десольватация, диссоциация, распыление и возбуждение. Каждый элемент имеет хорошо организованные и характерные длины волн, связанные с эмиссией в возбужденном состоянии. Интенсивность эмиссии, как правило, пропорциональна концентрации элемента. Концентрация элемента может быть вычислена путем сравнения интенсивности эмиссии с интенсивностью стандартов известной концентрации.

Золи на основе диоксида циркония (от 0,2 до 0,3 грамма), точно взвешивали в центрифужной пробирке. Добавляли деионизированную воду (40 мл) и соляную кислоту (2 мл концентрированной соляной кислоты (37-38 процентов, полученной от EMD Chemicals, Gibbstown, NJ под торговым наименованием EMD OMNITRACE)). Затем растворы разбавляли деионизированной водой в общей сложности до 50 грамм. Были подготовлены дубликаты каждой пробы. Также были подготовлены две холостые пробы, содержащие только соляную кислоту и воду. Дальнейшие разбавления готовили по мере необходимости, чтобы довести концентрацию проб в диапазон калибровки. Пробы и холостые пробы были проанализированы на спектрометре индуктивно-связанной плазменной оптической эмиссии (получен под торговым наименованием «PERKIN ELMER OPTIMA 4300» от Perkin Elmer, Shelton, CT). Прибор калибровали с использованием многоэлементных стандартов. Стандарты, которые были получены из растворов, доступных от High Purity Standards, Charleston, SC, имели концентрации 0,2 м.д., 0,5 м.д. и 1,5 м.д. (микрограмм на миллилитр). Результаты были нормированы к количеству диоксида циркония в исходном золе на основе диоксида циркония.

Фотон-корреляционная спектроскопия (PCS)

Измерения размера частиц были выполнены с помощью классификатора светового рассеяния частиц, оснащенного красным лазером с длиной волны света 633 нм (полученного под торговым наименованием «ZETA SIZER - NANO SERIES, MODEL ZEN3600» от Malvern Instruments Inc. Westborough, MA). Каждую пробу анализировали в квадратной односантиметровой полистирольной кювете для проб. Кювета для проб была заполнена приблизительно 1 граммом деионизированной воды, а затем добавляли несколько капель (приблизительно 0,1 грамма) золя на основе диоксида циркония. Композицию (например, пробу) в каждой кювете для проб смешивали, отбирая композицию в чистую пипетку и выгружая композицию обратно в кювету для проб несколько раз. Затем кювету для проб помещали в прибор и уравновешивали при 25°C. Параметры прибора были установлены следующим образом: показатель преломления дисперсанта 1,330, вязкость дисперсанта 1,0019 Мпа-секунда, показатель преломления материала 2,10 и значение поглощения материала 0,10 единиц. Затем начинали процедуру автоматического измерения размеров. Прибор автоматически регулировали по положению лазерного луча и настройке аттенюатора, чтобы получить наилучшее измерение размера частиц.

Классификатор светового рассеяния частиц подсвечивал пробу с помощью лазера и были проанализированы флуктуации интенсивности света, рассеянного частицами под углом 173 градусов. Способ фотон-корреляционной спектроскопии (PCS) был использован при помощи прибора для расчета размера частиц. PCS использует

флуктуирующую интенсивность света для измерения броуновского движения частиц в жидкости. Размер частиц затем рассчитывают как диаметр сферы, которая движется при измеренной скорости.

Интенсивность света, рассеянного частицами, пропорциональна шестой степени

- 5 диаметра частиц. Z-средний размер или инвариантное среднее значение представляет собой среднее значение, которое вычисляют из распределения интенсивности и расчет основан на предположении, что частицы являются мономодальными, монодисперсными и сферическими. Связанные функции, рассчитанные по флуктуирующей интенсивности света, представляют собой распределение интенсивности и его среднее значение. Среднее
10 значение распределения интенсивности рассчитывают на основе предположения, что частицы являются сферическими. Как Z-средний размер, так и среднее значение распределения интенсивности более чувствительны к более крупным частицам, чем к мелким.

Объемное распределение дает процентное содержание общего объема частиц,

- 15 соответствующее частицам в заданном диапазоне размеров. Объемно-усредненный размер представляет собой размер частицы, который соответствует среднему значению объемного распределения. Поскольку объем частицы пропорционален третьей степени диаметра, это распределение является менее чувствительным к более крупным частицам, чем Z-средний размер. Таким образом, объемно-усредненный размер, как правило,
20 имеет меньшее значение, чем Z-средний размер.

Сканирующая электронная микроскопия полевой эмиссии (FESEM)

- Пробы готовили путем нанесения тонкого слоя Au-Pd, чтобы сделать пробы проводящими. Микроскоп, который использовали, представлял собой сканирующий электронный микроскоп полевой эмиссии, полученный под торговым наименованием 25 «HITACHI S-4700» от Hitachi Ltd., Maidenhead, UK. Изображения (например, электронные микрофотографии) были получены при функционировании при 3,0 или 5,0 киловольт и с увеличением в 30000 или 70000 раз.

Анализ методом пересекающихся линий

- FESEM микрофотографии с 70000-кратным увеличением были использованы для 30 измерения размера зерен. Три или четыре микрофотографии, взятые из разных областей спеченного материала, были использованы для каждой пробы. Десять горизонтальных линий, которые были разнесены на приблизительно равные промежутки по всей высоте каждой микрофотографии, были начертаны. Количество пересечений границ зерен, наблюдаемых на каждой линии, было подсчитано и использовано для расчета среднего 35 расстояния между пересечениями. Среднее расстояние для каждой линии умножали на 1,56, чтобы определить размер зерна, и это значение было усреднено по всем линиям для всех микрофотографий каждой пробы.

Способ измерения изотерм сорбции N₂, BET площади поверхности, объема пор, среднего размера соединенных пор и пористости

- 40 Пробы исследовали либо на QUANTACHROME AUTOSORB-1 BET Analyzer (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL) или BELSORP-мини приборе (BEL Japan Inc., Osaka, Japan). Пробы взвешивали и дегазировали при 200°C в течение двух дней, а затем подвергали процессу сорбции N₂ с соответствующим количеством и
распределением точек измерения, например 55 точек адсорбции и 20 точек десорбции 45 из диапазона P/P₀ 1×10⁶ к 1 и снова до 0,05, получая полные изотермы. Удельная площадь поверхности S была рассчитана по способу BET (подробное описание в отношении расчета см. Autosorb-1 Operating Manual Ver. 1.51 IV. Theory and Discussion,

Quantachrome Instruments, Inc.). Общий объем пор $V_{жид}$ получали из количества пара, адсорбированного при относительном давлении близком к единице (P/P_0 наиболее близком к 1), предполагая, что поры затем заполняются жидким адсорбатом (подробное описание относительно расчета см. Autosorb-1 Operating Manual Ver. 1.51 IV. Theory and Discussion, Quantachrome Instruments, Inc.). Средний диаметр пор (d) рассчитывали, исходя из площади поверхности (S) и общего объема пор ($V_{жид}$): $d=4V_{жид}/S$.

Способ измерения массового процента твердых веществ

Массовый процент твердых веществ был определен путем высушивания пробы массой 3-6 грамм при 120°C в течение 30 минут. Процент твердых веществ может быть рассчитан из массы влажной пробы (т.е. массы до сушки, $масса_{вл}$) и массы сухой пробы (т.е. массы после сушки, $масса_{сух}$) с использованием следующего уравнения.

Мас.% твердых веществ = 100 ($масса_{сух}$)/ $масса_{вл}$

Способ измерения содержания оксидов в твердых веществах

Содержание оксидов в пробе золя определяют путем измерения процентного содержания твердых веществ, как описано в разделе «Способ измерения массового процента твердых веществ», затем измеряют содержание оксидов в этих твердых веществах, как описано в данном разделе.

Содержание оксидов в твердом веществе измеряли с помощью термического гравиметрического анализа (полученного под торговым наименованием «TGA Q500» от TA Instruments, New Castle, DE). Твердые вещества (приблизительно 50 мг) были загружены в TGA и температура была доведена до 900°C. Содержание оксидов в твердом веществе равно остаточной массе после нагревания до 900°C.

Способ измерения двухосной прочности на изгиб

Прочность различных материалов на основе диоксида циркония была измерена с помощью двухосной прочности на изгиб.

Пробы представляли собой круглообразные спеченные пластинки, приблизительно 12 мм в диаметре и толщиной 1,5 мм. Пластинки шлифовали до разной толщины на полировальном круге с использованием 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (идентифицированный как деталь №: 156145 от Buehler, Lake Bluff, IL), а затем 30 микрометровой и 9 микрометровой алмазной шлифовальной пленки (полученной под торговым наименованием «3M DIAMOND LAPPING FILM 668X» от 3M Company, St. Paul, MN) и, окончательно, 3 микрометровой алмазной супсепсии (полученной под торговым наименованием «METADI DIAMOND SUSPENSION» от Buehler) на ткани для полировки (полученной под торговым наименованием «TEXMET POLISHING CLOTH» от Buehler). Как минимум четыре пробы было измерено, чтобы определить среднюю прочность.

Полированная сторона каждой пластинки была отцентрована на подложке, состоящей из трех стальных шаров, диаметром 3 мм, расположенных на 120° интервалах, на окружности с диаметром 8 мм. Подложка и пластинки были помещены на фиксатор с вертикальным пuhanсоном, который располагался в центре верхней, неполированной стороны пластинки. Диаметр пuhanсона в контакте с пластинкой составлял 1,8 мм. Фиксатор был загружен в универсальную машину для испытаний (идентифицированную как «Серия 1101» от Applied Test Systems, Inc., Butler, PA). Пuhanсон нажимал на пластинку со скоростью 0,2 мм в минуту, пока пластинка не сломалась. Нагрузка при разломе была зарегистрирована. Значение прочности рассчитывали по следующей формуле:

$$S=-0,2387P(X-Y)/d^2$$

где:

P = нагрузка при разломе в Ньютонах

$$X = (1+v) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1-v)/2] (r_2/r_3)^2$$

$$Y = (1+v) [l + \ln(r_1/r_3)^2] + (1-v) (r_1/r_2)^2,$$

где:

v = Коэффициент Пуассона (предполагается значение 0,23)

r₁ = радиус окружности подложки в мм

r₂ = радиус верхнего контакта пуансона в мм

r₃ = радиус пробы пластиинки в мм

d = толщина пробы пластиинки в мм

Объемный процент оксида металла

Объемный процент оксида, присутствующего в аэрогеле или кальцинированном

оксиде металла, определяли расчетом по результатам измерений, используя данные

усадки и при условии, что готовое спеченное изделие представляло собой 1 см куб,

100% плотности. Общий объем аэрогеля или кальцинированного оксида металла

представляет собой $(V_t) = [1/(1-S)]^3$, где S является частичной усадкой аэрогеля или кальцинированного состояния в готовом спеченном материале. Объем оксида металла

представляет собой объем спеченного куба $(V) = 1$. Процент оксида металла (об.%) =

20 (1/V_t) 100.

Метод измерения плотности по Архимеду

Плотность спеченного материала измеряли методом Архимеда. Измерения проводили на точных весах (идентифицированных как «AE 160» от Mettler Instrument Corp.,

Hightstown, NJ), используя набор для определения плотности (идентифицированный

25 как «ME 33360» от Mettler Instrument Corp.). В этой процедуре пробу сначала взвешивали на воздухе (A), затем погружали в воду (B). Вода была дистиллированной и деионизированной. Одну каплю смачивающего агента (полученного под торговым

наименованием «TERGITOL-TMN-6» от Dow Chemical Co., Danbury, CT) добавляли к

250 мл воды. Плотность рассчитывали по формуле $\rho = (A/(A-B))\rho_0$, где ρ_0 представляет

30 собой плотность воды.

Относительная плотность может быть вычислена по отношению к теоретической плотности (ρ_t) материала, $\rho_{\text{относ}} = (\rho/\rho_t)100$.

Общее пропускание, коэффициент диффузного пропускания, мутность

35 Пробы измеряли с помощью спектрофотометра (полученного под торговым наименованием «PERKIN ELMER LAMBDA 1050» от Perkin Elmer Corporation, Waltham, MA), снабженного фотометрическим шаром. Данный шар имел 150 мм (6 дюймов) в диаметре и соответствовал способам ASTM E903, D1003, E308, и др., опубликованных в «ASTM Standards on Color and Appearance Measurement», Third Edition, ASTM, 1991.

40 Значения общего (TLT) и диффузного (DLT) пропускания света, соответствующие Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) Light Source C с диапазоном длин волн от 380 нм до 780 нм, были рассчитаны из суммы данных TLT и DLT спектров пропускания с помощью CIE весового стола. Зарегистрированные TLT и DLT спектры, использованные для расчетов, измеряли от 250 нм до 830 нм и они приведены на ФИГ.

45 2 и 3.

% мутности был рассчитан в соответствии с ASTM D1003 (CIE Source C) следующим образом:

% Мутности = (% DLTs / % TLTs) * 100, где TLTs является TLT пробы, DLTs является

DLT пробы.

Аксессуар излучения с малым пятном был использован с центральным фокусом, так что площадь пробы, освещенная на переднем порте пробы, была приблизительно такой же, как площадь, освещенная на заднем порте пробы (где белая пластина, или световая ловушка были использованы для регистрации T100 и T0 спектров, соответственно).

Параметры испытаний были следующими:

Скорость сканирования: 102 нм/мин (приблизительно)

UV-Vis интеграция: 0,56 мс/пт

Диапазон данных: 1 нм

Ширина щели: 5 нм

Режим: % пропускания (общего и диффузного)

Тест гидролитической стабильности

Гидролитическую стабильность некоторых Примеров тестировали в целом в соответствии с ISO 13356:2008, под названием «Implants for surgery - Ceramic Materials Based On Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia (Y-TZP)», chapter 4.8 (2008).

Более конкретно, спеченные пробы помещали в автоклав и подвергали воздействию насыщенного пара при 135°C под давлением 0,2 МПа в течение 5 часов.

После 5-часового воздействия насыщенного пара при 135°C под давлением 0,2 МПа, кристаллические фазы поверхности пробы были измерены с помощью оборудования дифракции рентгеновских лучей с геометрией Брэгга-Брентано (полученного под торговым наименованием «BRUKER D8 DISCOVER» от Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) с количественным фазовым анализом на основе метода Ритвельда (программного обеспечения, полученного под торговым наименованием «BRUKER TO PAS» от Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany), чтобы определить количество моноклинной фазы.

Чтобы пройти данный тест гидролитической стабильности, не более чем 25% моноклинной фазы было разрешено после 5-часового воздействия насыщенного пара при 135°C под давлением 0,2 МПа.

Использованные материалы

Таблица 1	
Название материала или сокращение	Описание
МЕЕАА	2-(2-(2-метоксиэтил)этокси)уксусная кислота, полученная от Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI
35 Ацетат циркония	Водный раствор ацетата циркония, содержащий номинально 16,3 массовых процента Zr, полученный от Magnesium Elektron, Inc., Flemington, NJ. Водный раствор подвергали воздействию ионообменной смолы (полученная под торговым наименованием «AMBERLYTE IR 120» от Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA) перед применением (содержание оксидов 21,85 мас.%)
DI вода	Деионизированная вода
40 Ацетат иттрия	Ацетат иттрия (III) тетрагидрат, полученный от AMR Technologies Inc., Toronto, Canada (содержание оксидов 33,4 мас.%)
1-метокси-2-пропанол	Спирт, полученный от Aldrich Chemical Company
45 2-гидроксиэтил метакрилат (HEMA)	Акрилатный мономер, полученный от Aldrich Chemical Company
Триэтиламин	Основание, полученное от Aldrich Chemical Company
Ацетат лантана	Ацетат лантана (III) гидрат, полученный от Alfa Aesar, Ward Hill, MA (содержание оксидов 45,5 мас.%)
Акриламид	Акриламид, полученный от Alfa Aesar
1-винил-2-пирролидион	1-винил-2-пирролидион, полученный от Alfa Aesar
2,2'-Азобис(2-метил-6-тиронитрил), (<VAZO 67>)	2,2'-Азобис(2-метилбутиронитрил), полученный от E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE под торговым наименованием «VAZO 67»
Этоксилированный пентазиритритол тетраакрилат	Этоксилированный пентазиритритол тетраакрилат, полученный от Sartomer Company Inc., Exton, PA, под торговым наименованием «SR454»

	раакрилат («SR454»)	
5	Этоксилированный пентаэритритол тетраакрилат («SR494»)	Этоксилированный пентаэритритол тетраакрилат, полученный от Sartomer Company Inc., под торговым наименованием «SR494»
	Полиэтиленгликоль (400) диметакрилат («SR603»)	Полиэтиленгликоль (400) диметакрилат, полученный от Sartomer Company Inc., под торговым наименованием «SR603»
	Этоксилированный (9) триметилолпропан триакрилат («SR502»)	Этоксилированный (9) триметилолпропантриакрилат, полученный от Sartomer Company Inc., под торговым наименованием «SR502»
10	Этоксилированный (15) триметилолпропан триакрилат («SR9035»)	Этоксилированный (15) триметилолпропантриакрилат, полученный от Sartomer Company Inc., под торговым наименованием «SR9035»
	Бутилакрилат	Бутилакрилат, полученный от Alfa Aesar

Получение золя ZrO_2 (95,7 мол.%)/ Y_2O_3 (2,3 мол.%)/ La_2O_3 (2 мол.%) (золь T1)

Композиции золей представлены в мольных процентах неорганического оксида.

15 Следующий гидротермический реактор использовали для получения золя T1 и всех других золей в данной заявке.

Гидротермический реактор был получен из 15 метровой гладкой трубы шланга с оплеткой из нержавеющей стали (0,64 см внутренний диаметр, толщина стенок 0,17 см; получен под торговым наименованием «DUPONT T62 CHEMFLUOR PTFE» от Saint-Gobain Performance Plastics, Beaverton, MI). Эту трубку погружали в ванну с арахисовым маслом, нагретым до нужной температуры. После трубы реактора, катушку с еще 3 метрами гладкой трубы шланга с оплеткой из нержавеющей стали («DUPONT T62 CHEMFLUOR PTFE»; 0,64 см внутренний диаметр, толщина стенок 0,17 см) плюс 3 метра 0,64 см трубы из нержавеющей стали с диаметром 0,64 см и толщиной стенки 0,089 см, которые погружали в водно-ледянную ванну, чтобы охладить материал и регулятор обратного клапана был использован для поддержания выходного давления 2,76 МПа.

Раствор предшественника получали путем объединения раствора ацетата циркония (2000 грамм) с DI водой (1000 грамм). Ацетат иттрия (57,6 грамма) добавляли при перемешивании до полного растворения. Ацетат лантана (53,1 грамма) и DI воду (600 грамм) добавляли и перемешивали до полного растворения. Содержание твердых веществ в полученных растворах было измерено гравиметрически (120°C/час печь с принудительной подачей воздуха), как 21,9 мас.%. DI воду (567 грамм) добавляли, чтобы регулировать конечную концентрацию до 19 мас.%. Эту процедуру повторяли четыре раза с получением всего приблизительно 17100 грамм материала предшественника. Полученный в результате раствор перекачивали со скоростью 11,48 мл/мин через гидротермический реактор. Температура составляла 225°C, а среднее время нахождения составляло 42 минуты. Был получен чистый и стабильный золь диоксида циркония.

40 Получение золя ZrO_2 (88 мол.%)/ Y_2O_3 (12 мол.%) (золь C2)

Раствор предшественника получали путем объединения раствора ацетата циркония (2000 грамм) с DI водой (2000 грамм). Ацетат иттрия (326,8 грамма) добавляли при перемешивании. Содержание твердых веществ в полученных растворах было измерено гравиметрически (120°C/час печь с принудительной подачей воздуха), как 22,2 мас.%. DI воду (728 грамм) добавляли, чтобы регулировать конечную концентрацию до 19 мас.%. Эту процедуру повторяли три раза, чтобы получить всего приблизительно 15100 грамм раствора предшественника. Полученный раствор перекачивали со скоростью 11,48 мл/мин через гидротермический реактор. Температура составляла 225°C, а среднее

время нахождения составляло 42 минуты. Был получен чистый и стабильный золь диоксида циркония.

Таблица 2 (см. ниже) представляет собой краткое описание композиций и условий процесса, которые использовали для других золей, полученных таким же способом, что и золь T1.

Таблица 2

Золь	ZrO ₂ , мол.%	Y ₂ O ₃ , мол.%	La ₂ O ₃ , мол.%	Время нахождения, мин	Температура, °C
10	T1	95,7	2,3	2,0	42
	T2	95,7	2,3	2,0	225
	C1	88	12	0	42
	C2	88	12	0	42
	C3	88	12	0	225
	C4	88	12	0	225
15	B1	95	5	0	42
	S1	97,7	2,3	0	42
	S2	97,7	2,3	0	215
	S3	97,7	2,3	0	215
	S4	97,7	2,3	0	215
	A1	95	3,0	2,0	42

Концентрация и диафильтрация золей

Полученные в результате золи концентрировали (20-35 мас.% твердых веществ), сначала посредством ультрафильтрации при помощи мембранных картриджей (полученный под торговым наименованием «M21S-100-01P» от Spectrum Laboratories Inc., Rancho Dominguez, CA) и затем посредством постоянной объемной диафильтрации при помощи такого же мембранных картриджа. Полученный в результате золь затем дополнительно концентрировали посредством роторного испарения.

Процесс диафильтрации привел к некоторой потере иттрия и лантана из золя диоксида циркония. ICP использовали для определения следующих данных.

Золь, полученный с 97,5/2,3/2 ZrO₂:Y₂O₃:La₂O₃ привел к получению золя со следующей композицией 96,6/2,2/1,3 ZrO₂:Y₂O₃:La₂O₃.

Золь, полученный с 88/12 ZrO₂/Y₂O₃ композицией, привел к получению золя со следующей композицией 90,7/9,3 ZrO₂:Y₂O₃.

Золь, полученный с 97,7/2,3 ZrO₂/Y₂O₃ композицией, привел к получению золя со следующей композицией 97,7/2,3 ZrO₂:Y₂O₃.

Золь, полученный с 95/5 Zr₂O₂/Y₂O₃ композицией, привел к получению золя со следующей композицией 95,6/4,4 ZrO₂:Y₂O₃.

Сравнительный Пример А

Частично спеченный материал на основе диоксида циркония (60 мм блок диоксида циркония; полученный под торговым наименованием «LAVA» 3M ESPE, St. Paul, MM) удаляли из 3-блочной рамы (полученной под торговым наименованием «LAVA» от 3M ESPE). Цилиндрический блок разрезали на пластинки 1-2 миллиметров толщиной при помощи низкоскоростной алмазной пилы с использованием дейонизированной воды в качестве увлажнителя. Пластинки высушивали при 60°C и затем спекали в скоростной температурной печи (полученной от CM Furnaces Inc., Bloomfield, NJ) путем нагревания при скорости 7,5°C/минута до 1500°C; выдерживания при 1500°C в течение 2 часов; и охлаждения при 10°C/минута до 20°C.

Спеченные пластинки шлифовали до различных толщин на полировальном круге с

использованием 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (полученный, как деталь №: 156145 от Buehler), а затем 30 микрометровой и 9 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») и наконец 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION»)

- 5 на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»). Каждую пластинку монтировали в соединительном креплении (полученном как модель 150 от South Bay Technology, Inc Temple City, CA) во время шлифования и полировки для сохранения плоских и параллельных сторон. Пластиинки прикрепляли к соединительному креплению при помощи термоплавкого клея (полученного под торговым наименованием 10 «QUICKSTICK 135» от South Bay Technology, Inc Temple City, CA). Одну сторону каждой пластиинки шлифовали и полировали, затем пластиинку снова монтировали и другую сторону шлифовали и полировали. Полировка до тонкой отделки оказывала незначительное влияние на измеренное пропускание. Были подготовлены пластиинки со следующими значениями толщины в миллиметрах: 1,00, 0,85, 0,60, 0,50, 0,45 и 0,38.

- 15 Оптическую плотность (OD) каждой пластиинки измеряли на денситометре (полученном под торговым наименованием «TD504» от Macbeth, Newburgh, NY). Общее пропускание (T) рассчитывали по формуле:

$$OD = \log_{10}(1/T)$$

- Общее пропускание было затем нанесено на график как функция толщины пластиинки 20 (t) и обнаружили, что образуется приблизительно линейный график по следующей формуле:

$$T = -24,249 + 52,704$$

Это уравнение использовали для вычисления реперного пропускания Lava при любой желаемой толщине в диапазоне.

- 25 Иллюстративные пластиинки были отшлифованы и отполированы, а общее пропускание измеряли в соответствии с теми же процедурами, используемыми для Lava пластиинок. Отношение этой величины к значению Lava (T/T_L), рассчитанное для той же толщины, было использовано для целей сравнения.

- 30 Для измерения общего пропускания, коэффициента диффузного пропускания и мутности Сравнительного примера A, частично спеченный материал на основе диоксида циркония (блок 60 мм; «LAVA») был удален из 3-блочной рамы («LAVA»). Пластиинку толщиной 2 мм нарезали из блока при помощи низкоскоростной алмазной пилы с использованием дейонизированной воды в качестве увлажнителя. Пластиинку высушивали при 90-125°C.

- 35 Пластиинка была установлена на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем ее спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в скоростной температурной печи (полученной от CM Furnaces Inc.); i - нагревали от 20°C до 1500°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1500°C в течение 2 часов; и iii - охлаждали от 1500°C до 20°C 40 при скорости 600°C/час.

- 45 Спеченную пластиинку полировали с обеих сторон с помощью полировочного оборудования, состоящего из головки с электрическим приводом, полученной под торговым наименованием («VECTOR POWER HEAD» от Buehler) и шлифовально-полировального устройства (полученного под торговым наименованием «BETA GRINDER-POLISHER» от Buehler). Сначала пробу шлифовали до плоской поверхности с использованием 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (идентифицированный как деталь №: 156145 от Buehler). Затем 30 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали

до удаления большей части 45 микрометровых царапин. Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали при помощи 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION»)

- 5 на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали при помощи 0,25 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 3 микрометровых царапин. Пластиинку монтировали в соединительном креплении (модель 10 150, South Bay Technology, Inc) во время шлифования и полировки для сохранения плоских и параллельных сторон. Пластиинку прикрепляли к соединительному креплению при помощи термоплавкого клея («QUICKSTICK 135»). Одну сторону пластиинки шлифовали и полировали, затем пластиинка снова монтировали и другую сторону шлифовали и полировали.

- 15 Общее пропускание составляло 27,9%, коэффициент диффузного пропускания составлял 27,7%, а мутность составляла 99,4%, измеряли с использованием спектрофотометрической процедуры, описанной выше. TLT и DLT спектры обозначены на ФИГ. 2 и 3 как 1000 и 1100, соответственно. Толщина пробы составляла 0,99 мм.

- 20 Для измерения двухосной прочности на изгиб Сравнительного примера А, частично спеченный материал на основе диоксида циркония (блок 60 мм; «LAVA») был удален из 3-блочной рамы («LAVA»). Диаметр цилиндрического блока шлифовали до диаметра 18 мм с использованием 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (идентифицированного как деталь №: 156145 от Buehler). Уменьшенный блок был нарезан на пластиинки 1,1 мм толщиной при помощи низкоскоростной алмазной пилы 25 с использованием деионизированной воды в качестве увлажнителя. Пластиинки высушивали при 60°C.

- 30 Пластиинки были установлены на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытым глиноземным огнеупорным картоном, затем их спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.): i - нагревали от 20°C до 1500°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1500°C в течение 2 часов; и iii - охлаждали от 1500°C до 20°C при скорости 600°C/час.

- 35 Это привело к получению пластиинок приблизительно тех же размеров, что и материалы, описанные в Примерах. Затем можно использовать ту же геометрию крепления для измерений сравнительной прочности.

- 40 Пластиинки полировали с одной стороны с использованием шлифовального станка с 12 открытыми гранями (полученный под торговым наименованием «LAPMASTER» от Lapmaster International Limited, Mt. Prospect, IL) для всех стадий, кроме окончательной стадии полировки. Все пробы приклеивали к пластиине для проб, а затем шлифовали до плоской поверхности с использованием 20 микрометровой алмазной плитки (полученной под торговым наименованием «3M TRIZACT DIAMOND TILE» от 3M Company) со скоростью 30 об/мин. Абразив затем переключали на 9 микрометровую алмазную плитку (полученную под торговым наименованием «3M TRIZACT DIAMOND TILE» от 3M Company) и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей 45 части 20 микрометровых царапин. Абразив затем переключали на 3 микрометровую алмазную плитку (полученную под торговым наименованием «3M TRIZACT DIAMOND TILE» от 3M Company) и шлифование продолжали при 30 об/мин, до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательную полировку производили с

использованием полировочного оборудования, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER») и 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»),
5 до удаления большей части царапин.

Двухосная прочность на изгиб 15 пластинок была измерена с помощью процедуры, описанной выше. Среднее значение составляло 1101 МПа.

Примеры 1 и 2

Для получения Примера 1, золь S1 подвергали диафильтрации и концентрировали,

10 как описано выше для золя T1. Полученный в результате золь имел 55,4 мас.% ZrO_2/Y_2O_3 и 5,65 мас.% уксусной кислоты. Золь (200 грамм) загружали в 500 мл круглодонную (RB) колбу. Этанол (60,6 грамма), акриловую кислоту (11,5 грамма) и НЕМА (5,9 грамма) добавляли в колбу. 2,2'-азобис(2-метилбутироинитрил) («VAZO 67») (0,6 грамма) добавляли и содержимое перемешивали в течение 4 часов. Содержимое колбы затем 15 продували N_2 газом в течение 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел объем приблизительно 18 мл и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли 20 отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей 25 партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Для получения Примера 2, золь S2 подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше для золя T1. Полученный в результате золь имел 55,8 мас.% ZrO_2/Y_2O_3

30 и приблизительно 5,5 мас.% уксусной кислоты. Золь (195,6 грамма) загружали в 500 мл RB колбу. Этанол (60,6 грамма), акриловую кислоту (11,5 грамма) и НЕМА (5,9 грамма) добавляли в колбу. 2,2'-азобис(2-метилбутироинитрил) («VAZO 67») (0,60 грамма) добавляли и содержимое перемешивали в течение 4 часов. Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 12,5 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) 35 загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего 40 геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до 45 завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажные гели на основе ZrO_2 Примеров 1 и 2 удаляли по отдельности из этанольной

бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане. Влажная масса Примера 1 составляла 19,9 грамма. Влажная масса Примера 2 составляла 23 грамма. Приблизительно 790 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора 5 сверхкритической жидкости, разработанный и полученный от Thar Process, Inc., Pittsburgh, PA. Холщовые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. После того, как крышка экстракционного 10 сосуда была герметично закрыта на месте, жидкий диоксид углерода прокачивали замороженным поршневым насосом (заданное значение: 12,5°C) через теплообменник для нагрева CO₂ до 60°C и в 10-л экстракционный сосуд до достижения внутреннего давления 13,3 МПа. При этих условиях, диоксид углерода является сверхкритическим. После достижения рабочих условий экстрактора 13,3 МПа и 60°C, игольчатый клапан 15 регулировал давление внутри экстракционного сосуда путем открывания и закрытия чтобы позволить выходящему потоку из экстрактора проходить через пористую 316L фриту из нержавеющей стали (полученную от Mott Corporation, New Britain, CT, как модель №1100S-5,480 DIA-062-10-A), затем через теплообменник для охлаждения выходящего потока до 30°C, и наконец в 5-л циклонный сепараторный сосуд, который 20 поддерживали при комнатной температуре и давлении менее чем 5,5 МПа, где экстрагированный этанол и газофазный CO₂ разделяли и собирали посредством цикла экстракции для утилизации и повторного использования. Сверхкритический диоксид углерода (scCO₂) прокачивали непрерывно через 10-л экстракционный сосуд в течение 25 7 часов после достижения рабочих условий. После 7-часового цикла экстракции, экстракционный сосуд медленно вентилировали в циклонный сепаратор в течение 16 часов от 13,3 МПа до атмосферного давления при 60°C перед открыванием крышки и высушенные холщовые мешочки, содержащие аэрогели, удаляли. Сухие аэрогели 30 удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 1 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,4 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,7%. Сухой аэрогель Примера 2 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 12,5 грамма, что 35 соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45,7%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 1, приведенного выше, удаляли из ее закрытого контейнера и измеряли ее массу, диаметр и высоту. Пробу помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в 40 соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи (полученной под торговым наименованием «THERMOLYNE TYPE 46200» от Thermo Fischer Scientific, Inc., Waltham, MA): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; и v - охлаждали от 600°C до 45 20°C при скорости 600°C/час.

Пробу помещали на глиноземный огнеупорный картон в глиноземном тигле, покрытом глиноземным тиглем, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей

схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C» от Thermo Fischer Scientific, Inc.): i - нагревали от 20°C до 665°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 665°C до 800°C при скорости 120°C/час; и iii - охлаждали от 800°C до 20°C при скорости 600°C/час.

5 Пробу затем помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (модель №56724; LINDBERG/BLUE M 1700°C): i - нагревали от 20°C до 665°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 665°C до 950°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 950°C в течение 2 часов; 10 iv - охлаждали от 950°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Пробы экстрагированного аэрогеля Примера 2 и предварительно спеченного аэрогеля Примера 1 анализировали для определения BET площади поверхности, размера пор и пористости. Экстрагированный аэрогель Примера 2 (не содержащий трещин) имел площадь поверхности 198 м²/г, общий объем пор 0,806 см³/г и средний диаметр пор 15 163 Ангстрем (Å). Предварительно спеченная проба Примера 1 имела площадь поверхности 35 м²/г, общий объем пор 0,285 см³/г и средний диаметр пор 329 Å.

Пример 3

277 грамм пробы золя Т1 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, 20 как описано выше, 29,5 мас.% оксида и 3,2 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл круглодонную (RB) колбу. Воду (127 грамм) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (45,5 грамма), акриловую кислоту (8,6 грамма) и 2-гидроксиэтил метакрилат (HEMA) (4,4 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали в течение приблизительно 25 4 часов, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,45 грамма) добавляли и содержимое перемешивали в течение 5 минут. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 4 минут.

Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый 30 герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом 35 (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли свежим этианолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли третьей партией свежего этианола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

40 Процесс экстракции

Влажные гели на основе ZrO₂ Примера 3 удаляли по отдельности из этианольной бани, взвешивали, помещали внутрь отдельных небольших холщовых мешочеков и 45 затем недолго хранили в другой этианольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 3А составляла 20,3 грамма. Влажная масса Примера 3В составляла 21,5 грамма. Влажная масса Примера 3С составляла 15,5 грамма. Влажная масса Примера 3D составляла 18,8 грамма. Для всех проб в Примере 3, приблизительно 800 мл 200-градусного этианола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки,

содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели были полностью погружены в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 3А-3Д подвергали тому же процессу

5 экстракции, как описано выше в Примерах 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в отдельные 237 мл стеклянные сосуды, упакованные в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 3А был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,8 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 46,8%. Сухой 10 аэрогель Примера 3В был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,3 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,4%. Сухой аэрогель Примера 3С был полупрозрачным с голубым отливом и весил 8,2 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,1%. Сухой аэрогель Примера 3Д был полупрозрачным 15 с голубым отливом и весил 9,9 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверх критической экстракции 47,3%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогеля Примеров 3А-3Д, приведенных выше, удаляли из их закрытых контейнеров и измеряли массу, диаметр и высоту. Пробы помещали на 20 подложки из глиноземного огнеупорного картона в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200») на воздухе в соответствии со следующей схемой: i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 25 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; и v - охлаждали от 600°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания (т.е. выгорания органических веществ) пробы не содержали трещин. Пробы затем помещали на подложки из глиноземного огнеупорного картона в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем 30 предварительно спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 665°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 665°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и iii - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После предварительного спекания пробы не содержали трещин. Цилиндры разрезали 35 на пластинки приблизительно 1 мм толщиной или пластинки приблизительно 1,5 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на, по меньшей мере, 16 часов. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки 40 замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Аэрогель Примера 3А имел 12,2 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 3А имел 41,7 объемных % оксидов. Значения объемных процентов оксидов рассчитывали 45 при помощи способов, описанных выше.

Процесс спекания

Предварительно спеченные пластинки, описанные выше, помещали на глиноземный огнеупорный картон в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724: «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1210°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1210°C в течение 12 часов; и iv - охлаждали от 1210°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Внешний вид спеченных пластинок был аналогичен пластинкам Сравнительного примера A («LAVA»). Пластинки затем разрезали до 1 мм толщиной и полировали с обеих сторон. Пробы полировали при помощи полировочного оборудования состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробы шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 6 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 6 микрометровых царапин. Отполированные пробы затем характеризовали их T/T_L (измеряли при помощи процесса, описанного выше для Сравнительного примера A), плотностью по Архимеду и фазовой композицией, как определено XRD, при помощи описанных выше способов.

Пробу затем помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.), следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1160°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1160°C в течение 1 часа; и iii - охлаждали от 1160°C до 20°C при скорости 600°C/час.

FESEM проводили на термически травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи способа пересекающихся линий, описанного выше.

Пластинки затем разрезали до 1,5 мм толщины, полировали с одной стороны для подготовки к тестированию на двухосную прочность на изгиб в соответствии с описанным выше тестовым методом. Пробы полировали при помощи шлифовального станка с 12 открытыми гранями («LAPMASTER») для всех стадий, кроме окончательной стадии полировки. Все пробы приклеивали к пластине для проб и затем шлифовали до плоской поверхности с использованием 20 микрометровой алмазной плитки («3M TRIZACT DIAMOND TILE») при скорости 30 об/мин. Абразив затем переключали на 9 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 20 микрометровых царапин. Абразив затем переключали на 3 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательная полировка была произведена при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER POLISHER») и 3 микрометровой METADI алмазной суспензии

(«DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части царапин. Свойства спеченных пластинок приведены в Таблице 3, ниже.

Таблица 3						
При- мер	Плотность по Ар- химеду, г/см	Толщина в отполирован- ном состоянии, мм	Т/Т _L в отполирован- ном состоянии	Размер зе- рен, нм	Прочность, МПа	Фазовая композиция (XRD)
3A	6,10	0,74	1,07			
3B	6,10	0,69	1,06	127		[ZrO ₂ (T) a=3,612, c=5,1 89 Å основная]+[La ₂ Zr ₂ O ₇ добав- ки]
3B		0,97			1080	
3C		0,97			1080	
3D		0,97			1080	

Пример 4

76,2 грамма пробы золя B1 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 35,8 мас.% оксида и 3,2 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (26,5 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,3 грамма), акриловую кислоту (2,88 грамма) и НЕМА (1,5 грамма) и DI воду (0,4 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указание выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO₂ Примера 4 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 4 составляла 17,9 грамма. Приблизительно 850 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор, таким образом, что влажный гель был полностью погружен в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 4 подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 4 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 9,6 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции

46,4%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 4, приведенного выше, удаляли из ее закрытого контейнера и немедленно помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания проба не содержала трещин. Цилиндр разрезали на пластинки приблизительно 2 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Предварительно спеченный при 1090°C аэрогель Примера 4 имел 50,4 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

Пластинку Примера 4, полученную как описано выше, помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Пластинку полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 6 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 6 микрометровых царапин. Отполированная проба была прозрачной и линии были различимы, когда пробу помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. Проба казалась красноватой в проходящем свете и казалась голубоватой в отраженном свете. Плотность по Архимеду

и T/T_L измеряли, как описано в тестовых методах, приведенных выше. Пробу затем помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

5 FESEM производили на термический травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанном выше в тестовом методе.

10 Спеченные пробы Примера 4 имели плотность по Архимеду 6,06 г/см³, T/T_L в отполированном состоянии 1,6 при толщине в отполированном состоянии 1,2 мм, и средний размер зерен 195 нм.

Пример 5

29,3 грамма пробы золя С4 (получали и подвергали диафильтрации и 15 концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 196,5 грамма золя Т2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 23,6 мас.% оксида и 2,26 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (125,8 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (30,3 грамма), 20 акриловую кислоту (5,8 грамма), НЕМА (2,95 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,3 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый 25 контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа и затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с 30 широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель 35 подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажные гели на основе ZrO₂ Примера 5 удаляли по отдельности из этанольной 40 бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 5А составляла 20,5 грамма. Влажная масса Примера 5В и Примера 5С составляла 19,6 грамма и 21,6 грамма, соответственно. Для экстракции всех гелей Примеров 5А-С, приблизительно 850-875 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической 45 жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. После того, как крышка экстракционного сосуда была герметично закрыта на месте, жидкий диоксид углерода прокачивали

замороженным поршневым насосом (заданное значение: -12,5°C) через теплообменник для нагрева CO₂ до 60°C и в 10-л экстракционный сосуд до достижения внутреннего давления 11 МПа. При этих условиях диоксид углерода является сверхкритическим. После достижения рабочих условий экстрактора 11 МПа и 60°C, PID-управляемый 5 игольчатый клапан регулировал давление внутри экстракционного сосуда путем открывания и закрытия, чтобы позволить выходящему потоку из экстрактора проходить через пористую 316L фриту из нержавеющей стали (полученную от Molt Corporation как модель №1100S-5,480 DIA-062-10-A), затем через теплообменник для охлаждения 10 выходящего потока до 30°C, и наконец в 5-л циклонный сепараторный сосуд, который поддерживали при комнатной температуре и давлении менее чем 5,5 МПа, где 15 экстрагированный этанол и газофазный CO₂ разделяли и собирали посредством цикла экстракции для утилизации и повторного использования. Сверхкритический диоксид углерода (scCO₂) прокачивали непрерывно через 10-л экстракционный сосуд в течение 7 часов после достижения рабочих условий. После 7-часового цикла экстракции, 20 экстракционный сосуд медленно вентилировали в циклонный сепаратор в течение 16 часов от 11 МПа до атмосферного давления при 60°C перед открыванием крышки и высушенные холщовые мешочки, содержащие аэрогель, удаляли. Сухие аэрогели Примера 5 удаляли из их холщовых мешочек, взвешивали и переносили в 237 мл 25 стеклянные сосуды, упакованные в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 5A был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,8 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,3%. Сухой аэрогель Примера 5B был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,2 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса 25 сверхкритической экстракции 48%. Сухой аэрогель Примера 5C был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,3 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,7%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогеля Примера 5, приведенного выше, удаляли из их 30 закрытого контейнера и измеряли массу, диаметр и высоту перед помещением на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в 35 соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C 45 при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания пробы не содержали трещин. Пробы Примера 5 разрезали на пластинки приблизительно 2,5 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену 40 путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллиированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄LiOH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд 45 наполняли дистиллиированной водой. Пластинки замачивали в дистиллиированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллиированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллиированной воды. Пластинки затем сушили при 125°C в течение минимум 1 часа. Аэрогель Примера 5A имел 11,8 объемных % оксидов, в то время как предварительно

спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 5А имел 50,4 объемных % оксидов. Аэрогель Примера 5В имел 12 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 5В имел 49,8 объемных % оксидов. Аэрогель Примера 5С имел 11,9 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 5С имел 49,7 объемных % оксидов. Значения объемных 5 процентов оксидов рассчитывали при помощи способа, описанного выше.

Процесс спекания

Пластиинки, полученные как описано выше, помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным 10 картоном и затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; («LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

15 Пробу пластиинки Примера 5А 1 мм толщиной полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND 20 LAPPING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 25 6 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно, пробу полировали с обеих сторон при помощи 30 3 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 6 микрометровых царапин. Отполированная проба была прозрачной и линии были различимы, когда пробу помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. 35 Проба казалась красноватой в проходящем свете и казалась голубоватой в отраженном свете. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как определено способом, описанным выше. Спеченная проба Примера 5А имела плотность по Архимеду $6,07 \text{ г}/\text{см}^3$ и T/T_L в отполированном состоянии 1,1 при толщине в отполированном состоянии 0,63 мм.

40 2,5 мм пластиинки проб Примера 5В и Примера 5С полировали с одной стороны при помощи шлифовального станка с 12 открытыми гранями («LAPMASTER») для всех стадий, кроме стадии окончательной полировки. Двухосную прочность на изгиб измеряли на 2,5 мм пробах после полировки при помощи описанного выше тестового метода. Все пробы приклеивали к пластиине для проб и затем шлифовали до плоской поверхности с использованием 20 микрометровой алмазной плитки («3M TRIZACT 45 DIAMOND TILE») при скорости 30 об/мин. Абразив затем переключали на 9 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 20 микрометровых царапин. Абразив затем переключали на 3 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательная полировка была произведена при помощи полировочного оборудования, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA

GRINDER-POLISHER») и 3 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части царапин. Среднюю двухосную прочность на изгиб измеряли как 1305 МПа при помощи тестового метода, описанного выше.

⁵ Пример 6

39 грамм пробы золя С4 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 184,9 грамм золя Т2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 23,6 мас.% оксида и 2,3 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (123,9

¹⁰ грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (30,3 грамма), акриловую кислоту (5,8 грамма), НЕМА (3 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-

¹⁵ метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,3 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29

²⁰ мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно

²⁵ 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола.

³⁰ Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указание выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

³⁵ Влажные гели на основе ZrO₂ Примера 6 удаляли по отдельности из этанольной бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса пробы Примера 6А составляла 19,5 грамма. Влажная масса пробы Примера 6В составляла 19,3 грамма. Влажная масса пробы Примера 6С составляла 19,5 грамма. Для экстракции всех гелей Примера 6, приблизительно 850-875 мл 200-

⁴⁰ градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примера 6

⁴⁵ подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примера 5. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 6А был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,4 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической

⁵⁰ экстракции 46,7%. Сухой аэрогель Примера 6В был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,2 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,2%. Сухой аэрогель Примера 6С был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,3 грамма, что соответствовало общей потере массы во

время процесса сверхкритической экстракции 47,2%.

Прогресс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогеля Примера 6, приведенного выше, удаляли из их закрытого контейнера и измеряли массу, диаметр и высоту перед помещением на

5 подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; 10 iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

15 После обжигания пробы не содержали трещин. Пробы Примера 6 разрезали на пластинки приблизительно 1 мм или 2,5 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем высушивали (от 90°C до 125°C) в течение минимум 1 часа. Аэрогель Примера 6A имел 12,2 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный при 1090°C аэрогель Примера 6A имел 51,4 объемных % оксидов. Аэрогель Примера 6B имел 12,4 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный (при 20 25 1090°C) аэрогель Примера 6B имел 50,4 объемных % оксидов. Аэрогель Примера 6C имел 12,35 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 6C имел 49,8 объемных % оксидов. Значения объемных процентов оксидов рассчитывали при помощи способа, описанного выше.

Процесс спекания

30 Пластинки, полученные выше, помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

35 Затем пластинку Примера 6A 1 мм толщиной полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X»), Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 40 45 6 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 6

микрометровых царапин. Отполированная проба была прозрачной и линии были различимы, когда пробу помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. Проба казалась красноватой в проходящем свете и казалась голубоватой в отраженном свете. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как описано выше. Спеченная проба

⁵ Примера 6А имела плотность по Архимеду 6,05 г/см³, и T/T_L в отполированном состоянии 1,15 при толщине в отполированном состоянии 0,65 мм.

2,5 мм пластинки проб Примера 6В и Примера 6С полировали с одной стороны при

¹⁰ помощи шлифовального станка с 12 открытыми гранями («LAPMASTER») для всех

стадий, кроме стадии окончательной полировки. Двухосную прочность на изгиб измеряли на 2,5 мм пробах после полировки при помощи описанного выше тестового метода. Все пробы приклеивали к пластине для проб и затем шлифовали до плоской

поверхности с использованием 20 микрометровой алмазной плитки («3M TRIZACT

DIAMOND TILE») при скорости 30 об/мин. Абразив затем переключали на 9

¹⁵ микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование

продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 20 микрометровых царапин.

Абразив затем переключали на 3 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT

DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части

²⁰ 9 микрометровых царапин. Окончательная полировка была произведена при помощи

полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим

приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства

(«BETA GRINDER POLISHER») и 3 микрометровой METADI алмазной супензии

(«DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»)

до удаления большей части царапин. Среднюю двухосную прочность на изгиб измеряли

²⁵ как 1202 МПа при помощи тестового метода, описанного выше.

Примеры 7 и 8

Для Примера 7, 23,3 грамма пробы золя С3 (получали и подвергали диафильтрации

и концентрировали, как описано выше, 29,5 мас.% оксида и 3,1 мас.% уксусной кислоты)

³⁰ и 32,4 грамма золя Т2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как

описано выше, 54,7 мас.% оксида и приблизительно 5,5 мас.% уксусной кислоты)

загружали в 500 мл RB колбу. Воду (7,9 грамма) удаляли посредством роторного

испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол

(18,2 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма) и НЕМА (1,46 грамма) добавляли в

колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого

³⁵ прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма)

добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N_2

газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в

цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно

18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную

⁴⁰ прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли

отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения

(50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли

из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом

(денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли

⁴⁵ свежим этианолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли третьей

партией свежего этианола. Пробу оставляли замачиваться до завершения

сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя

количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Для примера 8, 48,78 грамма пробы золя С4 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 153,2 грамма золя Т2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 26,6 мас.% оксида и 2,55 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (102,7 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немногого сухого материала. Этанол (30,3 грамма), акриловую кислоту (5,8 грамма), НЕМА (2,9 грамма) и DI воду (0,7 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,3 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажные гели на основе ZrO_2 Примеров 7 и 8 удаляли по отдельности из этанольной

бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочек и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса пробы Примера 7А составляла 21,5 грамма. Влажная масса пробы Примера 7В составляла 20,5 грамма. Влажная масса пробы Примера 7С составляла 19,9 грамма. Влажная масса пробы Примера 8 составляла 20,2 грамма. Для экстракции всех гелей Примеров 7 и 8, приблизительно 800 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 7А, 7В, 7С и Примера 8 подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочек, взвешивали и переносили в отдельные 237 мл стеклянные сосуды, упакованные в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 7А был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,5 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 46,5%. Сухой аэрогель Примера 7В был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,1 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45,9%. Сухой аэрогель Примера 7С был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,7 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 46,2%. Сухой аэрогель Примера 8 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,1 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогелей Примеров 7А и 7В, полученные выше, удаляли из их закрытых контейнеров и высушивали в течение 1 часа на открытом воздухе перед помещением на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания пробы не содержали трещин. Цилиндры разрезали на пластинки приблизительно 1 мм или 2,5 мм толщиной. Пробы пластинок Примеров 7А и 7В подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа.

Пробу экстрагированного аэрогеля Примера 7С полученную выше, анализировали для определения BET площадь поверхности, размера пор и пористости. Аэрогель Примера 7С имел 222 м²/г площадь поверхности MBET, 0,826 см³/г общего объема пор и 149 Ангстрем среднего диаметра пор.

Пробы Примера 8 имели те же условия выгорания органических веществ и предварительного спекания, что и Примеры 7А и 7В, кроме того, что их не высушивали на открытом воздухе перед органическим выгоранием и предварительным спеканием. Также половину пластинок Примера 8 подвергали ионному обмену, как описано в примерах 7А и 7В, а другую нет.

Предварительно спеченные при 1090°C аэрогели Примеров 7А, 7В и Пример 8А (ионообменные) и Примера 8В (не ионообменные) имели 45,2, 47, 44,6 и 44,5 объемных % оксидов, соответственно, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

Пластинки помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После этого отожженную 7А пластинку подвергали XRD. 1 мм пластинки полировали с обеих сторон и 2,5 мм пластинки полировали с одной стороны при помощи шлифовального станка с 12 открытыми гранями («LAPMASTER») для всех стадий, кроме стадии окончательной полировки. Двухосную прочность на изгиб измеряли на 2,5 мм пробах после полировки при помощи описанного выше тестового метода. Все пробы приклеивали к пластине для проб и затем шлифовали до плоской поверхности

при помощи 20 микрометровой алмазной плитки («3M TRIZACT DIAMOND TILE») при скорости 30 об/мин. Абразив затем переключали на 9 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 20 микрометровых царапин. Абразив затем переключали на 5 3 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательная полировка была произведена при помощи полировочного оборудования состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER») и 10 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части царапин. Пробы, отполированные с обеих сторон, были прозрачными и линии были различимы, когда пробы помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. Пробы казались красноватыми в проходящем свете и казались голубоватыми в отраженном свете. 15 Проба Примера 8В была не ионообменной и проявляла слегка желтоватый цвет, который не проявлялся в пробе, которая была ионообменной. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как описано выше. После тестирования прочности фрагмент спеченного Примера 7В помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (СМ 20 Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

FESEM производили на термический травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанном выше в тестовом методе.

Свойства спеченных пластинок Примеров 7А, 7В, Примера 8А (ионообменные) и Примера 8В (неионообменные) приведены в Таблице 4, ниже.

Таблица 4						
Пример	Плотность по Архимеду, $\text{г}/\text{см}^3$	Толщина в от полированном состоянии, мм	T/T_L в отполированном состоянии	Размер зерен, нм	Прочность, МПа	Фазовая композиция (XRD)
7А	6,03	0,31	1,46			[$\text{ZrO}_2(\text{T})$ основной $a=3,628$, $c=5,179$]
7В	6,07	1,71		156	1323	
8А	6,05	0,55	1,36			
8В	6,05	0,49	1,35			

Пример 9

Для Примера 9, 68,25 грамма пробы золя С4 (который получали, подвергали 30 диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 150,4 грамма золя Т2 (получали и подвергали диафильтрации и 35 концентрировали, как описано выше, 23,55 мас.% оксида и 2,3 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (118,6 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (30,3 грамма), акриловую кислоту (5,8 грамма), НЕМА (2,9 грамма) и DI воду (0,7 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к 40 получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,3 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем 45 продували N_2 газом в течение 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно

18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергался воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажные гели на основе ZrO₂ Примера 9 удаляли по отдельности из этанольной бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 9А составляла 20,4 грамма. Влажная масса Примера 9В составляла 21,3 грамма. Влажная масса Примера 9С составляла 21,1 грамма. Для экстракции всех гелей Примера 9, приблизительно 850-875 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примера 9 подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для пробы Примера 5. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 9А был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,9 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 46,6%. Сухой аэрогель Примера 9В был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,3 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47%. Сухой аэрогель Примера 9С был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,2 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 46,9%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогелей Примера 9 выше удаляли из их закрытых контейнеров и измеряли массу, диаметр и высоту перед помещением на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания пробы не содержали трещин. Пробы Примера 9 разрезали на пластинки приблизительно 1 мм или 2,5 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки

замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH_4OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластиинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды.

5 Пластиинки затем высушивали (при от 90°C до 125°C) в течение минимум 1 часа. Аэрогель Примера 9A имел 12 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 9A имел 49,3 объемных % оксидов. Аэрогель Примера 9B имел 12,1 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 9B имел 47,9 объемных % оксидов. Аэрогель Примера 9C 10 имел 12 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 9C имел 47,8 объемных % оксидов. Значения объемных процентов оксидов рассчитывали при помощи способа, описанного выше.

Процесс спекания

Пластиинки, полученные как описано выше, помещали на подложку из шариков

15 диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при 20 скорости 600°C/час.

Пластиинку Примера 9A 1 мм толщиной полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 6 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 6 микрометровых царапин. Отполированная проба была прозрачной и линии были 35 различимы, когда пробу помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. Проба казалась красноватой в проходящем свете и казалась голубоватой в отраженном свете. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как описано выше. Спеченные пробы

Примера 9A имели плотность по Архимеду $6,03 \text{ г}/\text{см}^3$, T/T_L в отполированном состоянии 40 1,5 при толщине в отполированном состоянии 0,66 мм.

2,5 мм пластиинки проб Примера 9B и Примера 9C полировали с одной стороны при помощи шлифовального станка с 12 открытыми гранями «LAPMASTER») для всех стадий, кроме стадии окончательной полировки. Двухосную прочность на изгиб измеряли на 2,5 мм пробах после полировки при помощи описанного выше тестового 45 метода. Все пробы приклеивали к пластиине для проб и затем шлифовали до плоской поверхности с использованием 20 микрометровой алмазной плитки («3M TRIZACT DIAMOND TILE») при скорости 30 об/мин. Абразив затем переключали на 9 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование

продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 20 микрометровых царапин. Абразив затем переключали на 3 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательная полировка была произведена при помощи 5 полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER POLISHER») и 3 микрометровой METADI алмазной супензии («DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части царапин. Среднюю двухосную прочность на изгиб измеряли 10 как 757 МПа при помощи тестового метода, описанного выше.

Пример 10

Для Примеров 10A и 10B, 46,3 грамма пробы золя C3 (получали и подвергали 15 диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 29,5 мас.% оксида и 3,1 мас.% уксусной кислоты) и 24,9 грамма золя T2 (получали и подвергали диафильтрации и 20 концентрировали, как описано выше, 54,7 мас.% оксида и приблизительно 5,5 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (26,8 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (20,7 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), НЕМА (1,47 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению 25 жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в 30 цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли 35 отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли свежим этианолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли третьей 40 партией свежего этианола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

35 Влажные гели на основе ZrO₂ Примера 10A и 10B удаляли по отдельности из этианольной бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этианольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 10A составляла 19,4 грамма. Влажная масса Примера 10B составляла 21,6 грамма. Для экстракции обоих Примеров 40 10A и 10B, приблизительно 800 мл 200-градусного этианола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этианольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в 45 жидкий этианол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 10A и 10B подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в отдельные 237 мл стеклянные сосуды, упакованные в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель

Примера 10А был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,3 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 46,9%. Сухой аэрогель Примера 10В был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,5 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса

5 сверхкритической экстракции 46,8%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогелей Примеров 10А и 10В, приведенных выше, удаляли из их закрытых контейнеров и высушивали в течение 1 часа на открытом воздухе перед помещением на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из

10 неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном и затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали

15 от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания пробы не содержали трещин. Цилиндры разрезали на пластинки приблизительно 1 мм или 2,5 мм толщиной. Пробы пластинок Примеров 10А и 10В подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном

20 сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную

25 стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Предварительно спеченные при 1090°C аэрогели Примеров 10А и 10В имели 45,6 и 46,2 объемных % оксидов, соответственно, как определено путем деления

30 геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

Пластинки помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724;

35 «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

40 Пробу отожженной пластинки Примера 10А анализировали при помощи XRD. 1 мм пластинки полировали с обеих сторон и 2,5 мм пластинки полировали с одной стороны при помощи шлифовального станка с 12 открытыми гранями («LAPMASTER») для всех стадий, кроме окончательной полировки. Двухосную прочность на изгиб измеряли на 2,5 мм пробах после полировки при помощи описанного выше тестового метода. Все пробы приклеивали к пластине для проб и затем шлифовали до плоской поверхности с использованием 20 микрометровой алмазной плитки («3M TRIZACT DIAMOND TILE») при скорости 30 об/мин. Абразив затем переключали на 9 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 20 микрометровых царапин. Абразив затем переключали на 3 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование

45

продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательная полировка была произведена при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER») и 3

5 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части царапин.

Пробы, отполированные с обеих сторон, были прозрачными и линии были различимы, когда пробы помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. Пробы казались красноватыми в проходящем свете и казались голубоватыми в отраженном свете.

10 Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как описано выше. После тестирования на прочность фрагмент аэрогеля Примера 10В помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii -

15 охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

FESEM производили на термический травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанного в тестовых методах выше.

Свойства спеченных пластинок приведены в Таблице 5, ниже.

20

Таблица 5						
При- мер	Плотность по Ар- химеду, г/см ³	Толщина в отпо- лированном со- стоянии, мм	T/T_L в отполирован- ном состоянии	Размер зе- рен, нм	Прочность, МПа	Композиция (XRD)
10A	6,02	0,52	1,77			[ZrO ₂ (T) основной a=3,637, c=5,177]
10B	6,05	1,71		183	494	

25

Пример 11

Для Примеров 11А и 11В, 30,2 грамма пробы золя С4 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3,05 мас.% уксусной кислоты) и 52,55 грамма золя В1 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 35,8 мас.% оксида и 3,2 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (39,3 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,15 грамма), акриловую кислоту (1,5 грамма), НЕМА (1,5 грамма) и DI воду (1,2 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажные гели на основе ZrO₂ Примеров 11А и 11В удаляли по отдельности из

этанольной бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 5 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 11А составляла 18,7 грамма. Влажная масса Примера 11В составляла 19,9 грамма. Приблизительно 850 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, 10 что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 11А и 11В подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше в пробах Примеров 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, 15 взвешивали и переносили в отдельные 237 мл стеклянные сосуды, упакованные в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 11А был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,4 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 44,4%. Сухой аэрогель Примера 11В был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,2 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 43,7%.

20 Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогелей Примеров 11А и 11В, приведенных выше, удаляли из их закрытых контейнеров и немедленно помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным 25 огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

30 После обжигания пробы не содержали трещин. Цилиндр Примера 11А разрезали на пластинки приблизительно 1 мм или 2 мм толщиной. Пластинки Примера 11А подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем 35 вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей 40 дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Предварительно спеченный при 1090°C аэрогель Примера 11А имел 47,8 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

45 Процесс спекания

2 мм пластинки Примера 11А помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (модель 56724;

«LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Пластиинку полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования

5 от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 10 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 6 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной 15 супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 6 микрометровых царапин. Проба была прозрачной и линии были различимы, когда пробу помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. Проба казалась красноватой в проходящем свете и казалась голубоватой в отраженном свете. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, 20 как описано выше. Пробу помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

25 FESEM производили на термический травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанного выше в тестовом методе.

Спеченная проба Примера 11A имела плотность по Архимеду 6,02 г/см³, T/T_L в 30 отполированном состоянии 2 при толщине в отполированном состоянии 1,1 мм и средний размер зерен 202 нм.

Примеры 12 и 13

Для Примеров 12A и 12B, 69,40 грамма пробы золя C3 (получали и подвергали 35 диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 29,5 мас.% оксида и 3,1 мас.% уксусной кислоты) и 12,4 грамма золя T2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 54,7 мас.% оксида и приблизительно 5,5 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (32,7 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (16,1 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), НЕМА (1,47 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 40 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли 45 отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистых прозрачных синих гелей. Гели удаляли

из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробы замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробы замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробы оставляли замачиваться до завершения

5 сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гели подвергали воздействию воздуха.

Для Примера 13, 73,1 грамма пробы золя С4 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 25,5 грамма золя Т2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как 10 описано выше, 26,6 мас.% оксида и 2,9 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (49,2 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,15 грамма), акриловую 15 кислоту (2,9 грамма), НЕМА (1,5 грамма) и DI воду (0,55 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и 20 перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли 25 между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли 25 свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

30 Влажные гели на основе ZrO₂ Примеров 12А, 12В и 13 удаляли по отдельности из этанольной бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса пробы Примера 12А составляла 21,7 грамма. Влажная масса пробы Примера 12В составляла 16,6 грамма. Влажная масса пробы Примера 13 составляла 20,9 грамма. Для экстракции обоих Примеров 12А, 12В и 13, 35 приблизительно 800 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в 40 жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 12А, 12В и 13 подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в отдельные 237 мл 45 стеклянные сосуды, упакованные в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 12А был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,9 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45,2%. Сухой аэрогель Примера 12В был полупрозрачным с голубым отливом и весил 9,2 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса

сверхкритической экстракции 44,6%. Сухой аэрогель Примера 13 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,5 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

5 Экстрагированные пробы аэрогелей Примеров 12A, 12B и 13, приведенных выше, удаляли из их закрытых контейнеров и высушивали в течение 1 часа на открытом воздухе перед помещением на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи 10 («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

15 После обжигания пробы Примеров 12B и 13 не содержали трещин. Пробы Примеров 12A, 12B и 13 разрезали на пластинки приблизительно 1 мм или 2,5 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 20 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение 25 минимум 1 часа. Предварительно спеченные при 1090°C аэрогели Примеров 12B и 13 имели 48,1 и 46,4 объемных % оксидов, соответственно, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

30 Пластинки помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 35 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Одну из спеченных пластинок Примера 12A анализировали при помощи XRD. 1 мм пластинки Примеров 12B и 13, полировали с обеих сторон и 2,5 мм пластинки 40 полировали с одной стороны при помощи шлифовального станка с 12 открытыми гранями («LAPMASTER») для всех стадий кроме окончательной полировки. Двухосную прочность на изгиб измеряли на 2,5 мм пробах после полировки при помощи описанного выше тестового метода. Все пробы приклеивали к пластине для проб и затем шлифовали до плоской поверхности с использованием 20 микрометровой алмазной плитки («3M TRIZACT DIAMOND TILE») при скорости 30 об/мин. Абразив затем переключали на 9 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование 45 продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 20 микрометровых царапин. Абразив затем переключали на 3 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательная полировка была произведена при помощи

полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER») и 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»)

5 до удаления большей части царапин. Пробы, отполированные с обеих сторон, были прозрачными и линии были различимы, когда пробы помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. Пробы были слегка красноватыми в проходящем свете и слегка голубоватыми в отраженном свете. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как описано выше. После тестирования на прочность фрагмент аэрогеля Примера 13
10 помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

15 FESEM производили на термический травленой пробе Примера 13, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанного выше в тестовом методе.

Свойства спеченных пластинок приведены в Таблице 6, ниже.

20

Таблица 6						
При- мер	Плотность по Ар- химеду, г/см ³	Толщина в отполированном состоянии, мм	T/T_L в отполирован- ном состоянии	Размер зе- рен, им	Прочность, МПа	Композиция (XRD)
12A	6,00					[ZrO ₂ (C) основной $a=$ 5,146]
12B	6,00	0,4	1,89			
13	6,00	1,5		236	877	

25

Пример 14

Для Примеров 14A и 14B 63,85 грамма пробы золя C4 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 26,25 грамма золя B1 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 35,8 мас.% оксида и 3,2 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (41,6 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,1 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), НЕМА (1,5 грамма) и DI воду (1,5 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажные гели на основе ZrO₂ Примера 14 удаляли по отдельности из этанольной

бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный 5 сосуд. Влажная масса пробы Примера 14A составляла 20,7 грамма. Влажная масса пробы Примера 14B составляла 16,9 грамма. Приблизительно 850 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, Примеров 14A и 14B переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, 10 что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 14A и 14B подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и 15 переносили в отдельные 237 мл стеклянные сосуды, упакованные в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 14A был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,5 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 44,4%. Сухой аэрогель Примера 14B был полупрозрачным с голубым отливом и весил 9,5 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 43,8%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогелей Примеров 14A и 14B, приведенных выше, удаляли из их закрытых контейнеров и немедленно помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным 25 огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в THERMOLYNE типа 46200 высокотемпературной печи: i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

30 После обжигания пробы не содержали трещин. Пробу цилиндра Примера 14A разрезали на пластинки приблизительно 1 мм или 2 мм толщиной. Пробу пластинок подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллиированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем 35 вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллиированной водой. Пластинки замачивали в дистиллиированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллиированной водой. Данную 40 стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем высушивали при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Предварительно спеченный (при 1090°C) аэрогель Примера 14A имел 44,3 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности 45 предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

2 мм пластинку помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в LINDBERG/BLUE M 1700°C тигельной печи модель

56724: i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Пластиинку полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования

5 от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 10 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 6 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной 15 супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 6 микрометровых царапин. Проба была прозрачной и линии были различимы, когда пробу помещали непосредственно сверху на них и на расстоянии. Проба казалась красноватой в проходящем свете и казалась голубоватой в отраженном свете. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, 20 как описано выше. Пробы помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

25 FESEM производили на термический травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанного выше в тестовом методе.

Спеченная проба Примера 14A имела плотность по Архимеду 6,01 г/см³, T/T_L в 30 отполированном состоянии 2,4 при толщине в отполированном состоянии 1 мм, и средний размер зерен 336 нм.

Примеры 15-17

Для Примера 15, 38,2 грамма диафильтрованного и концентрированного золя C1 (35,6 мас.% оксида и приблизительно 3,7 мас.% уксусной кислоты) и MEEAA (0,4 35 грамма) загружали в 500 мл RB колбу и смешивали. Метоксипропанол (25 грамм), акриловую кислоту (1,4 грамма) и HEMA (0,73 грамма) добавляли в колбу. Воду и метоксипропанол (32,6 грамма) удаляли посредством роторного испарения. 2,2'-азобис (2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,07 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 40 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению 45 чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола.

Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Для Примера 16, 117,85 граммаdiaфильтрованного и концентрированного золя C2

5 (23,1 мас.% оксида и 2,4 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (67,85 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,15 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), акриламид (0,9 грамма) и DI воду (1,2 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Для Примеров 17А и 17В, 92,38 граммаdiaфильтрованного и концентрированного золя C3 (29,5 мас.% оксида и 3,1 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу.

25 Воду (42,4 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,1 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), 1-винил-2-пирролидион (1,5 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (29 мм диаметр). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для (утверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

45 Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO₂ Примера 15 удаляли из метоксипропаноловой бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой метоксипропаноловой бане. Влажная масса пробы Примера 15 составляла

25,1 грамма. Приблизительно 735 мл метоксипропанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости, разработанного и полученного от Thar Process, Inc., Pittsburgh, PA. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из метоксипропаноловой бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкий метоксипропанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. После того, как крышка экстракционного сосуда герметично закрыта на месте, жидкий диоксид углерода прокачивали замороженным поршневым насосом (заданное значение: 12,5°C) через теплообменник для нагревания CO₂ до 60°C и в 10-л экстракционный сосуд до достижения внутреннего давления 13,3 МПа. При этих условиях диоксид углерода является сверхкритическим. После достижения рабочих условий экстрактора 13,3 МПа и 60°C, PID-управляемый игольчатый клапан регулировал давление внутри экстракционного сосуда путем открывания и закрытия, чтобы позволить выходящему потоку из экстрактора проходить через пористую 316L фриту из нержавеющей стали (полученную от Mott Corporation, New Britain, CT, номер модели 1100S-5,480 DIA-062-10-A), затем через теплообменник для охлаждения выходящего потока до 30°C, и наконец в 5-л циклонный сепараторный сосуд, который поддерживали при комнатной температуре и давлении менее чем 5,5 МПа, где экстрагированный метоксипропанол и газофазный CO₂ разделяли и собирали посредством цикла экстракции для утилизации и повторного использования. Сверхкритический диоксид углерода (scCO₂) прокачивали непрерывно через 10-л экстракционный сосуд в течение 7 часов после достижения рабочих условий. После 7-часового цикла экстракции, экстракционный сосуд медленно вентилировали в циклонный сепаратор в течение 16 часов от 13,3 МПа до атмосферного давления при 60°C перед открыванием крышки и высушенные холщовые мешочки, содержащие аэрогель Примера 15, удаляли. Сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 15 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 14,3 г, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 43%.

Влажные гели на основе ZrO₂ Примеров 16 и 17 удаляли по отдельности из этанольной бани, взвешивали, отдельно помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса пробы Примера 16 составляла 21,4 грамма. Влажная масса пробы Примера 17A составляла 19 грамм. Влажная масса пробы Примера 17B составляла 21,2 грамма. Для экстракции обоих Примеров 16 и 17, приблизительно 800 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 16 и 17 подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в отдельные 237 мл стеклянные сосуды, упакованные в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 16 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,6 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45,8%. Сухой аэрогель Примера 17A был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,4 грамма, что соответствовало общей потере массы во

время процесса сверхкритической экстракции 45,3%. Сухой аэрогель Примера 17В был полупрозрачным с голубым отливом.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированную пробу Примера 15 помещали на подложки из глиноземного

огнеупорного картона в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в THERMOLYNE Type 46200 высокотемпературной печи: i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; и v - охлаждали от 600°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После выгорания органических веществ фрагмент пробы помещали на подложку из глиноземного огнеупорного картона в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 665°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 665°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и iii - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Отожженную пробу разрезали на пластинки приблизительно 1 мм толщиной.

Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянного сосуда, содержащем дистиллированную воду на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа.

Пробу Примера 16 выше помещали в 118 мл стеклянный сосуд с крышкой. Крышка имела отверстие 6,35 мм диаметром сверху для достижения медленного высушивания пробы. Пробу сушили таким образом в течение 402 часов и она имела потерю массы 2%. Пробу помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания проба не содержала трещин. Цилиндр разрезали на пластинки приблизительно 1 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на приблизительно 17 часов. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа.

Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 17А выше анализировали для определения BET площади поверхности, размера пор и пористости. Аэрогель Примера 17А имел 274 м²/г площадь поверхности MBET, 0,820 см³/г общего объема пор и 120 Å среднего диаметра пор.

Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 17В выше удаляли из его закрытого контейнера и помещали в 118 мл стеклянный сосуд с крышкой. Крышка имела отверстие 6,35 мм диаметром в верхней части для достижения медленного высушивания пробы. Пробу высушивали таким образом в течение 1 часа перед помещением на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE Type 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания пробы не содержала трещин. Цилиндр разрезали на пластинки приблизительно 2,5 мм толщиной. Пластинки пробы Примера 17В подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90°C в течение минимум 1 часа. Аэрогель Примера 16 имел 11,65 объемных % оксидов, в то время как предварительно спеченный при 1090°C аэрогель Примера 16 имел 53,1 объемных % оксидов. Значения объемных процентов оксидов рассчитывали при помощи способа, описанного выше. Предварительно спеченный при 1090°C аэрогель Примера 17В имел 47,9 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

Пробу пластинки Примера 15 помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1210°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1210°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1210°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Проба имела желтовато-коричневый цвет. Отожженную пластинку анализировали при помощи XRD. Одну сторону пластинки полировали при помощи полировочного оборудования, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали при помощи 6 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION»)

на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали при помощи 3 микрометровой алмазной сусpenзии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 6

5 микрометровых царапин. Отполированную пластинку помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1160°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1160°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1160°C до 20°C при скорости 600°C/час.

10 FESEM производили на термический травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанного выше в тестовом методе.

Одну из высушенных пластинок Примера 16 помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным

15 картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в LINDBERG/BLUE M 1700°C тигельной печи модель 56724, полученной от Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA: i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час, ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час, iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов, iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

20 Отожженная проба была прозрачной и бесцветной. Пробу полировали при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND 25 LAPPING FILM 668X»), Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 6 микрометровой алмазной сусpenзии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9

25 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной сусpenзии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 6 микрометровых царапин. Отожженная и отполированная пластинка была прозрачной и линии были различимы, когда пробу помещали непосредственно сверху на них.

30 35 Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как описано выше.

Пластинки пробы Примера 17В помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

40 45 2,5 мм пластинки полировали с одной стороны при помощи шлифовального станка с 12 открытыми гранями («LAPMASTER») для всех стадий, кроме стадии окончательной полировки. Двухосную прочность на изгиб измеряли на 2,5 мм пробах после полировки при помощи описанного выше тестового метода. Все пробы приклеивали к пластинке для проб и затем шлифовали до плоской поверхности при помощи 20 микрометровой алмазной плитки («3M TRIZACT DIAMOND TILE») при скорости 30 об/мин. Абразив

затем переключали на 9 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 20 микрометровых царапин. Абразив затем переключали на 3 микрометровую алмазную плитку («3M TRIZACT DIAMOND TILE») и шлифование продолжали при 30 об/мин до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательная полировка была произведена при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER») и 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части царапин. После тестирования на прочность фрагмент аэрогеля Примера 17В помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

FESEM производили на термически травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанного выше в тестовом методе.

Один из фрагментов пробы Примера 17В на двухосную прочность на изгиб 20 подвергали XRD анализу.

Свойства спеченных пластинок приведены в Таблице 7, ниже.

Таблица 7

Пример	Плотность по Архимеду, г/см ³	Толщина в отполированном состоянии, мм	T/T _L в отполированном состоянии	Размер зерен, нм	Прочность, МПа	Композиция (XRD)
15				262		[ZrO ₂ (C) основной а=5,138]
16	5,98	0,47	1,97			
17В	5,96	1,71		497	340	[ZrO ₂ (C) а=5,15]

Пример 18

Для Примера 18, 83,1 грамма диафильтрованного и концентрированного золя С3 (29,5 мас.% оксида и 3,15 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (42,45 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,2 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), НЕМА (1,5 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные

выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO₂ Примера 18 удаляли из этанольной бани, взвешивали,

5 помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 18 составляла 11,6 грамма. Приблизительно 765 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической 10 жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу примера 18 подвергали такому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл 15 стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 18 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 6,6 г, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 43,1%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 18 выше удаляли из его закрытого 20 контейнера и высушивали в течение 1 часа на открытом воздухе перед помещением на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; 25 iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания проба не содержала трещин. Цилиндр разрезали на пластинки 30 приблизительно 2 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой.

35 Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Предварительно спеченный (при 1090°C) 40 аэрогель Примера 18 имел 47,9 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

Пластинку помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном 45 тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2

часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час. Плотность по Архимеду измеряли как 6 г/см³, как описано в приведенной выше процедуре.

Спеченную пластинку Примера 18 полировали с обеих сторон при помощи 5 полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»), Сначала пробу шлифовали до плоской поверхности при помощи 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (деталь №: 156145 от Buehler). Затем 30 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M 10 DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большинства 30 микрометровых царапин. Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку 3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большинства 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали при помощи 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки 15 («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. 20 Окончательно пробу полировали при помощи 0,25 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») (оба получены от Buehler, Lake Bluff, IL) до удаления большинства 3 микрометровых царапин. Пластинку монтировали в соединительном креплении (Модель 150 от South Bay Technology, Inc.) во время шлифования и полировки для сохранения 25 плоских и параллельных сторон. Пластинку прикрепляли к соединительному креплению при помощи термоплавкого клея («QUICKSTICK 135»). Одну сторону пластины шлифовали и полировали, затем пластиинку снова монтировали и другую сторону шлифовали и полировали.

Общее пропускание составляло 61,5%, коэффициент диффузного пропускания 25 составлял 11,8% и мутность составляла 19,1%, измеряли при помощи спектрофотометрической процедуры, описанной выше. TLT и DLT спектры приведены на ФИГ. 2 и 3 как 1018 и 1118, соответственно. Толщина пробы составляла 1,01 мм.

Пример 19

Для Примеров 19A, 19B и 19C 24,4 грамма пробы золя C4 (получали и подвергали 30 диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 76,6 грамма золя T2 (получали и подвергали диафильтрации и 35 концентрировали, как описано выше, 26,6 мас.% оксида и 2,9 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (52,5 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немногого сухого материала. Этанол 40 (15,1 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), HEMA (1,5 грамма) и DI воду (1,5 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем 45 продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гели удаляли из их контейнеров и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом (денатурированным). Пробы замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли свежим этианолом. Пробы замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли третьей партией свежего этианола. Пробы оставляли замачиваться до

завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гели подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

- 5 Влажные гели на основе ZrO₂ Примера 19А, 19В и 19С удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 19А составляла 20,8 грамма. Влажная масса Примера 19В составляла 19,5 грамма. Влажная масса Примера 19С составляла 20,3 грамма. Приблизительно 10 735 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C.
- 15 Пробы примера 19 подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 19А был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,2 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса 20 сверхкритической экстракции 46,2%. Сухой аэрогель Примера 19В был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,3 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,2%. Сухой аэрогель Примера 19С был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,9 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 46,3%.

- 25 Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогелей Примеров 19А, 19В и 19С выше удаляли из их закрытых контейнеров и высушивали в течение 1 часа на открытом воздухе перед помещением на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе 30 в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

35 После обжигания проба не содержала трещин. Цилиндр разрезали на пластинки приблизительно 2 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли 40 приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой.

Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили 45 при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Предварительно спеченные при 1090°C аэрогели Примеров 19А, 19В и 19С имели 46,4 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

Пластинки помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час. Плотность по Архимеду измеряли как 6,1 г/см³, как описано в приведенной выше процедуре.

Спеченную пластинку Примера 19C полировали с обеих сторон при помощи 10 полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Сначала пробу шлифовали до плоской поверхности при помощи 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (идентифицированного как деталь №156145, Buehler). Затем 30 микрометровую алмазную 15 шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 45 микрометровых царапин. Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали при помощи 3 микрометровой алмазной сусpenзии («METADI DIAMOND SUSPENSION») 20 на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали при помощи 0,25 микрометровой алмазной сусpenзии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 3 микрометровых царапин. Пластинку монтировали в соединительном креплении (Модель 25 150, South Bay Technology, Inc.) во время шлифования и полировки для сохранения плоских и параллельных сторон. Пластинку прикрепляли к соединительному креплению при помощи термоплавкого клея («QUICKSTICK 135»). Одну сторону пластинки шлифовали и полировали, затем пластинку снова монтировали и другую сторону шлифовали и полировали.

Общее пропускание составляло 44,2%, коэффициент диффузного пропускания 30 составлял 29,3% и мутность составляла 66,2%, измеряли при помощи спектрофотометрической процедуры, описанной выше. TLT и DLT спектры приведены на ФИГ. 2 и 3 как 1019 и 1119, соответственно. Толщина пробы составляла 0,97 мм.

Пластинки Примеров 19A и 19B подвергали тесту гидролитической стабильности и 35 они его прошли. Пластины Примеров 19A и 19B подвергали 5 часовому воздействию насыщенного пара при 135°C под давлением 0,2 МПа еще до пяти дополнительных раз. Фазовых переходов не наблюдали во время этих тестов гидролитической стабильности при каждом из 5, 10, 15 и 30 часов воздействия.

Пример 20

Для Примеров 20A, 20B, 20C, 20D, 20E и 20F, 96,9 грамма пробы золя С4 (получали 40 и подвергалиdiafiltration и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 102,2 грамма золя Т2 (получали и подвергали diafiltration и концентрировали, как описано выше, 26,6 мас.% оксида и 2,9 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (102,2 грамма) удаляли 45 посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (30,3 грамма), акриловую кислоту (5,8 грамма), HEMA (2,9 грамма) и DI воду (3 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил)

(«VAZO 67») (0,3 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гели удаляли из контейнеров и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом (денатурированным). Пробы замачивали в течение 24 часов, 10 затем этианол заменяли свежим этианолом. Пробы замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли третьей партией свежего этианола. Пробы оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гели подвергали воздействию воздуха.

15 **Процесс экстракции**

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 20A, 20B, 20C, 20D, 20E и 20F удаляли из этианольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и затем недолго хранили в другой этианольной бане перед погружением в 10-л 20 экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 20A составляла 21 грамм. Влажная масса Примера 20B составляла 19,8 грамма. Влажная масса Примера 20C составляла 20,2 грамма. Влажная масса Примера 20D составляла 19 грамм. Влажная масса Примера 20E составляла 18,1 грамма. Влажная масса Примера 20F составляла 21 грамм. Приблизительно 855 мл 200-градусного этианола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, 25 содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этианольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в жидкый этианол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 20A, 20B, 20C, 20D, 20E и 20F подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше в пробах Примеров 1 и 2. После этого 30 сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 20A был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,4 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45,7%. Сухой аэрогель Примера 20B был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11 грамм, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической 35 экстракции 44,4%. Сухой аэрогель Примера 20C был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,1 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45,1%. Сухой аэрогель Примера 20D был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10,6 грамма, что соответствовало общей 40 потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 44,2%. Сухой аэрогель Примера 20E был полупрозрачным с голубым отливом и весил 10 грамм, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 44,8%. Сухой аэрогель Примера 20F был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,6 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса 45 сверхкритической экстракции 44,8%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированные пробы аэрогелей Примеров 20A, 20B, 20C, 20D, 20E и 20F, приведенных выше, удаляли из их закрытых контейнеров. Пробы Примеров 20C, 20E

и 20F треснули. Пробы аэрогелей Примеров 20A, 20B и 20C не содержали трещин и их помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE

5 TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания пробы Примеров 20B и 20D не содержали трещин. Проба Примера

10 20A треснула. Пробы Примеров 20B и 20D разрезали на пластинки приблизительно 2 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16

15 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Предварительно спеченные при 1090°C аэрогели

20 Примеров 20B и 20D имели 44,4 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

25 Пластинки помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2

30 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час. Плотность по Архимеду измеряли как 6,04 г/см³, как описано в приведенной выше процедуре.

Спеченную пластинку Примера 20D полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства

35 («BETA GRINDER-POLISHER»). Сначала пробу шлифовали до плоской поверхности при помощи 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (идентифицированного как деталь №: 156145 от Buehler). Затем 30 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 45 микрометровых царапин. Затем 9 микрометровую

40 алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали при помощи 3 микрометровой алмазной сусpenзии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали при помощи 0,25

45 микрометровой алмазной сусpenзии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 3 микрометровых царапин. Пластинку монтировали в соединительном креплении во время шлифования и полировки для сохранения плоских и параллельных сторон.

Пластинку прикрепляли к соединительному креплению при помощи термоплавкого клея («QUICKSTICK 135»). Одну сторону пластинки шлифовали и полировали, затем пластинку снова монтировали и другую сторону шлифовали и полировали.

Общее пропускание составляло 58,3%, коэффициент диффузного пропускания

5 составлял 14,2% и мутность составляла 24,3%, измеряли при помощи спектрофотометрической процедуры, описанной выше. TLT и DLT спектры приведены на ФИГ. 2 и 3 как 1020 и 1120, соответственно. Толщина пробы составляла 1,01 мм.

10 Пластинку Примера 20В подвергали тесту гидролитической стабильности и она его прошла. Пластинку Примера 20В подвергали 5 часовому воздействию насыщенного пара при 135°C под давлением 0,2 МПа еще до пяти дополнительных раз. Фазовых переходов не наблюдали во время этих тестов гидролитической стабильности при каждом из 5, 10, 15 и 30 часов воздействия.

Пример 21

15 Для Примеров 21A, 21B, 21C, 21D, 21E и 21F 146,1 грамма пробы золя C4 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 51,1 грамма золя T2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 26,6 мас.% оксида и 2,9 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (100,2 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого 20 материала. Этанол (30,3 грамма), акриловую кислоту (5,8 грамма), НЕМА (2,95 грамма) и DI воду (3 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,3 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой 25 вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в 30 печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гели удаляли из контейнеров и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом (денатурированным). Пробы замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли свежим этианолом. Пробы замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли третьей партией свежего этианола. Пробы оставляли замачиваться до 35 завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гели подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажные гели на основе ZrO₂ Примеров 21A, 21B, 21C, 21D, 21E и 21F удаляли из этианольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольших холщовых мешочеков и 40 затем недолго хранили в другой этианольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 21A составляла 21,8 грамма. Влажная масса Примера 21B составляла 20,4 грамма. Влажная масса Примера 21C составляла 20,9 грамма. Влажная масса Примера 21D составляла 20,9 грамма. Влажная масса Примера 21E составляла 21,2 грамма. Влажная масса Примера 21F составляла 14 грамм. Приблизительно 735 мл 200-градусного этианола добавляли в 10-л экстрактор блока 45 лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщевые мешочки, содержащие влажные гели на основе диоксида циркония, переносили из этианольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажные гели полностью погружали в

жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробы Примеров 21A, 21B, 21C, 21D, 21E и 21F подвергали тому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухие аэрогели удаляли из их холщовых мешочеков, взвешивали и переносили в 237 мл 5 стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 21A был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,9 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45,4%. Сухой аэрогель Примера 21B был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,1 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса 10 сверхкритической экстракции 45,6%. Сухой аэрогель Примера 21C был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,3 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45,9%. Сухой аэрогель Примера 21D был непрозрачным и треснул и весил 12,7 грамма, что соответствовало общей потере массы 15 во время процесса сверхкритической экстракции 39,2%. Сухой аэрогель Примера 21E был непрозрачным и треснул и весил 12,7 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 40,1%. Сухой аэрогель Примера 21F был непрозрачным и треснул и весил 8,5 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 39,3%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

20 Экстрагированные пробы аэрогеля Примеров 21A, 21B и 21C, приведенных выше, удаляли из их закрытых контейнеров и помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в 25 высокотемпературной печи («THERMOLYNE TYPE 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

30 После обжигания пробы не содержали трещин. Цилиндры разрезали на пластинки приблизительно 2 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой.

35 Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа. Предварительно спеченные при 1090°C аэрогели Примеров 21A, 21B и 21C имели 46,6 объемных % оксидов, как определено путем 40 деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

Пластинки Примеров 21A, 21B и 21C помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем 45 спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/

час. Плотность по Архимеду измеряли как 6 г/см³, как описано в приведенной выше процедуре.

Спеченную пластинку Примера 21С полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Сначала пробу шлифовали до плоской поверхности при помощи 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (идентифицированного как деталь №:156145 от Buehler). Затем 30 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 45 микрометровых царапин. Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали при помощи 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали при помощи 0,25 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 3 микрометровых царапин. Пластинку монтировали в соединительном креплении во время шлифования и полировки для сохранения плоских и параллельных сторон.

Пластинку прикрепляли к соединительному креплению при помощи термоплавкого клея («QUICKSTICK 135»). Одну сторону пластинки шлифовали и полировали, затем пластинку снова монтировали и другую сторону шлифовали и полировали.

Общее пропускание составляло 65,2%, коэффициент диффузного пропускания составлял 8,9% и мутность составляла 13,7%, измеряли при помощи спектрофотометрической процедуры, описанной выше. TLT и DLT спектры приведены на ФИГ. 2 и 3 как 1021 и 1121, соответственно. Толщина пробы составляла 1,00 мм.

Пластинки Примеров 21А и 21С подвергали тесту гидролитической стабильности и они его прошли. Пластинки Примеров 21А и 21С подвергали 5 часовому воздействию насыщенного пара при 135°C под давлением 0,2 МПа еще до пяти дополнительных раз. Фазовых переходов не наблюдали во время этих тестов гидролитической стабильности при каждом из 5, 10, 15 и 30 часов воздействия.

Пример 22

Для Примера 22, 108,2 грамма диафильтрованного и концентрированного золя А1 (25,6 мас.% оксида и 2,3 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (58,2 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,2 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма) и НЕМА (1,5 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли свежим этианолом. Пробу

замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

⁵ **Процесс экстракции**

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 22 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 22 составляла 22,1 грамма. Приблизительно 785 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 22 подвергали такому же процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 22 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 12,1 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции ²⁰ 45,7%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 22, приведенного выше, удаляли из его закрытого контейнера и помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземом, затем обжигали на воздухе в соответствии ²⁵ со следующей схемой в тигельной печи (модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 600°C при скорости 10°C/час; ii - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1090°C в течение 1 часа; и iv - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания проба не содержала трещин. Цилиндр разрезали на пластинки

³⁰ приблизительно 1,8 мм толщиной. Пластинки подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH_4OH и пластиинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH_4OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой.

³⁵ Пластиинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластиинки затем сушили при 40°C.

⁴⁰ **Процесс спекания**

Пластиинку помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час.

Спеченную пластиинку Примера 22 полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим

приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Сначала пробу шлифовали до плоской поверхности при помощи 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (идентифицированного как деталь №:156145 от Buehler). Затем 30 микрометровую 5 алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 45 микрометровых царапин. Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали при помощи 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») 10 на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали при помощи 0,25 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 3 микрометровых царапин. Пластиинку монтировали в соединительном креплении во 15 время шлифования и полировки для сохранения плоских и параллельных сторон. Пластиинку прикрепляли к соединительному креплению при помощи термоплавкого клея («QUICKSTICK 135»). Одну сторону пластиинки шлифовали и полировали, затем пластиинку снова монтировали и другую сторону шлифовали и полировали.

Общее пропускание составляло 34,7%, коэффициент диффузного пропускания 20 составлял 31,8% и мутность составляла 95,3%, измеряли при помощи спектрофотометрической процедуры, описанной выше. TLT и DLT спектры приведены на ФИГ. 2 и 3 как 1022 и 1122, соответственно. Толщина пробы составляла 1,01 мм.

Пример 23

Для получения Примера 23, золь S4 подвергали диафильтрации и концентрировали, 25 как описано выше для золя T1. Полученный в результате золь имел 54,9 мас.% ZrO_2/Y_2O_3 и приблизительно 5,5 мас.% уксусной кислоты. Золь (100,24 грамма) загружали в 500 мл круглодонную (RB) колбу. Этанол (30 грамм), акриловую кислоту (5,75 грамма) и НЕМА (4,5 грамма) добавляли в колбу. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,4 грамма) добавляли и содержимое перемешивали в течение 4 часов. Содержимое 30 колбы затем продували N_2 газом в течение 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в 35 печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до 40 завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 23 удаляли из этанольной бани, взвешивали, 45 помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 23 составляла 19,6 грамма. Приблизительно 700 мл 200-градусного этанола

добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом,

5 который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 23 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 23 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 9,9 грамма, что
10 соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции приблизительно 50%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 23, приведенного выше, удаляли из его закрытого контейнера и помещали на подложку из шариков диоксида циркония в
15 глиноземном тигле, покрытом глиноземом, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 600°C при скорости 10°C/час; ii - нагревали от 600°C до 1000°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1000°C в течение 1 часа; и iv - охлаждали от 1000°C до 20°C при скорости 600°C/час.

20 После обжигания проба не содержала трещин. Цилиндр подвергали ионному обмену путем его изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллиированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и цилиндр замачивали всю ночь в течение 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд
25 наполняли дистиллиированной водой. Цилиндр замачивали в дистиллиированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллиированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллиированной воды. Цилиндр затем высушивали при 60°C всю ночь.

30 Цилиндр разрезали на пластинки приблизительно 1,8 мм толщиной. Пластинки высушивали при 90-125°C.

Процесс спекания

Пластинку помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1000°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от
35 1000°C до 1225°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1225°C в течение 2 часов; iv - охлаждали от 1225°C до 20°C при скорости 600°C/час.

40 Спеченную пластинку Примера 23 полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Сначала пробу шлифовали до плоской поверхности при помощи 45 микрометрового алмазного диска в металлической оправе (идентифицированного как деталь №:156145 от Buehler). Затем 30 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 45 микрометровых царапин. Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPING FILM 668X») использовали до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Окончательно пробу
45 полировали при помощи 3 микрометровой алмазной супензии («METADI DIAMOND

SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH») до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательные пластиинки были приблизительно 13 мм диаметром и 0,9 мм толщиной. T/T_L измеряли как 0,96, как описано выше. Среднюю двухосную прочность на изгиб измеряли как 1163 МПа при помощи тестового метода, описанного выше. Размер зерен измеряли как 192 нм при помощи FESEM исследования поверхности разлома и при помощи метода пересекающихся линий в соответствии с методами, описанными выше.

Пример 24

Для Примера 24, 48,8 грамма пробы золя C4 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 153,2 грамма золя T2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 26,6 мас.% оксида и 2,55 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (102,7 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немногого сухого материала. Этанол (30,3 грамма), акриловую кислоту (5,8 грамма), НЕМА (2,9 грамма) и DI воду (0,7 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,3 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 6 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 24 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 24 составляла 20,2 грамма. Приблизительно 835 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 24 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 24 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,1 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 24, полученную выше, удаляли из его закрытого контейнера и помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE Type 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час; ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

После обжигания проба не содержала трещин. Цилиндр разрезали на пластинки приблизительно 1 мм толщиной. Пластинки Примера 24 подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа.

Предварительно спеченный при 1090°C аэрогель Примера 24 имел 46,5 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

Пластинку помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1250°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1250°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1250°C до 20°C при скорости 600°C/час. Эту подобную пластинку спекали снова, как описано выше, но с выдерживанием при 1250°C в течение 20 часов.

Спеченную пластинку полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPLING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPLING FILM 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 6 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 6 микрометровых царапин. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как описано выше. Диск анализировали при помощи дифракции рентгеновских лучей для определения

присутствующих фаз.

После проведения XRD пробу помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

FESEM проводили на термический травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанного выше в тестовом методе.

Свойства спеченной пластинки Примера 24 приведены в Таблице 8, ниже.

Таблица 8						
Пример	Плотность по Архимеду, г/см ³	Толщина в отполированном состоянии, мм	T/T _L d отполированном состоянии	Размер зерен, нм	Прочность, МПа	Фазовая композиция(XRD)
24	6,04	0,54	1,08	168		[ZrO ₂ (Cl)2% a=5,39; ZrO ₂ (C2) 15% a=5,15; ZrO ₂ (T) 83% a=3,61 c=5,18]

Пример 25

Для Примера 25, 48,8 грамма пробы золя С4 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 27,9 мас.% оксида и 3 мас.% уксусной кислоты) и 153,2 грамма золя Т2 (получали и подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше, 26,6 мас.% оксида и 2,55 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (102,7 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (30,3 грамма), акриловую кислоту (5,8 грамма), НЕМА (2,9 грамма) и DI воду (0,7 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,3 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом (6 минут). Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли свежим этианолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли третьей партией свежего этианола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO₂ Примера 25 удаляли из этианольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этианольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 25 составляла 20,2 грамма. Приблизительно 835 мл 200-градусного этианола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этианольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель

5 полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 25 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянnyy сосуд упакованный, в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 25 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,1 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 45%.

Процесс выгорания органических веществ и предварительного спекания

10 Экстрагированную пробу аэрогеля Примера 25, полученную выше, удаляли из его закрытого контейнера и помещали на подложку из шариков диоксида циркония в тигле из неглазурованного фарфора, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем обжигали на воздухе в соответствии со следующей схемой в высокотемпературной печи («THERMOLYNE Type 46200»): i - нагревали от 20°C до 225°C при скорости 18°C/час;

15 ii - выдерживали при 225°C в течение 24 часов; iii - нагревали от 225°C до 400°C при скорости 6°C/час; iv - нагревали от 400°C до 600°C при скорости 18°C/час; v - нагревали от 600°C до 1090°C при скорости 120°C/час; и vi - охлаждали от 1090°C до 20°C при скорости 600°C/час.

20 После обжигания пробы не содержала трещин. Цилиндр разрезали на пластинки приблизительно 1 мм толщиной. Пластинки Примера 25 подвергали ионному обмену путем их изначального размещения в 118 мл стеклянном сосуде, содержащем дистиллированную воду, на глубине приблизительно 2,5 см и затем вакуумной инфильтрации. Воду заменяли приблизительно 2,5 см глубиной 1,0N NH₄OH и пластинки замачивали на ночь на 16 часов или дольше. NH₄OH затем выливали и сосуд наполняли 25 дистиллированной водой. Пластинки замачивали в дистиллированной воде в течение 1 часа. Воду затем заменяли свежей дистиллированной водой. Данную стадию повторяли, пока pH воды для пропитки не становилось равным pH свежей дистиллированной воды. Пластинки затем сушили при 90-125°C в течение минимум 1 часа.

30 Предварительно спеченный при 1090°C аэрогель Примера 25 имел 46,6 объемных % оксидов, как определено путем деления геометрической плотности предварительно спеченной пластинки на плотность по Архимеду спеченной пластинки и затем умножения на 100.

Процесс спекания

35 Пластинку помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле, покрытом глиноземным огнеупорным картоном, затем спекали на воздухе в соответствии со следующей схемой в тигельной печи (Модель 56724; «LINDBERG/BLUE M 1700°C»): i - нагревали от 20°C до 1090°C при скорости 600°C/час; ii - нагревали от 1090°C до 1500°C при скорости 120°C/час; iii - выдерживали при 1500°C в течение 2 часов; и iv - охлаждали от 1500°C до 20°C при скорости 600°C/час.

40 Спеченную пластинку полировали с обеих сторон при помощи полировочного оборудования от Buehler, состоящего из головки с электрическим приводом («VECTOR POWER HEAD») и шлифовально-полировочного устройства («BETA GRINDER-POLISHER»). Пробу шлифовали до плоской поверхности с обеих сторон при помощи 30 микрометровой алмазной шлифовальной пленки («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X»). Затем 9 микрометровую алмазную шлифовальную пленку («3M DIAMOND LAPPING FILM 668X») использовали с обеих сторон до удаления большей части 30 микрометровых царапин. Затем пробу полировали с обеих сторон при помощи 6 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани

для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 9 микрометровых царапин. Окончательно пробу полировали с обеих сторон при помощи 3 микрометровой алмазной суспензии («METADI DIAMOND SUSPENSION») на ткани для полировки («TEXMET POLISHING CLOTH»), до удаления большей части 6

5 микрометровых царапин. Плотность по Архимеду и T/T_L измеряли, как описано выше. Диск анализировали при помощи дифракции рентгеновских лучей для определения присутствующих фаз.

10 После проведения XRD пробу помещали на подложку из шариков диоксида циркония в глиноземном тигле и термически вытравливали на воздухе в скоростной температурной печи (CM Furnaces Inc.) следующим образом: i - нагревали от 20°C до 1200°C при скорости 450°C/час; ii - выдерживали при 1200°C в течение 0,5 часа; и iii - охлаждали от 1200°C до 20°C при скорости 600°C/час.

15 FESEM проводили на термический травленой пробе, как описано в тестовом методе, приведенном выше. Размер зерен определяли при помощи метода пересекающихся линий, описанного выше в тестовом методе.

Свойства спеченной пластинки Примера 25 приведены в Таблице 9, ниже.

20 Таблица 9

Пример	Плотность по Архимеду, г/см	Толщина в отполированном состоянии, мм	T/T_L в отполированном состоянии	Размер зерен, нм	Прочность, МПа	Фазовая композиция (XRD)
25	6,05	0,57	1,00	444		[$ZrO_2(C2)$ 50% $a=5,14$; $ZrO_2(T)$ 50% $a=3,60$ $c=5,18$]

Пример 26

Для получения Примера 26, золь S3 подвергали диафильтрации и концентрировали, 25 как описано выше для золя T1. Полученный в результате золь имел 54,3 мас.% ZrO_2/Y_2O_3 и 5,6 мас.% уксусной кислоты. Золь (50 грамм) загружали в 500 мл RB колбу. Этанол (15,15 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма) и этоксилированный пентаэритритол тетраакрилат («SR454») (1,5 грамма) добавляли в колбу. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и содержимое перемешивали 30 для растворения 2,2'-азобис(2-метилбутироитрила) («VAZO 67»). Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень 35 малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 12 часов, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этианолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол заменяли свежим этианолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этианол 40 заменяли третьей партией свежего этианола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

45 Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 26 удаляли из этианольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этианольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 26 составляла 21,4 грамма. Приблизительно 805 мл 200-градусного этианола

добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, 5 который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 26 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 26 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,2 грамма, что 10 соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,7%.

Пример 27

Для получения Примера 27, золь S3 подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше для золя T1. Полученный в результате золь имел 54,2 мас.% ZrO₂/Y₂O₃ 15 и 5,6 мас.% уксусной кислоты. Золь (50 грамм) загружали в 500 мл RB колбу. Этанол (15,1 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма) и полиэтиленгликоль (400) диметакрилат («SR603») (1,5 грамма) добавляли в колбу. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и содержимое перемешивали для растворения 2,2'-азобис (2-метилбутиронитрила) («VAZO 67»). Содержимое колбы затем продували N₂ газом 20 в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться 25 приблизительно 12 часов, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей 30 партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO₂ Примера 27 удаляли из этанольной бани, взвешивали, 35 помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 27 составляла 19,9 грамма. Приблизительно 765 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, 40 переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 27 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл 45 стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 27 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,1 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 44,2%.

Пример 28

Для получения Примера 28, золь S3 подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше для золя T1. Полученный в результате золь имел 54,2 мас.% $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ и 5,6 мас.% уксусной кислоты. Золь (50 грамм) загружали в 500 мл RB колбу. Этанол (15,1 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма) и этоксилированный пентаэритритол тетраакрилат («SR494») (1,5 грамма) добавляли в колбу. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и содержимое перемешивали для растворения 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) («VAZO 67»). Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться приблизительно 12 часов, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергался воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 28 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 28 составляла 22,2 грамма. Приблизительно 765 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкый этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 28 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 28 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,4 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 48,6%.

Пример 29

Для получения Примера 29, золь S3 подвергали диафильтрации и концентрировали, как описано выше для золя T1. Полученный в результате золь имел 54,2 мас.% $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ и 5,6 мас.% уксусной кислоты. Золь (50 грамм) загружали в 500 мл RB колбу. Этанол (15,3 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма) и этоксилированный (9) триметилолпропан триакрилат («SR502») (1,5 грамма) добавляли в колбу. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и содержимое перемешивали для растворения 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила), («VAZO 67»). Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый

контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться приблизительно 12 часов, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, 5 минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO₂ Примера 29 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой 15 этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 29 составляла 22,5 грамма. Приблизительно 765 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, 20 переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 29 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель 25 Примера 29 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,9 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 47,1%.

Пример 30

Для получения Примера 30, золь S3 подвергали диафильтрации и концентрировали, 30 как описано выше для золя T1. Полученный в результате золь имел 54,2 мас.% ZrO₂/Y₂O₃ и 5,6 мас.% уксусной кислоты. Золь (50 грамм) загружали в 500 мл RB колбу. Этанол (15,15 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма) и этоксилированный (15) 35 триметилолпропан триакрилат («SR9035») (1,5 грамма) добавляли в колбу. 2,2'-азобис (2-метилбутиронитрил) («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и содержимое перемешивали для растворения 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила), («VAZO 67»). Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и 40 жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 12 часов, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали 45 в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель

подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 30 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой 5 этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 30 составляла 22,1 грамма. Приблизительно 765 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической 10 жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, 15 который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 30 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель 15 Примера 30 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,9 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 46,2%.

Пример 31

Для Примера 31, 92,36 грамма диафильтрованного и концентрированного золя С3

20 (29,5 мас.% оксида и 3,1 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (42,4 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немногого сухого материала. Этanol (15,2 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), этоксилированный пентаэритритол тетраакрилат(«8K454») (1,5 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали приблизительно 2 дня, что приводило 25 к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) 30 загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы 35 оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем 40 этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 31 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 31 составляла 21,7 грамма. Приблизительно 790 мл 200-градусного этанола 45 добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель

5 полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 31 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 31 был полупрозрачным с голубым отливом.

Пример 32

Для Примера 32, 92,4 грамма диафильтрованного и концентрированного золя С3 (29,5 мас.% оксида и 3,1 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (42,3 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,2 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), этоксилированный (15) триметилолпропан триакрилат («SR9035») (1,5 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали приблизительно 2 дня, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), (VAZO 15 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N₂ газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы 20 оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол 25 заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

30 Влажный гель на основе ZrO₂ Примера 32 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 32 составляла 20,4 грамма. Приблизительно 790 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической 35 жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 32 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого 40 сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 32 был полупрозрачным с голубым отливом.

Пример 33

45 Для Примера 33, 83,1 грамма диафильтрованного и концентрированного золя С3 (29,5 мас.% оксида и 3,1 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (42,5 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этанол (15,15 грамма), акриловую кислоту (2,9 грамма), бутилакрилат (1,5 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали

всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 33 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 33 составляла 21,2 грамма. Приблизительно 765 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 33 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 33 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,9 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции 43,9%.

Пример 34

Для Примера 34, 117,9 грамма диафильтрованного и концентрированного золя С2 (23,1 мас.% оксида и 2,4 мас.% уксусной кислоты) загружали в 500 мл RB колбу. Воду (67,9 грамма) удаляли посредством роторного испарения, что приводило к получению вязкого немного сухого материала. Этanol (15,2 грамма), акриловую кислоту (4,6 грамма), НЕМА (2,4 грамма) и DI воду (1,8 грамма) добавляли в колбу. Содержимое перемешивали всю ночь, что приводило к получению жидкого прозрачного золя. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), («VAZO 67») (0,15 грамма) добавляли и перемешивали до растворения. Содержимое колбы затем продували N_2 газом в течение 3 минут. Пробу (прозрачную и низкой вязкости) загружали в цилиндрические контейнеры (диаметр 29 мм). Каждый контейнер имел приблизительно 18 мл объема и каждый герметично закрывали с обоих концов (очень малую воздушную прослойку оставляли между верхней частью и жидкостью). Пробы оставляли отстаиваться в течение приблизительно 1 часа, затем помещали в печь для отверждения (50°C, 4 часа). Это привело к получению чистого прозрачного синего геля. Гель удаляли из контейнера и помещали в 473 мл сосуд с широким горлом. Сосуд наполняли этанолом (денатурированным). Пробу

замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли свежим этанолом. Пробу замачивали в течение 24 часов, затем этанол заменяли третьей партией свежего этанола. Пробу оставляли замачиваться до завершения сверхкритической экстракции. Указанные выше манипуляции производили, минимизируя количество времени, в течение которого

5 гель подвергали воздействию воздуха.

Процесс экстракции

Влажный гель на основе ZrO_2 Примера 34 удаляли из этанольной бани, взвешивали, помещали внутрь небольшого холщового мешочка и затем недолго хранили в другой

10 этанольной бане перед погружением в 10-л экстракционный сосуд. Влажная масса Примера 34 составляла 20,6 грамма. Приблизительно 820 мл 200-градусного этанола добавляли в 10-л экстрактор блока лабораторного экстрактора сверхкритической жидкости. Холщовый мешочек, содержащий влажный гель на основе диоксида циркония, переносили из этанольной бани в 10-л экстрактор таким образом, что влажный гель

15 полностью погружали в жидкий этанол внутри экстракционного сосуда с кожухом, который нагревали и поддерживали при 60°C. Пробу Примера 34 подвергали тому же самому процессу экстракции, как описано выше для проб Примеров 1 и 2. После этого сухой аэрогель удаляли из его холщового мешочка, взвешивали и переносили в 237 мл

20 стеклянный сосуд, упакованный в папиросную бумагу на хранение. Сухой аэрогель Примера 34 был полупрозрачным с голубым отливом и весил 11,5 грамма, что соответствовало общей потере массы во время процесса сверхкритической экстракции

44,2%.

Предвидимые модификации и изменения данной заявки будут очевидными специалистам в данной области техники, не выходя за объем и суть настоящего изобретения. Настоящее изобретение не должно быть ограничено осуществлениями, изложенными в данной заявке в иллюстративных целях.

Формула изобретения

1. Монолитный аэрогель, содержащий органический материал и частицы кристаллического оксида металла, при этом количество частиц кристаллического оксида

30 металла находится в диапазоне от 3 до 20 объемных процентов, исходя из общего объема монолитного аэрогеля, причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 .

2. Монолитный аэрогель по п. 1, отличающийся тем, что частицы кристаллического оксида металла содержат в диапазоне от 1 до 15 мольных процентов кристаллического оксида металла, представляющего собой Y_2O_3 .

3. Монолитный аэрогель по п. 1, отличающийся тем, что частицы кристаллического оксида металла содержат первое множество частиц и второе, отличное от него, множество частиц.

4. Способ получения не содержащего трещин кальцинированного изделия из оксида металла, имеющего x , y и z размеры, по меньшей мере, 5 мм, плотность в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности и средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , и причем кристаллический ZrO_2

45 характеризуется средним размером зерен менее чем 100 нм, при этом способ включает стадию, на которой нагревают монолитный аэрогель по п. 1 в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин кальцинированного изделия из оксида металла.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что дополнительно включает стадию, на

которой проводят химическую обработку кальцинированного изделия из оксида металла для удаления летучих ионов.

6. Способ получения аэрогеля, содержащего органический материал и частицы кристаллического оксида металла, при этом количество частиц кристаллического оксида металла находится в диапазоне от 3 до 20 объемных процентов, исходя из общего объема аэрогеля, причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , при этом способ включает стадии, на которых:

обеспечивают первый золь диоксида циркония, содержащий частицы кристаллического оксида металла, характеризующиеся средним размером первичных частиц не более чем 50 нанометров, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 ;

необязательно концентрируют первый золь диоксида циркония с получением концентрированного золя диоксида циркония;

15 добавляют радикально реакционно-способный модификатор поверхности к золю диоксида циркония с получением радикально полимеризуемого поверхностью-модифицированного золя диоксида циркония;

добавляют инициатор радикальной полимеризации к радикально полимеризуемому поверхностью-модифицированному золю диоксида циркония;

20 нагревают при, по меньшей мере, одной температуре и в течение периода времени, достаточных для полимеризации радикально поверхностью-модифицированного золя диоксида циркония, содержащего инициатор радикальной полимеризации, с образованием геля;

необязательно удаляют воду, если присутствует, из геля посредством алкоголиза с получением, по меньшей мере, частично обезвоженного геля; и

25 экстрагируют спирт, если присутствует, из геля посредством сверхкритической экстракции с получением аэрогеля.

7. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, имеющее x, y и z размеры, по меньшей мере, 5 мм, плотность в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности и средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , и причем кристаллический ZrO_2 характеризуется средним размером зерен менее чем 100 нм.

8. Не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла по п. 7, отличающееся тем, что кристаллический оксид металла содержит в диапазоне от 1 до 15 мольных процентов кристаллического оксида металла, представляющего собой Y_2O_3 .

9. Способ получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, имеющего x, y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , и причем ZrO_2 характеризуется средним размером зерен менее чем 400 нанометров, при этом способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла по п. 6 в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла.

10. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x, y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 процентов

от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , и причем ZrO_2 характеризуется средним размером зерен в диапазоне от 75 нанометров до 400 нанометров.

⁵ 11. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла по п. 10, отличающееся тем, что не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла представляет собой стоматологическое изделие.

¹⁰ 12. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла по п. 10, отличающееся тем, что не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла представляет собой ортодонтический аппарат.

¹⁵ 13. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x , y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем от 1 до 5 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом ZrO_2 характеризуется средним размером зерен от 75 нанометров до 175 нанометров.

²⁰ 14. Способ получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла по п. 13, при этом способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, причем не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла имеет x , y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм, плотность в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности и средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , при этом от 1 до 5 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом кристаллический ZrO_2 характеризуется средним размером зерен менее чем 100 нм.

²⁵ 15. Не содержащее трещин изделие из кристаллического оксида металла, имеющее x , y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , причем от 6 до 9 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и при этом ZrO_2 характеризуется средним размером зерен в диапазоне от 100 нанометров до 400 нанометров.

³⁰ 16. Способ получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла по п. 15, при этом способ включает стадию, на которой нагревают не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла в течение периода времени и при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, причем не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, имеет x , y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм, плотность в диапазоне от 30 до 95 процентов от теоретической плотности и средний размер соединенных пор в диапазоне от 10 нм до 100 нм, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов

кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , при этом от 6 до 9 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой Y_2O_3 , и причем кристаллический ZrO_2 характеризуется средним размером зерен менее чем 100 нм.

5 17. Способ получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, имеющего x , y и z размеры, по меньшей мере, 3 мм и плотность, по меньшей мере, 98,5 процентов от теоретической плотности, при этом, по меньшей мере, 70 мольных процентов кристаллического оксида металла представляют собой ZrO_2 , и причем ZrO_2 характеризуется средним размером зерен менее чем 300 нанометров, при

10 этом способ включает стадию, на которой нагревают без давления на воздухе не содержащее трещин кальцинированное изделие из оксида металла, имеющее x , y и z размеры, по меньшей мере, 5 мм, плотность, по меньшей мере, 30 процентов от теоретической плотности, причем, по меньшей мере, 70 мольных процентов оксида металла представляют собой кристаллический ZrO_2 , и при этом кристаллический ZrO_2

15 характеризуется средним размером зерен менее чем 100 нм, в течение периода времени при, по меньшей мере, одной температуре, достаточных для получения не содержащего трещин изделия из кристаллического оксида металла, причем способ проводят при не более чем 1400°C.

20

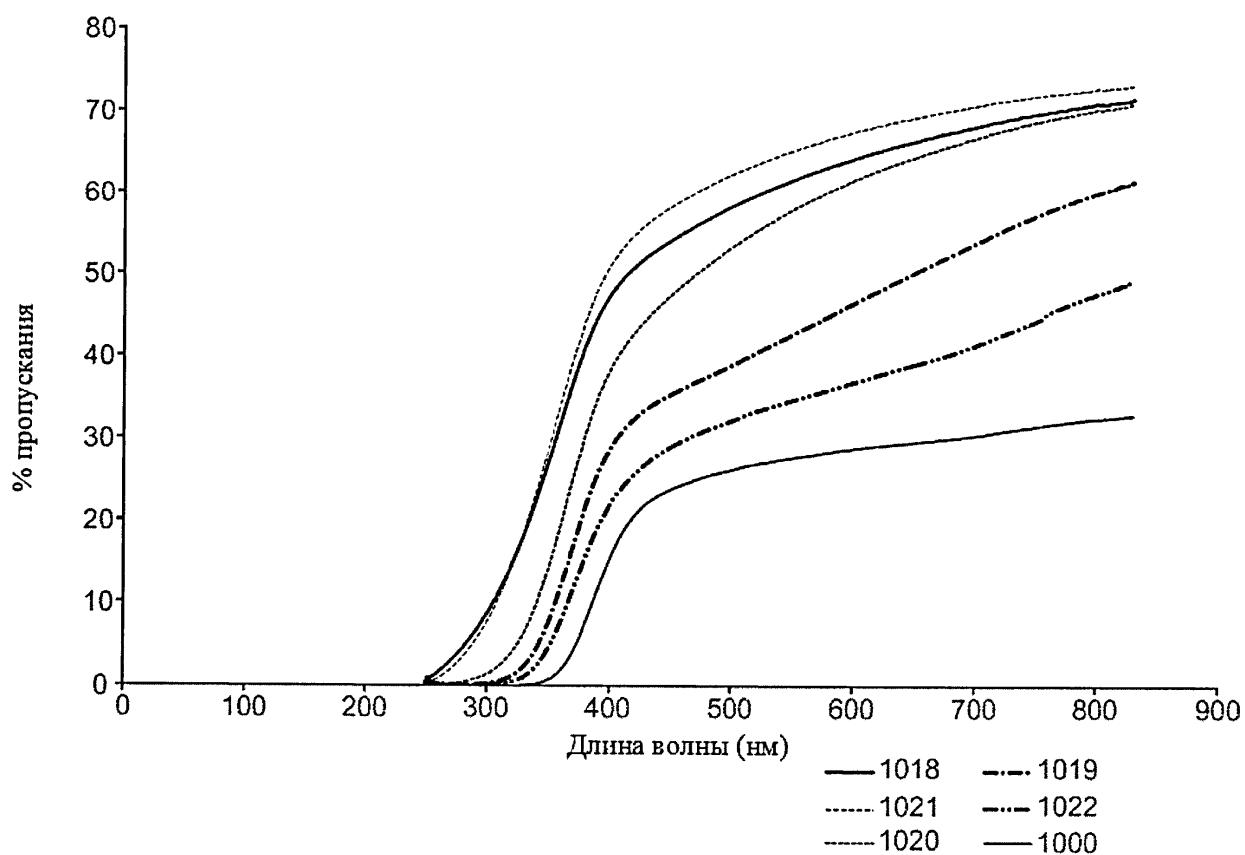
25

30

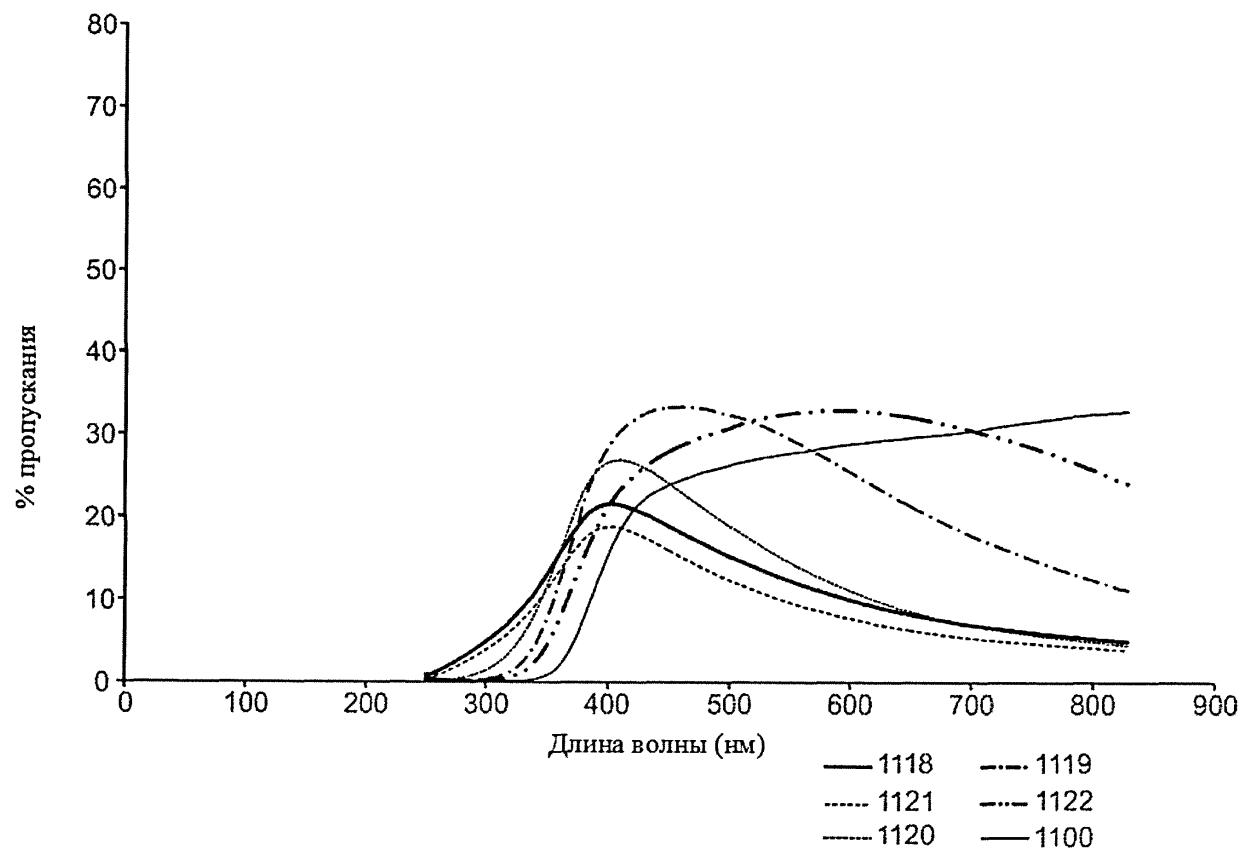
35

40

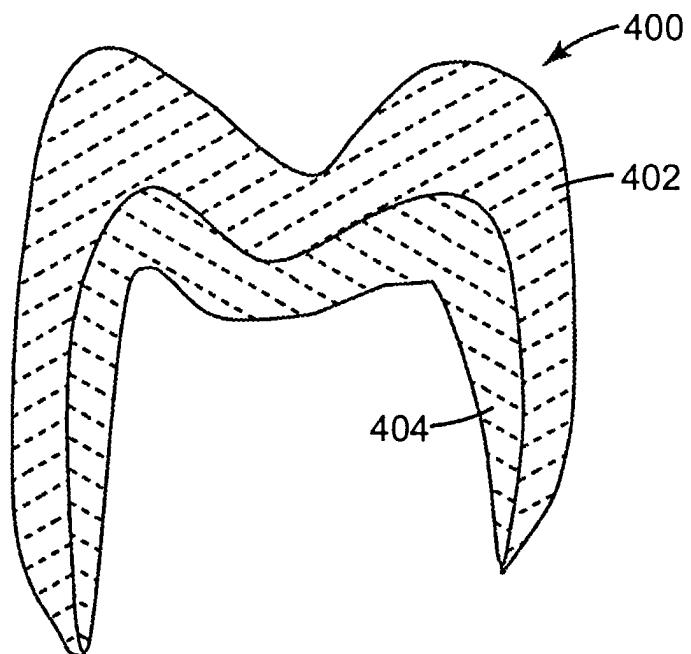
45



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг.4