

М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;  
И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;  
О.В. Кичкайло, ст. науч. сотр., канд. техн. наук;  
Е.А. Костик, мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

## ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $K_2O-B_2O_3-SiO_2$

Система  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$  представляет интерес с точки зрения получения на ее основе стекол для светоотражающей оболочки жесткого оптического волокна.

Светоотражающая оболочка выполняет три основные функции: обеспечивает полное внутреннее отражение светового луча, распространяющегося по световедущей жиле, уменьшает потери световой энергии при отражениях от поверхности раздела световедущая жила–светоотражающая оболочка, и служит оптической изоляцией, предупреждающей возможность проникновения света из одного волокна в другое в пучке оптических волокон.

Выбор системы обусловлен требованиями, предъявляемыми к стеклам с низким показателем преломления. Такие стекла содержат значительное количество оксидов-стеклообразователей, обеспечивающих высокое содержание мостиковых атомов кислорода в их структуре, что способствует снижению показателя преломления.

Решение данной задачи целесообразно при использовании щелочесодержащих боросиликатных стекол, из которых наиболее устойчивы к фазовому разделению калийсодержащие составы.

В настоящей работе проведено детальное исследование превращений, происходящих в шихте при ее нагреве, изучение которых необходимо при разработке стекол для светоотражающей оболочки оптического волокна.

Синтез стекол проводился в системе  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$  при следующем содержании оксидов, мас. %: 67,5–80,0  $SiO_2$ ; 10,0–20,0  $B_2O_3$ ; 10,0–20,0  $K_2O$ . С целью подавления ликвационных процессов в системе осуществлялось введение в некоторые составы 2,5 мас. %  $Al_2O_3$  взамен  $SiO_2$ .

В качестве исходных компонентов использовались обогащенный кварцевый концентрат марки КГО (ТУ 5726-002-11496665), борная кислота квалификации ос.ч. для волоконной оптики (ТУ 6–09–4485), калий углекислый квалификации х.ч. (ГОСТ 4221) и глинозем марки Г-000 (ГОСТ 30558), которые предварительно подготавливались и смешивались согласно заданной рецептуре.

Для исследования процессов силикатообразования и стеклообразования при синтезе стекол проводилась многопозиционная термическая обработка сырьевых композиций в температурном интервале 300–750 °С с интервалом 150 °С и выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Фазовый состав продуктов термообработки шихты определялся по данным рентгенофазового анализа, проводимого на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker».

Анализ рентгенограмм термообработанных при 300 °С сырьевых композиций позволил выявить наличие кристаллических фаз  $\beta$ -кварца,  $K_2CO_3$  и  $KB_3O_5$ . Сравнение интенсивностей рентгеновских рефлексов бората калия при 25 град. показало, что повышение содержания оксида бора до 20 мас. % приводит к росту количества указанной кристаллической фазы. При этом зафиксировано присутствие рефлекса при 14,9 град., принадлежащего  $HBO_2$ , что свидетельствует о разложении борной кислоты. Как известно [1], при нагревании ортоборная кислота теряет воду и сначала переходит в метаборную кислоту, а при дальнейшем нагревании обезвоживается до борного ангидрида, характеризующегося стеклообразной структурой.

Отмечено, что с повышением температуры термообработки до 450 °С качественный фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяется. При этом наблюдается снижение интенсивностей рефлексов, принадлежащих  $K_2CO_3$ , при одновременном формировании метасиликата калия  $K_2SiO_3$ , что говорит о более интенсивном вступлении в реакцию первого. Наиболее активное образование  $K_2SiO_3$  происходит при содержании 20 мас. % оксида калия. Установлено, что рост температуры приводит к снижению интенсивностей дифракционных максимумов, принадлежащих  $HBO_2$  и  $KB_3O_5$ .

При температуре выдержки шихт, составляющей 600 °С, их фазовый состав представлен в основном  $\alpha$ -кварцем, что связано с модификационным переходом  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц при 573 °С. При повышении температуры термообработки не регистрируются пики, принадлежащие  $HBO_2$  и  $K_2CO_3$ , что вызвано как процессами их термической диссоциации, так и твердофазными реакциями и реакциями в расплаве, ведущими к образованию химических соединений силикатов и боратов. Однако следует отметить, что по данным литературы [2] для полного разложения  $H_3BO_3$  и  $K_2CO_3$  требуется температура не менее 1400 °С. Эти процессы сопровождаются некоторым снижением интенсивностей брэгговских отражений боратов и силикатов калия

относительно рефлексов  $\alpha$ -кварца.

По результатам рентгенофазового анализа шихт, подвергнутых изотермической выдержке при 750 °С, основным продуктом является непрореагировавший кремнезем в форме  $\alpha$ -кварца. Интенсивность дифракционных максимумов кристаллических фаз боратов и силикатов калия в шихтах при этом значительно снижается, что связано с интенсивным нарастанием количества расплава, способствующего растворению кристаллов. В многокомпонентных системах реакции диссоциации карбонатов, силикатообразования и плавления начинаются раньше, идут более интенсивно и заканчиваются при более низких температурах. На тенденцию увеличения количества стеклофазы, образующейся при обжиге образцов, также указывает некоторый рост интегрального гало, который отмечается на дифрактограммах материалов. При повышении содержания  $\text{SiO}_2$  в составах стекол до значения 80,0 мас. % отмечается наличие не фиксируемой ранее фазы тетрасиликата калия  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  при отсутствии  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , то есть имеет место последовательный переход от основных к кислым силикатам.

Установлено, что введение 2,5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не оказывает существенного влияния на качественное и количественное содержание кристаллических фаз, образуемых при политермической обработке шихт.

Результаты варки стекол при температуре  $1500 \pm 10$  °С в газопламенной печи позволяют получить однородные прозрачные стекла, характеризующиеся отсутствием признаков фазового разделения.

Таким образом, методом рентгенофазового анализа изучены структурные превращения, происходящие в шихте в процессе варки стекол для светоотражающей оболочки жесткого оптического волокна.

*Работа выполнена при финансировании в рамках НИР ГПНИ  
«Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
2. Физико-химические основы производства оптического стекла / под ред. Л. И. Демкиной. – Спб.: Химия, 1976. – 456 с.