

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **4835**
(13) **С1**
(51)⁷ **С 03С 3/06**

(54)

СТЕКЛО ДЛЯ СВЕТОФИЛЬТРОВ

(21) Номер заявки: 960166

(22) 1996.04.09

(46) 2002.12.30

(71) Заявитель: Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины (ВУ)

(72) Авторы: Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М. (ВУ)

(73) Патентообладатель: Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины (ВУ)

(57)

Стекло для светофильтров, содержащее диоксида кремния и церия, **отличающееся** тем, что оно дополнительно содержит оксид марганца при следующем соотношении компонентов, мас. %:

| | |
|-----------------|--------------|
| диоксид церия | 0,30-0,36 |
| оксид марганца | 0,10-0,50 |
| диоксид кремния | 99,14-99,60. |

(56)

SU 923975 A, 1982.

ВУ 924 С1, 1995.

JP 03028133 A, 1991.

EP 0574158 A1, 1993.

US 4859637 A, 1989.

Изобретение относится к составам модифицированного кварцевого стекла, предназначенного для изготовления термостойких светофильтров, непрозрачных в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, например, отсекающих УФ-светофильтров для систем накачки лазеров, очках специального назначения и пр.

Известно стекло, содержащее диоксид кремния и модифицирующие добавки [1]. Стекло содержит 99,1÷99,7 мас. % диоксида кремния (SiO₂), а добавки в количестве: оксид алюминия (Al₂O₃) 0,01÷0,5; оксид европия (Eu₂O₃) 0,01÷0,3; диоксида титана (TiO₂) 0,01÷0,1. Благодаря этому обеспечивается полная непрозрачность стекла в диапазоне длин волн 160÷200 нм, прозрачность в диапазоне волн 460÷700 нм в видимой области спектра. В то же время, благодаря указанным добавкам, не обеспечивается поглощение в диапазоне длин волн до 360 нм и высокое пропускание в видимой области спектра, в частности, при 400÷450 нм.

Известно стекло для светофильтров, содержащее в качестве основы диоксид кремния и диоксид церия в качестве модифицирующей добавки [2]. Известное стекло включает в себя, в мас. %: SiO₂ 99,5÷99,97; Al₂O₃ 0,01÷0,1; TiO₂ 0,01÷0,1; CeO₂ 0,01÷0,3. Благодаря введению CeO₂ обеспечивается поглощение в диапазоне длин волн до 300 нм. Однако известное стекло не обеспечивает поглощение УФ-длинноволновой области спектра. Оно характеризуется высоким поглощением в видимой области спектра, особенно в коротковолновой его части и недостаточной крутизной полосы поглощения на границе УФ и видимой областей спектра, что обусловлено качественным и количественным составом модифицирующих добавок. Замена оксида европия диоксидом церия в известной совокупности модифицирующих добавок при росте концентрации последнего препятствует увеличению светопропускания в коротковолновой части видимой области спектра.

BY 4835 C1

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому является стекло для светофильтров, содержащее в качестве основы диоксид кремния и диоксид церия в качестве модифицирующей добавки [3]. Введение в известное стекло диоксида церия в количестве 0,36÷1,72 мас. % позволяет получить стекло, обладающее повышенным светопропусканием в области 400÷2100 нм, с резкой крутизной края полосы поглощения и с обеспечением поглощения в диапазоне длин волн до 360 нм. Однако известное стекло не обеспечивает достаточное поглощение в длинноволновой УФ-области от 360 до 370 нм, а высокая концентрация диоксида церия удорожает стекло.

Предлагаемое изобретение обеспечивает создание стекла для светофильтров, обладающего повышенным светопропусканием в области 400÷2100 нм, с резкой крутизной края полосы поглощения и с обеспечением поглощения в диапазоне длин волн до 370 нм. Технический эффект изобретения заключается в расширении края полосы поглощения до 370 нм и удешевлении стоимости стекла.

Достижение указанного технического результата обеспечивается тем, что в стекло для светофильтров, содержащее диоксид кремния, диоксид церия, дополнительно введен оксид марганца, а указанные компоненты взяты в соотношении, мас. %:

диоксид церия 0,3÷0,36

оксид марганца 0,1÷0,5

диоксид кремния 99,14÷99,6.

Согласно заявляемому техническому решению, предлагается трехкомпонентное стекло для светофильтров, содержащее в качестве основы диоксид кремния (SiO_2), а в качестве модификаторов диоксид церия (CeO_2) и оксид марганца (MnO). При этом введение модификаторов меньше указанных пределов не обеспечивает поглощения в области менее 370 нм, а увеличение содержания выше указанных пределов ведет к уменьшению крутизны полосы поглощения на 25 %. Кроме того, увеличивается поглощение в области 400÷800 нм более чем на 15 %.

Исследованиями установлено, что введение в аморфный кремнезем (SiO_2) диоксида церия в интервале концентраций 0,3÷0,36 мас. % и оксида марганца в интервале концентраций 0,1÷0,5 мас. % обеспечивает максимальную крутизну полосы поглощения в интервале длин волн 370÷390 нм. Менее и более указанных пределов концентраций имеет место возникновение паразитных полос поглощения либо снижение крутизны полосы. Благодаря этому обеспечиваются наилучшие условия для использования заявляемого стекла для изготовления отрезающего УФ-светофильтра. При этом существенное значение имеет содержание примесей в заявляемом стекле, которое в сумме не превышает 10^{-4} % и основную часть которого составляют ионы гидроксидов.

Введение оксида марганца в заданных пределах уменьшает концентрацию легирующих компонентов в целом и обуславливает замену диоксида церия менее дорогостоящим оксидом марганца, что снижает стоимость стекла.

Конкретные составы стекол приведены в табл. 1, где составы 3÷7 предлагаемые, а составы 1, 2, 8, 9, 10 характеризуют выбор граничных значений.

Таблица 1

| Компоненты | Содержание, в мас. %, в составах | | | | | | | | | |
|----------------|----------------------------------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| CeO_2 | 0,3 | 0,25 | 0,3 | 0,3 | 0,33 | 0,3 | 0,36 | 0,4 | 0 | 0,36 |
| MnO | 0,09 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 0,6 | 0,5 | 0,04 |
| SiO_2 | 99,61 | 99,65 | 99,6 | 99,4 | 99,47 | 99,2 | 99,54 | 99,0 | 99,5 | 99,6 |

В качестве исходного сырья для получения заявляемого стекла используют тетраэтилортосиликат (ТЭОС), аморфный тонкодисперсный кремнезем (SiO_2), хлорид церия ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), хлорид марганца ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) марок ОСЧ.

Стекло получают прямым золь-гель методом. ТЭОС гидролизуют деионизованной водой в присутствии кислого катализатора, например соляной кислоты; в полученный золь вводят тонкодисперсный кремнезем и легирующие соли в виде раствора в деионизованной воде; превращают золь в гель, добавляя в полученную смесь слабое основание, например аммиачную воду; выдерживают золь, а затем гель в закрытой форме. Полученные заготовки модифицированного хлоридом церия и хлоридом марганца геля сушат, а затем спекают при 1115÷1200 °С до получения прозрачного гелевого кварцевого стекла. В процессе сушки геля и термообработки в среде, насыщенной водяными парами, хлорид церия и хлорид марганца претерпевают ряд превращений и в окислительной среде трансформируются в CeO_2 и MnO соответственно.

ВУ 4835 С1

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

В табл. 2 приведены данные по определению светопропускания полученных стекол, крутизны полосы поглощения и другие их свойства.

Таким образом, заявляемое стекло обладает высоким пропусканием в видимой и ИК-области спектра и характеризуется высокой крутизной полосы поглощения.

Таблица 2

| Со- ста- вы | Светопропускание, % | | | | | | | | | | | Крутиз- на поло- сы по- глощени я | Термо- стой- кость, °С | ТКАР 10 ⁻⁷ град ⁻¹ | Хим. стойкость по ГОСТ 10134-82 | |
|-------------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|---|---------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------|
| | длина волны, нм | | | | | | | | | | | | | | водостой- кость | щелоче- стой- кость |
| | 160 | 220 | 320 | 370 | 390 | 410 | 500 | 600 | 750 | 1200 | 2100 | | | | | |
| 1 | 0 | 0 | 10 | 50 | 80 | 90 | 92 | 92 | 92 | 92 | 90 | 0,84 | - | - | - | - |
| 2 | 0 | 0 | 15 | 60 | 85 | 90 | 92 | 92 | 92 | 92 | 90 | 0,83 | - | - | - | - |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 3 | 80 | 90 | 92 | 92 | 92 | 92 | 90 | 0,96 | 1200 | 5,7 | 0,10 | 0,21 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 66 | 88 | 92 | 92 | 92 | 92 | 90 | 0,93 | 1200 | 5,9 | 0,10 | 0,21 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 67 | 89 | 92 | 92 | 92 | 92 | 90 | 0,93 | 1200 | 5,9 | 0,10 | 0,21 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 53 | 82 | 90 | 90 | 90 | 90 | 87 | 0,90 | 1200 | 6,0 | 0,10 | 0,21 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 64 | 87 | 91 | 92 | 92 | 92 | 90 | 0,92 | 1200 | 5,9 | 0,10 | 0,21 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 38 | 73 | 86 | 90 | 90 | 84 | 0,71 | - | - | - | - |
| 9 | 0 | 0 | 20 | 60 | 85 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 90 | 0,86 | - | - | - | - |
| 10 | 0 | 0 | 10 | 50 | 80 | 90 | 92 | 92 | 92 | 92 | 90 | 0,84 | - | - | - | - |

Примечание. Светопропускание указано для толщины образца 3 мм.

Источники информации:

1. А.с. СССР 441246, МПК С 03С 3/06, 1974.
2. А.с. СССР 923975, МПК С 03С 3/06, 1982.
3. Патент Республики Беларусь 924, МПК С 03С 3/06, 1995 (прототип).