



(19) **RU** (11) **2 169 124** (13) **C2**
(51) МПК⁷ **C 03 C 3/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **97106156/03, 15.04.1997**

(24) Дата начала действия патента: **15.04.1997**

(43) Дата публикации заявки: **10.05.1999**

(46) Опубликовано: **20.06.2001**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ПРОХОРОВА Т.И. и др. Новый материал - кварцевое светорассеивающее стекло. - Стекло и керамика, 1991, № 7, с.9 - 10. SU 1701660 A1, 30.12.1991. SU 923975 A, 30.04.1982. US 5236876 A, 17.08.1993.**

Адрес для переписки:

246699, Республика Беларусь, г.Гомель, ул. Советская, 104, ГГУ им. Ф.Скорины, патентная служба

(71) Заявитель(и):

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины (BY)

(72) Автор(ы):

**Бойко Андрей Андреевич (BY),
Подденежный Евгений Николаевич (BY),
Семченко Алина Валентиновна (BY),
Мельниченко Игорь Михайлович (BY)**

(73) Патентообладатель(ли):

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины (BY)

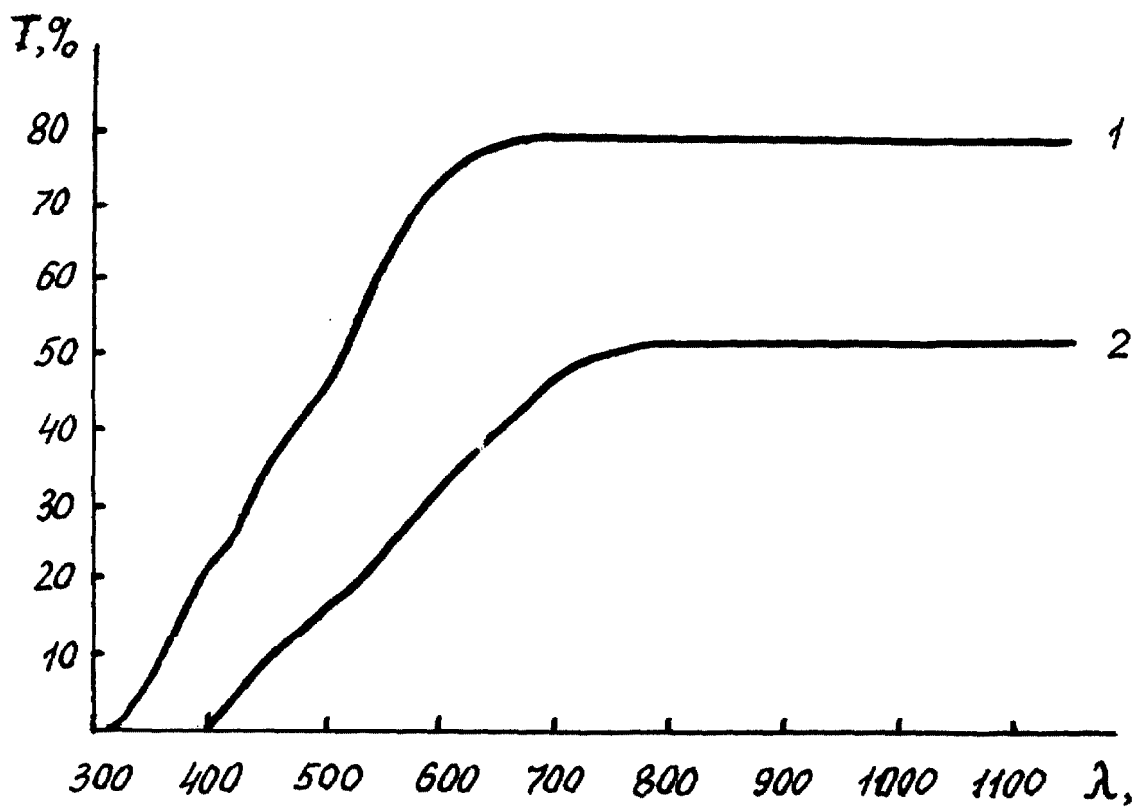
(54) СТЕКЛО

(57) Реферат:

Изобретение относится к составам светорассеивающего кварцевого стекла, используемого для изготовления диффузно-рассеивающих элементов, экранов и светофильтров, в частности, для изготовления Уф-фильтров-отражателей в системах накачки твердотельных лазеров. Техническая задача

изобретения - обеспечение поглощения ультрафиолетового излучения в диапазоне менее 360 нм при высоком светопропускании в видимой части спектра. Стекло содержит аморфный диоксид кремния с распределенными в нем кристаллами оксифторида церия в количестве 0,31-0,85 мас.%. Диаметр кристаллов оксифторида церия 40-80 нм, а количество - $(4-7) \cdot 10^7$ шт/см³. 1 табл., 1 ил.

RU 2169124 C2



RU 2169124 C2



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 169 124** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 03 C 3/06**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **97106156/03, 15.04.1997**

(24) Effective date for property rights: **15.04.1997**

(43) Application published: **10.05.1999**

(46) Date of publication: **20.06.2001**

Mail address:

**246699, Respublika Belarus', g.Gomel', ul.
Sovetskaja, 104, GGU im. F.Skoriny,
patentnaja sluzhba**

(71) Applicant(s):

**Gomel'skij gosudarstvennyj universitet im.
Frantsiska Skoriny (BY)**

(72) Inventor(s):

**Bojko Andrej Andreevich (BY),
Poddenezhnyj Evgenij Nikolaevich (BY),
Semchenko Alina Valentinovna (BY),
Mel'nichenko Igor' Mikhajlovich (BY)**

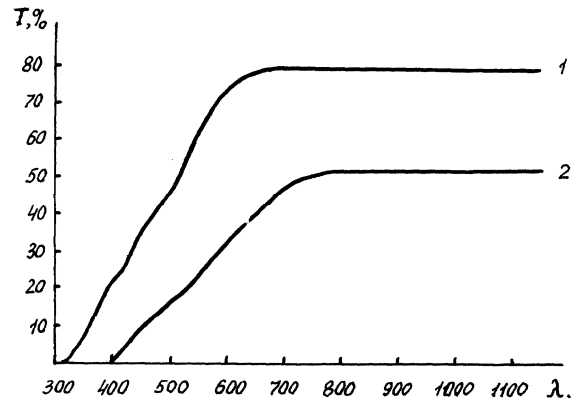
(73) Proprietor(s):

**Gomel'skij gosudarstvennyj universitet im.
Frantsiska Skoriny (BY)**

(54) **GLASS**

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of diffusion-scattering components, screens and light filters, more particularly manufacture of UV reflecting filters in systems of pumping solid body lasers. SUBSTANCE: glass comprises amorphous silicon dioxide with cerium oxyfluoride crystals distributed therein in amount from 0.31 to 0.85 wt %. Diameter of cerium crystals is 40-80 nm in amount of $(4\pm 7) \cdot 10^7$ pc/cubic cm. EFFECT: absorption of ultraviolet radiation ranging from less than 360 nm at high transparency in visible spectral region. 1 dwg, 1 tbl



RU 2 1 6 9 1 2 4 C 2

RU 2 1 6 9 1 2 4 C 2

Изобретение относится к составам высококремнеземистого стекла, в частности к светорассеивающему кварцевому стеклу, и может быть использовано для изготовления диффузно-рассеивающих элементов, экранов, фильтров, отрезающих ультрафиолетовую часть спектра, в частности фильтров-отражателей систем накачки твердотельных лазеров.

5 Известно высокочистое полупрозрачное кварцевое стекло, содержащее аморфную матрицу из диоксида кремния и распределенные в объеме матрицы светорассеивающие частицы (см. заявку Японии N 1226747, С 03 В 20/00, С 03 С 3/06, опубл. 11.09.88). Известное стекло содержит более 99,9% диоксида кремния, а в качестве светорассеивающих частиц - пузыри и пустоты малого диаметра, образованные давлением инертного газа на стекломассу при температурах более 1500°C. Получение такого стекла технологически сложно и требует значительных энергетических и экономических затрат. Известное стекло пропускает значительную часть ультрафиолетового излучения и обладает недостаточной радиационной стойкостью.

10 Известно стекло, содержащее матрицу из аморфной фазы на основе диоксида кремния и кристаллическую фазу в виде кристаллов, распределенных в матрице (см. авторское свидетельство СССР N 1701660, МКИ С 03 С 3/12, 4/06, опубл. 30.12.91). Известное стекло имеет сложный состав аморфной фазы и кристаллы неустойчивого состава диаметром 3-4 мм в количестве (3-6) • 10⁶ шт/см³ и используется для изготовления диффузно-рассеивающих светофильтров. Стекло получают путем варки при температуре 1460°C, а выделение кристаллов осуществляется путем длительной термообработки при 550°C, что требует значительных энергетических затрат. Известное стекло не обладает высокой термической стойкостью, в частности из-за перекристаллизации и роста кристаллической фазы.

25 Наиболее близким к заявляемому является стекло, содержащее аморфную фазу из диоксида кремния и распределенные в ней частицы другой фазы (см., Т.И. Прохорова, О.М.Острогина, Е.Г.Романова. Новый материал - кварцевое светорассеивающее стекло // Стекло и керамика. N 7, 1991, с. 9 - 10). В качестве распределенных частиц в известном стекле используют пузырьки с размером 0,01 - 0,1 мм и с концентрацией 500 - 10000 шт/см³. Известное стекло получают методом направления электротермическим или газоплазменным способом при регулируемом избыточном давлении и высокой температуре, что создает технологические трудности и требует повышенных энергозатрат. Известное стекло не обеспечивает поглощение ультрафиолетового излучения в области менее 360 нм, что затрудняет использование его в системах накачки твердотельных лазеров в качестве отражателей ввиду необходимости применения дополнительного УФ-фильтра.

Заявляется термостойкое диффузно-рассеивающее кварцевое стекло, поглощающее УФ-излучение в области до 360 нм и обладающее высоким светопропусканием в видимой области спектра.

40 Достижение указанного технического результата обеспечивается тем, что в стекле, содержащем аморфный диоксид кремния и распределенную в нем дисперсную фазу, в качестве последней используют кристаллы оксифторида церия диаметром 40 - 80 нм в количестве (4 - 7) • 10⁷ шт/см³ при следующем содержании компонентов, мас. %:

Кристаллы оксифторида церия - 0,31 - 0,85

45 Аморфный диоксид кремния - 99,15 - 99,69

Согласно изобретению предлагается кварцевое стекло, содержащее в качестве добавки кристаллический оксифторид церия, стекло имеет структуру двухфазной системы, в которой в матрице из аморфной фазы диоксида кремния равномерно распределены кристаллы оксифторида церия, т.е. кристаллическая фаза.

50 Введение кристаллической фазы оксифторида церия ниже указанных пределов не позволяет получать кристаллическую фазу указанных размеров, а выше указанных пределов ухудшает пропускание и приводит к растрескиванию стекла. Указанные размеры и концентрации кристаллов оксифторида церия позволяют идентифицировать предлагаемое стекло и обеспечивают возможность диффузного рассеивания света.

Существенное значение имеет содержание примесей в заявленном стекле, которое в сумме не превышает $10^{-4}\%$ и основную часть которого составляют ионы гидроксида.

Конкретные составы и свойства стекла для диффузно-рассеивающих светофильтров приведены в таблице, где составы 2-5 предлагаемые, а составы 1, 6 характеризуют выбор граничных условий.

На чертеже приведены спектры пропускания стекол составов N 2 и N 5 (соответственно кривые 1 и 2).

В качестве исходного сырья для получения заявляемого стекла используют тетраэтилортосиликат (ТЭОС), аморфный тонкодисперсный кремнезем (SiO_2), хлорид церия ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), фторид аммония (NH_4F) марок ХЧ и ОСЧ.

Материал получают прямым золь-гелем методом. ТЭОС гидролизуют деионизованной водой в присутствии кислого катализатора, например соляной кислоты; в полученный золь вводят тонкодисперсный кремнезем и хлорид церия в виде раствора в деионизованной воде, превращают золь в гель, добавляя в полученную смесь фторид аммония, при этом формируются кристаллы CeF_3 ; разливают в плотно закрывающиеся формы и выдерживают. Полученные заготовки модифицированного геля сушат, а затем спекают на воздухе при $1150 - 1200^\circ\text{C}$ в течение 1 - 1,5 часа. В процессе термообработки кристаллы окисляются до оксифторида церия (GOF) и остаются в стекле в виде белых кристаллов.

Заготовки стекла получают в виде труб, пластин, стержней и других профилей. Заготовки могут использоваться как изделия либо для превращения в изделия, могут подвергаться дальнейшей механической обработке.

Таким образом получен стеклокристаллический материал - кварцевое стекло, используемое как светорассеивающее стекло для светофильтров с различной оптической плотностью, обладающей высокой термостойкостью (до 1000°C), стойкостью к тепловому удару, высокой химической стойкостью.

Формула изобретения

Стекло, содержащее аморфный диоксид кремния и распределенную в нем дисперсную фазу, отличающееся тем, что в качестве последней используют кристаллы оксифторида церия диаметром 40 - 80 нм в количестве $(4 - 7) \cdot 10^7$ шт/см³ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Кристаллы оксифторида церия - 0,31 - 0,85

Аморфный диоксид кремния - Остальное

№№ составов стекла	1	2	3	4	5	6
Показатели						
Содержание компонентов мас.%						
CeOF	0,28	0,31	0,50	0,65	0,85	0,88
SiO ₂	99,72	99,69	99,50	99,35	99,15	99,12
Число частиц в 1 см ³	-	4·10 ⁷	5·10 ⁷	6,5·10 ⁷	7·10 ⁷	
Размер кристаллов, нм	-	40-45	50-55	50-55	60-80	
Усредненное пропускание, % (450-1000 нм)	90	78	75	72	70	Образцы рассыпались
Химическая стойкость к влажной атмосфере	A	A	A	A	A	
Кислотнoустoйчивoсть	1	1	1	1	1	
Термoстoйкoсть, °C	1000	1000	1000	1000	1000	