

М. В. Дяденко, аспирант; И. А. Левицкий, профессор

ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА ДЛЯ СВЕТОВЕДУЩИХ ЖИЛ

The given work is devoted to an establishment of laws of change crystallization ability, optical, physical and chemical properties of optical glasses at introduction in their composition of modifiers at a various ratio and concentration.

For decrease in a degree of crystallization of industrial composition of glass it is necessary to use WO_3 in amount of 1–3%, CaO – 1–3%, Y_2O_3 – 1–3% at contents La_2O_3 of 9–11%. Application Y_2O_3 in structure of optical glasses of system $BaO - La_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5$ in amount of 3% gives to them full stability to crystallization at their six-hour heat treatment.

Введение. Волоконная оптика отличается от оптики массивного стекла прежде всего тем, что оптические волоконные элементы состоят из отдельных волокон, действующих, в общем случае, независимо друг от друга. Благодаря этому волоконная оптика позволяет создавать ряд оптических элементов: для передачи светового потока и изображения без искажений по любому криволинейному пути; для преобразования формы светового потока и изображения; для передачи только инфракрасной или только ультрафиолетовой области спектра, поглощая видимую часть.

Оптическое волокно представляет собой систему, состоящую из светопроводящей жилы и одной или двух светотражающих оболочек.

Стекла для волоконной оптики должны обладать комплексом физико-химических свойств, которые несущественны для составов, используемых в классической оптике. К оптическим стеклам для световодов предъявляется ряд общих требований:

- отсутствие кристаллизации в температурном интервале формования;
- наличие требуемой числовой апертуры ($A > 1$);
- обеспечение термомеханической прочности оптического волокна (температурный коэффициент линейного расширения стекла оболочки должен быть ниже коэффициента расширения стекла световодящей жилы);
- минимальное различие в вязкости сердцевины и оболочки для предотвращения возникновения диффузии на их границе [1, 2].

В Республике Беларусь производство оптического волокна осуществляется на РУП «Завод «Оптик»» (г. Лида). Для световодящей жилы предприятие производит стекло марки ТБФ-10. Однако данное стекло характеризуется кристаллизацией в температурном интервале формования, что создает проблемы при вытягивании оптического стекловолокна, приводя к повышенному браку производимой продукции и увеличению затрат электроэнергии, а также данный состав содержит 3,7 мас. % CdO , который относится к чрезвычайно опасным веществам (первый класс опасности), а его использование осложняет условия труда и ухудшает экологическую безопасность производства.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка составов оптических стекол для производства световодящей жилы оптического стекловолокна, обладающего высокой устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале формования при сохранении требуемого уровня физико-химических характеристик (показатель преломления $n_D = 1,8200$; температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = 77 \cdot 10^{-7} K^{-1}$; температурный ход кривой вязкости).

Для предотвращения потерь передаваемой информации в стеклах для световодов допускается содержание порядка 10^{-7} мас. % красящих примесей, поэтому для синтеза использовались химические вещества квалификаций «ч», «хч» и «осч». Из числа сырьевых материалов, используемых для производства оптического стекла для световодящей жилы, наибольшее количество красящих примесей в виде ионов Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+1} , Cr^{+3} , V^{+5} , Ni^{+2} , Mn^{+7} вносят в стекла: оксид лантана, оксид циркония, углекислый барий и аморфный кремнезем.

Синтез стекол проводился в платиновых тиглях в электрической печи периодического действия при температуре 1250–1300°C. Засыпка шихты в стекловаренный сосуд производилась при температуре 1200°C с целью обеспечить протекание химических реакций в зоне температур, близких к температуре варки, и исключить летучесть составляющих ее компонентов.

Определение показателя преломления осуществлялось как иммерсионным, так и расчетным методами Л. И. Демкиной [3]. Последний наиболее полно соответствует экспериментальным данным.

Кристаллизационная способность стекла изучалась методом градиентной кристаллизации с применением специальной установки, в которой создавалось зона со стабильным падением температур.

Определение среднетемпературной вязкости стекол в диапазоне 10^4 – 10^{10} Па·с осуществлялось методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000, а низкотемпературной – методом прогиба стеклянного стержня на приборе BBV-1000 фирмы Orton (США).

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных стекол измерялся на электронном dilatометре DIL 402 РС фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–350°C при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5°C/мин (ГОСТ 27180-86). Погрешность измерения составляла $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Запись рентгенограмм осуществлялась на приборе фирмы Bruker (Германия).

Съемка ИК-спектров проводилась на ИК-спектрометре «Specord JR-75».

ЭПР-исследование образцов проводилось на ЭПР-спектрометре ERS-220 в X-диапазоне (рабочая частота 9,45 ГГц) в резонаторе H_{102} прямоугольной формы. Спектры регистрировались при комнатной температуре (298 К) и температуре жидкого азота (77 К) и записывались на развертке 2000 Гс. Амплитуда ВЧ-модуляции (100 кГц) составляла 1 Гс. Измерение g -фактора парамагнитных центров в образцах осуществлялось с использованием аттестованного стандарта Mn^{+2} в решетке ZnS .

Основная часть. Составы оптических стекол в большинстве случаев относятся к поликомпонентным системам. Благодаря чрезвычайному разнообразию составов большинство оптических стекол в процессе термообработки проявляют признаки объемной кристаллизации. Иногда проявляется поверхностная кристаллизация, обусловленная, очевидно, селективной летучестью компонентов.

Исследования фазового состава продуктов кристаллизации промышленного стекла марки ТБФ-10 показали, что в качестве основных кристаллических образований указанного стекла выступают фазы $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$, TiO_2 (рутил) и Ba_2SiO_4 .

В качестве основы для исследования выбрана система $BaO - La_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5$, в которой содержание оксидов BaO , B_2O_3 , ZrO_2 и Nb_2O_5 является постоянным и составляет 49%*.

На первом этапе работы с целью снижения кристаллизации опытных стекол синтезирована серия стекол «Т», в которой проведена частичная замена TiO_2 оксидом лантана в количестве 1–9% с шагом 1%. Установлено, что составы стекол с повышенным содержанием оксида титана (12–16%) характеризуются недостаточной степенью их провара и наличием кристаллизации, обуславливающей белую эмалевидную окраску. Для определения наличия в стекле ионов Ti^{+3} проведены исследования методом ЭПР при 298 К (рис. 1, а).

Как следует из рис. 1, сигнал с g -фактором, равным 2,0032, вероятно, относится к S -центрированным радикалам. Между тем, спектры

ЭПР, зарегистрированные при 77 К (рис. 1, б), показывают, что наблюдаемые сигналы, по-видимому, не обусловлены наличием металлов переменной валентности, так как сигналы последних обычно усиливаются при понижении температуры. Единственный сигнал, который наблюдается в спектре, расположен в области $g \sim 2$, и для получения более детальной информации он представлен на спектрах с меньшей разверткой (рис. 2).

Как видно на рис. 2, наблюдаемый на спектре ЭПР сигнал является очень слабым и с определенной вероятностью его можно интерпретировать как аксиально-анизотропный сигнал с $g_{||} = 2,0039$ и $g_{\perp} = 2,0003$, что близко к параметрам, наблюдаемым для $[O \cong Si]$ радикалов ($g_{||} = 2,0018$ и $g_{\perp} = 2,0003$) [4].

Таким образом, сигналов, обусловленных наличием в стекле ионов Ti^{+3} ($g \sim 1,93$), в спектре не наблюдается. Данный факт свидетельствует о том, что поверхностное глушение стекол связано с наличием кристаллических образований, в которых присутствуют ионы Ti^{+4} (рутил). Но вместе с тем, значительное количество (12–16%) данного оксида обеспечивает высокую степень преломляемости экспериментальных стекол ($n_D = 1,80–1,82$) и уменьшает их «длину».

Известно, что введение La_2O_3 в состав боросиликатных стекол способствует улучшению варочных свойств [5]. Однако чрезмерно высокое его использование (выше 11%) стимулирует появление интенсивной объемной кристаллизации опытных стекол с выделением в качестве основного продукта кристаллизации дисиликата лантана $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$, а также увеличивает «длину» стекла и снижает температуру начала размягчения с 684 до 673°C, что не обеспечивает качественное вытягивание стекловолокна.

Установлено, что максимальная степень кристаллизации всех опытных стекол проявляется в интервале температур 900–1000°C. Вместе с тем увеличение температуры термообработки до 1100°C приводит к значительному снижению количества кристаллической фазы, что свидетельствует о частичном растворении кристаллов в расплаве.

Замена TiO_2 оксидом лантана вызывает незначительное снижение показателя преломления при одновременном повышении коэффициента дисперсии и уменьшении значений средней дисперсии.

Использование оксида лантана вместо TiO_2 приводит к увеличению значений плотности от 3800 до 4300 $кг/м^3$, а ТКЛР синтезированных стекол при этом изменяется в диапазоне $(71,5–78,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

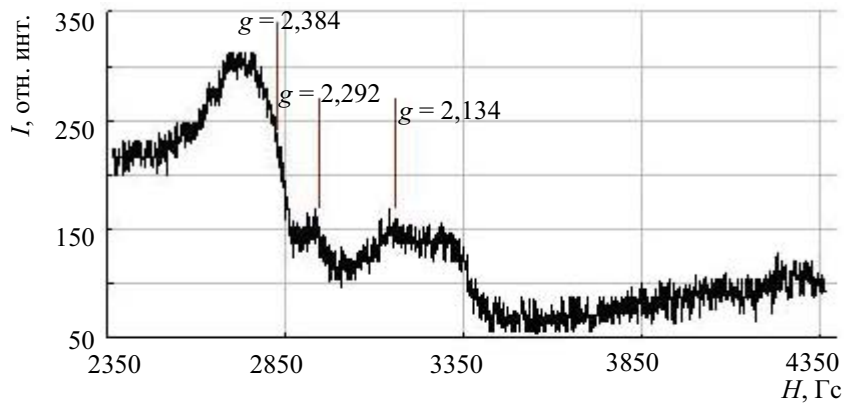
Таким образом, результатами исследований установлено, что оптимальное содержание TiO_2 , при котором стекла характеризуются

* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, указано молярное содержание, %.

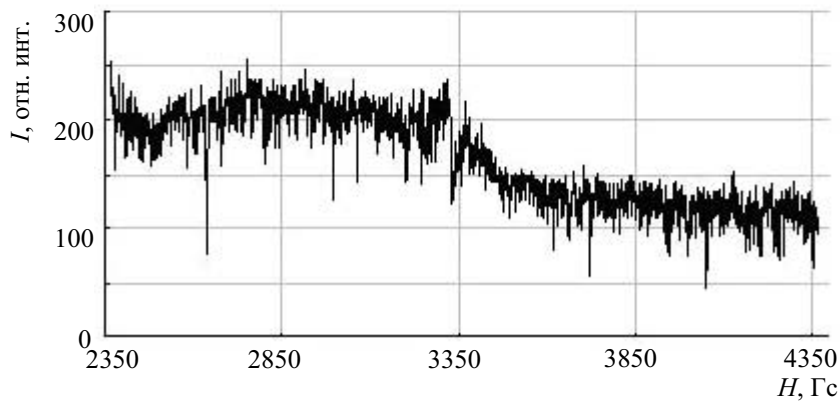
минимальной склонностью к кристаллизации при достаточно высоком уровне оптических характеристик, составляет 9–11%, а оксида лантана – 8–10% (состав Т7).

С целью предупреждения появления в продуктах кристаллизации $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и Ba_2SiO_4 , а

также уменьшения «длины» и увеличения показателя преломления опытных стекол синтезировано несколько серий на основе состава стекла Т7 (серии «Т»), модифицированных оксидами CaO (серия «С»), WO_3 (серия «W»), Gd_2O_3 (серия «Gd») и Y_2O_3 (серия «Y»).



a



б

Рис. 1. Спектры ЭПР стекла Т1 серии «Т»: *a* – зарегистрированные при 298 К; *б* – зарегистрированные при 77 К

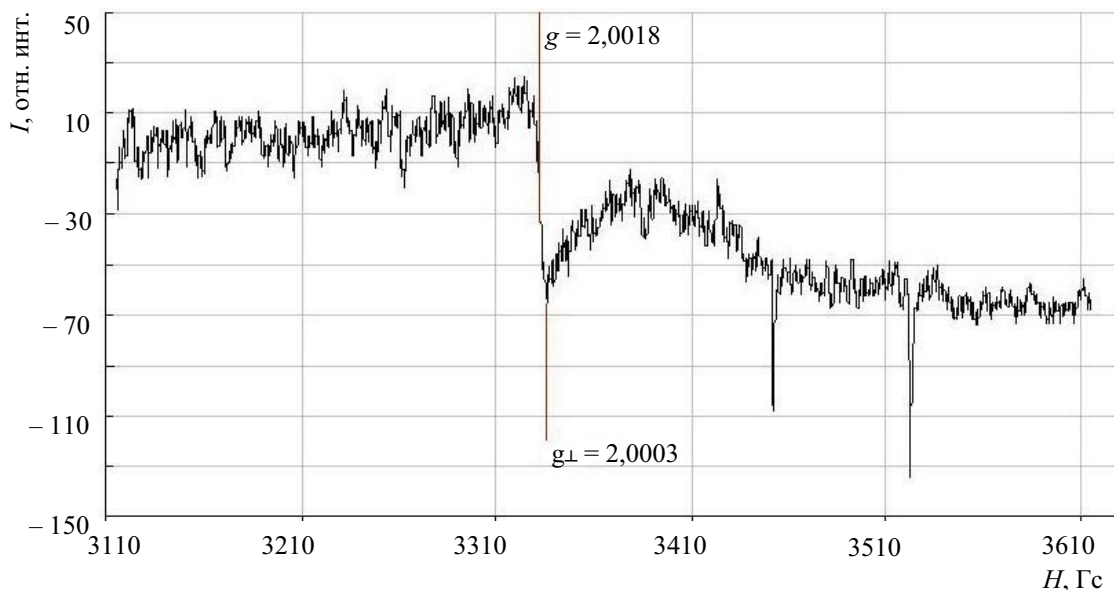


Рис. 2. Спектр ЭПР стекла Т1 с разверткой по полю 500 Гс

Для устранения кристаллизации Ba_2SiO_4 в стекле Т7 проведена частичная замена BaO оксидом кальция в количестве 1–6% с шагом 1% (серия «С»). Усложнение состава за счет введения нескольких оксидов типа MeO приводит, как известно [6], к возможности снизить кристаллизационную способность опытных стекол.

Составы стекол с содержанием CaO в количестве 1–6% характеризуются требуемой степенью провара и температурой варки, составляющей 1260–1280°C.

Кроме того, добавки CaO снижают значение показателя преломления (от 1,7797 до 1,7719), средней дисперсии (от 0,018422 до 0,018218) и величину ТКЛР, которая при этом изменяется от $78,4 \cdot 10^{-7}$ до $77,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

При исследовании ИК-спектров стекол серии «С» отмечено, что использование данного оксида в интервале концентраций 1–6% не оказывает влияния на пропускание в диапазоне длин волн 300–1500 cm^{-1} .

Стекло состава С3 (серии «С»), в котором содержание оксида кальция составляет 3%, характеризуется достаточно высокой степенью устойчивости к кристаллизации, отвечает требуемым значениям ТКЛР для получения термомеханической прочности волокна ($\alpha = 77,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). Однако значение показателя преломления является заниженным ($n_D = 1,7758$), а ход кривой вязкости при этом смещен в высокотемпературную область по сравнению с промышленным составом, что не позволяет вытягивать качественное волокно.

Как известно, для обеспечения качественного вытягивания волокна из трех стекол разных составов необходимо, чтобы вязкость стекол сердцевин и оболочки была согласована в широком интервале температур. При разработке новых составов стекол для световедущей жилы оптического волоконного стекла главная проблема состоит в том, чтобы указанное стекло было «коротким».

В противном случае необходимо подбирать режим вытягивания (температура, скорость вытягивания, толщина оболочки), в связи с чем оптическое волокно приобретет иные характеристики (диаметр волокна, толщина оболочки, диаметр световода), что в свою очередь повлияет на объем передаваемой информации.

Апробация стекла состава С3 в условиях предприятия РУП «Завод «Оптик» подтвердила, что применение оксида кальция в стеклах снижает поверхностную кристаллизацию вплоть до ее исчезновения в температурном интервале формирования 850–1000°C, но вместе с тем увеличивает «длину» стекол с температурного интервала 700–830 до 685–855°C, что ограничивает их использование в условиях производства (рис. 3).

Для корректирования «длины» опытных стекол и повышения их показателя преломления в составе стекла Т7 серии «Т» осуществлена частичная замена SiO_2 оксидом вольфрама в количестве 1–6% (серия «W»). Выбор WO_3 в качестве модификатора обусловлен его флюсующей способностью: он снижает вязкость стекол, образуя легкоплавкие соединения – вольфраматы [6].

Применение оксида вольфрама в составе опытных стекол серии «Т» в интервале содержания 1–6% приводит к увеличению показателя преломления от 1,7758 до 1,8051, а также сокращает их выработочный интервал и смещает кривую вязкости в низкотемпературную область за счет того, что небольшие его добавки способны значительно понизить поверхностное натяжение расплавов, а значение ТКЛР при этом остается на том же уровне. Однако использование WO_3 в составе опытных стекол ограничено тем фактом, что присутствие указанного оксида выше 3% приводит к увеличению температурного интервала поверхностной кристаллизации, которая постепенно сменяется объемной уже при двухчасовой термообработке.

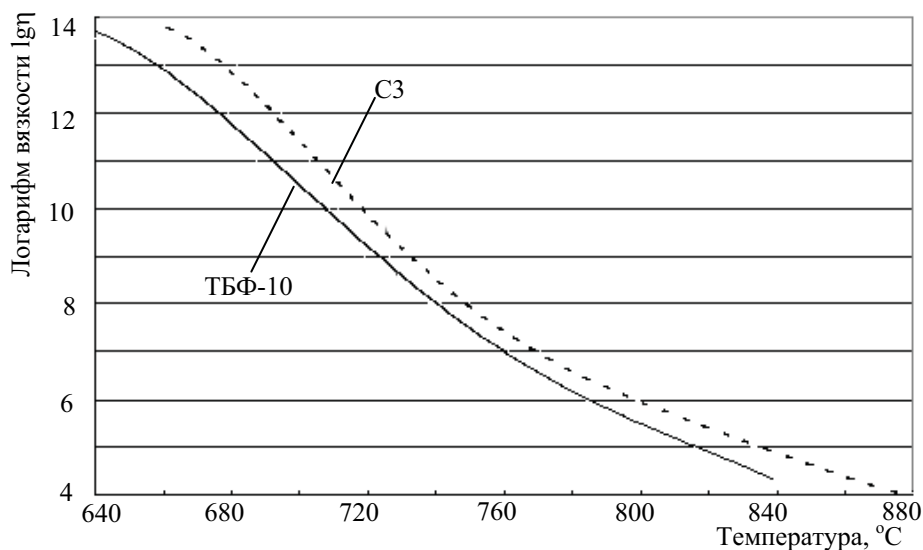


Рис. 3. Вязкостные характеристики стекол ТБФ-10 и С3

С целью изменения вязкостных свойств опытных стекол серии «С» в оптимальном составе стекла С3 проведена замена SiO_2 на WO_3 в интервале концентраций 1–3% (серия «WW»).

Установлено, что при этой замене сохраняется необходимая степень провара стекол при относительно низких температурах варки, составляющих 1250–1265°C.

Определено, что совместное использование оксидов кальция и вольфрама также не обеспечивает достаточную устойчивость стекол к кристаллизации в температурном интервале их формования. Добавки WO_3 в количестве 1–3% интенсифицируют увеличение температурного интервала поверхностной кристаллизации. Но вместе с тем характер изменения показателя преломления, ТКЛР и вязкостных характеристик аналогичен установленным для серии «W».

Использование оксидов кальция и вольфрама не позволило достичь полного снижения кристаллизации опытных стекол при одновременном уменьшении выработочного интервала и сохранении физико-химических свойств на требуемом уровне.

Поэтому с целью корректирования «длины» стекол и повышения их устойчивости к кристаллизации определено влияние оксидов редкоземельных металлов (Y_2O_3 и Gd_2O_3) на свойства стекол данной системы.

Оксиды иттрия Y_2O_3 и гадолиния Gd_2O_3 относятся к группе оксидов редкоземельных элементов.

Значительное сходство химических свойств редкоземельных металлов обусловлено одинаковым числом электронов в двух внешних слоях. Следует отметить различие в основном состоянии редкоземельных металлов (La, Gd, Y) из-за увеличения радиуса их атомов, что оказывает существенное влияние на прочность связи валентных электронов. Наибольшей основностью обладает атом лантана, а наименьшей – иттрия [7].

Использование данных оксидов в составе оптических стекол вместо оксида лантана обусловлено особенностями структуры атомов иттрия и гадолиния, которые способны повышать значение показателя преломления опытных стекол и предупреждать склонность стекол к расстекловыванию. Наряду с этим анализ доступных информационных источников выявил отсутствие конкретной информации о влиянии данных оксидов на кристаллизационную способность и физико-химические характеристики оптических стекол.

В оптимальном составе стекла Т7 серии «Т» с целью снижения его кристаллизационной способности в температурном интервале вытягивания оптического стекловолокна и корректировки вязкостных характеристик синтезиро-

ваны две серии стекол, в одной из которых проведено замещение La_2O_3 на оксид гадолиния (серия «Gd») в количестве 1–6% с шагом 1%, а в другой – замещение La_2O_3 на оксид иттрия (серия «Y») в таком же количестве.

Использование Gd_2O_3 основано на его особенности снижать склонность стекол к расстекловыванию, уменьшая при этом «длину» экспериментальных стекол [8]. Следует отметить, что стекла, содержащие в своем составе оксид гадолиния в количестве 3–6%, характеризуются требуемой степенью провара стекломассы, отсутствием свилей и сравнительно низкими температурами варки (1270–1280°C). Но в тоже время добавки Gd_2O_3 в количестве 1–6% снижают значение показателя преломления (рис. 4), что нарушает выполнение условия $A > 1$.

Использование данного оксида в интервале концентраций 3–6% приводит к уменьшению «длины» стекла и смещению температурного хода кривой вязкости в низкотемпературную область. Наряду с этим увеличение содержания оксида гадолиния в составе опытных стекол серии «Gd» приводит к их объемной кристаллизации уже при четырехчасовой градиентной термообработке, что ограничивает использование Gd_2O_3 для данных целей.

С целью снижения кристаллизационной способности опытных стекол и корректировки их выработочного интервала в составе стекла Т7 проведена частичная замена La_2O_3 на оксид иттрия в количестве 1–6% с шагом 1% (серия «Y»). Установлено, что стекла, содержащие в своем составе оксид иттрия в количестве 3–6%, характеризуются более высокой степенью однородности расплава, незначительным количеством свилей и сравнительно низкими температурами варки ($T = 1240\text{--}1250^\circ\text{C}$).

Использование Y_2O_3 приводит к снижению показателя преломления (от 1,781 до 1,774) опытных стекол (рис. 4).

Кроме того, использование Y_2O_3 в составе оптических стекол исследованной системы оправдано тем, что присутствие указанного оксида в количестве 1% придает им полную устойчивость к кристаллизации при трехчасовой термообработке, однако увеличение времени выдержки приводит к появлению поверхностной кристаллизации в температурном интервале 980–1000°C.

Увеличение содержания данного оксида ограничено тем фактом, что Y_2O_3 , как и оксид лантана, увеличивает «длину» опытных стекол, что является нежелательным при вытягивании оптического стекловолокна.

Таким образом, добавки оксида иттрия снижают склонность исследованных оптических стекол к кристаллизации в температурном интервале формования оптического стекловолокна.

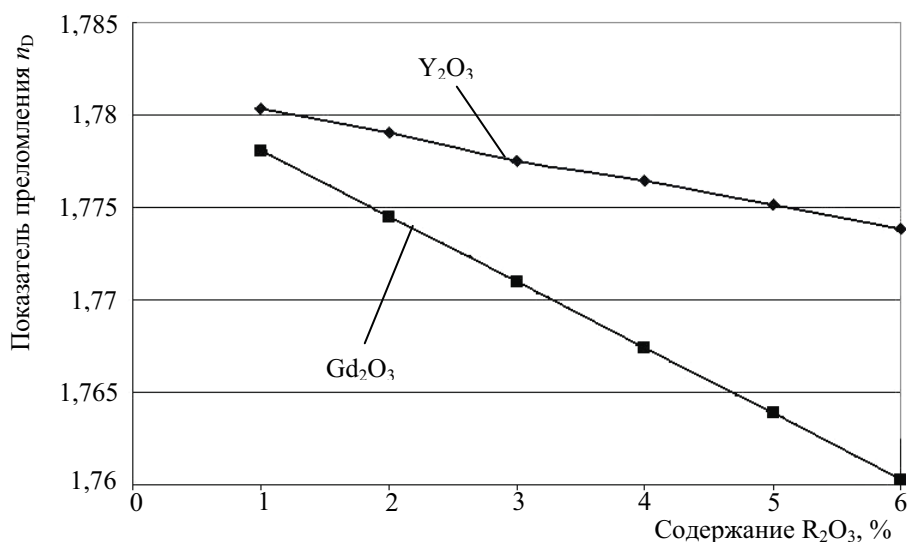


Рис. 4. Влияние Y₂O₃ и Gd₂O₃ на величину показателя преломления опытных стекол

Обобщая вышеизложенный материал, следует отметить, что для повышения показателя преломления опытных стекол и их устойчивости к кристаллизации, а также сохранения требуемых вязкостных характеристик необходимо использовать оптимальные добавки оксида иттрия в количестве 3–4%, оксида кальция – 1–3% и оксида вольфрама – 1–3%.

С целью повышения устойчивости опытных стекол к кристаллизации в оптимальном составе стекла Y3 серии «Y» осуществлена также частичная замена SiO₂ оксидом вольфрама в количестве 1–3% с шагом 1%.

Синтезированные составы стекол характеризуются устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале 650–1000°C, повышенными значениями показателя преломления ($n_D = 1,79–1,80$), требуемым температурным ходом кривых вязкости и относительно низкими температурами варки ($T = 1240^\circ\text{C}$), что обеспечивает выполнение основных требований к стеклам для световодов.

Заключение. Таким образом, для получения качественного оптического волокна необходимо, чтобы составляющие его стекла имели устойчивость к кристаллизации и требуемый температурный ход кривой вязкости. При разработке оптических стекол для световодов целесообразным является комплексное использование оксидов иттрия и вольфрама в следующем количестве: Y₂O₃ – 2–4% и WO₃ – 1–3%, введенных в стекла серии «Т».

Литература

1. Вейнберг, В. Б. Оптика световодов / В. Б. Вейнберг, Д. К. Сатаров. – Л.: Машиностроение, 1977. – 320 с.
2. Полухин, В. Н. Стекла для волоконной оптики / В. Н. Полухин // Оптико-механическая промышленность. – 1968. – № 9. – С. 34–38.
3. Демкина, Л. И. Физико-химические основы производства оптического стекла / Л. И. Демкина. – Л.: Химия, 1976. – 456 с.
4. Радциг, В. А. Исследование химически активных центров на поверхности кварца методом ЭПР / В. А. Радциг, А. В. Быстриков // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 3. – С. 713–718.
5. Ефимов, А. М. Стекла на основе редких элементов / А. М. Ефимов // Свойства и разработка новых оптических стекол: сб. тр. – Л., 1977. – С. 49–62.
6. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
7. Серебряников, В. В. Курс химии редкоземельных элементов: в 2 т., 4 кн. / В. В. Серебряников. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1959. – Т. 1, кн. 1: Редкоземельные металлы и их соединения. – 521 с.
8. Optical glass and process for the production of optical products: пат. 6818578 США, МПК7 С 03 С 3/062 / Hoya Corporation, Tachiwama; Kazuo. – № 09/863263; заявл. 24.05.2001; опубл. 16.11.2004.