

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ДЛЯ ЖЕСТКОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Дяденко М.В., Левицкий И.А.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Производство волоконно-оптических элементов является наукоемким и высокотехнологичным. Изделия из волоконной оптики находят широкое применение в медицине, электронике, оборонной промышленности, а также в качестве входных и выходных окон электронно-оптических преобразователей, экранов электронно-лучевых трубок.

В Республике Беларусь производство волоконно-оптических элементов осуществляется на ОАО «Завод «Оптик» (г. Лида) и характеризуется повышенным браком продукции, вызванным кристаллизацией стекла для световедущей жилы, что обуславливает увеличение себестоимости волоконно-оптических элементов. Решение данной проблемы заключается в разработке состава стекла для световедущей жилы, устойчивого к кристаллизации в температурном интервале вытягивания оптического волокна, с показателями оптических, термических и вязкостных характеристик, определяемыми требованиями к стеклам данного типа. Изменение состава стекла для световедущей жилы влечет за собой необходимость корректирования составов стекол для светоотражающей и защитной оболочек в связи с необходимостью их согласования по указанным показателям.

Выполнен синтез стекол для световедущей жилы жесткого многожильного оптического волокна при температуре 1250 ± 20 °С на основе частного сечения системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ при содержании оксидов, мол. %: BaO 15–40, La₂O₃ 0–25, TiO₂ 0–25 и постоянном количестве компонентов (SiO₂+B₂O₃), составляющем 24 мол. %. Выявлена тенденция к ликвационному разделению бинадального типа в стеклах с содержанием TiO₂ 20–25 мол. %.

Установлена склонность стекол к поверхностной и объемной кристаллизации при их шестичасовой термообработке в температурном интервале 600–1000 °С, которая повышается с ростом содержания оксидов титана и лантана. Основными кристаллическими фазами являются LaVO₃, Ba₃SiO₅, SiO₂, TiB_{0,024}O₂, а также TiO₂ в форме рутила. Согласно результатам исследований методом ЭПР установлено, что в структуре образцов стекол с содержанием TiO₂ 20–25 мол. % присутствуют только ионы Ti⁴⁺. Для получения стекол, характеризующихся минимальной склонностью к фазовому разделению (поверхностная кристаллизация), содержание оксидов должно составлять, мол. %: BaO 20–35; La₂O₃ 5–20; TiO₂ 0–10.

Определено, что ТКЛР опытных стекол системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ находится в интервале $(69,0–97,8) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. Установлено, что при молярном соотношении La₂O₃/BaO от 0,14 до 0,60 и количестве TiO₂ до 5 мол. % на графической зависимости ТКЛР от содержания компонентов возникают экстремумы, что обусловлено, вероятно, изменением соотношения структурных группировок [BO₃] и [BO₄], которое определяется содержанием оксидов BaO и B₂O₃. Установлено также, что с ростом количества TiO₂ влияние La₂O₃ и BaO на величину ТКЛР выражено в меньшей степени, что связано, очевидно, с увеличением доли более прочных связей Ti–O и образованием мостиков типа Si–O–Ti.

На основе систематического изучения вязкости стекол частного сечения системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ в интервале значений $10^9–10^4$ Па·с показано, что замена BaO на La₂O₃ вызывает рост показателей вязкости во всем диапазоне значений. Более существенно энергия активации вязкого течения возрастает при повышении содержания La₂O₃ до 10 мол. %. Рост содержания данного оксида от 5 до 10 мол. % вызывает повышение вязкости на один порядок, с ростом количества La₂O₃ от 15 до 25 мол. % наблюдается менее выраженное увеличение данного показателя. С повышением содержания BaO от 15 до 30 мол. % происходит рост доли групп [BO₄] и, соответственно, увеличение степени связности боркремнекислородного каркаса стекла. Замена TiO₂ на BaO приводит к повышению вязкости в интервале значений $10^9–10^5$ Па·с

и скорости твердения стекол. Рост вязкости с увеличением доли более слабых связей Ва–О обусловлен, очевидно, образованием титанатных групп и их комплексов с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$.

Установлена возможность регулирования кристаллизационной способности и физико-химических свойств стекол системы ВаО– La_2O_3 – B_2O_3 – TiO_2 – SiO_2 путем введения добавок WO_3 и Y_2O_3 . Для подавления процессов фазового разделения требуется совокупное введение оксидов-модификаторов La_2O_3 , TiO_2 и ВаО в молярном соотношении, составляющем [1:1:(2–3)], и оксидов иттрия и вольфрама в молярном соотношении – 3:1.

Для получения стекла светоотражающей оболочки жесткого многожильного оптического волокна, устойчивого к фазовому разделению, имеющего показатель преломления, не превышающий 1,49, и невысокую скорость твердения, выполнен синтез стекол на основе системы K_2O – B_2O_3 – SiO_2 . Выявлено, что стекла, расположенные в области высококремнеземистых составов и содержащие 5 мол. % K_2O , склонны к ликвационному фазовому разделению спиноподобного типа, что является закономерным.

По результатам градиентной термообработки установлено, что использование K_2O в составе стекол системы K_2O – B_2O_3 – SiO_2 в количестве 15–20 мол. % повышает их склонность к кристаллизации с образованием кристаллической корки, а увеличение SiO_2 до 75–80 мол. % приводит к расширению температурного интервала поверхностной кристаллизации.

Определено, что для получения стекол светоотражающей оболочки оптического волокна, устойчивых к кристаллизации в процессе шестичасовой термообработки в температурном интервале 600–1000 °С, с числовой апертурой не менее 1,0 и требуемой термомеханической прочностью, введение K_2O необходимо ограничивать количеством 5–10 мол. %.

По результатам систематического исследования вязкости стекол системы K_2O – B_2O_3 – SiO_2 установлено определяющее влияние K_2O на скорость твердения стекла: повышение энергии активации вязкого течения при замене K_2O на SiO_2 в интервале значений 10^9 – $10^{6,5}$ Па·с обуславливает рост скорости данного процесса. Для обеспечения широкого выработочного интервала стекла, составляющего не менее 300 °С при изменении вязкости от 10^{10} до 10^4 Па·с, содержание оксида калия в составе стекла для светоотражающей оболочки не должно превышать 5–10 мол. %.

Для разработки стекол защитной оболочки оптического волокна в качестве базовой для исследования выбрана система Na_2O – K_2O – B_2O_3 – SiO_2 с добавками СаО, ВаО и Al_2O_3 , в качестве красителей используются Fe_2O_3 и TiO_2 .

Определено, что отсутствие признаков кристаллизации при длительных изотермических выдержках обеспечивается при соотношении $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 1,0–1,5.

Для обеспечения требуемых условий выработки оптических волокон и достижения шестигранной формы сечения световодов важное значение имеет согласование по вязкостным характеристикам стекла для защитной оболочки со стеклами для световедущей жилы и светоотражающей оболочки. Установлено, что при изменении соотношения $\psi = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$ от 0,1 до 0,9 и количестве SiO_2 60–65 мол. %, на зависимости ψ от температуры образца возникают экстремумы, что обусловлено, вероятно, изменением соотношения групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ в структуре стекла, которое определяется содержанием оксидов щелочных металлов. С ростом содержания SiO_2 интенсивность экстремума снижается.

Предупреждение химического взаимодействия стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек в контактном слое в интервале температур прессования световодов, составляющем 670 ± 25 °С, вязкость стекла защитной оболочки должна быть ниже вязкости стекла световедущей жилы. Для выполнения указанного условия и получения шестигранной формы сечения световодов содержание Na_2O и B_2O_3 должно составлять 5–10 мол. %.

На основе разработанных составов стекол получено жесткое оптическое волокно с требуемой термомеханической прочностью, в процессе вытягивания которого на границе раздела световедущая жила–светоотражающая оболочка и светоотражающая оболочка–защитная оболочка отсутствует химическое взаимодействие стекол, при этом величина

апертуры составляет 1,03. Стабильность процесса вытягивания оптического волокна обеспечивается согласованностью трех стекол по химическому составу, отсутствию склонности к кристаллизации и вязкостным характеристикам в интервале температур 600–1100 °С.

ОСОБЕННОСТИ ЗОНЫ КОНТАКТА ДЕТАЛЕЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА СОЕДИНЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Жикина Л.А.^{1,2}, Минкин А.М.^{2,3}, Кетов А.А.¹

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

²ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

³Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

e-mail: lusyzh@gmail.com

Технология соединения является одной из ключевых в производстве микроэлектромеханических систем, микроаналитических и микрожидкостных распределительных устройств с интегрированными стеклянными компонентами. Стекло имеет ряд достоинств для приложений сенсорики и оптоэлектроники, к которым относятся: высокая термостойкость, механическая прочность, оптическая прозрачность, радиационная стойкость, возможность варьирования показателя преломления. Базовой технологической операцией изготовления многослойных объемных устройств является соединение двух пластин, которое можно выполнить методами склеивания, оптического контакта, прямого сращивания, пайки, диффузионной и лазерной сварки и др. Выбор метода соединения определяется типом устройства и его функциональным назначением.

Одним из технологичных и доступных способов соединения кварцевых стекол является сварка излучением CO₂-лазера с последующей термообработкой деталей при температуре около 1000 °С [1]. Существенным преимуществом лазерной технологии по сравнению с обычными способами соединения является высокое качество сварного шва. В данной работе, в качестве альтернативной технологии рассматривается способ золь-гель соединения, который включает реакции низкотемпературной поликонденсации, результатом которых является образование высокопрочных ковалентных связей Si – O – Si [2]. Золь-гель технология соединения обеспечивает высокое оптическое качество соединения с хорошей термической стабильностью. Кроме того, оптические и физические свойства, образующегося в результате золь-гель синтеза промежуточного слоя SiO₂ могут быть легко адаптированы к конкретным требованиям.

Целью данной работы является исследование особенностей зоны контакта кварцевых деталей, соединенных с помощью лазерной сварки и промежуточного слоя диоксида кремния, полученного золь-гель синтезом.

Образцы для исследований получали соединением кварцевых стержней и пластин из марки стекла КУ-1. Качество поверхностей соединяемых деталей контролировалось на оптическом профилометре Zygo New View 7300. Шероховатости поверхности Ra составляла 1-2 нм, плоскостность была не более 50 нм.

Для соединения деталей по лазерной технологии использовали CO₂-лазер ($\lambda_{\text{rad}}=10,6$ мкм) серии МЛП1-2106.

При соединении по золь-гель технологии использовали коллоидный раствор, полученный по методике [3]. Перед соединением осуществлялась подготовка образцов с помощью ультразвуковой обработки в перекисно-аммиачном растворе с последующей промывкой в ультрачистой деионизованной воде. После соединения выполняли термообработку образцов при температуре 1000 °С в муфельной печи SNOL 30/1100 для уплотнения структуры промежуточного слоя SiO₂. Все реагенты, которые использовали в работе, имели квалификацию особо чистые (ос.ч.).

Исследование характера зоны контакта и толщины слоя SiO₂ проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе MIRA3 TESCAN. С целью анализа