

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10164

(13) С1

(46) 2007.12.30

(51) МПК (2006)

С 03В 8/02

С 03В 20/00

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

(21) Номер заявки: а 20050975

(22) 2005.10.10

(43) 2007.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

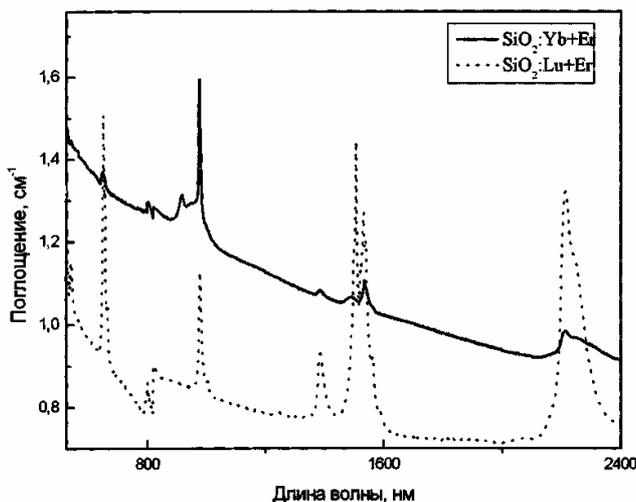
(72) Авторы: Бойко Андрей Андреевич (ВУ); Подденежный Евгений Николаевич (ВУ); Стоцкая Оксана Анатольевна (ВУ); Химич Елена Николаевна (РУ); Кенько Виктор Михайлович (ВУ); Химич Николай Николаевич (РУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) ВУ 1861 С1, 1997.
ВУ а 20030907, 2005.
US 5019146, 1991.
ВУ 5392 С1, 2003.
ВУ 4830 С1, 2002.
WO 01/68544 А1.
SU 179753, 1966.

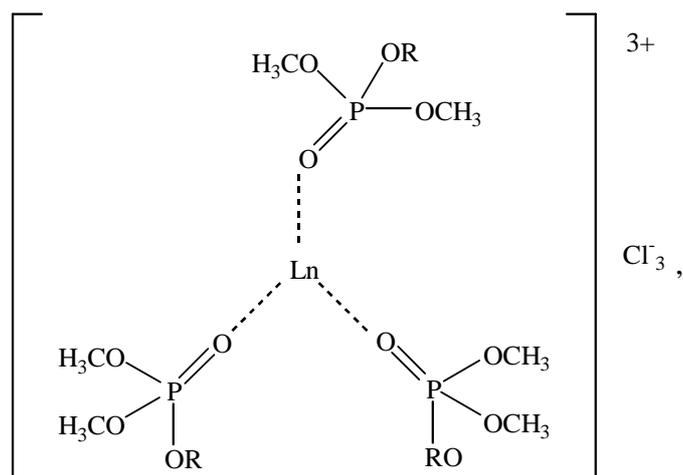
(57)

Способ получения легированного кварцевого стекла по золь-гель процессу, включающий получение золя гидролизом тетраэтилортосиликата водным раствором соляной кислоты, введение в золь наполнителя и легирующей добавки, получение геля, сушку и термообработку, отличающийся тем, что в качестве легирующей добавки вводят триалкилфосфатный комплекс редкоземельного элемента формулы:



Фиг. 1

BY 10164 C1 2007.12.30



где R обозначает $\begin{array}{c} \text{---CH---(CH}_2\text{)}_3\text{---Si(OCH}_3\text{)}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$.

Изобретение относится к способам производства кварцевого стекла по золь-гель технологии, а конкретно к получению кварцевого стекла, легированного фосфатами редкоземельных элементов (РЗЭ), и может быть использовано при изготовлении оптического стекла, в том числе окрашенного, в виде заготовок и оптических элементов, например, для светофильтров, оптических элементов телекоммуникационных систем и лазеров для ближней ИК-области.

Известен способ получения золь-гель методом монолитов SiO_2 , содержащих переходные металлы и редкоземельные элементы групп Ia, IIa, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb, IIIa, IVa и Va периодической системы элементов, применяемый для изготовления кварцевых изделий больших размеров, заключающийся в гидролизе тетраэтилортосиликата в щелочной среде, получении золя, введении карбоксилата металла, гелеобразовании, сушке и термообработке геля до получения легированного кварцевого стекла [1].

В известном способе получают золь гидролизом тетраэтилортосиликата в щелочной среде в присутствии этанола и карбоксилата металла общей формулы - $\text{M}[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}]_m$. С целью уменьшения усадок проводят концентрирование полученного золя при 65°C в течение 30 ч. Для ускорения гелеобразования применяют плавиковую (HF) или кремнийфтористоводородную (H_3SiF_4) кислоты. Сформированный гель созревает при комнатной температуре в течение 40 дней, затем проводят высокотемпературную обработку, причем время нагрева от комнатной температуры до температуры стеклования (1200°C) составляет 50 ч. Однако возможность получения легированного кварцевого стекла высокой степени однородности обусловлена применением карбоксилатов металлов. Сложность синтеза карбоксилатов металлов, дефицитность и в большинстве случаев необходимость организации их производства ограничивают применение известного способа. Однако и при использовании сложных соединений металлов существуют ограничения технологии, препятствующие улучшению качества оптического монолита, в их числе: высокое содержание примеси углерода в оптических монолитах, большое влияние плавиковой и кремнийфтористоводородной кислот, применяемых для ускорения гелеобразования, поскольку при превышении концентрации в процессе термообработки образуются фториды металлов, которые кластеризуются, приводя к оптическим неоднородностям. Кроме того, необходимость концентрирования золя, а также длительность процессов созревания, сушки и термообработки, растрескивание монолитов вследствие больших усадок геля, вызванных отсутствием наполнителя, приводящее к росту числа бракованных оптических монолитов, делают процесс дорогим, длительным, экономически невыгодным.

BY 10164 C1 2007.12.30

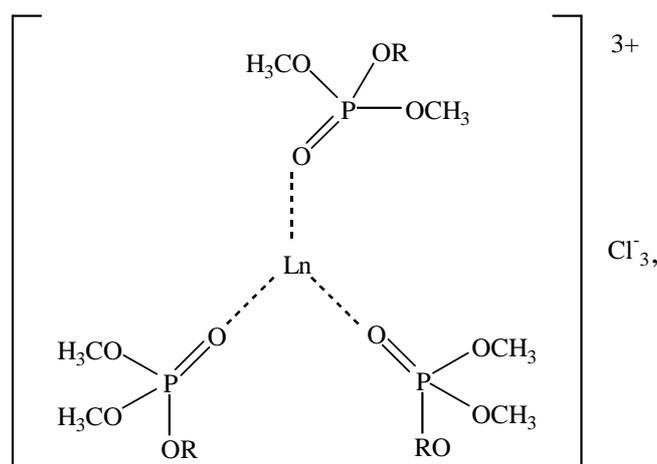
Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ получения легированного кварцевого стекла по золь-гель процессу, включающий образование золя гидролизом тетраэтилортосиликата водным раствором соляной кислоты, введение в золь наполнителя и легирующей добавки (неорганической соли металла, растворимой в водно-спиртовой среде), образование геля, сушку и термообработку до состояния кварцевого стекла [2].

Согласно способу-прототипу гель выдерживают в растворе с молярным соотношением "легирующая добавка : вода" в течение времени, определяемого из формулы $t = k \frac{m}{R}$, причем время выдержки пропорционально массе геля и обратно пропорционально растворимости в воде. В известном способе выход годных изделий зависит от концентрации легирующей добавки, от времени выдержки в среде и от вида самой добавки. Так, выдержка блока геля в растворе менее или более расчетного времени приводит к концентрированию легирующей примеси на поверхности геля, что не обеспечивает однородность распределения примеси, кроме того, ограниченность применения растворимых в водно-спиртовой среде неорганических солей металлов (имеющих давление пара в интервале температур термообработки не более 665 Па) ограничивает использование известного способа, поскольку требует синтеза определенного класса соединений, что приводит к удорожанию готового изделия, а также способ не позволяет получать кварцевое стекло, легированное фосфатами лантаноидов.

Задачей настоящего изобретения является получение по золь-гель технологии легированного фосфатами лантаноидов кварцевого стекла повышенной степени однородности распределения ионов РЗЭ в объеме с высоким процентом выхода годных изделий.

Поставленная задача решается тем, что при получении легированного кварцевого стекла в известном способе по золь-гель процессу, включающем получение золя гидролизом тетраэтилортосиликата водным раствором соляной кислоты, введение в золь наполнителя и легирующей добавки, получение геля, его сушку и термообработку, согласно изобретению, в качестве легирующей добавки используют трис-триалкилфосфатный комплекс редкоземельного элемента.

Использование легирующей добавки в виде трис-триалкилфосфатного комплекса редкоземельного элемента:



где R обозначает $\begin{array}{c} \text{—CH—(CH}_2\text{)}_3\text{—Si(OCH}_3\text{)}_3, \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$

позволяет химически связываться органическому и неорганическому компоненту системы между собой еще на стадии процесса гелеобразования, и, кроме того, данный комплекс устойчив в широком интервале значений pH среды (1-10). Химическая связь органической

ВУ 10164 С1 2007.12.30

и неорганической компоненты достигается за счет совместной гидролитической поликонденсации триметоксисилильных групп фосфатного комплекса лантаноида (органический компонент) и этоксильных групп тетраэтилортосиликата (ТЭОС) - предшественника неорганической сетки SiO₂. Триалкилфосфат широко используется для экстрагирования РЗЭ при различных значениях рН и не является дефицитным [3].

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом.

К 1 эквиваленту ТЭОС добавляется 15 эквивалентов воды, содержащей 0,01N HCl. Гидролиз проводят при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Затем в полученный гидролизат вводят 0,4 эквивалента аэросила А-380 при интенсивном перемешивании с УЗ-активацией в течение 1 ч. Полученный золь-коллоид центрифугировали для удаления крупных частиц и агломератов, после чего разделяли на равные части и к каждой добавляли растворы комплексов солей или солей РЗЭ (для сравнения) в спирте. Затем с помощью водного раствора аммиака смещали рН золь-коллоида до 6-6,5. Смесь разливают во фторопластовые плотно закрывающиеся литьевые формы, выдерживают в формах в течение 20-30 мин до образования геля. После образования геля формы открывают и помещают гели в деионизованную воду для промывки и удаления спирта на период 1-3 ч. Затем осуществляют сушку полученных гелей в пористых контейнерах в термошкафу при температуре 50 ± 5 °С. Высушенные гели подвергают высокотемпературной обработке при 1150-1200 °С в течение 1 ч до получения прозрачного легированного кварцевого стекла с однородным распределением примеси, без трещин, вздутий и пузырей.

Ниже приведены конкретные примеры реализации заявляемого способа, а также примеры, подтверждающие снижение кластеризации ионов РЗЭ и увеличение степени однородности легированного кварцевого стекла.

Пример 1.

Для приготовления комплекса РЗЭ вначале растворяют в 25 мл этанола 20 мг хлорида эрбия и 40 мг хлорида иттербия. В полученный раствор вводят 500 мг триалкилфосфата.

Для приготовления золя диоксида кремния гидролизом ТЭОС берут 90 мл 0,01N HCl и при интенсивном перемешивании доливают 80 мл ТЭОС. Перемешивание ведут в течение 1 ч. Полученный золь имеет рН = 1. Затем в золь при перемешивании вводят 20 г аэросила А-380 и проводят ультразвуковое диспергирование смеси с одновременным механическим перемешиванием в течение 1 часа. Полученный коллоид подвергают центробежной сепарации при скорости 3000 об/мин в течение 30 мин для удаления агломератов и grit частиц. Полученный коллоид делят на две равные части. В первую часть вводят комплекс РЗЭ, а во вторую - 20 мг хлорида эрбия и 40 мг хлорида иттербия. Гелеобразование проводят путем добавления водного раствора аммиака до рН 6-6,5. Затем делают серию образцов (по 10 шт., диски Ø20 мм, толщиной 4 мм).

После гелеобразования образцы помещают в деионизованную воду на 3 ч. После этого образцы извлекают из форм, помещают в пористые контейнеры и ставят в термошкаф на 2-3 суток для сушки при температуре 50 ± 5 °С. После сушки образцы подвергают термообработке в муфельной печи на воздухе по программе: подъем температуры до 600 °С со скоростью 200°/ч, выдержка при 600 °С 1 ч, подъем температуры до 1200 °С со скоростью 250°/ч, выдержка 1 ч. Результаты термообработки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Легирующая примесь	Триалкилфосфат, мг	Количество годных заготовок	Радиус областей неоднородности, Å
Хлорид эрбия - 20 мг Хлорид иттербия - 40 мг	500	10	24
Хлорид эрбия - 20 мг Хлорид иттербия - 40 мг	-	8	45 (с примесью областей до 70)

ВУ 10164 С1 2007.12.30

Как видно из табл. 1, использование трис-триалкилфосфатного комплекса РЗЭ приводит к снижению областей неоднородности в два раза, при этом выход годных изделий составляет около 100 %.

Пример 2.

Пример 2 проводили аналогично примеру 1. Отличие состоит в том, что вместо хлорида иттербия использован хлорид лютеция.

Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Легирующая примесь	Триалкилфосфат, мг	Количество годных заготовок	Радиус областей неоднородности, Å
Хлорид эрбия - 20 мг Хлорид лютеция - 40 мг	500	10	26
Хлорид эрбия - 20 мг Хлорид лютеция - 40 мг	-	7	45 (с примесью областей до 70)

Как видно из табл. 2, использование трис-триалкилфосфатного комплекса РЗЭ приводит к снижению областей неоднородности в два раза, при этом выход годных изделий составляет около 100 %.

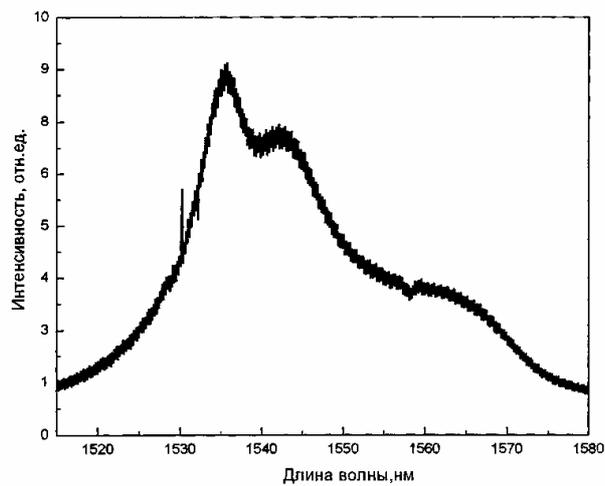
На фиг. 1 приведены спектры поглощения полученного легированного кварцевого стекла по примерам 1 и 2, на фиг. 2 - спектр люминесценции при возбуждении полупроводниковым лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 980$ нм) по примеру 1, на фиг. 3 - спектр люминесценции при возбуждении полупроводниковым лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 980$ нм) по примеру 2.

Приведенные примеры показывают что, согласно заявляемому способу, можно получать широкую номенклатуру кварцевых стекол, легированных редкоземельными элементами, обладающих хорошими оптическими свойствами. Способ гарантирует высокий процент выхода годных заготовок легированного кварцевого стекла, что позволяет рекомендовать его для прямого изготовления оптических элементов и изделий (с минимальной или без дополнительной механической обработки).

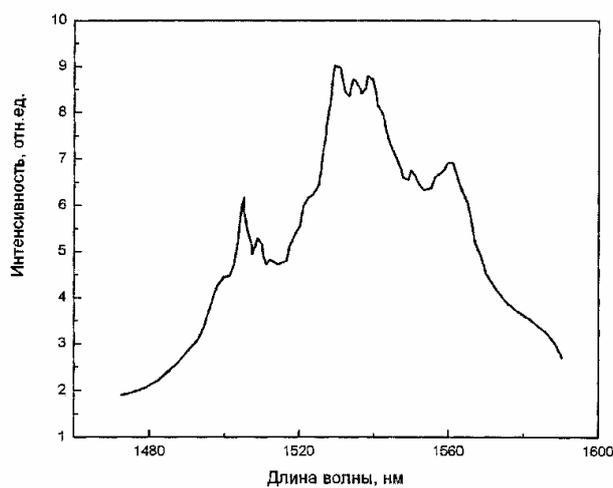
Полученные кварцевые заготовки характеризуются низким коэффициентом линейного термического расширения, большой термостойкостью, стойкостью к тепловому удару, предполагают широкую гамму применений в оптике, квантовой электронике и технике специального назначения. Они могут использоваться в качестве оптических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

Источники информации:

1. Патент США 5019146, МПК С 03В 19/06, 1991.
2. Патент РФ 1861, МПК С 03В 8/02, С 03В 20/00, 1997 (прототип).
3. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. Основы жидкостной экстракции. - М: Химия, 1981. - 399 с.



Фиг. 2



Фиг. 3