

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **12493**

(13) **С1**

(46) **2009.10.30**

(51) МПК (2006)

С 03С 13/00

(54) **СТЕКЛО ДЛЯ СВЕТОВЕДУЩЕЙ ЖИЛЫ ОПТИЧЕСКОГО
СТЕКЛОВОЛОКНА**

(21) Номер заявки: а 20080947

(22) 2008.07.17

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Дяденко Михаил Васильевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) ОСТ 3-4888-80. Стекло оптическое
бесцветное.- С. 7.

SU 1767817 А1, 1996.

SU 451646, 1974.

SU 1534979 А1, 1995.

WO 2004/113244 А1.

JP 2004-10365 А.

(57)

Стекло для световедущей жилы оптического стекловолокна, содержащее SiO_2 , B_2O_3 , La_2O_3 , BaO , TiO_2 , ZrO_2 и Nb_2O_5 , отличающееся тем, что дополнительно содержит WO_3 , Na_2O и CaO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	11-16
B_2O_3	12-17
La_2O_3	20-28
BaO	24-30
TiO_2	5,5-11,0
ZrO_2	3-5
Nb_2O_5	0,5-4,0
WO_3	3-6
Na_2O	0,5-1,5
CaO	0,5-1,5.

Изобретение относится к составам оптических стекол, предназначенных для производства световедущей жилы оптического стекловолокна. К таким стеклам предъявляются повышенные требования по величине показателя преломления, коэффициента дисперсии, прозрачности, отсутствию цветовых оттенков, что в совокупности определяет минимальные потери информации при ее передаче по световоду на расстояние.

Известен состав стекла [1], включающий, мас. %: SiO_2 - 10-19; B_2O_3 - 9-14; La_2O_3 - 16-23; BaO - 24-33; TiO_2 - 8-14; CdO - 1-12; ZrO_2 - 1-6; Nb_2O_5 - 1-11; Ta_2O_5 - 1-11; GeO_2 - 0,5-10; As_2O_3 - 0,3-3.

Данный состав характеризуется высокими оптическими и требуемыми технологическими характеристиками, однако содержит 1-12 мас. % CdO и 0,3-3 мас. % As_2O_3 , которые

ВУ 12493 С1 2009.10.30

относятся к чрезвычайно опасным веществам (первый класс опасности), что осложняет условия труда и ухудшает экологическую безопасность производства.

Известен также состав стекла [2], который содержит, мас. %: SiO_2 - 2-9; B_2O_3 - 8-18; La_2O_3 - 33-50; Gd_2O_3 - 3-20; ZrO_2 - 4,5-7; Nb_2O_5 - 0,1-3; Ta_2O_5 - 15-25; $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ - 17-28; Li_2O - 0,1-3; WO_3 - 0-3; ZnO - 0-10; RO - 0-5 (где R - Ca, Mg, Sr, Ba); Sb_2O_3 0-1.

Недостатками данного состава являются склонность оптических стекол к кристаллизации и экологически небезопасное использование оксида сурьмы и оксида цинка, которые относятся ко второму классу опасности.

Известно оптическое стекло состава [3], мас. %: SiO_2 - 1-6; B_2O_3 - 15,5-25; $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ - 16,5-29,5; La_2O_3 - 25-40; Y_2O_3 - 0-0,1; ZrO_2 - 2-6,5; Nb_2O_5 - 3-12; Ta_2O_5 1-8; WO_3 - 5-10; ZnO - 17-28; Li_2O - 0,6-3; GeO_2 - 0-5; TiO_2 - 0-5; Al_2O_3 - 0-1; BaO - 0-1; Yb_2O_3 - 0-1; Sb_2O_3 - 0-1.

Недостатками указанного оптического стекла являются низкое значение температуры стеклования (ниже 600 °C) и, как следствие, широкий выработочный интервал, что является недопустимым при вытягивании волокна методом двойного тигля. Как известно, для получения качественного оптического стекловолокна данным способом формования необходимо использовать для световедущей жилы "короткий" тип стекол.

Наиболее близким к предлагаемому является состав оптического стекла [4], содержащий, мас. %: SiO_2 - 16,58; B_2O_3 - 12,13; La_2O_3 - 17,64; BaO - 29,86; TiO_2 - 12,50; CdO - 3,7; ZrO_2 - 3,89; Nb_2O_5 - 3,70.

Данный состав характеризуется кристаллизацией в температурном интервале формования, что создает проблемы при варке и выработке оптических стекол, приводя к повышенному браку производимой продукции и увеличению затрат электроэнергии, а также 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.

Задачей предлагаемого изобретения является снижение кристаллизационной способности оптического стекла в интервале температур формования при сохранении высокого уровня оптических и технологических характеристик (показатель преломления, коэффициент дисперсии, температура начала размягчения, температурный интервал формования) и разработка экологически безопасного состава, который не содержит чрезвычайно и особо опасных веществ (первый и второй класс опасности).

Решение поставленной задачи достигается тем, что стекло для световедущей жилы оптического стекловолокна, включающее SiO_2 , B_2O_3 , La_2O_3 , BaO , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , дополнительно содержит WO_3 , Na_2O и CaO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	11-16
B_2O_3	12-17
La_2O_3	20-28
BaO	24-30
TiO_2	5,5-11
ZrO_2	3-5
Nb_2O_5	0,5-4
WO_3	3-6
CaO	0,5-1,5
Na_2O	0,5-1,5.

Данное соотношение оксидов в составе опытных стекол не приводит к кристаллизации в температурном интервале вытягивания и обеспечивает увеличение низкотемпературной и снижение высокотемпературной вязкости в области температур формования, что позволяет уменьшить "длину" стекла и вытягивать волокно методом двойного тигля в заданном температурном интервале выработки.

Известно применение WO_3 как плавня в силикатных стеклообразующих системах. Однако их флюсующее действие проявляется не всегда, например, многие вольфраматы

ВУ 12493 С1 2009.10.30

двухвалентных металлов сравнительно тугоплавки и мало растворимы в силикатных расплавах. В случае образования таких соединений добавки оксидов дают обратный эффект. Кроме того, оксид вольфрама широко используется в оптических стеклах для получения высоких значений показателя преломления [5].

Оксид кальция применяется в стеклах для получения положительного эффекта при совместном присутствии двух или более оксидов щелочноземельных элементов, который заключается в снижении кристаллизационной способности и благоприятном влиянии на процесс стеклообразования синтезируемых стекол [5].

Введение Na_2O приводит к снижению вязкостных характеристик опытных стекол и их температуры варки, повышает их устойчивость к расстекловыванию [5]. Кроме того, оксид натрия снижает степень диффузии ионов в системе сердцевина-оболочка при вытягивании волокна и прессовании волоконно-оптических изделий.

Совместное введение оксидов вольфрама, кальция и натрия при указанном оксидном составе и соотношении компонентов для снижения кристаллизационной способности стекол, обеспечения высокого уровня оптических и технологических характеристик по литературным и патентным источникам нами не установлено.

Для приготовления шихты при варке стекол для оптического стекловолокна используют аморфный кремнезем, борную кислоту, барий азотнокислый, оксид лантана, оксид титана, оксид циркония, оксид ниобия, оксид вольфрама, оксид кальция, натрий азотнокислый. Для варки опытных стекол использовали сырьевые материалы марки квалификации "хч" и "осч" с целью предотвращения потерь при передаче информации по световоду на значительные расстояния.

Шихту готовят традиционным порошковым способом: компоненты взвешивают, далее смешивают и увлажняют до 3-5 % для предотвращения пыления.

Стекла варят в электрической печи в платиновом тигле при температуре 1290-1310 °С и вырабатывают способами свободного формования и методом двойного тигля.

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример 1.

Шихтовые компоненты взвешивают, смешивают и увлажняют. Стекломассу варят в электрической печи в платиновом тигле при температуре 1300 °С. Стекло формуют методом свободного формования (стекломасса вырабатывалась в формы размером 100 × 30 × 40 мм), затем данное стекло подвергалось тонкому отжигу при температуре 650 °С. На полученных образцах осуществлялось измерение оптических свойств (светопропускание, показатель преломления, средняя дисперсия, коэффициент дисперсии, показатель ослабления), затем из данных заготовок изготавливали образцы для измерения ТКЛР и вязкостных характеристик.

Примеры предлагаемых составов стекол, а также состав прототипа стекол приведены в табл. 1, а основные свойства предлагаемых стекол и прототипа (последние приведены по данным [6, 7]) - в табл. 2.

Таблица 1

Составы экспериментальных стекол

Компоненты	Составы стекол, мас. %			
	1	2	3	прототип
SiO_2	11	13	16	16,58
B_2O_3	12	17	15	12,13
La_2O_3	28	20	25	17,64
BaO	30	24	26	29,86
TiO_2	8	11	5,5	12,50
CdO	-	-	-	3,7
ZrO_2	3	5	4	3,89
Nb_2O_5	3	4	0,5	3,7

Продолжение таблицы 1

WO ₃	4	3	6	-
CaO	0,5	1,5	1,0	-
Na ₂ O	0,5	1,5	1,0	-

Таблица 2

Основные характеристики заявляемых составов

Характеристики	Составы			
	1	2	3	прототип
1	2	3	4	5
1. Кристаллизационная способность при термообработке в интервале 600-1000 °С в течение 6 ч	Отсутствие признаков кристаллизации	Отсутствие признаков кристаллизации	Отсутствие признаков кристаллизации	Кристаллическая пленка состава La ₂ O ₃ ·2SiO ₂
2. Светопропускание	93	91	91	92
3. Показатель преломления n _D	1,8323	1,8005	1,7913	1,8206
4. Средняя дисперсия	0,02325	0,02326	0,02270	0,02474
5. Коэффициент дисперсии v _D	31,1	39,51	46,16	33,17
6. Показатель ослабления	0,0037	0,0038	0,0037	0,0055
7. ТКЛР·10 ⁷ , К ⁻¹	78,0	75,1	77,1	77
8. Температура, соответствующая вязкости (lgη):				
t _{lgη} = 1	1203,5	1208,0	1210,2	1130,0
t _{lgη} = 4	860,3	863,4	864,1	905,4
t _{lgη} = 6,5	765,1	760,3	763,1	771,5
t _{lgη} = 10	702,5	698,1	700,2	703,7
t _{lgη} = 12,3	660,3	667,3	665,8	675,8
t _{lgη} = 13,5	641,2	640,1	645,1	644,2
9. Плотность, г/см ³	4,61	4,08	4,20	4,20
10. Температура варки опытных стекол, °С	1310	1290	1300	1300

Как видно из табл. 2, заявляемые составы оптических стекол по сравнению с прототипом характеризуются отсутствием признаков кристаллизации при термообработке в температурном интервале 600-1000 °С в течение 6 часов, что обеспечивает снижение затрат электроэнергии и топлива за счет сокращения брака производимой продукции. Предложенный тип стекол отмечен повышенными значениями светопропускания, которые составляют 93-94 % против 90 % у известного решения, а также низкими значениями показателя ослабления, составляющими 0,0037-0,0038 у заявляемого состава против 0,0055 у прототипа, что позволяет передавать более высокие объемы информации на расстояние с минимальными потерями, благодаря чему указанные стекла могут служить основой для получения оптических волокон.

Предлагаемые составы стекол имеют значение температурного коэффициента линейного расширения в области (75-78)·10⁻⁷ К⁻¹, что придает системе сердцевина-оболочка повышенную механическую прочность.

Другие характеристики изделий находятся на уровне известного решения или незначительно отличаются от них.

Предложенные составы характеризуются гигиенической и экологической безопасностью, которая обусловлена отсутствием чрезвычайно и особо опасных веществ (первый и второй класс).

ВУ 12493 С1 2009.10.30

Сравнительно высокие значения оптических характеристик и наличие короткого температурного интервала изменения вязкости предлагаемых составов позволяют их применять для производства световодов в оптических стекловолокнах, вытягиваемых методом двойного тигля.

Использование описанного изобретения возможно на РУП "Завод "Оптик", г. Лида для производства световодов оптических стекловолокон, которые широко применяются в медицинской, компьютерной и космической технике как в Республике, так и за ее пределами.

Источники информации:

1. А.с. СССР 451646, МПК⁷ С 03С 13/00, 1974.
2. Патент ЕР 1604959, МПК⁷ С 03С 3/062, 2005.
3. Патент 6797659, МПК⁷ С 03С 3/062, 2004.
4. ОСТ 3-4888-80. Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав. Введ. 01.07.1981.- С. 27.
5. Аппен А.А. Химия стекла. - Л.: Химия, 1974.
6. РТМ 3-14-8-81. Стекло оптическое бесцветное. Кристаллизация. Справочные данные. Введ. 01.01.1982.- С. 43.
7. ГОСТ 3514-94. Стекло оптическое бесцветное. Технические условия. Введ. 01.01.1997.- С. 35.