



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00251

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

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

(71) Solicitant:
• 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, ȘC. 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

(54) STICLE ALUMINOFOSFATICE CARE CONȚIN IONI DE
PĂMÂNTURI RARE, UTILIZATE CA SENZORI OPTICI, ȘI
PROCEDUL DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs de tip sticlă aluminofosfatică, ce conține ioni de pământuri rare, utilizată ca senzori optici, și la un procedeu de obținere a acesteia. Sticla conform invenției conține 60...80% gravimetric P_2O_5 , 2...10% gravimetric Li_2O , 5...15% gravimetric Al_2O_3 și 1...10% gravimetric fie Sm_2O_3 , fie Eu_2O_3 , cu o densitate de 2,17...2,90 g/cm³, cu un coeficient de dilatare termică liniară α_{20}^{300} de 90...100 x 10⁻⁷/K, cu un indice de refracție măsurat în lungimea de undă de 589,29 nm, n_D cuprins în intervalul 1,54...1,59, n_e - 546 nm - de 1,53...1,58, n_f - 656 nm - de 1,54...1,59, n_c - 486 nm - de 1,52...1,57, $n_f - n_c$ de 0,04...0,03 și numărul Abbe, v_e , de 61...68. Procedeu conform invenției 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%, având loc reacțiile chimice dintre reactanții solizi și soluția de acid fosforic, precursoroare a 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.

Revendicări: 17
Figuri: 4



2014-06-25
01.04.2014

45

DESCRIERE INVENȚIE

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. În scopul preparării acestor sticle se utilizează materii prime de tip acizi, oxizi și săruri. Acestea introduc oxidul de fosfor, ca formator de rețea, iar ca modificatori de rețea, oxizii de litiu, 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 precursori ai oxidului de litiu și oxidului de fosfor, având în vedere volatilitatea acestora, de aproximativ, 15% și, respectiv, 25 %. Procedeul de obținere, pe cale umedă, a sticlelor aluminofosfatice, se bazează pe reacțiile chimice dintre reactanții solizi și soluția de acid fosforic, precursor a oxidului de 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 permite inițierea formării compușilor chimici intermediari, precursori ai compușilor chimici finali din sticlă. Acest procedeu asigură realizarea unei omogenități chimice ridicate a șarjei inițiale, 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 continuă în soluție, se tratează termic pentru uscarea și pretopire a amestecului de materii prime, apoi se tratează termic la temperatura de topire și afinare, în vederea elaborării sticlei și a degazării acesteia. Sticla topită se fuzionează în matrițe preîncălzite, se recoace, apoi se prelucurează optic în vederea caracterizării fizico-chimice și a utilizării acesteia ca element activ în sensoristica optică.

Situația actuală la nivel mondial

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 pentru lasere, amplificatoare optice, elemente fotosensibile, senzori, elemente de stocare optică, rotatori Faraday etc. Aceste materiale prezintă transmisie ridicată în domeniul ultraviolet (UV), indice de refracție liniar și neliniar scăzut, vâscozitate redusă și temperaturi de topire mai scăzute în comparație cu sticlele silicice, capacitate crescută de a îngloba ioni de pământuri 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 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 de schimb ionic cu săruri topite. În procesele de restaurare a pieselor de artă sunt necesare sisteme laser integrate, reproductibile, de mare acuratețe, stabile termic și chimic [1]. Cercetările recente vizează utilizarea 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 creșterii valorilor modulului de elasticitate, rezistenței la rupere și a durtății, aceste sticle pot fi utilizate ca armatură transparentă în diferite materiale compozite [2]. În scopul 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, obținându-se sticle oxifluorurate [4]. Mediile active laser pe bază de sticle fosfatice utilizează o serie de oxizi alcalini (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O), oxizi alcalino-pământoși sau 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_3O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , și Yb_2O_3 , precum și agenți de afinare

(As₂O₃, Sb₂O₃) și compuși de protecție solară (Nb₂O₅) [4]. 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: SiO₂, B₂O₃, TeO₂, Nb₂O₅, Bi₂O₃, WO₃, și/sau GeO₂, doparea făcându-se cu ioni de Nd³⁺ și, respectiv, Yb³⁺ [5]. 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 CaAlSiN₃: Eu²⁺, aceasta fiind o alternativă a diodelor cu emisie luminoasă [6]. Sticlele fosfatice care conțin ioni de Er³⁺ în calitate de dopanți și particule de argint pentru intensificarea fenomenului de conversie superioară sunt utilizate în laserii cu corp solid și ca senzori [7].

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 [8].

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 [9]. Cercetările se concentrează în mod special pe sticlele fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția (R₂O₃)_x(R'₂O₃)_y(P₂O₅)_{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 alta 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 Er³⁺/Yb³⁺ în concentrație ridicată. Sticlele conțin ioni alcalini (Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O), alcalino-pământoși și tranziționali (MgO, CaO, SrO, BaO, PbO, ZnO), ioni trivalenți (Al₂O₃, B₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃) [10]. 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 au fost folosite cel puțin unul din elementele: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Zb, Lu [11]. Un studiu foarte recent se referă la compoziții de sticle silico-fosforatice dopate cu ioni de Yb³⁺ 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 [12]. Fibre optice din sticlă fosfatică codopată cu ioni de Yb³⁺-Er³⁺, acoperită cu un strat de sticlă silicatică au fost obținute prin topire în tub de sticlă silicatică de înaltă puritate și caracterizate optic [13].

[1] M. P. Bendett, N. A. Sanford, D. L. Veasey, United States Patent, No. 6970494 B1 (2005)

[2] H. S. Li, C. Weinhold, Scranton, EP 2415723 A2 (2012)

[3] J. E. Dickinson Jr., United States Patent, No. 5798306 (1998)

[4] J. Hayden, S. Pucilowski, B. Schreder, U. Peuchert, R. Sprengard, M. Letz, United States Patent, No.: US 6853659 B2 (2005)

[5] H. Li, S. Pucilowski, J.S. Hayden, United States Patent, No. 8526475 B2 (2013)

[6] L. Johannes, A. M. Beckers, P. Hubertus, G. Offermans, United States Patent, No.US2013/0334957 A1 (2013)

[7] 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)

[8] 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

- [9] 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)
- [10] S. Jiang, C. P. Spiegelberg, United States Patent, No. 6816514 B2 (2004)
- [11] R. Gao, United States Patent, No. 2002/0191926 A1 (2002)
- [12] L. Dong, X. Peng, United States Patent, No. 2014/ 0009822 (2014)
- [13] 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:10.1088/1612-2011/10/5/055109 (2013)

Descrierea generală a invenției

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), 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).

Exemple de aplicare 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 moli de sticlă nedopată.

Tabelul 1. Cantitățile de materii prime utilizate la obținerea a 0,4 moli 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

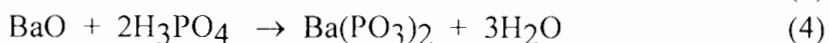
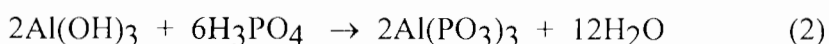
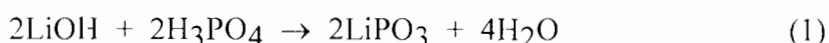
Compoziția oxidică (% grav.) a sticlei fosfatice nedopate este următoarea: 5,20 Li_2O 8,88 Al_2O_3 9,42 BaO 4,01 La_2O_3 76,47 P_2O_5 .

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.

Metoda de obținere include următoarele etape:

- (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);
- (ii) uscarea la 180-200 °C într-un cuptor electric;
- (iii) tratamentul termic preliminar topirii, între 200-800 °C;
- (iv) topirea și afinarea la 1000-1250 °C (într-un cuptor electric cu elemente de încălzire din superkanthal);
- (v) fasonarea sticlei prin turnare în matrițe din grafit pur, preîncălzite;
- (vi) recoacerea sticlei topite în cuptoare electrice dotate cu elemente de încălzire din kanthal.

Principalele reacții care au loc în cursul topirii sunt următoarele:



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.

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 400x300x200 mm;
- sistem de control automat al temperaturii.

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

Exemplul 2

Compoziția inițială a sticlei dopată cu oxid de samariu corespunde următoarei formule molare: 56,67LiPO₃ 28,33Al(PO₃)₃ 10Ba(PO₃)₂ 2La₂O₃ 3Sm₂O₃.

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. În tabelul 2 se prezintă cantitățile de materii prime utilizate pentru prepararea a 0,4 moli de sticlă nedopată.

Tabelul 2. Cantitățile de materii prime utilizate la obținerea a 0,4 moli de sticlă nedopată.

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

Compoziția oxidică (% grav.) a sticlei fosfatice dopate cu oxid de samariu este următoarea: 4,28 Li_2O 7,27 Al_2O_3 7,7 BaO 3,28 La_2O_3 72,21 P_2O_5 5,25 Sm_2O_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 400x300x200 mm;
- sistem de control automat al temperaturii.

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

Exemplu 3

Compoziția inițială a sticlei dopată cu oxid de europiu corespunde următoarei formule molare: 56,67 LiPO_3 28,33 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 10 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 2 La_2O_3 3 Eu_2O_3 .

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 3 se prezintă cantitățile de materii prime utilizate pentru prepararea a 0,4 moli de sticlă nedopată.

Tabelul 3 . Cantitățile de materii prime utilizate la obținerea a 0,4 moli de sticlă nedopată.

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: 4,28 Li_2O 7,27 Al_2O_3 7,7 BaO 3,28 La_2O_3 72,21 P_2O_5 5,31 Eu_2O_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:

- temperatura maximă de lucru: 1400 °C;
- elemente de încălzire cu rezistențe electrice de silită sau superkanthal;
- dimensiuni de 400x300x200 mm;
- sistem de control automat al temperaturii.

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

Exemplul 4

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

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 moli de sticlă nedopată.

Tabelul 4 . Cantitățile de materii prime utilizate la obținerea a 0,4 moli de sticlă nedopată.

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
Tb_2O_3	4,39 g

Compoziția oxidică (% grav.) a sticlei fosfatice dopate cu oxid de terbiu este următoarea: 4,27 Li_2O 7,25 Al_2O_3 7,68 BaO 3,27 La_2O_3 72,04 P_2O_5 5,51 Tb_2O_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.

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.

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 400x300x200 mm;
- sistem de control automat al temperaturii.

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

Exemplul 5

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

Pentru a crește calitatea sticlelor obținute, în ceea ce privește conținutul 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 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, respectiv, 5. Compoziția amestecului este de 10-100% grav. cioburi, diferența până la 100 % fiind completată de materiile prime, conform exemplelor 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 ca 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, de la 1150 °C la 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 din 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 alumina 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 și 500 rot/min, în funcție de vâscozitatea 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 figura nr. 3.

Tabelul 5 . Programul de omogenizare mecanică

Timp [h]	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 din kanthal. Caracteristicile tehnice ale cuptorului sunt:

- temperatura maximă de lucru: 1100 °C;
- elementele de încălzire: sârmă de kanthal;
- dimensiuni: 300x250x150 mm;
- sistem de control automat al temperaturii.

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)
REPG0 (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 3 °C/min, este prezentat în tabelul 7.

Tabelul 7. Densitatea sticlei fosfatice nedopate și a celor dopate cu ioni de samariu, europiu, terbiu

Tipul de sticlă	Coeficient de dilatare termică ($\alpha_{20}^{300} \times 10^{-7}/K$)
REPG0 (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)
REPG0 (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

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)
REPG0 (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.

Tabel 10 . Valorile indicelui de refracție la diferite lungimi de undă, ale dispersiei, cu eroare de ± 0.00002 și ale numărului Abbe

Nr crt.	Proba	n_e	n_F	n_C	$n_F - n_C$	v_e
1	REPG0 (etalon)	1,54167	1,55381	1,537814	0,0160	-----
2	REPG2 (Eu)	1,54936	1,55388	1,54503	0,00885	62,1
3	REPG3 (Tb)	1,54852	1,55138	1,543198	0,00818	67,06
4	Lichid de imersie	1,57544	1,58719	1,564738	0,02345	24,54

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 dusisate 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 birefrință, omogenitatea optică prin evidentiarea diferențelor de indici de refracție, conform ISO 10110, sunt prezentate în Tabel 11.

Tabel 11 . Rezultatele de omogenitate optică pe aparate și categorii / clase de calitate

AMC utilizat	Polariscop	Montaj birefringenta (Polarimetru)	Interferometru V - 100
Parametru determinat	Striuri: dimensiuni, forma, densitate	Birefringenta, Categoria, clasa	Omogenitate optica / categoria, clasa
Proba			
REPG0	2 striuri fine pe toată suprafață	aprox. 10 nm/cm	-
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	-

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unor sticle fosfatice conținând P_2O_5 între 60-80% grav., Li_2O între 2-10% grav., BaO între 5-15% grav., Al_2O_3 între 5-15% grav., La_2O_3 între 1-10% grav.
2. Procedeu de obținere a sticlei fosfatice cu o compoziție procentuală gravimetrică conform revendicării 1, dopată cu Sm_2O_3 între 1-10 % grav.
3. Procedeu de obținere a sticlei fosfatice cu o compoziție procentuală gravimetrică conform revendicării 1, dopată cu Eu_2O_3 între 1-10 % grav.
4. Procedeu de obținere a sticlei fosfatice cu o compoziție procentuală gravimetrică conform revendicării 1, dopată cu Tb_2O_3 între 1-10 % grav.
5. Procedeu de obținere a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția conform revendicărilor 1-4, cu omogenizare mecanică.
6. Procedeu de obținere a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, obținute prin introducerea în topitură a cioburilor de sticlă, având compoziția conform revendicărilor 1-5, în procente cuprinse între 10-100% grav. diferența până la 100 % fiind completată de materiile prime, conform exemplului 1.
7. Procedeu de obținere a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția procentuală gravimetrică conform revendicărilor 1-6, topite conform programului 1, fig. 1.
8. Procedeu de obținere a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția procentuală gravimetrică conform revendicărilor 1-6, topite conform programului 2, fig. 1.
9. Procedeu de obținere a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția procentuală gravimetrică conform revendicărilor 1-6, topite conform programului 3, fig. 1.
10. Procedeu de obținere a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția procentuală gravimetrică conform revendicărilor 1-6, recoapte conform programului 1, fig. 4.
11. Procedeu de obținere a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția procentuală gravimetrică conform revendicărilor 1-6, recoapte conform programului 2, fig. 4.
12. Procedeu de obținere a sticlelor fosfatice dopate cu pământuri rare, având compoziția procentuală gravimetrică conform revendicărilor 1-6, recoapte conform programului 3, fig. 4.
13. Sticle fosfatice dopate cu pământuri rare, obținute conform revendicărilor 1-12, având densitatea cuprinsă în intervalul 2,70 – 2,90 g/cm³.
14. Sticle fosfatice dopate cu pământuri rare, obținute conform revendicărilor 1-12, având coeficientul de dilatare termică liniară, α_{20}^{300} , cuprins în intervalul 90 - 100 x 10⁻⁷/K.
15. Sticle fosfatice dopate cu pământuri rare, obținute conform revendicărilor 1-12, având temperatura inferioară de recoacere cuprinsă în intervalul 435°C - 450°C; temperatura de tranziție vitroasă cuprinsă în intervalul 460°C - 480°C; temperatura superioară de recoacere cuprinsă în intervalul 460°C - 490°C; temperatura de înmuiere dilatometrică cuprinsă în intervalul 495°C - 515°C.
16. Sticle fosfatice dopate cu pământuri rare, obținute conform revendicărilor 1-12, având indicele de refracție, măsurat la: lungimea de undă de 589, 29 nm (linia galbenă a sodiului), n_D , cuprins în intervalul 1,54 – 1,55, n_e (546 nm) cuprins între 1,53-1,58, n_F (656 nm) cuprins între 1,54-1,59, n_C (486 nm) cuprins între 1,52-1,57, $n_F - n_C$ cuprins între 0,01-0,03 și numărul Abbe, v_e , cuprins între 61-68.

17. Sticle fosfatice dopate cu pământuri rare, obținute conform revendicărilor 1-12, având striuri în proba de volum conform clasei 1 (control după două direcții), birefringența mai mică de 10 nm/cm (clasa a doua), omogenitate optică încadrată în clasa 1.

FIGURI EXPLICATIVE

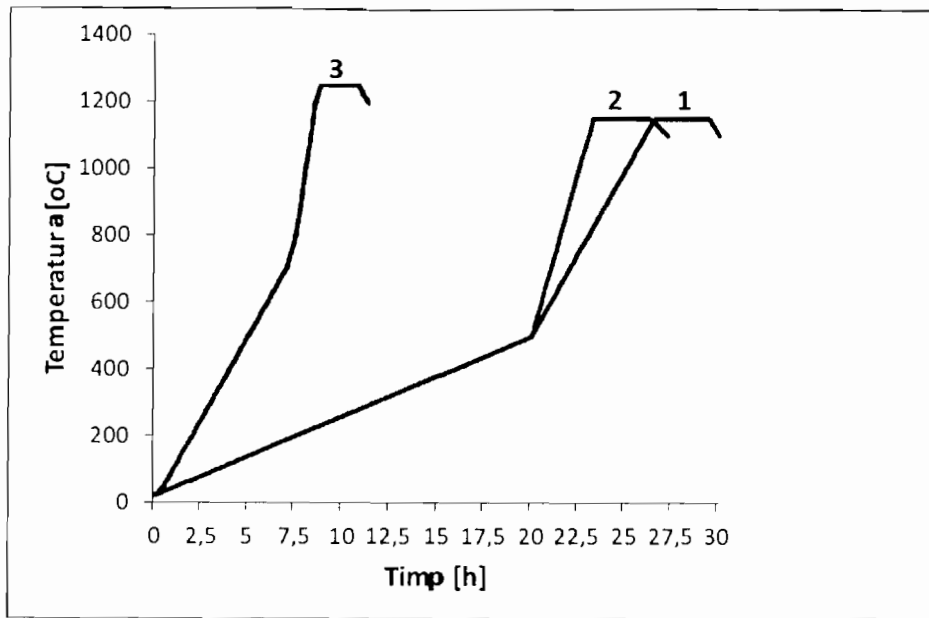


Fig. 1. Programele testate pentru topirea sticlelor fosfatice (program 1, program 2 și program 3)

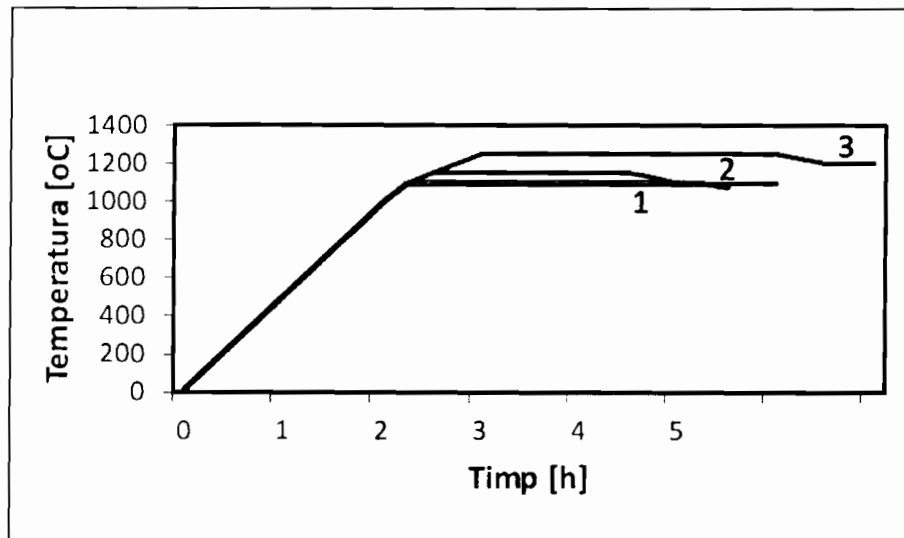


Fig. 2. Programele de topire-afinare pentru sticlele obținute din amestec de materii prime și cioburi (program 1, program 2 și program 3)

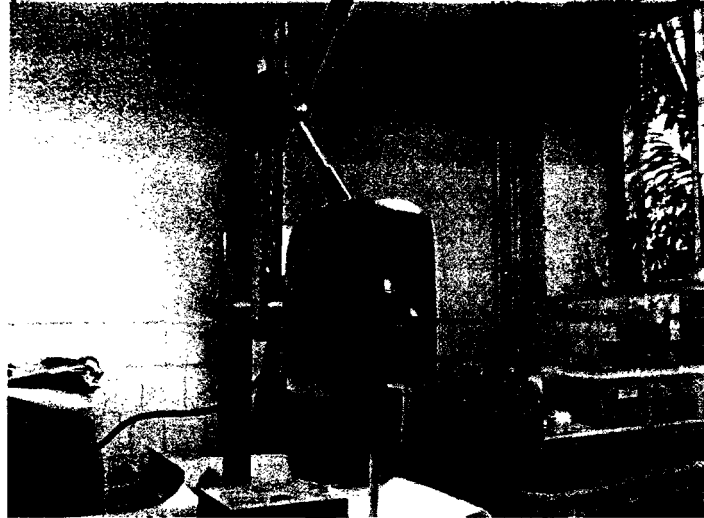


Fig. 3. Sistem de omogenizare mecanică

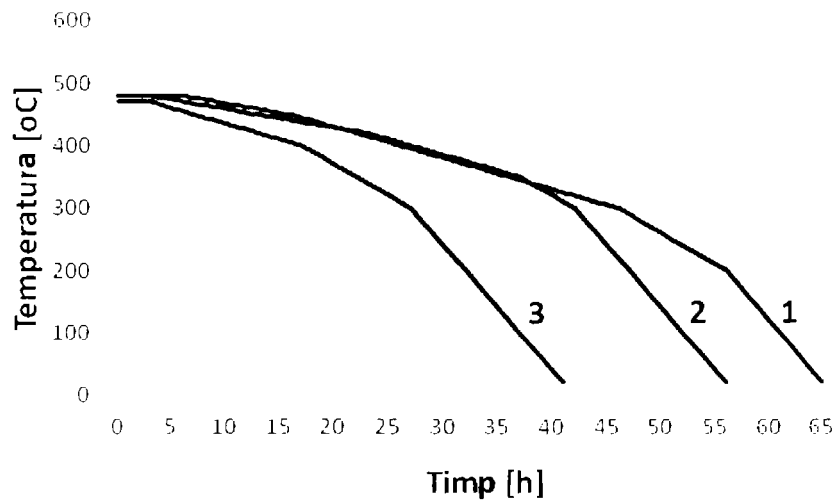


Fig. 4. Programele de recoacere pentru sticlele fosfatice dopate cu pământuri rare (program 1, program 2 și program 3)