



СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

96-165

P13-96-165

А.И.Филиппов, С.В.Филин, А.П.Фурсов, В.А.Уткин,  
К.Есенак\*, Л.Кухта\*, Я.Ружичка\*, В.Файнор\*

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОБРАЗЦОВ  
АЭРОГЕЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ  
ДЛЯ ЧЕРЕНКОВСКИХ СЧЕТЧИКОВ

---

\*Университет им.Коменского, Братислава

1996

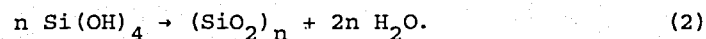
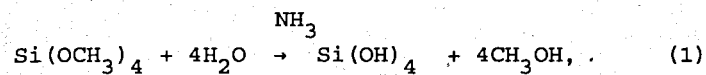
В последние годы в ряде ведущих лабораторий мира получили довольно широкое распространение пороговые аэрогелевые черенковские счетчики [1-17], в которых в качестве радиатора используется аэрогель диоксида кремния. Применение аэрогеля диоксида кремния в качестве радиатора позволяет создавать эффективные черенковские счетчики для интервала импульсов частиц от 0,5 до 2 ГэВ/с (коэффициент преломления  $n$  от 1,1 до 1,01) (рис. 1). В ЛЯП ОИЯИ ведется разработка порогового аэрогелевого черенковского счетчика (размером  $100 \times 100 \times 10$  см), предназначенного для эффективного разделения  $\Pi$  и  $K$ -мезонов в эксперименте COSY по подпороговому рождению  $K$ -мезонов. Для этой цели создан специальный участок по изготовлению образцов аэрогеля диоксида кремния и ведутся работы по разработке и совершенствованию технологии его получения.

Аэрогель диоксида кремния является высокопористым материалом (удельная поверхность  $500-1000 \text{ м}^2/\text{гр.}$ ), который может быть использован как адсорбент или носитель катализатора. Он состоит из небольших сфер ( $\sim 4 \text{ нм}$ ) аморфного диоксида кремния (кремнезема), соединенных между собой в цепочки, образующие трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом.

Для производства аэрогелей с высокой пористостью (низкой плотностью) и хорошими оптическими свойствами используется процесс, при котором из него легко удаляются побочные продукты реакции [1,2,8,18,19].

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

Подходящим реактивом для получения аэрогеля является тетраметоксисилан  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (метилловый эфир ортокремниевой кислоты), который при добавлении в него воды гидролизуеться, образуя кремниевую кислоту и метилловый спирт. Кислота немедленно полимеризуется в коллоидные частицы с выделением воды.



Для ускорения обеих реакций используется кислый или щелочной катализатор (например,  $\text{HCl}$  или  $\text{NH}_3$ ).

В поликонденсатной реакции молекулы кремниевой кислоты реагируют с силанольными группами на поверхности коллоидов. При этом участвует в реакции только часть гидроксогрупп кремниевой кислоты, остальные вновь покрывают поверхность растущего коллоида. Эта поверхность адсорбирует отрицательные ионы из раствора, благодаря чему коллоиды отталкиваются друг от друга и приходят в контакт только когда вырастут до определенного размера. Затем они соединяются в цепочки за счет образования силоксановых связей ( $\text{Si-O-Si}$ ) в местах контактов. Далее этот процесс приводит к гелеобразованию во всем объеме раствора. Поры геля заполнены метилловым спиртом, часть из которого была изначально добавлена в реакционную смесь, а часть образовалась в процессе гидролиза тетраметоксисилана. В этом алкогеле контакты между коллоидами почти точечные.

В дальнейшем алкогель выдерживается под слоем метилового спирта в течение 10 дней. В этот период происходит укрепление структуры алкогеля и частичное удаление воды, которая переходит (из алкогеля) в метилловый спирт. Трансформация алкогеля в аэрогель осуществляется путем удаления жидкости из пор. Метанол и остаток воды связаны со структурой геля инертно и могут быть сравнительно легко удалены из него без разрушения. Однако прямое испарение будет сжимать пористую структуру за счет

поверхностного натяжения и капиллярных сил (поэтому при хранении алкогеля его необходимо держать под слоем метилового спирта). Чтобы удалить жидкость из пор алкогеля, его нагревают в автоклаве под давлением выше критической точки метанола ( $240^\circ\text{C}$  и  $79,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ). При этом метанол превращается в пар и может быть удален без повреждения деликатной структуры. В дальнейшем при охлаждении до комнатной температуры воздух при атмосферном давлении заполняет пустоты. Остаточные метанол и вода удаляются посредством нагрева до  $400^\circ\text{C}$  в нормальной атмосфере в течении нескольких часов.

Для получения качественных образцов аэрогеля необходимо использовать сырье высокой степени очистки. В качестве исходного сырья использовались: 1) тетраметоксисилан с исходной чистотой 92%, который подвергался двукратной перегонке (после первой перегонки выделялась фракция с температурой кипения  $120 - 140^\circ\text{C}$ ); а из нее (путем повторной перегонки) более узкая фракция  $120 - 126^\circ\text{C}$ ; 2) метанол марки "ХЧ" (в некоторых экспериментах применялся ранее использованный метанол после дистилляции); 3) вода-бидистилат (с добавлением в качестве катализатора аммиака), обычно на  $400 \text{ см}^3$  воды добавлялось  $1,2 \text{ см}^3$  25% раствора аммиака марки "ОСЧ".

Плотность  $\rho$  и коэффициент преломления  $n$  аэрогеля связаны соотношением  $n-1 = 0,21\rho$ . Плотность аэрогеля, в указанных выше пределах, легко изменяется за счет изменения соотношения количества тетраметоксисилана и метилового спирта: Так, для получения образцов с  $n = 1,02$  ( $\rho = 0,095 \text{ г/см}^3$ ) и  $n = 1,05$  ( $\rho = 0,24 \text{ г/см}^3$ ) соотношение компонент по объему тетраметоксисилана, метилового спирта и воды соответственно составляет 2:6:1 и 3,14:1:1,57.

Для формирования геля использовались стеклянные, металлические и металлические, футерованные стеклом, формы. Они тщательно отмывались и покрывались внутри тонким слоем тефлона (из Spray Teflon) или силиконовой смазкой для исключения прилипания аэрогеля к стенкам формы (что может приводить к растрескиванию образцов). Наилучший результат получен при применении стеклянных форм.

Так как тетраметоксисилан и метилловый спирт являются

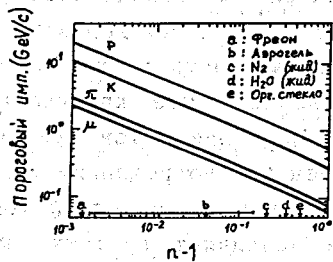


Рис. 1. Зависимость между показателем преломления и пороговой величиной черенковского излучения

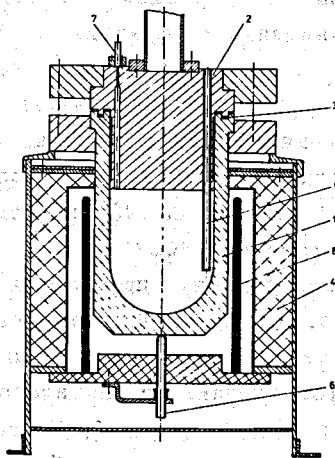


Рис. 2. Автоклав. 1-корпус.; 2-крышка; 3-прокладка; 4-термоизоляция; 5,6-трубка для терморпары; 7-трубка для соединения внутреннего объема автоклава с наружными коммуникациями; 8-нагревательная печь

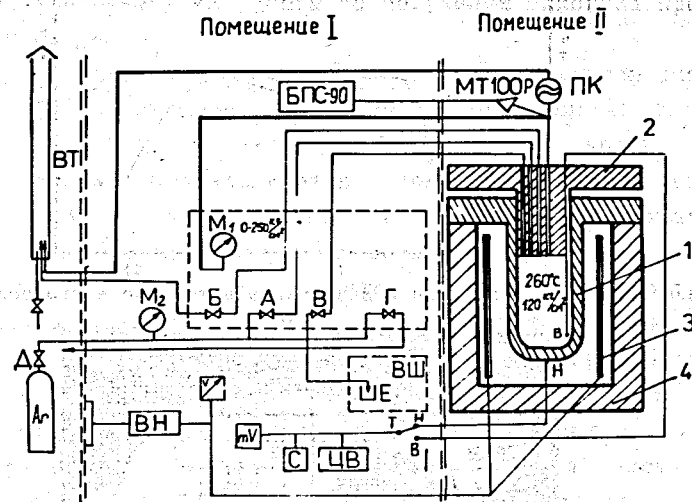


Рис. 3. Схема размещения контрольной и регистрирующей аппаратуры автоклава: 1-корпус автоклава; 2-крышка автоклава; 3-печь; 4- термоизоляция автоклава; ПК-предохранительный клапан; МТ-100Р - электрический датчик давления; БПС-90- блок регистрации давления;  $M_1$  и  $M_2$  - манометры; А, Б, В, Г, Д - вентили; ВТ- вентиляционная труба; В, Н- терморпары измерения температуры внутри и снаружи автоклава; Е- сборник метилового спирта; ВН - вариатор напряжения; ЦВ- цифровой вольтметр

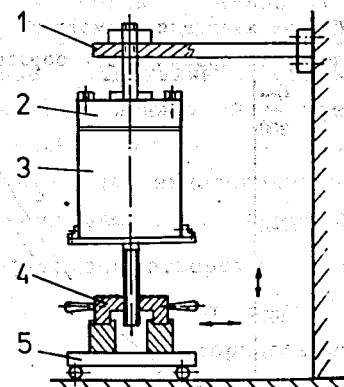


рис. 4. Схема закрепления автоклава. 1- консольная балка; 2- крышка автоклава; 3 - корпус автоклава; 4- гайка для перемещения автоклава вверх-вниз; 5- опорная тележка

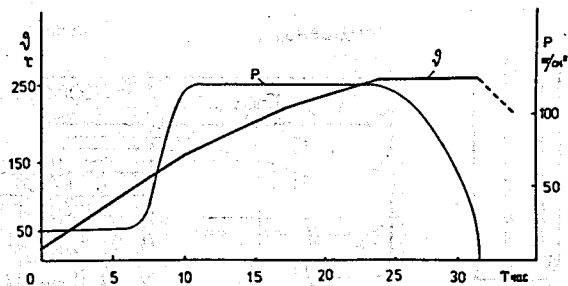


Рис. 5. Изменение температуры и давления в автоклаве в процессе сушки алкоголя

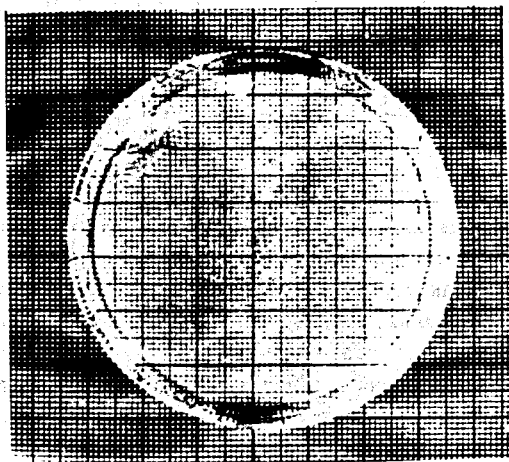


Рис. 6. Фотография образца аэрогеля диаметром 65 мм  $h=30$  мм ( $n = 1,05$ ,  $\rho = 0,24$  г/см<sup>3</sup>). Видно, что прозрачность образца достаточно велика

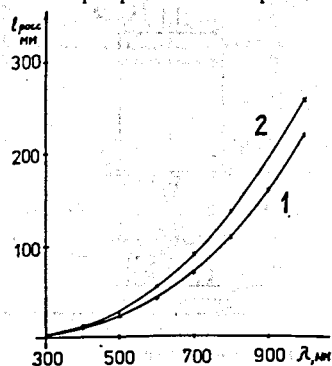


Рис. 7. Зависимость величины длины рассеяния от длины волны света для образца аэрогеля диоксида кремния с показателем преломления  $n = 1,05$ . (Длина рассеяния - расстояние, на котором величина потока света уменьшается в "е" раз).

1- образец до отжига; 2- образец после отжига при 400°C.

ядовитыми веществами, все работы по получению алкоголя проводятся в вытяжном шкафу.

В колбу, в которой образуется алкоголь, заливается расчетное количество тетраметоксисилана и метилового спирта. Затем она помещается в сосуд с охлажденной до 0°C водой. Далее, полученный раствор перемешивается с помощью магнитной мешалки и после охлаждения в него медленно (за ~ 10 мин.) добавляется необходимое количество аммиачной воды. Для удаления пузырьков газа из раствора он вакуумируется с помощью водоструйного насоса. Примерно через 20-30 минут раствор густеет. Производится его разливание в формы. После завершения процесса гелеобразования они сверху заливаются тонким слоем (2—3 мм) метилового спирта. Примерно через час формы переносятся в сосуд с метанолом, где они выдерживаются 10 дней. При этом основная часть воды, содержащаяся в порах алкоголя, переходит в метиловый спирт.

Завершающим этапом в технологическом процессе получения аэрогеля является сушка алкоголя в автоклаве.

Автоклав (рис. 2) представляет из себя толстостенный (толщина стенки 15 мм) цилиндрический сосуд из нержавеющей стали (1), внутренний диаметр которого 105 мм, емкостью ~ 1 л. Автоклав снабжен крышкой (2), которая уплотняется 2-мм алюминиевой прокладкой (3). В крышку вварена трубка (5), внутри которой размещена медь-константановая термопара для измерения температуры внутри автоклава. В крышке имеются также четыре канала (7), через которые осуществляется связь между внутренним объемом автоклава и запорной арматурой. К трем сквозным каналам (7) в крышке присоединены запорные вентили, выведенные на пульт управления (один - для технологического сброса давления в автоклаве, другой - для продувки инертным газом ( $N_2$ , Ar) и третий - резервный). К четвертому отверстию подключены: манометр, электрический указатель давления МТ 100Р и предохранительный клапан разрывного действия (торированный на давление  $160 \cdot 10^5$  Па·см<sup>2</sup>).

Нагрев автоклава осуществляется посредством пяти нагревателей (8) ( $5 \times 250$  Вт), размещенных за наружной стенкой автоклава. Для осуществления контроля за динамикой нагрева внизу автоклава (снаружи) также имеется термопара (6). Снаружи

автоклав снабжен термоизолирующей оболочкой (4). Измерение температуры внутри и снаружи автоклава производится цифровым вольтметром. Для регулировки температуры и скорости нагрева используется вариатор напряжения, от которого запитываются нагреватели. Схема размещения контрольной и регулирующей аппаратуры автоклава показана на рис. 3.

Крышка автоклава (2) закреплена, как показано на рис. 4, на специальной консоли (1), а корпус (3) относительно нее может опускаться посредством специального винтового домкрата (4). Это сделано для того, чтобы осуществлять загрузку и выгрузку автоклава без нарушения внешних коммуникаций. Корпус автоклава смонтирован на площадке (5), которая может быть перемещена вверх или вниз домкратом и повернута в сторону при загрузке или разгрузке автоклава. Кроме этого, достигается плавное опускание или подъем автоклава относительно крышки.

Процесс сушки алкогеля производится следующим образом. В автоклаве размещаются формы с алкогелем, затем он заполняется метиловым спиртом. Так как температурный коэффициент объемного расширения метилового спирта достаточно велик ( $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ), то для того чтобы избежать резкого подъема давления в автоклаве при нагреве, необходимо иметь свободное пространство для компенсации расширения спирта. Далее закрывается и уплотняется крышка автоклава.

Для удаления кислорода из свободного пространства и исключения посторонних реакций при нагреве автоклава производится его продувка инертным газом ( $\text{Ar}$  или  $\text{N}_2$ ). Трижды повторяется цикл медленного ( $\sim 10$  мин) наполнения инертным газом до  $\sim 30 \cdot 10^5$  Па автоклава и сброса давления из него. При этом содержание кислорода в газовой фазе автоклава снижается до вполне допустимой величины ( $\sim 10^{-3}\%$ ). Затем автоклав заполняется инертным газом до давления  $\sim 30 \cdot 10^5$  Па и медленно нагревается (со скоростью  $14 \text{ }^\circ\text{C/ч}$  в течение 10 ч, далее со скоростью  $6 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ ) до температуры  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . По мере нагрева давление в автоклаве повышается до  $120 \cdot 10^5$  Па и поддерживается на этом уровне (путем сброса давления) до достижения температуры  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . После этого при постоянной температуре ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) производится в течение 6 ч сброс паров метилового

спирта из автоклава до атмосферного давления. Динамика процесса сушки алкогеля представлена на рис. 5. После этого при постоянной температуре ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) автоклав продувается слабым потоком инертного газа и выключается нагрев. Далее, в течение суток автоклав естественным образом охлаждается до комнатной температуры. Для удаления остатков метилового спирта и воды образцы аэрогеля подвергаются нагреву до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

По описанной выше технологии были получены образцы аэрогеля диоксида кремния с показателями преломления  $n = 1,05$  и  $n = 1,02$ . Образцы высотой 2-4 см изготавливались цилиндрической и прямоугольной форм. В процессе гелеобразования и сушки усадка образцов составляла  $\sim 4\%$ . Полученные образцы аэрогеля диоксида кремния имеют достаточно хорошую прозрачность (рис. 6). Величина пропускания в зависимости от длины волны света для образца с  $n = 1,05$  представлена на рис. 7. Ряд образцов имели дефекты (растрескивание, свиля и т. п.), что обусловлено технологическими причинами. В дальнейшем предполагается уделить особое внимание отработке технологии получения стабильных образцов аэрогеля в широком диапазоне коэффициентов преломления  $n$ .

Авторы выражают благодарность В. Б. Бруданину, Ц. Д. Вылову, В. И. Комарову, Л. М. Онищенко, Н. А. Русаковичу, М. Г. Сапожникову, В. Г. Сазонову, и А. С. Шелчкову за помощь в организации этой работы, В. П. Зрелову за участие в обсуждении отдельных вопросов данной работы и проведение измерений коэффициента преломления образцов аэрогеля, а также Т. С. Тихановой за помощь в оформлении работы.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А :

1. M. Cantin et al. NIM, 118 (1974) 177.
2. M. Bourdinot et al. NIM, 136 (1976) 99.
3. M. Benot et al. NIM, 154 (1978) 253.
4. C. Arnault et al. NIM, 177 (1980) 337.

5. P.J. Carlson et al. NIM, 192 (1982) 209.
6. K. Maurer et al. NIM, 224 (1984) 110.
7. C. Fernandez et al. NIM, 225 (1984) 313.
8. H. Kawai et al. NIM, 228 (1985) 314.
9. P. Carlson et al. NIM, A-248 (1986) 110.
10. G. Poelz A-248 (1986) 118.
11. P. Vincent et al. NIM, A-272 (1988) 660.
12. A. Onuchin et al. NIM. A-315 (1992) 517.
13. C. Lippert et al. NIM, A-333 (1993) 413.
14. T. Hasegawa et al. NIM, A-342 (1994) 383.
15. I. L. Rasmussen. Revue de physique appliquee colloque C4, Supplement au n°4, Tome 24, avr. 1989.
16. P.J. Carlson et al. NIM, 166 (1979), 425.
17. H. Burkhard et al. NIM, 184 (1981), 319.
18. G. Poelz and R. Reithmuller NIM, 195 (1982) 491.
19. P. Coyle et al. SLAC-PUB-5594 (1991).

Рукопись поступила в издательский отдел

16 мая 1996 года.