

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 16902

(13) С1

(46) 2013.02.28

(51) МПК

C 03C 3/068 (2006.01)

C 03C 10/00 (2006.01)

C 09K 11/79 (2006.01)

C 09K 11/80 (2006.01)

(54)

СОСТАВ СТЕКЛА ДЛЯ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

(21) Номер заявки: а 20111116

(22) 2011.08.18

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Бобкова Нинель Мироновна; Яцыно Яна Олеговна; Трусова Екатерина Евгеньевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) NISHI M. et al. Solid State Communications, 2004. - V. 132. - P. 19-23.

EP 1695946 A2, 2006.

EP 1808471 A1, 2007.

JP 2007-197608 A.

BY 12457 C1, 2009.

US 6592780 B2, 2003.

SU 267784, 1970.

US 7892451 B2, 2011.

WO 2004/079790 A2.

US 4314910, 1982.

(57)

Состав стекла для стеклокерамики, включающий CaO, Al₂O₃, Y₂O₃ и SiO₂, отличающийся тем, что дополнительно содержит ZnO, B₂O₃ и CeO₂ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

CaO	9,0-15,0
Al ₂ O ₃	20,0-26,0
Y ₂ O ₃	10,0-17,0
SiO ₂	25,0-35,0
ZnO	7,5-15,0
B ₂ O ₃	7,5-15,0
CeO ₂	1,5-2,0.

Изобретение относится к созданию составов стекла для стеклокерамики со светопреобразующими свойствами, используемой для изготовления высокоэкономичных источников общего освещения на основе светодиодов повышенной мощности [1]. Такие светодиоды помещаются в капсулы отдаленного расположения, одним из основных свойств которых является преобразование синего излучения светодиодов в белый свет. В связи с этим капсула представляет собой композиционный материал из стекла и равномерно распределенных в нем наноразмерных частиц люминофора. В качестве люминофора выступает иттриево-алюминиевый гранат (YAG), допированный оксидом церия.

Одним из путей создания материала для капсулирования является разработка состава стекла для стеклокерамики, содержащего в своем составе Y₂O₃ и Al₂O₃ и способного при термообработке превращаться в стеклокристаллический материал с основной кристаллической фазой - иттриево-алюминиевый гранат (YAG).

Известен состав иттриево-алюминиевой стеклокерамики с белыми люминесцентными характеристиками [2]. Ее состав включает SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ (+0,5 мол. % Ce₂O₃) или

BY 16902 C1 2013.02.28

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (+0,5 мол. % Ce_2O_3). Стекла плавятся в платиновом тигле при температурах 1500-1650 °С в течение 5 часов. Вырабатываются методом закалки. Затем образцы толщиной 0,4-0,6 мм подвергаются кристаллизации. Полосы люминесценции полученной стеклокерамики занимают интервал 400-580 нм. Недостатками такой стеклокерамики являются высокие температуры синтеза и неудовлетворительные технологические свойства, не позволяющие получать изделия обычными методами формования.

Разработан также состав иттриево-алюминиевой стеклокерамики в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$, допированной Er_2O_3 [3]. Стекло варят в платиновом тигле при 1650 °С в течение 2 ч и отливают в углеродную форму (очевидно, из стеклоуглерода). Полученное стекло подвергается термообработке. Кристаллическая фаза - иттриево-алюминиевый гранат выделяется в стекле лишь при термообработке в интервале температур 1200-1450 °С, но доминирующей и единственной эта фаза формируется при 1350 °С. Стекла указанной системы также отличаются очень высокими температурами варки и термообработки и вырабатываются лишь методом отливки.

Наиболее близким по достигаемому результату является состав стеклокерамики согласно [4]. Предложены следующие составы стекол для стеклокерамики (мол. %): 27,3 CaO; 13,1 Y_2O_3 ; 31,8 Al_2O_3 ; 27,3 SiO_2 ; 0,5 Er_2O_3 и 34,0 CaO; 8,5 Y_2O_3 ; 21,0 Al_2O_3 ; 36,0 SiO_2 ; 0,5 Er_2O_3 . Температура варки стекол - 1600 °С, 1 час в корундовых тиглях. Стекла вырабатываются методом закалки. При термообработке YAG выделяется в качестве единственной кристаллической фазы. Остаточное стекло содержит в основном CaO и SiO_2 . Однако и этим составам стекол присущи те же недостатки, что и указанным ранее.

Для решения поставленной задачи предлагается состав стекла для стеклокерамики, включающий CaO, Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , отличающийся тем, что дополнительно содержит ZnO, B_2O_3 и CeO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

CaO	9,0-15,0
Al_2O_3	20,0-26,0
Y_2O_3	10,0-17,0
SiO_2	25,0-35,0
ZnO	7,5-15,0
B_2O_3	7,5-15,0
CeO_2	1,5-2,0.

Стекло варят в газовой печи при температуре 1460-1500 °С. В качестве сырьевых материалов для приготовления шихты рекомендуются: обогащенный кварцевый песок марки ООВС-015, химически осажденный мел CaCO_3 , глинозем марки "ч", оксид иттрия, марка "Ито-Люм", оксид цинка, марка "ч", борная кислота, марка "ч", диоксид церия, марка "ЦеО-Д".

Изобретение поясняется конкретными примерами составов стекол (табл. 1).

Таблица 1

Примеры составов стекол

Компоненты	Содержание, мас. %			Прототип [4]	
	1	2	3	мол. %	мас. %
ZnO	8,0	7,5	15,0	27,3	28,5
CaO	9,0	11,5	10,5	31,8	28,9
Al_2O_3	26,0	24,0	22,0	13,1	26,3
Y_2O_3	15,0	15,0	10,0	27,3	14,6
SiO_2	25,0	30,0	33,5	-	-
B_2O_3	15,0	10,0	7,5	-	-
Er_2O_3	-	-	-	0,5	1,7
CeO_2	2,0	2,0	1,5	-	-

ВУ 16902 С1 2013.02.28

Для возможности сопоставления состав прототипа приведен как в мол. % (как в первоисточнике), так и в пересчете на мас. %.

Из сваренных стекол формируются пластины или сферические капсулы. Затем сформированные изделия подвергаются термообработке при 750-760 °С в течение 10 часов для формирования в них нанокристаллов YAG. Контроль за процессами кристаллизации ведется по степени изменения микротвердости стекол до и после термообработки. Средний прирост микротвердости после термообработки по сравнению с исходным стеклом составляет 700-800 МПа. Контроль с использованием РФА практически исключается из-за наноразмерности выделяющихся кристаллов (не более 50 нм).

Основные физико-химические свойства полученной стеклокерамики по сравнению с прототипом приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства стекол и стеклокерамики на их основе

Наименование свойств	Показатели свойств			
	1	2	3	Прототип [4]
Температура варки, °С	1500	1480	1480	1600
Температура начала размягчения, °С	740	730	710	-
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	56	58	62	-
Температура термообработки, °С	760	760	760	1300-1350
Длительность термообработки, °С	6-10	6-10	6-10	-
Микротвердость, МПа	4580	4620	4680	-
Микротвердость после термообработки, МПа	5470	5520	5460	-
Полосы люминесценции, нм	480-580	480-580	480-580	400-580

По сравнению с прототипом стеклокерамика характеризуется более низкими температурами синтеза и термообработки. Полученная стеклокерамика прошла испытания на светопреобразующие свойства и подтвердила способность преобразовывать синее излучение светодиода в белый свет. Область люминесценции полученной стеклокерамики 480-580 нм.

Источники информации:

1. Лампа светодиодная: патент на полезную модель 6440 РБ, МПК (2009) Н 01J 17/00 / А.А.Добродей, Е.Н.Подденежный; заявитель УО "ГГТУ им. П.О.Сухого. - № u20100016; заявл. 06.01.2010; опубл. 30.08.2010.

2. Tanabe S., Fujita Y., Yamamoto S. YAG. glass-ceramic phosphor for white LED luminescence characteristics // Fifth International Conference on Solid State Lighting. Proc of SPTE. - 2005. - Vol. 5941. - P. 594112-1-5.

3. Fujita S., Tanabe S. Fabrication, microstructure and optical properties of Er:YAG glass-ceramics // Optical Materials. - 2010. - Vol. 32. - P. 886-890.

4. Nishi M., Tanabe S., Fujita K., Hirao K., Pezzotti G. Phase-selective cathodoluminescence spectroscopy of Er:YAG glass-ceramics // Solid State Communication. - 2004. - Vol. 132. - P. 19-23 (прототип).