

УДК 666.221.46

М. В. Дяденко, мл. науч. сотрудник (БГТУ); И. А. Левицкий, д-р техн. наук, профессор (БГТУ)

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

В результате исследований получены составы стекол для световедущей жилы и оболочек оптического стекловолокна. Все три стекла согласованы по величине показателя преломления, ТКЛР, температурной зависимости вязкости и отсутствию признаков фазового разделения. Исследовано влияние оксидов редкоземельных элементов (WO_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3) на комплекс технологических и физико-химических характеристик опытных стекол. Разработанные составы стекол могут использоваться в производстве волоконно-оптических изделий.

Compositions of glasses for lightguide and environments of optical fiber glass as a result of researches are received. All three glasses are agreed on size of an index of refraction, temperature coefficient of linear expansion, temperature dependence of viscosity and absence of attributes of phase division. Influence oxides of rare-earth elements (WO_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3) on a complex of technological and physical and chemical characteristics of synthesized glasses is researched. The developed compositions of glasses can be used in manufacture of fiber-optical products.

Введение. Волоконная оптика относится к высокотехнологичным и перспективным материалам современности. Оптическое стекловолокно представляет собой композицию, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек.

Производство оптического стекловолокна в Республике Беларусь осуществляется на РУП «Завод «Оптик»» (г. Лида). Для световедущей жилы предприятие производит стекло марки ТБФ-10, а для светоотражающей и защитной оболочек используются стекла марок ВО-50 и ВТО-73 соответственно, приобретаемые за рубежом (Россия). Импорт указанных стекол является неоправданным в связи с наличием на предприятии необходимых производственных площадей и технологического оборудования, что позволяет их синтезировать в условиях РУП «Завод «Оптик»». Кроме того, производство оптических стекол для светоотражающей и защитной оболочек на территории предприятия позволит снизить расходы на их приобретение и дополнительно создать рабочие места.

Стекла для оптического стекловолокна должны быть совместимы по комплексу свойств: температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР), температурному ходу кривой вязкости, показателю преломления, отсутствию признаков фазового разделения. Стекла марок ТБФ-10, ВО-50, ВТО-73, применяемые на РУП «Завод «Оптик»» для получения оптического волокна, не отвечают современным требованиям.

Основная часть. Промышленный состав стекла для производства световедущей жилы содержит в своем составе CdO , который относится к чрезвычайно опасным веществам (первый класс опасности), а его использование осложняет условия труда и ухудшает экологическую безопасность производства. Кроме того, 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. Исследования фазового состава продуктов кристаллизации промышленного стекла марки ТБФ-10 показали, что в качестве основных кристаллических образований выступают лантан- и титансодержащие фазы: $La(B_{0,95}SiO_{4,93})$, $Ba_2LaZrO_{5,5}$, $LaTiO_3$.

Оксид титана, вводимый в состав стекол в значительных количествах, действует как стимулятор тонкой и равномерной кристаллизации: ионы титана, обладая высокой силой поля и прочностью связи с кислородом, совместимы с кремнекислородным каркасом только до определенной концентрации. В качестве глушащей фазы выделяется обычно свободная TiO_2 в виде рутила или анатаза. В соответствии с положениями кристаллохимии титана, возможность встраивания комплексов титана в кремнекислородную сетку стекла зависит от концентрации в нем SiO_2 , вида и содержания катионов. С ростом электроотрицательности катионов (от Ba^{2+} к Mg^{2+} , от K^+ к Li^+) уменьшается возможность как образования титанатных комплексов, так и встраивания их в кремнекислородную сетку [1].

Для решения поставленной задачи синтезирована серия стекол (серия «0») на основе системы $BaO - La_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5$, в которой сумма $B_2O_3 + ZrO_2 + SiO_2 + Nb_2O_5$ фиксировалась постоянной и составляла 60%* (рис. 1).

На основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что составы стекол с повышенным содержанием оксида титана (20–25%) характеризуются недостаточной степенью провара и наличием белой эмалевидной окраски, которая обусловлена

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

присутствием в стекле ионов Ti^{+3} или образованием кристаллов TiO_2 . Для определения наличия в стекле ионов Ti^{+3} проведены исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при 298 К (рис. 2, а).

Как следует из рис. 2, сигнал с g -фактором, равным 2,0032, вероятно, относится к С-центрированным радикалам. Между тем, спектры ЭПР, зарегистрированные при 77 К (рис. 2, б), показывают, что наблюдаемые сигналы, по-видимому, не обусловлены наличием металлов переменной валентности, т. к. 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. 3).

Как видно из рис. 3, 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 $[O \equiv Si]^{\cdot}$ радикалов ($g_{||} = 2,0018$ и $g_{\perp} = 2,0003$) [2].

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».

Использование La_2O_3 в составе синтезированных стекол вызывает положительные результаты вследствие его хорошей усваиваемости боросиликатными стеклами. Увеличение концентрации La_2O_3 (15–25%) стимулирует появление интенсивной объемной кристаллизации опытных стекол с выделением в качестве основного продукта кристаллизации дисиликата лантана $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и способствует увеличению температурного интервала формования, что ограничивает возможность качественного вытягивания стекловолокна. Оптимальные результаты получены для составов стекол, в которых содержание TiO_2 составляет 9–11%, а La_2O_3 – 8–10%. При этом у стекол наблюдается минимальная степень фазового разделения (поверхностная кристаллизация в интервале температур 920–1000°C) и уровень физико-химических свойств, максимально приближенный к требуемому. На последующих этапах работы с целью снижения поверхностной кристаллизации опытных стекол в их состав вводились оксиды-модификаторы, в качестве которых выступали CaO , WO_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 .

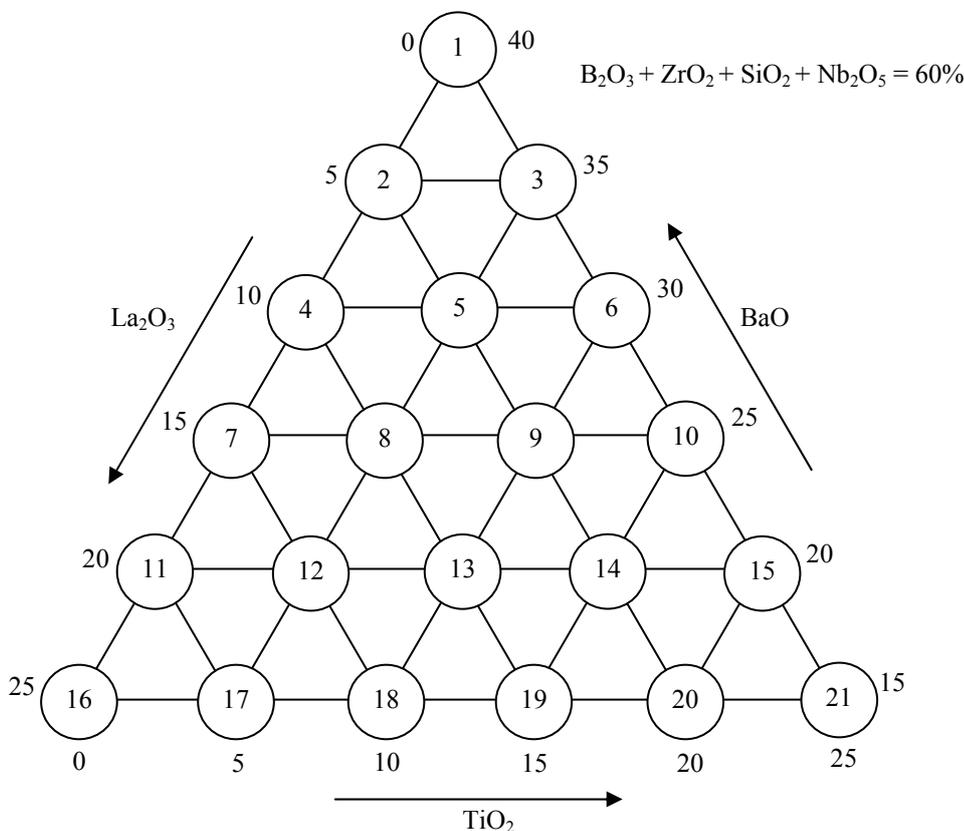


Рис. 1. Область составов опытных стекол для световедущей жилы оптического стекловолокна, %

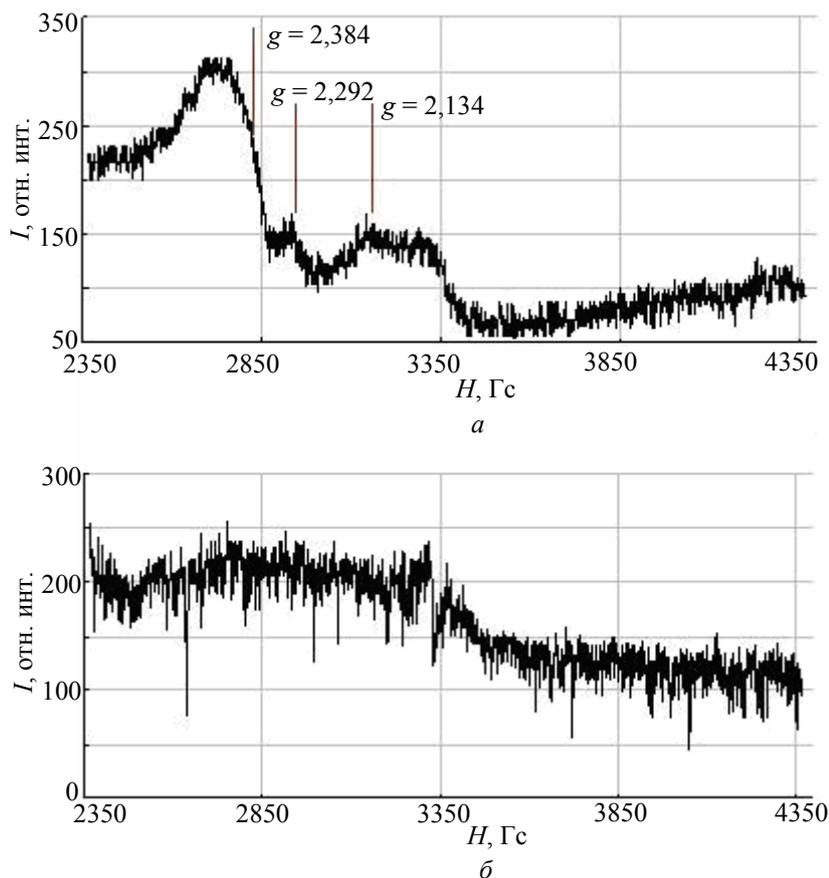


Рис. 2. Спектры ЭПР стекла № 21 серии «0»:
a – зарегистрированные при 298 К; *б* – зарегистрированные при 77 К

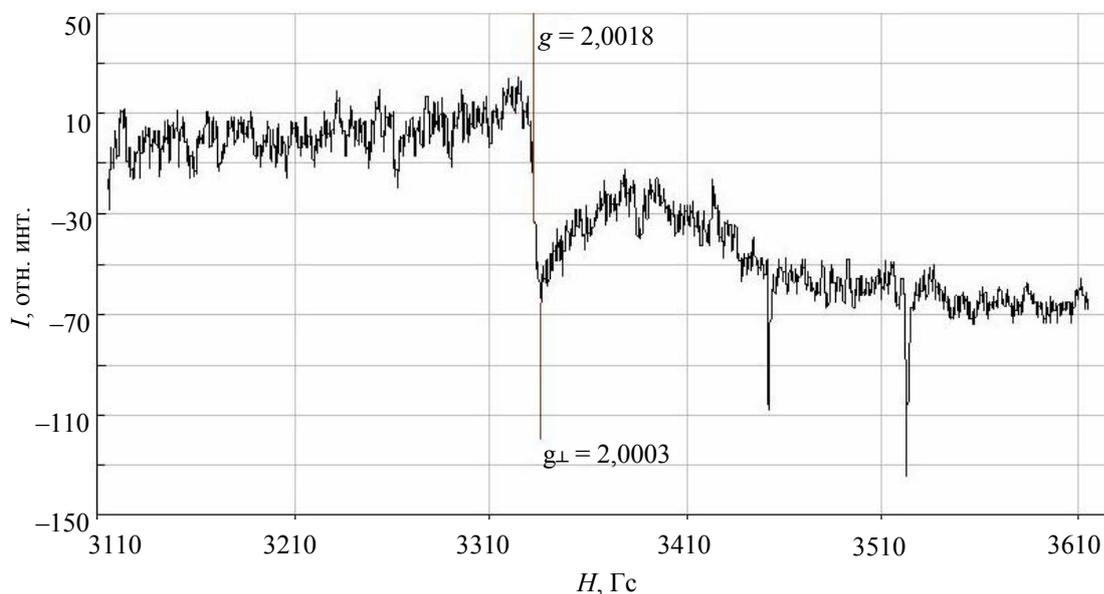


Рис. 3. Спектр ЭПР стекла № 21 серии «0» с разверткой по полю 500 Гс

Для предупреждения появления кристаллов $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ в стекле сделана частичная замена BaO оксидом кальция в количестве 1–5%. Экспериментально установлено, что увеличение содержания оксида кальция в стеклах указанной серии улучшает их степень провара. Добавки CaO незначительно увеличивают коэффициент дисперсии (с 42,32 до 42,37), одновременно

снижая при этом значение показателя преломления (с 1,7797 до 1,7719) и средней дисперсии (с 0,018422 до 0,018218). Данный факт объясняется близкими значениями парциальных коэффициентов оксидов бария и кальция. Кроме того, добавки CaO снижают величину ТКЛР опытных стекол с $78,4 \cdot 10^{-7}$ до $77,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и плотность с 4250 до 4150 кг/м^3 .

Увеличение концентрации данного оксида более чем на 3% в составе стекол не обеспечивает существенного снижения кристаллизации, поэтому введение СаО выше указанного количества неоправданно в рамках данной серии. Указанная корректировка предупреждает появление поверхностной кристаллизации синтезированных стекол вплоть до ее исчезновения в температурном интервале формирования 850–1000°C, но вместе с тем исключает возможность получения «короткого» типа стекол, что ограничивает использование стекла данного состава в условиях производства.

Таким образом, использование оксида кальция в составе стекол системы $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ является оправданным лишь в количестве до 3%: вводить СаО выше указанного значения нет необходимости, т. к. последующее его применение уменьшает значение показателя преломления оптического стекла, не приводя к заметному снижению их степени кристаллизации.

Для предупреждения появления кристаллов $\text{La}(\text{B}_{0,95}\text{SiO}_{4,93})$ в стекле сделана частичная замена SiO_2 оксидом вольфрама в количестве 1–6%. Применение WO_3 обусловлено его флюсующей способностью: он снижает вязкость стекол, образуя легкоплавкие соединения – вольфраматы [3]. Введение оксида вольфрама в состав опытных стекол приводит к увеличению показателя преломления с 1,78165 до 1,82515, сокращает температурный ход кривой вязкости, смещая его в низкотемпературную область за счет того, что небольшие добавки WO_3 способны значительно понизить поверхностное натяжение расплавов; при этом значение ТКЛР остается на том же уровне. Однако использование WO_3 в составе оптических стекол системы $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ограничено тем фактом, что присутствие указанного оксида выше 3% приводит к объемной кристаллизации уже при двухчасовой термообработке. Таким образом, снижение степени кристаллизации оптических стекол при сохранении заданных вязкостных характеристик представляется возможным при использовании WO_3 в количестве 1–3%.

С целью снижения кристаллизации опытных стекол серии «0» в температурном интервале вытягивания оптического стекловолокна и корректировки вязкостных характеристик синтезированы 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.

Оксиды лантана, иттрия и гадолиния относятся к группе оксидов редкоземельных эле-

ментов и имеют общую формулу R_2O_3 . Со строением атомов лантаноидов непосредственно связана их реакционная способность и значительное сходство химических свойств, что обусловлено одинаковым числом электронов на двух внешних слоях: $4d5s^2$ – для иттрия, $5d6s^2$ – для лантана, $5d6s^2$ – для гадолиния. Кристаллические радиусы ионов увеличиваются в ряду $\text{Y}^{+3} - \text{Gd}^{+3} - \text{La}^{+3}$, а в ряду $\text{Sc} - \text{Y} - \text{La} - \text{Ac}$ по мере возрастания радиуса атомов происходит явное ослабление связи валентных электронов (за счет увеличения главного квантового числа) и увеличение гетерополярности связи с ОН-группой. В ряду $\text{La} - \text{Sr}$ вследствие лантанидного сжатия постепенно увеличивается прочность связи валентных электронов, а основность соединений редкоземельных элементов уменьшается в ряду $\text{La} - \text{Gd} - \text{Y}$ [4].

Использование Gd_2O_3 основано на его особенности предупреждать склонность стекол к расстекловыванию, уменьшая при этом их температурный интервал формирования [5]. 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 то же время добавки Gd_2O_3 в количестве 1–6% снижают значение показателя преломления, что нарушает выполнение условия $A > 1$. Использование данного оксида в интервале концентраций 3–6% обеспечивает уменьшение «длины» стекла и смещение температурного хода кривой вязкости в низкотемпературную область. Наряду с этим увеличение содержания Gd_2O_3 в составе опытных стекол серии «Gd» приводит к их объемной кристаллизации уже при четырехчасовой градиентной термообработке, что ограничивает его использование для данных целей.

Для предупреждения фазового разделения и корректировки технологических свойств в оптимальном составе стекла серии «0» 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 Y_2O_3 в количестве 3–6%, характеризуются более высокой степенью однородности расплава, незначительным количеством свилей и сравнительно низкими температурами варки ($T = 1240 - 1250^\circ\text{C}$). Вместе с тем добавки данного оксида уменьшают показатель преломления (от 1,781 до 1,774) опытных стекол. Использование Y_2O_3 в составе оптических стекол исследованной системы является оправданным: 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. Использование данного оксида ограничено содержанием 1–3%: Y_2O_3 , как и оксид лантана, увеличивает «длину» опытных стекол, что является нежелательным при вытягивании оптического стекловолокна.

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 серии «У» осуществлена также частичная замена SiO_2 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 ($T = 1240^\circ C$), что обеспечивает выполнение основных требований к стеклам для световедущей жилы. Совершенствование состава промышленного стекла марки ТБФ-10 привело к изменению его температурного интервала формирования, что повлекло необходимость корректировки промышленных составов стекол марок ВО-50 и ВТО-73 по реологическим, оптическим и термическим свойствам.

В связи с этим синтезирована серия опытных стекол для светотражающей оболочки на основе системы $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$ с использованием планов Шеффе, ограниченной содержанием оксидов, %: SiO_2 65–80, B_2O_3 15–30 и K_2O 5–20.

Светотражающая оболочка оптического волокна выполняет две основные функции: уменьшает потери световой энергии, распространяющейся вдоль волокна при отражениях от поверхности раздела «жила – оболочка», служит оптической изоляцией, предупреждающей возможность проникновения света из одного волокна в другое в пучке оптических волокон. Стекло для светотражающей оболочки должно обладать низким показателем преломления ($n_D = 1,45–1,48$), необходимым для достижения значения апертуры $A > 1$, и широким выработочным интервалом, что является обязательным условием качественного вытягивания оптического стекловолокна.

Выбор системы обусловлен необходимостью использования высококремнеземистых

составов стекол для получения значения числовой апертуры не ниже 1,05. Синтезированные составы стекол характеризуются отсутствием кристаллизации в области температур формирования, низким показателем преломления ($n_D = 1,47–1,50$), высокими температурами варки ($T = 1550–1600^\circ C$) и широким выработочным интервалом. При изготовлении оптического волокна важную роль играет величина ТКЛР. Как известно [6], для обеспечения его термомеханической прочности необходимо, чтобы показатели ТКЛР для стекол световедущей жилы и светотражающей оболочки отличались на величину не более чем $(5–12) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а для стекол световедущей жилы и защитной оболочки – $(1–3) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обусловлено необходимостью создания напряжений сжатия в оболочке волокна. Вместе с тем стекла с низким коэффициентом расширения отличаются более высокой термической и химической устойчивостью и более высокой температурой размягчения.

Опытные составы стекол имеют сравнительно низкие значения температурного коэффициента линейного расширения $\alpha = (40–80) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обусловлено повышенным содержанием оксидов бора и кремния. Добавки K_2O приводят к росту величины ТКЛР $\alpha = (70–80) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обусловлено уменьшением степени связности структурной сетки и появлением в системе менее прочных, чем $Si-O-Si$, связей. При увеличении содержания B_2O_3 и SiO_2 ТКЛР уменьшается до $40 \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Вязкость силикатных стекол зависит от прочности химических связей между частицами вещества и от степени связности кремнекислородного каркаса. С увеличением в составе стекол оксидов щелочных металлов растет количество немостиновых атомов кислорода и, как следствие, снижается целостность каркаса, повышается доля связей $Me-O$ ($Me - Li, Na, K$), прочность которых в несколько раз уступает прочности связи $Si-O$. Наиболее вязкими являются расплавы калиево-силикатных стекол [7]. На рис. 4 представлена зависимость вязкости опытных стекол в интервале $10^4–10^{10}$ Па·с.

Как видно из рис. 4, замещение B_2O_3 на SiO_2 в интервале концентраций 5–15% (составы 10, 6, 1) обеспечивает увеличение интервала формирования и смещение кривой вязкости в высокотемпературную область за счет увеличения прочности связи кремнекислородного каркаса. Аналогичная закономерность наблюдается при введении K_2O вместо SiO_2 в количестве 5–15% (составы 7, 4, 1). Замена B_2O_3 на K_2O в количестве 5–15% (составы 10, 9, 7) приводит к смещению температурного хода кривой вязкости на 50–70°C в низкотемпературную область, что обусловлено низкой прочностью связей $Me-O$.

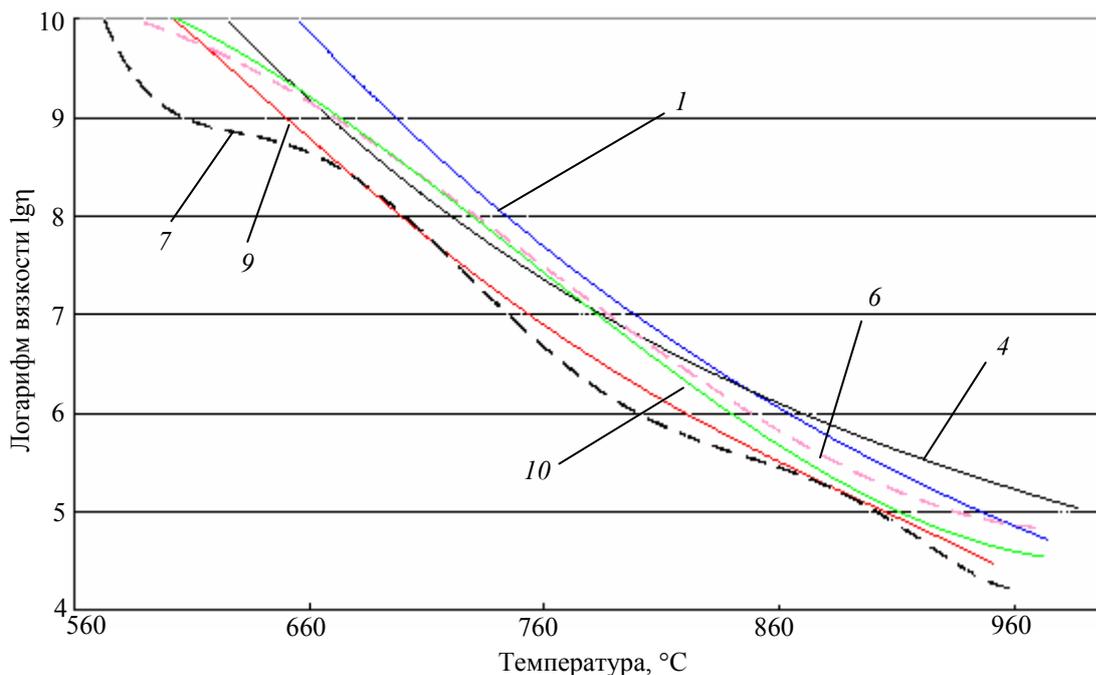


Рис. 4. Влияние химического состава на вязкость опытных стекол в интервале 10^4 – 10^{10} Па·с

Для разработки состава стекла с широким выработочным интервалом необходимо комплексное использование указанных оксидов в следующем количестве, %: K_2O 7,5–12,5; B_2O_3 17,5–22,5; SiO_2 70,0–75,0. Из приведенных составов наиболее полно отвечает требованиям по вязкости состав стекла 4, который характеризуется широким выработочным интервалом и смещением кривой вязкости в высокотемпературную область. На основании проведенных исследований определена область составов стекол, устойчивых к кристаллизации в интервале температур 600–1000°C, с требуемым комплексом физико-химических характеристик (показатель преломления, ТКЛР, «длина» стекла), которая наиболее полно отвечает требованиям для стекол светоотражающей оболочки и ограничена следующим содержанием компонентов, %: K_2O 7,5–10,0; B_2O_3 17,5–20,0; SiO_2 70,0–72,5.

Использование оптимального состава стекла указанной серии на производстве требует подбора иного технологического режима вытягивания волокна (температура, скорость вытягивания, толщина оболочки): температурный интервал формования стекла смещен в высокотемпературную область. Это в свою очередь создает необходимость изменения диаметра волокна, толщины оболочки, диаметра световода, что оказывает влияние на объем передаваемой информации. Поэтому применять данный состав нецелесообразно, требуется его дальнейшее совершенствование.

На последующих этапах работы оптимальный состав стекла системы $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$

был модифицирован оксидами двух- и трехвалентных элементов с целью корректирования вязкостных характеристик и сохранения требуемого уровня физико-химических (показатель преломления, ТКЛР).

При изготовлении оптического волокна важную роль играет плотность упаковки элементов структуры стекла. Как известно, в структуре стекол имеются замкнутые полости, которые могут стать причиной диффузии красящих примесей из защитной оболочки в световод. Наличие в стекле ионов щелочных металлов одного вида обуславливает энергетически невыгодное состояние упаковки. Следует отметить, что повышение плотности упаковки предупреждает диффузию ионов с малым радиусом.

В качестве модификаторов использовались оксиды CaO , BaO , Al_2O_3 : ионы щелочных и щелочноземельных металлов, имея различные размеры ионных радиусов, распределяются по пустотам структурной сетки и упрочняют в целом структуру стекла. Ионы щелочноземельных металлов способствуют увеличению степени связности структурной сетки и обладают более высокой энергией связи $Me-O$, чем ионы щелочных металлов. По эффективности воздействия на ТКЛР в сторону его уменьшения щелочноземельные металлы располагаются в следующий ряд: $Mg - Ca - Ba$. Частичная или полная замена оксидов щелочных металлов щелочноземельными оказывает противоположный эффект за счет упрочнения структуры в результате замены катиона щелочного характера с низкой силой поля на щелочноземельный с большей силой поля.

Использование оксида кальция в стеклах данной системы является оправданным только в количестве 0,5–1,0%, т. к. последующие его добавки вызывают появление опалесценции, которая при термообработке способствует объемной кристаллизации.

Применение оксида бария в составе опытных стекол ограничено содержанием 0,5–2,0%, что обусловлено значительным увеличением показателя преломления и ТКЛР. Вместе с тем указанный оксид позволяет снизить высокотемпературную вязкость опытных стекол.

Введение Al_2O_3 в составы стекол обеспечивает снижение величины ТКЛР на $(1,5-2,0) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, в то же время его использование является оправданным лишь в количестве 0,5–2,0%, что обусловлено существенным увеличением вязкости синтезированных стекол. Устойчивость щелочно-боросиликатных стекол к кристаллизации повышается с введением добавок Al_2O_3 . Частичная замена SiO_2 на Al_2O_3 снижает температуру ликвидуса стекол и скорость роста кристаллов, что объясняется способностью оксида алюминия сохранять высокую устойчивость стеклообразного состояния. Молярное соотношение $Al_2O_3 : SiO_2$ обычно поддерживается в пределах 0,10–0,15, т. к. оксид алюминия в силикатных стеклах предупреждает развитие явлений ликвации [3]. При высоких температурах, когда расплав подвижен, он представляет собой систему, состоящую из ионов-модификаторов и разных фрагментов структурной сетки, среди которых могут быть наименьшие структурообразующие единицы и группировки. Если величина ионов-модификаторов превышает размеры существующих внутренних пустот, то вновь образующаяся сетка будет содержать ряд пустот, больших по размеру, чем пустоты сетки без модификаторов. Если же ионы-модификаторы небольшого размера, их притяжение к ионам кислорода может уменьшить размеры пустот. Поэтому при модифицировании составов опытных стекол необходимо вводить оксиды металлов с небольшим ионным радиусом.

Продукт состава стекла для светоотражающей оболочки на основе системы $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$, модифицированной оксидами Al_2O_3 , MgO , BaO и CaO в указанных количествах, с комплексом необходимых свойств: устойчивый к кристаллизации в интервале температур 800–1000°C, характеризуется широким выработочным интервалом, значением ТКЛР $\alpha = 68 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, показатель преломления составляет $n_D = 1,49$.

Защитная (окрашенная) оболочка служит для предупреждения нежелательного попада-

ния светового луча из светоотражающей оболочки в соседний световод или в окружающую среду. В состав стекла для защитной оболочки вводятся красители, которые обеспечивают получение требуемой оптической плотности и контрастности. К стеклам для защитной оболочки предъявляются требования по величине ТКЛР, оптической плотности, температурному ходу кривой вязкости.

В связи с необходимостью корректирования промышленного состава стекла для защитной оболочки (ВТО-73) синтезирована серия опытных стекол на основе системы $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - BaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$, ограниченной содержанием, %: SiO_2 60–80, B_2O_3 5–25 и Na_2O 10–30, в которой содержание оксидов Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , BaO было постоянным и составляло 10%. В качестве красителей использовались оксиды CoO , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 , концентрации которых составляли 0,40–0,45 мас. %, введенных сверх 100%. Опытные стекла характеризуются устойчивостью к фазовому разделению в интервале температур 600–1000°C, значением ТКЛР $\alpha = (45-115) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Высокие значения коэффициента линейного расширения обеспечивают добавку оксида натрия, который уменьшает степень связности структурной сетки, а минимальные – оксид бора.

Как и в случае со светоотражающей оболочкой, добавки B_2O_3 и Na_2O вместо SiO_2 в интервале концентраций 5–20% способствуют увеличению интервала формования, а замена B_2O_3 на K_2O в количестве 5–20% приводит к смещению температурного хода кривой вязкости на 100°C в низкотемпературную область, что обусловлено низкой прочностью связей $Me-O$.

Заключение. В результате исследований получен состав стекла для защитной оболочки оптического стекловолокна с требуемым уровнем физико-химических характеристик. Опыты по определению влияния концентрации и вида красителей на степень их диффузии показали, что наиболее легко диффундируемым является оксид кобальта. Уменьшение количества CoO ограничено необходимой степенью контрастности готового изделия, поэтому оптимальная его концентрация составляет 0,20–0,25 мас. %.

Таким образом, разработка составов стекол для оптического стекловолокна предполагает их согласование по величине показателя преломления, ТКЛР, температурной зависимости вязкости и отсутствию признаков фазового разделения. Разработанные составы стекол могут использоваться в производстве волоконно-оптических изделий.

Литература

1. Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р. Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

2. 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.

3. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.

4. 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.

5. Optical glass and process for the production of optical products: пат. 6818578 США, МПК7 С 03 С 3/062 / Hoya Corporation, Tachiwata; Kazuo. – № 09/863263; заявл. 24.05.2001; опубл. 16.11.2004.

6. Вейнберг, В. Б. Оптика световодов / В. Б. Вейнберг, Д. К. Сатаров. – Л.: Машиностроение, 1977. – 320 с.

7. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

Поступила 31.03.2010