

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 11183

(13) С1

(46) 2008.10.30

(51) МПК (2006)

С 03С 3/076

С 03В 8/02

С 03С 4/00

(54)

СТЕКЛО И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20070094

(22) 2007.05.04

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

(72) Авторы: Бойко Андрей Андреевич; Подденежный Евгений Николаевич; Шабловский Ярослав Олегович; Стоцкая Оксана Анатольевна; Гришкова Елена Ивановна (ВУ)

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

(56) US 6342460 В1, 2002.

ВУ 1474 С1, 1996.

ВУ 4835 С1, 2002.

ВУ 924 С1, 1995.

US 6225244 В1, 2001.

US 5668066 А, 1997.

DE 4133370 А1, 1993.

(57)

1. Силикатное стекло, включающее SiO_2 , CuO и оксид-модификатор Na_2O или K_2O , отличающееся тем, что дополнительно содержит оксиды V_2O_3 и Bi_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	50-60
CuO	0,5-3,0
Na_2O или K_2O	5-15
V_2O_3	15-20
Bi_2O_3	15-20.

2. Способ получения силикатного стекла по п. 1, при котором готовят золь путем ультразвукового диспергирования в воде чистого аэросила и аэросила с нанесенными частицами оксида меди (II), затем в полученный золь вводят $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и соединение Bi (III), полученную смесь перемешивают с применением ультразвуковой активации, формируют гель, сушат его и термообработывают.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в качестве соединения Bi (III) используют свежесаженный коллоидный осадок метгидроксида висмута BiOОН .

Изобретение относится к составам и способам получения стекол, поглощающих опасное для человеческого глаза ультрафиолетовое (УФ) излучение от 200 до 450 нм и инфракрасное (ИК) излучение в диапазоне от 600 до 1200 нм, и может быть использовано для изготовления светофильтров, экранов, противолазерных очков, а также фильтров-отражателей систем накачки твердотельных лазеров.

Известно фосфатное стекло, поглощающее излучение в ближней ИК области спектра и имеющее следующее соотношение компонентов, мас. %: P_2O_5 - 35-50 %, R_2O - 1,5-20 %, $\text{R}'\text{O}$ - 0-15 % (R - щелочно-земельный металл, R' - металл второй группы), CuO - 0,2-12 % [1].

BY 11183 C1 2008.10.30

Это стекло изготавливается при сравнительно высокой (1250 °С) температуре, требует использования при производстве дорогостоящих оксидов (Li_2O , Cs_2O , SrO , BaO) и не способно обеспечить поглощение опасного для человеческого глаза УФ излучения. Известное стекло получают плавкой исходных оксидов в платиновом тигле при температуре 1250 °С и дополнительном перемешивании мешалкой с платиновыми лопастями с последующим охлаждением шихты сложным ступенчатым путем. Недостатками этого способа получения стекла являются высокая энергозатратность, необходимость применения платиновых тиглей и мешалок, выделение при производстве вредных газов, сложная программа охлаждения после завершения плавки.

Известно стекло, используемое для ИК фильтров [2]. Недостатками этого стекла являются сложность состава (25 компонентов), низкая предельная температура эксплуатации (температура размягчения стекла 570 °С), неустойчивость к термоудару, а также необходимость использования при производстве дорогостоящих (CeO_2 , Nd_2O_3) и вредных для здоровья (As_2O_3 , PbO) оксидов. Кроме этого, упомянутое стекло не поглощает опасного для человеческого глаза УФ излучения.

Наиболее близким к заявленному изобретению является силикатное стекло, поглощающее ИК излучение в диапазоне 780-1180 нм и имеющее следующее соотношение компонентов, мас. %: SiO_2 - 70-98, CuO - 1-12, K_2O - 1-18 [3]. Указанное стекло не обеспечивает поглощение опасного для человеческого глаза УФ излучения в области 300-380 нм и заведомо не способно найти широкое практическое применение, так как может использоваться только для изготовления изделий с диаметром менее 10 мм. При этом себестоимость производства стекла неоправданно высока ввиду чрезмерной сложности способа его получения.

Наиболее близким по технической сущности к заявленному изобретению является способ получения силикатного стекла [3].

Согласно способу-прототипу, формируют золь кремниевой кислоты (1 сутки), проводят гелеобразование и созревание в течение 7 суток, затем пропитывают гель в водном растворе ацетатов меди и калия в течение 1 суток, осаждают твердую соль внутри пор геля ацетоном при многократном (9 раз) погружении образца в ацетон (3 суток), сушат в термощкафу при температуре 50-200 °С (1 сутки), а затем проводят стеклование в атмосфере кислорода и гелия при температуре 650-750 °С (10 ч). Этот способ имеет следующие недостатки: процесс изготовления неоправданно длителен (весь цикл получения стеклянной заготовки для ИК фильтра занимает до 15 суток); изготовление сопровождается большой усадкой (более 50 % от заливной формы); стеклование в атмосфере чистого кислорода требует особых условий синтеза; стекло получают в виде заготовок диаметром до 10 мм.

Задачей настоящего изобретения является разработка состава силикатного стекла, поглощающего УФ излучение в диапазоне длин волн от 200 до 450 нм и ИК излучение в диапазоне от 600 до 1200 нм, а также разработка способа получения такого стекла, обеспечивающего снижение себестоимости производства и уменьшение продолжительности процесса производства.

Поставленная задача решается тем, что силикатное стекло, включающее SiO_2 , CuO и оксид-модификатор Na_2O или K_2O , дополнительно содержит оксиды V_2O_3 и Bi_2O_3 при следующем соотношении компонентов (мас. %):

SiO_2	50-60
CuO	0,5-3
Na_2O или K_2O	5-15
V_2O_3	15-20
Bi_2O_3	15-20.

Заявляемое стекло получают золь-гель методом, при котором золь готовят путем ультразвукового диспергирования в воде чистого аэросила и аэросила с нанесенными части-

ВУ 11183 С1 2008.10.30

цами оксида меди (II), затем в полученный золь вводят $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и соединение Bi (III), полученную смесь перемешивают с применением ультразвуковой (УЗ) активации, формируют гель, сушат его и термообработывают. При этом в качестве соединения Bi (III) используют свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута BiOOH , получаемый реакцией нитрата висмута с водным раствором аммиака.

Соль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ используют в качестве источника Na_2O или K_2O и B_2O_3 . Использование оксидов бора и висмута в исходной шихте позволяет снизить температуру формирования стекла до 1000-1100 °С при сохранении высокой влагостойкости. Кроме того, использование оксида висмута способствует сохранению ионов меди в двухвалентном состоянии, что, в свою очередь, обеспечивает поглощение УФ и ближнего ИК излучения. При концентрациях оксидов бора и висмута ниже 15 мас. % температура формирования стекла увеличивается до 1300-1350 °С. При превышении концентрации оксидов бора и висмута выше 20 % стекло становится легкоплавким и не обеспечивает достаточного уровня влагостойкости и термической прочности.

Изготовление стекла предлагаемым способом осуществляют следующим образом.

К 50 мл дистиллированной воды добавляют 7,2 г чистого аэросила А-380 и 3,0 г аэросила А-380, модифицированного наночастицами оксида меди (II) (концентрация оксида меди на аэросиле А-380 составляет 3,0 %), и производят механическое перемешивание (скорость вращения мешалки 70 об./мин), совмещенное с УЗ активацией (мощность 250 Вт, частота 18 кГц) в течение 1 ч. В полученный коллоид вводят десятиводный тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буру) или четырехводный тетраборат калия $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а затем добавляют свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута BiOOH , получаемый реакцией нитрата висмута с водным раствором аммиака. После механического перемешивания, совмещенного с УЗ активацией в течение 30 мин, коллоид выливают в фарфоровую выпарительную чашку и сушат в термошкафу при температуре 60-80 °С в течение 1 суток для формирования геля. Сформированный гель загружают в фарфоровый тигель и уплотняют механическим путем. Плавку геля проводят в муфельной электропечи со скоростью нагрева 200 °С/ч с выдержкой при температуре 200 °С 10 мин, а затем при температуре 650 °С - 30 мин. Конечная температура плавки 1000-1100 °С, выдержка 1-2 ч. Охлаждение с печью. Весь цикл получения стеклянной заготовки занимает до 2 суток.

Ниже приведены примеры реализации заявляемого состава и способа.

Пример 1.

К 50 мл дистиллированной воды добавляют 7,2 г чистого аэросила А-380 и 3,0 г аэросила А-380, модифицированного наночастицами оксида меди (II). Приготовление коллоида производят с использованием механической мешалки, совмещая перемешивание с УЗ активацией раствора в течение 1 ч. Затем в полученный коллоид добавляют 12 г буры и свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута, получаемый в результате реакции 6 г нитрата висмута с 25 % водным раствором аммиака. После механического перемешивания, совмещенного с УЗ активацией в течение 30 мин, коллоид выливают в выпарительную чашку и сушат в термошкафу при температуре 60-80 °С в течение 1 суток для формирования геля. Сформированный гель загружают в фарфоровый тигель, уплотняют механическим путем. Плавку геля проводят в муфельной электропечи со скоростью нагрева 200 °С/час с выдержкой при температуре 200 °С 10 мин, а затем при температуре 650 °С - 30 мин. Конечная температура плавки 1050 °С, выдержка 1,5 ч. Охлаждение с печью. Получают однородное стекло сине-зеленого цвета. Состав стекла приведен в табл. 1, свойства - в табл. 2.

На фигуре приведен спектр пропускания стекла состава 1.

Пример 2.

К 50 мл дистиллированной воды добавляют 7,2 г чистого аэросила А-380 и 3,0 г аэросила А-380, модифицированного наночастицами оксида меди (II). Приготовление коллоида производят с использованием механической мешалки, совмещая перемешивание с

ВУ 11183 С1 2008.10.30

УЗ активацией раствора в течение 1 ч. Затем в полученный коллоид добавляют 16 г буры и свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута, получаемый в результате реакции 8 г нитрата висмута с 25 % водным раствором аммиака. После механического перемешивания, совмещенного с УЗ активацией в течение 30 мин, коллоид выливают в выпарительную чашку и сушат в термошкафу при температуре 60-80 °С в течение 1 суток для формирования геля. Сформированный гель загружают в фарфоровый тигель и уплотняют механическим путем. Плавку геля проводят в муфельной электропечи со скоростью нагрева 200 °С/час с выдержкой при температуре 200 °С 10 мин, а затем при температуре 650 °С - 30 мин. Конечная температура плавки 1000 °С, выдержка 2 ч. Охлаждение с печью. Получают однородное стекло сине-зеленого цвета. Состав стекла приведен в табл. 1, свойства - в табл. 2.

Пример 3.

К 50 мл дистиллированной воды добавляют 7,2 г чистого аэросила А-380 и 3,0 г аэросила А-380, модифицированного наночастицами оксида меди (II). Приготовление коллоида проводят с использованием механической мешалки, совмещая перемешивание с УЗ активацией в течение 1 ч. Затем в полученный коллоид добавляют 14 г буры и свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута, получаемый в результате реакции 7 г нитрата висмута с 25 % водным раствором аммиака. После механического перемешивания, совмещенного с УЗ активацией в течение 30 мин, коллоид выливают в выпарительную чашку и сушат в термошкафу при температуре 60-80 °С в течение 1 суток для формирования геля. Сформированный гель загружают в фарфоровый тигель, уплотняют механическим путем. Плавку геля проводят в муфельной электропечи со скоростью нагрева 200 °С/ч с выдержкой при температуре 200 °С 10 мин, а затем при температуре 650 °С - 30 мин. Конечная температура плавки 1050 °С, выдержка 2 ч. Охлаждение с печью. Получают однородное стекло светло сине-зеленого цвета. Состав стекла приведен в табл. 1, свойства - в табл. 2.

Пример 4.

К 50 мл дистиллированной воды добавляют 7,2 г чистого аэросила А-380 и 3,0 г аэросила А-380, модифицированного наночастицами оксида меди (II). Приготовление коллоида производят с использованием механической мешалки, совмещая перемешивание с УЗ активацией раствора в течение 1 ч. Затем в полученный коллоид добавляют 12 г буры и свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута, получаемый в результате реакции 10 г нитрата висмута с 25 % водным раствором аммиака. После механического перемешивания, совмещенного с УЗ активацией в течение 30 мин, коллоид выливают в выпарительную чашку и сушат в термошкафу при температуре 60-80 °С в течение 1 суток для формирования геля. Сформированный гель загружают в фарфоровый тигель и уплотняют механическим путем. Плавку геля проводят в муфельной электропечи со скоростью нагрева 200 °С/час с выдержкой при температуре 200 °С 10 мин, а затем при температуре 650 °С - 30 мин. Конечная температура плавки 1000 °С, выдержка 1 ч. Охлаждение с печью. Получают однородное стекло зеленого цвета. Состав стекла приведен в табл. 1, свойства - в табл. 2.

Пример 5.

К 50 мл дистиллированной воды добавляют 7,2 г чистого аэросила А-380 и 3,0 г аэросила А-380, модифицированного наночастицами оксида меди (II). Приготовление коллоида проводят с использованием механической мешалки, совмещая перемешивание с УЗ активацией раствора в течение 1 ч. В полученный коллоид добавляют 10 г буры и свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута, получаемый в результате реакции 4 г нитрата висмута с 25 % водным раствором аммиака. После механического перемешивания, совмещенного с УЗ активацией в течение 30 мин, коллоид выливают в выпарительную чашку и сушат в термошкафу при температуре 60-80 °С в течение 1 суток для формирования геля. Полученный гель загружают в фарфоровый тигель и уплот-

ВУ 11183 С1 2008.10.30

няют механическим путем. Плавку геля проводят в муфельной электропечи со скоростью нагрева 200 °С/час с выдержкой при температуре 200 °С 10 мин, а затем при температуре 650 °С - 30 мин. Конечная температура плавки 1300 °С, выдержка 1 ч. Охлаждение с печью. Получают однородное стекло светло-коричневого цвета. Состав стекла приведен в табл. 1, свойства - в табл. 2.

Пример 6.

К 50 мл дистиллированной воды добавляют 7,2 г чистого аэросила А-380 и 3,0 г аэросила А-380, модифицированного наночастицами оксида меди (II). Приготовление коллоида проводят с использованием механической мешалки, совмещая перемешивание с УЗ активацией раствора в течение 1 ч. Затем в полученный коллоид добавляют 16 г четырехводного тетрабората калия и свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута, получаемый в результате реакции 8 г нитрата висмута с 25 % водным раствором аммиака. После механического перемешивания, совмещенного с УЗ активацией в течение 30 мин, коллоид выливают в выпарительную чашку и сушат в термошкафу при температуре 60-80 °С в течение 1 суток для формирования геля. Сформированный гель загружают в фарфоровый тигель, уплотняют механическим путем. Плавку геля проводят в муфельной электропечи со скоростью нагрева 200 °С/час с выдержкой при температуре 200 °С 10 мин, а затем при температуре 650 °С - 30 мин. Конечная температура плавки 1000 °С, выдержка 2 ч. Охлаждение с печью. Получают однородное стекло сине-зеленого цвета. Состав стекла приведен в табл. 1, свойства - в табл. 2.

Пример 7.

К 50 мл дистиллированной воды добавляют 7,2 г чистого аэросила А-380 и 3,0 г аэросила А-380, модифицированного наночастицами оксида меди (II). Приготовление коллоида проводят с использованием механической мешалки, совмещая перемешивание с УЗ активацией раствора в течение 1 ч. Затем в полученный коллоид добавляют 10 г четырехводного тетрабората калия и свежесажженный коллоидный осадок метагидроксида висмута, получаемый в результате реакции 4 г нитрата висмута с 25 % водным раствором аммиака. После механического перемешивания, совмещенного с УЗ активацией в течение 30 мин, коллоид выливают в выпарительную чашку и сушат в термошкафу при температуре 60-80 °С в течение 1 суток для формирования геля. Сформированный гель загружают в фарфоровый тигель, уплотняют механическим путем. Плавку геля проводят в муфельной электропечи со скоростью нагрева 200 °С/ч с выдержкой при температуре 200 °С 10 мин, а затем при температуре 650 °С - 30 мин. Конечная температура плавки 1300 °С, выдержка 1 ч. Охлаждение с печью. Получают однородное стекло светло-коричневого цвета. Состав стекла приведен в табл. 1, свойства - в табл. 2.

Таблица 1

Состав	Содержание компонентов, мас. %					
	SiO ₂	CuO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
1	61,6	3,0	5,4	-	15,0	15,0
2	49,8	3,0	7,2	-	20,0	20,0
3	57,2	0,5	6,3	-	17,0	18,0
4	53,1	3,0	6,4	-	14,5	23,0
5	72,0	2,8	4,2	-	11,0	10,0
6	49,8	3,0	-	7,2	20,0	20,0
7	72,0	2,8	-	4,2	11,0	10,0

Таблица 2

Состав	Свойство				Порог импульсного облучения, $10^7 \text{Вт}\cdot\text{с}^{1/2}/\text{м}^2$	
	Светопропускание, %			Водостойкость, класс		Температура плавления, °С
	450 нм	520 нм	700 нм			
1	1	18	1	II	1050	1,356
2	0	12	0	II	1000	1,292
3	2	23	1,5	II	1050	1,356
4	5	18	4	III	1000	1,292
5	34	60	60	II	1300	1,680
6	0	12	0	II	1000	1,292
7	34	60	60	II	1300	1,680

При импульсном облучении стекла энергия w и продолжительность τ лазерного импульса должны удовлетворять соотношению:

$$\frac{w}{s\sqrt{\tau}} < b,$$

где s - площадь сечения импульсного пучка. Величина параметра b приведена в правом столбце табл. 2.

При воздействии на полученное стекло непрерывного лазерного излучения интенсивности I температура T внутри стекла в момент времени t на расстоянии z от облучаемой поверхности оценивается по формуле:

$$T = 1,372 \cdot 10^{-3} I \sqrt{t} \operatorname{ierfc} \left(597,59 \frac{z}{\sqrt{t}} \right),$$

где $\operatorname{ierfc}(x) = \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} + x(\operatorname{erf}(x) - 1)$,

$\operatorname{erf}(x)$ - интеграл вероятности.

Полученное стекло не пропускает излучение ионных He-Cd, жидкостных, полупроводниковых, молекулярных и газоразрядных эксимерных лазеров, а также основную гармонику рубиновых и YAG:Nd-лазеров. Благодаря этому оно может быть использовано для изготовления светофильтров, экранов, противолазерных очков, а также отражателей систем накачки твердотельных лазеров.

Таким образом, разработаны составы силикатного стекла, поглощающего УФ излучение в диапазоне длин волн от 200 до 450 нм и ИК излучение в диапазоне от 600 до 1200 нм, а также разработан способ получения такого стекла, обеспечивающий снижение себестоимости производства и уменьшение продолжительности процесса производства.

Источники информации:

1. Патент США 5668066, МПК С 03С 3/16, 1997.
2. Патент США 6225244 В1, МПК С 03С 3/16, 2001.
3. Патент США 6342460 В1, МПК С 03С 3/04, 2002.

BY 11183 C1 2008.10.30

