



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00251**

(22) Data de depozit: **01/04/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. 7/2019

(41) Data publicării cererii:
27/11/2015 BOPI nr. 11/2015

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR.ATOMIȘTILOR NR.1, MĂGURELE, IF, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:

- **MIHAIL ELIȘA, ALEEA STĂNILĂ NR. 4, BL. H11, SC. 1, ET. 2, AP. 11, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SAVA BOGDAN ALEXANDRU, STR. VEDEA NR. 6, BL. 86AB, SC. B, ET. 3, AP. 50, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BOROICA LUCIA, STR. POȘTAȘULUI NR. 6, BL. 9, SC. 1, AP. 29, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **IORDĂNESCU RALUCA, STR. TOMA STELIAN NR. 8, ROMAN, NT, RO;**
- **FERARU IONUȚ, STR. BELȘUGULUI NR. 2, BL. M18, SC. B, AP. 3, PARTER, CĂLĂRAȘI, CL, RO;**
- **EFTIMIE MIHAI, STR. MĂGURA VULTURULUI NR. 64, BL. 117A, SC. B, AP. 55, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BELDICEANU ANCA, INTRAREA VASLEI NR. 1, BL. PM63, SC. 2, ET. 9, AP. 91, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- BOGDAN A. SAVA, LUCICA BOROICA, MIHAI ELIȘA, "SINTEZA STICLELOR FOSFATICE DOPATE CU PĂMÂNTURI RARE CU PROPRIETĂȚI OPTICE ÎMBUNĂTĂȚITE", REVISTA ROMÂNĂ DE MATERIALE, VOL. 43 (3), PP. 339-346, 2013; RO 113137 B1**

(54) **STICLE ALUMINOFOSFATICE CARE CONȚIN IONI DE PĂMÂNTURI RARE, UTILIZATE CA SENZORI OPTICI, ȘI PROCEDEUL DE OBȚINERE A ACESTORA**



1 Invenția se referă la produsele de tip sticle aluminofosfatice care conțin ioni de
pământuri rare, utilizate ca senzori optici, și la procedeul de obținere a acestora.

3 În scopul preparării acestor sticle, se utilizează materii prime de tip acizi, oxizi și săruri.
Acesta introduc oxidul de fosfor ca formator de rețea, iar ca modificatori de rețea, oxizii de litiu,
5 aluminiu, bariu și lantan, alături de oxizii de pământuri rare cu rol de dopanți. Materiile prime se
dozează conform rețetelor prestabilite, adăugându-se o cantitate suplimentară de reactanți
7 precursori ai oxidului de litiu și oxidului de fosfor, având în vedere volatilitatea acestora, de
aproximativ 15% și, respectiv, 25%.

9 Procedeul de obținere, pe cale umedă, a sticlelor aluminofosfatice se bazează pe
reacțiile chimice dintre reactanții solizi și soluția de acid fosforic, precursore a oxidului de
11 fosfor. Procedeul de obținere pe cale umedă a sticlelor aluminofosfatice dopate oferă avantajul
unei mai bune omogenizări a materiilor prime încă din primele faze ale procesării și, totodată,
13 permite inițierea formării compușilor chimici intermediari, precursori ai compușilor chimici finali
din sticlă. Acest procedeu asigură realizarea unei omogenități chimice ridicate a șarjei inițiale,
15 premergătoare realizării omogenității optice ridicate a sticlelor aluminofosfatice dopate cu
pământuri rare, obținute în final. Șarja de materii prime este evaporată la cald, prin omogenizare
17 continuă în soluție, se tratează termic pentru uscarea și pretopirea amestecului de materii
prime, apoi se tratează termic la temperatura de topire și afinare, în vederea elaborării sticlei
19 și a degazării acesteia. Sticla topită se fasonează în matrițe preîncălzite, se recoace, apoi se
prelucrează optic, în vederea caracterizării fizico-chimice și a utilizării acesteia ca element activ
21 în sensoristica optică.

23 Sticlele cu proprietăți fotonice sunt materiale intens studiate în ultimii ani, deoarece
acestea constituie elemente esențiale în noua generație de sisteme multimedia. Sticlele
fosfatice reprezintă materiale interesante cu o gamă largă de aplicații în fonică: medii active
25 pentru lasere, amplificatoare optice, elemente fotosensibile, senzori, elemente de stocare
optică, rotatori Faraday etc. Aceste materiale prezintă transmisie ridicată în domeniul ultraviolet
27 (UV), indice de refracție liniar și neliniar scăzut, viscozitate redusă și temperaturi de topire mai
scăzute în comparație cu sticlele silicice, capacitate crescută de a îngloba ioni de pământuri
29 rare, datorită unor efecte de structură locală și a solubilității ridicate a ionilor de pământuri rare,
eficiență mărită a transferului energetic în sticlele fosfatice codopate (dopate cu perechi de ioni
31 de pământuri rare). Astfel, se studiază ghidurile de undă laser pe bază de sticle alcalino-
fosfatice dopate cu Er sau Er/Yb, în care canalele ghid de undă se realizează prin procedeul
33 de schimb ionic cu săruri topite.

În procesele de restaurare a pieselor de artă, sunt necesare sisteme laser integrate,
35 reproductibile, de mare acuratețe, stabile termic și chimic [M. P. Bendett, N. A. Sanford, D. L.
Veasey, United States Patent, No. 6970494 B1 (2005)]. Cercetările recente vizează utilizarea
37 sticlelor aluminoborosilicate și fosfatice ca mediu activ laser cu corp solid, în care se realizează
o lărgire a benzii de emisie prin mărirea concentrației de ioni de lantanide (Nd^{3+} , Yb^{3+}). Datorită
39 creșterii valorilor modulului de elasticitate, rezistenței la rupere și a durtății, aceste sticle pot fi
utilizate ca armatură transparentă în diferite materiale compozite [EP 2415723 A2]. În scopul
41 creșterii duratei de fluorescență și a creșterii concentrației de pământ rar dopant fără a se atinge
concentrația critică de stingere a fluorescenței, se introduc fluoruri în compoziția sticlei,
43 obținându-se sticle oxifluorurate [US 5798306]. Mediile active laser pe bază de sticle fosfatice
utilizează o serie de oxizi alcalini (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rd_2O , Cs_2O), oxizi alcalino-pământoși sau
45 ai metalelor tranziționale, precum MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , ioni de pământuri rare (La_2O_3 ,
 Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , și Yb_2O_3),
47 precum și agenți de afinare (As_2O_3 , Sb_2O_3) și compuși de protecție solară (Nb_2O_5) [US 6853659
B2]. Lărgirea benzii de emisie a sticlelor fosfatice dopate cu ioni de pământ rar se poate realiza

prin hibridizarea rețelei vitroase, prin adăugare de alți compuși formatori de sticlă, precum SiO_2 , B_2O_3 , TeO_2 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , WO_3 , și/sau GeO_2 , doparea făcându-se cu ioni de Nd^{3+} și, respectiv, Yb^{3+} [US8526475 B2]. Un alt studiu vizează obținerea unui material luminescent în domeniul roșu, pe bază de sticlă fosfatică cu staniu, dopată cu particule cristaline de dopant de tip CaAlSiN_3 : Eu^{2+} , aceasta fiind o alternativă a diodelor cu emisie luminoasă [US 2013/0334957 A1]. Sticlele fosfatice care conțin ioni de Er^{3+} în calitate de dopanți și particule de argint pentru intensificarea fenomenului de conversie superioară sunt utilizate în laserii cu corp solid și ca senzori [R. J. Amjada, M. R. Sahara, S. K. Ghoshala, M. R. Doustia, A. R. Samavatic, S. Riaz and B. A. Tahira, *Acta Physica Polonica A*, vol. 123 (2013)].

A fost investigată aplicabilitatea sticlelor fosfatice ca sisteme gazdă pentru realizarea scintilatorilor dopați cu pământuri rare, pentru radiații gamma și X. Astfel, au fost realizate sticle fosfatice cu sodiu și calciu, dopate cu ioni de ceriu precum și codopate cu ioni de Ce și Gd, utilizate ca detectori de radiație pe bază de scintilație [J. S. Neal, L. A. Boatner, D. Wisniewski, J. O. Ramey, *Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics IX*, edited by Ralph B. James, Arnold Burger, Larry A. Franks *Proc. of SPIE Vol. 6706, 670618*, (2007) 0277-786X/07/\$18 doi: 10.1117/12.734561].

Efectele codopării cu pământuri rare asupra structurii locale a sticlelor fosfatice dopate cu acești ioni, prin utilizarea radiației X de joasă și înaltă energie, au fost studiate în A. J. Cramer, J. M. Cole, V. FitzGerald, V. Honkimaki, M. A. Roberts, T. Brennan, R. A. Martin. G. A. Saunders and R. J. Newport, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 8529-8543, DOI: 10.1039/C3CP44298E(2013). Cercetările se concentrează în mod special pe sticlele fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția $(\text{R}_2\text{O}_3)_x(\text{R}'_2\text{O}_3)_y(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-(x+y)}$, unde (R, R') reprezintă ionii de (Ce, Er) sau (La, Nd), având utilizări ca medii active laser și pentru stocarea deșeurilor nucleare.

O altă direcție de utilizare a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare este aceea de obținere a fibrelor optice cu aplicații în tehnologia informației și a telecomunicațiilor. Cercetări recente se îndreaptă spre realizarea fibrelor optice mono-mod cu emisie în domeniul infraroșu 1530...1565 nm, pe bază de sticle fosfatice codopate cu $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ în concentrație ridicată. Sticlele conțin ioni alcalini (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O), alcalino-pământoși și tranziționali (MgO , CaO , SrO , BaO , PbO , ZnO), ioni trivalenți (Al_2O_3 , B_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3) [US 6816514 B2]. De asemenea, alte cercetări sunt îndreptate către realizarea unor amplificatoare cu fibre optice din sticlă fosfatică dopată cu pământuri rare, având câștig ridicat. În calitate de pământ rar, a fost folosit cel puțin unul din elementele: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Zb, Lu [US 2002/0191926 A1]. Un studiu foarte recent se referă la compoziții de sticle silico-fosfo-borice dopate cu ioni de Yb^{3+} utilizate la obținerea fibrelor laser cu suprafață optică efectivă mare și a amplificatoarelor optice, având un indice de refracție uniform. O metodă de obținere a fibrelor optice este depunerea chimică din vapori [US 2014/ 0009822]. Fibre optice din sticlă fosfatică codopată cu ioni de Yb^{3+} - Er^{3+} , acoperită cu un strat de sticlă silicatică, au fost obținute prin topire în tub de sticlă silicatică de înaltă puritate și caracterizate optic [B. I. Denker, B. I. Galagan, V. A. Kamynin, A. S. Kurkov, Y. E. Sadovnikova, S. L. Semenov, S. E. Sverchkov, V. V. Velmiskin and E. M. Dianov, *Laser Phys. Lett.*, 10, 055109 doi:10.1088/1612-2011/10/5/05510 (2013)].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor sticle aluminofosfatice care prezintă proprietăți de stabilitate chimică și omogenitate optică superioară, și temperaturi de topire și afinare mai mici.

Sticlele aluminofosfatice înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că sunt constituite din 60...80% gravimetric P_2O_5 , 2...10% Li_2O , 5...15% BaO , 5...15% Al_2O_3 1...10% La_2O_3 dopată cu 1...10% Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 .

RO 130686 B1

Procedeul de obținere a acestora constă în procesarea amestecurilor materiilor prime de tip acizi, oxizi și săruri care introduc oxidul de fosfor, ca formator de rețea, iar ca modificatori de rețea, oxizii de litiu, aluminiu, bariu și lantan, alături de oxizii de samariu, europiu sau terbiu, cu rol de dopanți, adăugându-se o cantitate suplimentară de reactanți precursori ai oxidului de litiu și oxidului de fosfor, de preferință de 15% și, respectiv, de 25%, apoi au loc reacțiile chimice dintre reactanții solizi și soluția de acid fosforic, precursori ai oxidului de fosfor, dozarea materiilor prime fiind realizată astfel încât în produsul final să se formeze compuși chimici de tip metafosfat, atomii de oxigen care nu formează punți fiind legați de ionii modificatori de rețea vitroasă, constând din litiu, aluminiu, bariu și pământuri rare. Amestecul de materii prime este evaporat la cald prin omogenizare în soluție, se tratează termic pentru uscare și pretopire, apoi se tratează termic la temperatura de topire și afinare, sticla topită se fasonează în matrițe preîncălzite, apoi se recoace și se prelucrează optic.

Sticlele fosfatice dopate cu ioni trivalenți de Eu, Sm și Tb au fost preparate printr-o metodă neconvențională de procesare a amestecului de materii prime pe cale umedă, urmată de topire-turnare-recoacere, folosind reactanți de puritate analitică: Li_2CO_3 , BaCO_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , H_3PO_4 , iar ca precursori pentru pământurile rare, oxizii Eu_2O_3 , Sm_2O_3 și Tb_2O_3 . Toți reactanții sunt introduși în soluție de H_3PO_4 la începutul procesului de preparare a amestecului de materii prime, sub agitare continuă. Dozarea materiilor prime se realizează astfel încât, în produsul final, să se formeze compuși chimici de tip metafosfat, adică structuri polimere alcătuite din lanțuri de tetraedre fosfat (PO_4^{3-}), unite prin punți de atomi de oxigen. Atomii de oxigen care nu formează punți (ioni de O^-) se leagă de ionii modificatori de rețea vitroasă (litiu, aluminiu, bariu și pământuri rare).

În continuare, se prezintă 5 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Compoziția inițială a sticlei nedopate corespunde următoarei formule molare: $58,67\text{LiPO}_3$, $29,33\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $10\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, $2\text{La}_2\text{O}_3$.

Ținând cont de faptul că P_2O_5 se volatilizează în procente de aproximativ 25%, iar Li_2O în procente de aproximativ 15%, se introduce un supliment de acid fosforic și, respectiv, de Li_2CO_3 , egal cu aceste procente, pentru a compensa pierderile respective. În tabelul 1 se prezintă cantitățile de materii prime utilizate pentru prepararea a 0,4 mol de sticlă nedopată.

Tabelul 1

Cantitățile de materii prime utilizate la obținerea a 0,4 mol de sticlă nedopată

Materie primă	Cantitate (g)/(ml)
Li_2CO_3	9,97 g
Al_2O_3	5,98 g
BaCO_3	7,88 g
La_2O_3	2,61 g
H_3PO_4	56,18 ml

Compoziția oxidică (% grav.) a sticlei fosfatice nedopate este următoarea: 5,35 Li_2O , 9,13 Al_2O_3 , 9,33 BaO , 3,98 La_2O_3 , 72,21 P_2O_5 .

Compoziția oxidică corespunde amestecului inițial de reactivi care este procesat pentru a obține o sticlă nedopată. Compoziția este calculată ținând cont de formula molară corespunzătoare și de tipul de reactanți folosiți, pentru a obține materialul vitros proiectat, având rețeaua oxidică metafosfatică.

RO 130686 B1

- Metoda de obținere include următoarele etape: 1
- (i) omogenizarea și evaporarea apei din materialul brut (în creuzet de cuarț, cu agitator magnetic, pe o plită electrică, încălzită până la 100...120°C); 3
- (ii) uscarea la 180...200°C într-un cuptor electric; 5
- (iii) tratamentul termic preliminar topirii, între 200...800°C; 5
- (iv) topirea și afinarea la 1000...1250°C (într-un cuptor electric cu elemente de încălzire din superkanthal); 7
- (v) fasonarea sticlei prin turnare în matrițe din grafit pur, preîncălzite; 9
- (vi) recoacerea sticlei topite în cuptoare electrice dotate cu elemente de încălzire din kanthal. 9
- Principalele reacții care au loc în cursul topirii sunt următoarele: 11
- $$2\text{LiOH} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{LiPO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$
- $$2\text{Al(OH)}_3 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{Al(PO}_3)_3 + 12\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
- $$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2 \quad (3)$$
- $$\text{BaO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ba(PO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (4)$$
- Metoda pe cale umedă de preparare a sticlelor fosfatice oferă avantajul unei bune omogenizări a materialului brut chiar din faza de început a procesului și, de asemenea, permite formarea metafosfaților încă din prima fază a tratamentului preliminar. Acest proces reduce timpul de topire și afinare, și oferă sticlelor obținute o uniformitate optică ridicată. 19
- Creuzetul, împreună cu amestecul de material brut, este introdus în cuptor, unde are loc procesul de topire-formare-condiționare-afinare-răcire a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare. 21
- Cuptorul are următoarele caracteristici tehnice: 23
- temperatura maximă de lucru: 1400°C; 25
 - elemente de încălzire cu rezistențe electrice de silită sau superkanthal; 25
 - dimensiuni de 400 x 300 x 200 mm; 27
 - sistem de control automat al temperaturii. 27
- Au fost realizate trei programe pentru topirea sticlei fosfatice, prezentate în fig. 1. 29
- Exemplul 2** 29
- Compoziția inițială a sticlei dopate cu oxid de samariu corespunde următoarei formule molare: 56,67LiPO₃, 28,33Al(PO₃)₃, 10Ba(PO₃)₂, 2La₂O₃, 3Sm₂O₃. 31
- Ținând cont de faptul ca P₂O₅ se volatilizează în procente de aproximativ 25%, iar Li₂O în procente de aproximativ 15%, se introduce un supliment de acid fosforic și, respectiv, de Li₂CO₃, egal cu aceste procente, pentru a compensa pierderile respective. 33
- În tabelul 2, se prezintă cantitățile de materii prime utilizate pentru prepararea a 0,4 mol de sticlă dopată cu Sm₂O₃: 35

Tabelul 2

Cantitățile de materii prime utilizate la obținerea a 0,4 mol de sticlă dopată cu Sm₂O₃

Materie primă	Cantitate (g) /(ml)
Li ₂ CO ₃	9,64 g
Al ₂ O ₃	5,78 g
BaCO ₃	7,88 g
La ₂ O ₃	2,61 g
H ₃ PO ₄	54,5 ml
Sm ₂ O ₃	4,18 g

RO 130686 B1

Compoziția oxidică (% grav.) a sticlei fosfatice dopate cu oxid de samariu este următoarea: $4,28\text{Li}_2\text{O}$, $7,27\text{Al}_2\text{O}_3$, $7,71\text{BaO}$, $3,28\text{La}_2\text{O}_3$, $72,21\text{P}_2\text{O}_5$, $5,25\text{Sm}_2\text{O}_3$.

Compoziția oxidică corespunde amestecului inițial de reactivi care este procesat pentru a obține o sticlă dopată cu oxid de samariu. Compoziția este calculată ținând cont de formula molară corespunzătoare și de tipul de reactanți folosiți, pentru a obține materialul vitros proiectat, având rețeaua oxidică metafosfatică.

Etapele metodei de obținere și reacțiile chimice care au loc în procesul de obținere a sticlei dopate cu oxid de samariu sunt identice cu cele prezentate în exemplul 1.

Creuzetul, împreună cu amestecul de material brut, este introdus în cuptor, unde are loc procesul de topire-formare-condiționare-afinare-răcire a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare.

Cuptorul are următoarele caracteristici tehnice:

- temperatura maximă de lucru: 1400°C ;
- elemente de încălzire cu rezistențe electrice de silită sau superkanthal;
- dimensiuni de $400 \times 300 \times 200 \text{ mm}$; sistem de control automat al temperaturii.

Au fost realizate trei programe pentru topirea sticlei fosfatice, prezentate în fig. 1.

Exemplul 3

Compoziția inițială a sticlei dopată cu oxid de europiu corespunde următoarei formule molare: $56,67\text{LiPO}_3$, $28,33\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $10\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, $2\text{La}_2\text{O}_3$, $3\text{Eu}_2\text{O}_3$.

Ținând cont de faptul că P_2O_5 se volatilizează în procente de aproximativ 25%, iar Li_2O în procente de aproximativ 15%, se introduce un supliment de acid fosforic și, respectiv, de Li_2CO_3 , egal cu aceste procente, pentru a compensa pierderile respective. În tabelul 3, se prezintă cantitățile de materii prime utilizate pentru prepararea a 0,4 mol de sticlă dopată cu Eu_2O_3 .

Tabelul 3

Cantitățile de materii prime utilizate la obținerea a 0,4 mol de sticlă dopată cu Eu_2O_3

Materie primă	Cantitate (g) /(ml)
Li_2CO_3	9,64 g
Al_2O_3	5,78 g
BaCO_3	7,88 g
La_2O_3	2,61 g
H_3PO_4	54,5 ml
Eu_2O_3	4,22 g

Compoziția oxidică (% grav.) a sticlei fosfatice dopate cu oxid de europiu este următoarea: $4,27\text{Li}_2\text{O}$, $7,26\text{Al}_2\text{O}_3$, $7,7\text{BaO}$, $3,27\text{La}_2\text{O}_3$, $72,2\text{P}_2\text{O}_5$, $5,3\text{Eu}_2\text{O}_3$.

Compoziția oxidică corespunde amestecului inițial de reactivi care este procesat pentru a obține o sticlă dopată cu oxid de europiu. Compoziția este calculată ținând cont de formula molară corespunzătoare și de tipul de reactanți folosiți, pentru a obține materialul vitros proiectat, având rețeaua oxidică metafosfatică.

Etapele metodei de obținere și reacțiile chimice care au loc în procesul de obținere a sticlei dopate cu oxid de europiu sunt identice cu cele prezentate în exemplul 1.

Creuzetul, împreună cu amestecul de material brut, este introdus în cuptor, unde are loc procesul de topire-formare-condiționare-afinare-răcire a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare.

- Cuptorul are următoarele caracteristici tehnice: 1
- temperatura maximă de lucru: 1400°C; 3
 - elemente de încălzire cu rezistențe electrice de silită sau superkanthal; 3
 - dimensiuni de 400 x 300 x 200 mm; sistem de control automat al temperaturii. 5
- Au fost realizate trei programe pentru topirea sticlei fosfatice, prezentate în fig. 1. 5

Exemplul 4

Compoziția inițială a sticlei dopate cu oxid de terbiu corespunde următoarei formule molare: $56,67\text{LiPO}_3$ $28,33\text{Al(PO}_3)_3$ $10\text{Ba(PO}_3)_2$ $2\text{La}_2\text{O}_3$ $3\text{Tb}_2\text{O}_3$. 7

Ținând cont de faptul ca P_2O_5 se volatilizează în procente de aproximativ 25%, iar Li_2O , în procente de aproximativ 15%, se introduce un supliment de acid fosforic și, respectiv, de Li_2CO_3 , egal cu aceste procente, pentru a compensa pierderile respective. În tabelul 4, se prezintă cantitățile de materii prime utilizate pentru prepararea a 0,4 mol de sticlă dopată cu Tb_2O_3 . 13

Tabelul 4 15

Cantitățile de materii prime utilizate la obținerea a 0,4 mol de sticlă dopată cu Tb_2O_3

Materie primă	Cantitate (g) /(ml)	
Li_2CO_3	9,64 g	17
Al_2O_3	5,78 g	19
BaCO_3	7,88 g	
La_2O_3	2,61 g	21
H_3PO_4	54,5 ml	
Tb_2O_3	4,39 g	23

Compoziția oxidică (% grav.) a sticlei fosfatice dopate cu oxid de terbiu este următoarea: 25
 $4,26\text{Li}_2\text{O}$ $7,24\text{Al}_2\text{O}_3$ $7,68\text{BaO}$ $3,27\text{La}_2\text{O}_3$ $72,04\text{P}_2\text{O}_5$ $5,51\text{Tb}_2\text{O}_3$.

Compoziția oxidică corespunde amestecului inițial de reactivi care este procesat pentru a obține o sticlă dopată cu oxid de terbiu. Compoziția este calculată ținând cont de formula molară corespunzătoare și de tipul de reactanți folosiți, pentru a obține materialul vitros proiectat, având rețeaua oxidică metafosfatică. 29

Etapele metodei de obținere și reacțiile chimice care au loc în procesul de obținere a sticlei dopate cu oxid de terbiu sunt identice cu cele prezentate în exemplul 1. 31

Creuzetul, împreună cu amestecul de material brut, este introdus în cuptor unde are loc procesul de topire-formare-condiționare-afinare-răcire a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare. 35

- Cuptorul are următoarele caracteristici tehnice: 37
- temperatura maximă de lucru: 1400°C; 37
 - elemente de încălzire cu rezistențe electrice de silită sau superkanthal; 39
 - dimensiuni de 400 x 300 x 200 mm; sistem de control automat al temperaturii. 39
- Au fost realizate trei programe pentru topirea sticlei fosfatice, prezentate în fig. 1. 41

Exemplul 5

Topirea sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, utilizând un amestec de materii prime și cioburi. 43

Pentru a crește calitatea sticlelor obținute, în ceea ce privește scăderea conținutului de bule și striuri, s-a testat și metoda de topire din cioburi. Bucățile de cioburi au fost folosite împreună cu amestecul de material brut. Cioburile au fost mai întâi mojarate până la dimensiuni 45

RO 130686 B1

ale granulelor de sub 0,8 mm. Cioburile astfel mojarate, provenite din topirea sticlelor din exemplele 1, 2, 3 și 4, se amestecă cu materiile prime prezentate în exemplele 1, 2, 3, 4. Compoziția amestecului este de 10...100% grav. cioburi, diferența până la 100% fiind completată de materiile prime, conform exemplilor 1, 2, 3 și 4. Primul program de topire a amestecului de materii prime care conțin cioburi este prezentat în fig. 2, ca programul 1.

Ținând cont că sticlele obținute din topirea cioburilor, observate vizual, au o calitate optică scăzută, și anume conținut mare de bule și striuri vizibile cu ochiul liber, temperatura de afinare a fost mărită inițial, până la 1150...1200°C, apoi până la 1250°C, conform programelor de topire și afinare 2 și, respectiv, 3, prezentate în fig. 2.

Calitatea optică a sticlelor obținute prin topirea materiilor prime a fost, la început, scăzută, datorită conținutului ridicat de bule și striuri. Pentru a îmbunătăți calitatea sticlei, este necesar, în primul rând, să fie folosit un amestec de materii prime foarte bine omogenizat, iar acest deziderat a fost atins prin metoda pe cale umedă de obținere a amestecului de materii prime.

Pentru a îmbunătăți omogenitatea topiturii de sticlă, a fost necesar să se treacă la omogenizarea acesteia în stare topită. Pentru sticlele fosfatice studiate, a fost aleasă metoda de amestecare mecanică care a implicat utilizarea unui agitator ceramic, din alumină sinterizată. Au fost efectuate cercetări pentru a se stabili tipul de aparat și agitatorul necesar omogenizării în creuzet cu capacitate de 50 ml.

Viteza de rotație a agitatorului a fost proiectată cu variație între 100...500 rot/min, în funcție de viscozitatea topiturii. Primele experimente au fost efectuate fără utilizarea agitării, apoi cu amestecarea mecanică a topiturii. Tabelul 5 prezintă programul de amestecare a topiturii. Sistemul de omogenizare mecanică este prezentat în fig. 3.

Tabelul 5

Programul de omogenizare mecanică

Timp [ore]	Temperatură [°C]	Viteza de rotație [rot/min]	Observații
0	1250	100	Temperatura de afinare
0,5	1250	200	Temperatura de afinare
1	1250	500	Temperatura de afinare
1,5	1250	500	Temperatura de afinare
2	1240	350	Scădere temperatură
2,5	1230	200	Scădere temperatură
3	1220	150	Scădere temperatură
3,5	1210	100	Scădere temperatură
4	1200	100, stop	Turnarea sticlei în matrițe

Recoacerea probelor din sticlă a fost făcută într-un cuptor cu rezistențe electrice din kanthal.

Caracteristicile tehnice ale cuptorului sunt:

- temperatura maximă de lucru: 1100°C;
- elementele de încălzire: sârmă de kanthal;
- dimensiuni: 300 x 250 x 150 mm;
- sistem de control automat al temperaturii.

RO 130686 B1

Au fost realizate trei programe de recoacere, pentru a diminua tendința de cristalizare și pentru a optimiza consumul de energie. Totodată, pentru obținerea unor probe de sticlă cu proprietăți fizice bune, s-a urmărit diminuarea tensiunilor reziduale în limite satisfăcătoare și evitarea pericolului de fisurare sau spargere în timpul procesului de șlefuire și polisare. Programele de recoacere sunt prezentate în fig. 4.

Densitatea sticlei fosfatice nedopate și ale celor dopate cu pământuri rare, conform exemplelor 1...4, determinată prin metoda cântăririi hidrostactice, este prezentată în tabelul 6.

Tabelul 6

Densitatea sticlei fosfatice nedopate și ale celor dopate cu ioni de samariu, europiu, terbiu

Tipul de sticlă	Densitate (g/cm ³)
REPGO (etalon)	2,75
REPG1 (Sm)	2,8
REPG2 (Eu)	2,785
REPG3 (Tb)	2,78

Coeficientul de dilatare termică, α_{20}^{300} , a sticlei fosfatice nedopate și a celor dopate cu pământuri rare, conform exemplului 1, determinat cu ajutorul dilatometrului diferențial cu viteza de încălzire de 3°C/min, este prezentat în tabelul 7.

Tabelul 7

Coeficientul de dilatare termică a sticlei fosfatice nedopate și a celor dopate cu ioni de samariu, europiu, terbiu

Tipul de sticlă	Coeficient de dilatare termică $\alpha_{20}^{300} \times 10^{-7} \text{K}$
REPGO (etalon)	96
REPG1 (Sm)	98
REPG2 (Eu)	98
REPG3 (Tb)	91

Temperaturile caracteristice ale sticlei fosfatice nedopate și ale celor dopate cu pământuri rare, conform exemplului 1, determinate cu ajutorul dilatometrului diferențial, sunt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8

Temperaturile caracteristice ale sticlei fosfatice nedopate și ale celor dopate cu ioni de samariu, europiu, terbiu

Tipul de sticlă	Temperatura inferioară de recoacere (°C)	Temperatura de tranziție vitroasă (°C)	Temperatura superioară de recoacere (°C)	Temperatura de înmuiere dilatometrică (°C)
REPGO (etalon)	451,7	479,7	489,3	513,8
REPG1 (Sm)	438,6	464,9	472,9	498,6
REPG2 (Eu)	443,2	464,7	462,6	497,4
REPG3 (Tb)	427	474	486	502

RO 130686 B1

Indicele de refracție n_D al sticlei fosfatice nedopate și al celor dopate cu pământuri rare, conform exemplului 1, determinat cu refractometrul Abbe, la lungimea de undă de 589,29 nm (linia galbenă a sodiului), este prezentat în tabelul 9.

Tabelul 9

*Indicele de refracție al sticlei fosfatice nedopate
și al celor dopate cu ioni de europiu și terbiu*

Tipul de sticlă	Indice de refracție (n_D)
REPGO (etalon)	1,5409
REPG2 (Eu)	1,5468
REPG3 (Tb)	1,5453

În tabelul 10 se prezintă indicii de refracție, n_e (546 nm), n_F (656 nm), n_C (486 nm), dispersia medie $n_F - n_C$ și numărul Abbe, $v_e = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$, al sticlei fosfatice nedopate și al celor dopate cu ioni de europiu și terbiu.

Tabelul 10

*Valorile indicelui de refracție la diferite lungimi de undă, ale dispersiei,
cu eroare de $\pm 0,00002$ și ale numărului Abbe v_e*

Nr crt.	Proba	n_e	n_F	n_C	$n_F - n_C$	v_e
1	REPGO (etalon)	1,54167	1,55381	1,537814	0,015996	33,62
2	REPG2 (Eu)	1,54936	1,55388	1,54503	0,00885	61,37
3	REPG3 (Tb)	1,54852	1,55138	1,543198	0,00818	66,4
4	Lichid de imersie	1,57544	1,58719	1,564738	0,022452	25,13

Pentru măsurarea omogenității optice s-au făcut prelucrări suplimentare ale suprafețelor, pentru a fi analizate pe aparatele de precizie ridicată, de tip interferometru.

Aceste probe, sub formă de plăcuțe, au fost dusitate pe contur și repolizate pe fețele de lucru. Parametrii de prelucrare sunt: unghiul de 90° între fețele laterale, pentru prindere în aparatele de tip interferometru, precum și condițiile de paralelism: $\theta = 6'$, planeitate: $N = 1$ inel și $\Delta N = 0,5$ inele și o curățare atentă.

Rezultatele privind analiza striurilor, tensiunilor remanente măsurate prin birefringență și omogenitatea optică prin evidențierea diferențelor de indici de refracție, conform ISO 10110, sunt prezentate în tabelul 11.

Tabelul 11

Rezultatele de omogenitate optică pe aparate și categorii/clase de calitate

AMC utilizat	Polariscop	Montaj birefringență (Polarimetru)	Interferometru V-100
Parametru determinat	Striuri: dimensiuni, formă, densitate	Birefringență, Categoria, clasa	Omogenitate optică / categoria, clasa
Probă			
REPGO	2 striuri fine pe toată suprafața	aprox. 10 nm/cm clasa 2	clasa 1
REPG1 și REPG2	Striuri mici, răzlețe	Aprox. 10 nm/cm, clasa 2	Clasa 1 de omogenitate
REPG3	3 striuri fine la marginea probei	Aprox. 10 nm/cm clasa 2	-

1. Sticle aluminofosfatice care conțin 60...80% P_2O_5 , 2...10% Li_2O , 5...15% BaO , 5...15% Al_2O_3 , 1...10% La_2O_3 , dopate cu ioni de pământuri rare, **caracterizate prin aceea că** sunt dopate cu 1...10% în greutate Sm_2O_3 . 3 5
2. Sticle aluminofosfatice dopate cu pământuri rare conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** au densitatea între 2,70...2,90 g/cm³. 7
3. Sticle aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** au coeficientul de dilatare termică liniară, α_{20}^{300} , de 90...100 x 10⁻⁷/K. 9
4. Sticle aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** au temperatura inferioară de recoacere între 435...450°C; temperatura de tranziție vitroasă de 460...480°C; temperatura superioară de recoacere între 460...490°C și temperatura de înmuiere dilatometrică între 495...515°C. 11 13
5. Sticle aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** au indicele de refracție, măsurat la lungimea de undă de 589, 29 nm linia galbenă a sodiului, n_D de 1,54...1,55, n_e 546 nm de 1,53...1,58, n_C 656 nm de 1,54...1,59, n_F 486 nm de 1,52...1,57, $n_F - n_C$ de 0,01...0,03 și numărul Abbe, v_e , de 61...68. 15 17
6. Sticle aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** au striuri în proba de volum conform clasei 1 control după două direcții, birefringența mai mică de 10 nm/cm, clasa a doua și omogenitate optică încadrată în clasa 1. 19 21
7. Procedeu de obținere a unor sticle aluminofosfatice, prin care materiile prime sunt aduse în soluție de H_3PO_4 , amestecul rezultat este evaporat la cald prin omogenizare în soluție, se tratează termic pentru uscare și pretopire, apoi se tratează termic la temperatura de topire și afinare, iar sticla topită obținută se fasonază în matrițe preîncălzite, apoi se recoace și se prelucrează optic, **caracterizat prin aceea că**, în etapa de topire, temperatura se ridică constant cu o anumită temperatură și cu o anumită viteză, apoi cu o altă viteză, până la o anumită temperatură, menținându-se un palier, după care se coboară temperatura, cu viteză constantă, după care are loc turnarea topiturii de sticlă într-o matriță de grafit, preîncălzită la temperatura de recoacere a sticlei de 480°C. 23 25 27 29
8. Procedeu de obținere a sticlelor aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform cu revendicarea 7, **caracterizat prin aceea că** topirea are loc astfel: se ridică temperatura constant cu 25°C/h, până la temperatura de 500°C, apoi cu 100°C/h până la temperatura de 1150°C, se menține în palier la 1150°C timp de 3 h, după care se coboară temperatura cu 50°C/h, până la 1100°C, apoi are loc turnarea topiturii de sticlă într-o matriță de grafit, preîncălzită la temperatura de recoacere a sticlei de 480°C. 31 33 35
9. Procedeu de obținere a sticlelor aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform cu revendicarea 7, **caracterizat prin aceea că** topirea are loc astfel: se ridică temperatura constant cu 25°C/h, până la temperatura de 500°C apoi cu 250°C/h până la temperatura de 1150°C, apoi se menține în palier la 1150°C timp de 3 h, după care se coboară temperatura cu 50°C/h, până la 1100°C, apoi are loc turnarea topiturii de sticlă într-o matriță de grafit, preîncălzită la temperatura de recoacere a sticlei de 480°C. 37 39 41
10. Procedeu de obținere a sticlelor aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform cu revendicarea 7, **caracterizat prin aceea că** topirea are loc astfel: se ridică temperatura constant cu 25°C/h, până la temperatura de 500°C, apoi cu 250°C/h până la temperatura de 1250°C, se menține în palier la 1250°C timp de 3 h, după care se coboară temperatura cu 50°C/h, până la 1100°C, apoi are loc turnarea topiturii de sticlă într-o matriță de grafit, preîncălzită la temperatura de recoacere a sticlei de 480°C. 43 45 47

RO 130686 B1

1 11. Procedeu de obținere a sticlelor aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform
cu revendicarea 7, **caracterizat prin aceea că** recoacerea are loc astfel: palier de 8 h la
3 temperatura de 480°C, urmat de scăderea temperaturii cu 2°C/h, până la 420°C, apoi scăderea
temperaturii cu 5°C/h până la 300°C, urmată de scăderea temperaturii cu 10°C/h până la 200°C,
5 apoi scăderea temperaturii cu 20°C/h până la temperatura ambiantă.

 12. Procedeu de obținere a sticlelor aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform
7 cu revendicarea 7, **caracterizat prin aceea că** recoacerea are loc astfel: palier de 8 h la
temperatura de 480°C, urmat de scăderea temperaturii cu 2°C/h, până la 420°C, apoi scăderea
9 temperaturii cu 5°C/h până la 350°C, urmată de scăderea temperaturii cu 10°C/h până la 300°C,
apoi scăderea temperaturii cu 20°C/h până la temperatura ambiantă.

11 13. Procedeu de obținere a sticlelor aluminofosfatice dopate cu pământuri rare, conform
cu revendicarea 7, **caracterizat prin aceea că** recoacerea are loc astfel: palier de 4 h la
13 temperatura de 480°C, urmat de scăderea temperaturii cu 4°C/h, până la 420°C, apoi scăderea
temperaturii cu 10°C/h până la 300°C, urmată de scăderea temperaturii cu 20°C/h până la
15 temperatura ambiantă.

(51) Int.Cl.

C03C 3/068 (2006.01),

C03C 3/095 (2006.01)

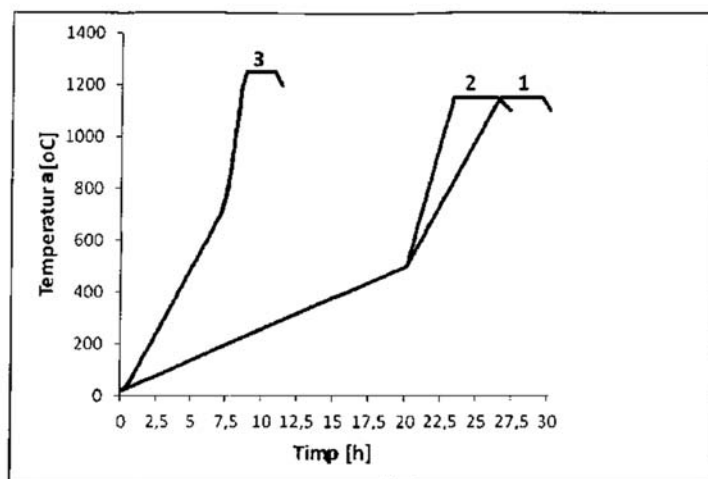


Fig. 1

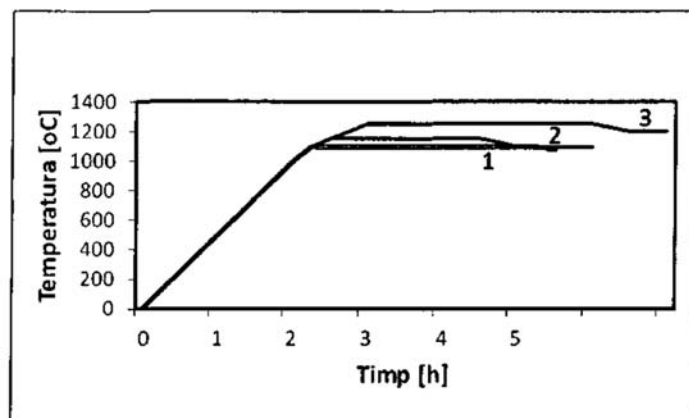


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C03C 3/068 (2006.01),

C03C 3/095 (2006.01)

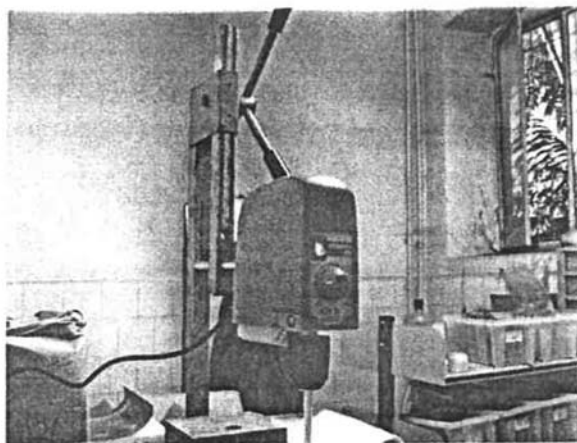


Fig. 3

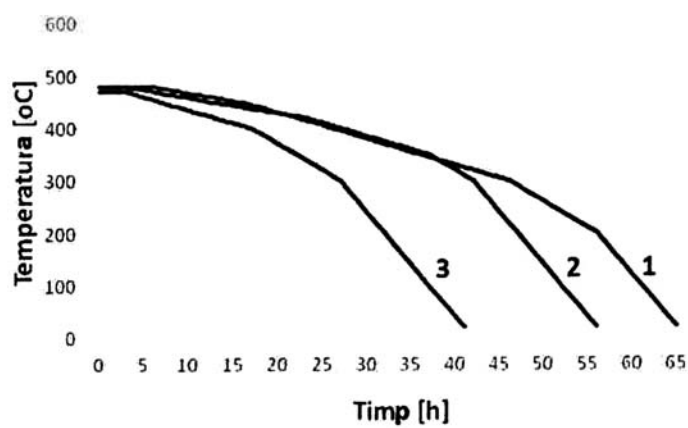


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 276/2019