

Беларуси, 2009. – С. 64–69.

2. Химич, Н.Н. Синтез нанодисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (III) / Н.Н. Химич, Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, А.В. Здравков, В.Л. Уголков, Л.А. Коптелова, Е.И. Гришкова, А.О. Добродей // Физика и химия стекла (Россия). – 2009. – т. 35, № 5. – С. 667–673.
3. Лампа светодиодная: патент на полезную модель Респ. Беларусь, МПК⁷ H01 J 17/16 / А.О. Добродей, Е.Н. Подденежный; заявитель Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого». – № 6440; получ. 03.05.2010; опубл. 30.08.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 4 (75). – С. 236.

СТЕКЛА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА, СОГЛАСОВАННЫЕ ПО КОМПЛЕКСУ СВОЙСТВ

Дяденко М.В.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»,
220006, РБ, г. Минск, ул. Свердлова 13а

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Левицкий И.А.

Оптическое волокно представляет собой систему, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек, основным материалом для изготовления которых является стекло. Как правило, в качестве основы для его синтеза используют боросиликатные составы. Выбор стекол для световедущей жилы и оболочек обусловлен предъявляемыми к ним требованиями: они должны обладать высокой устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале 600–1050 °С и заданным уровнем физико-химических свойств (показатель преломления, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), вязкость) [1].

Промышленный состав стекла марки ТБФ-10 для изготовления световедущей жилы характеризуется кристаллизацией в температурном интервале вытягивания волокна, что приводит к повышенному браку выпускаемой продукции и увеличению затрат электроэнергии. Исследованиями фазового состава установлено, что в качестве основных продуктов кристаллизации выступают лантан- и титансодержащие фазы: LaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$, $\text{La}(\text{B}_{0,95}\text{SiO}_{4,93})$.

Стекло для световедущей жилы оптического волокна относится к сложным поликомпонентным системам, поэтому предупреждение фазового разделения у стекол данного типа является сложной задачей и вызывает большие трудности при ее решении. По данному вопросу в литературе имеются лишь отрывочные сведения о влиянии отдельных оксидов на кристаллизационную способность оптических стекол [2, 3].

Для решения поставленной задачи синтезирована серия стекол (серия «О») на основе системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, в которой сумма оксидов ($\text{B}_2\text{O}_3\text{+ZrO}_2\text{+SiO}_2\text{+Nb}_2\text{O}_5$) сохранялась постоянной и составляла 60 мол. %. Тройная система $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ изучена относительно слабо и сведения о влиянии концентрации данных оксидов на структуру и свойства стекол в литературе являются отрывочными. Поэтому исследование указанной системы представляет научный и практический интерес.

Стекла изучаемой системы в той или иной степени проявляют признаки фазового разделения. Минимальная степень кристаллизации характерна для стекол с содержанием BaO 20–35 мол. % и концентрацией La_2O_3 , составляющей 5 мол. %. Наиболее склонными к кристаллизации являются стекла, в которых концентрация оксида титана составляет 12–25 мол. %, а содержание оксида лантана – 15–25 мол. %. Методом ЭПР и рентгенографическими исследованиями установлено, что поверхностное гашение стекол связано с наличием кристаллических образований, в которых присутствуют ионы Ti^{4+} .

При определении показателя преломления опытных стекол установлено, что высокие значения ему обеспечивают добавки оксидов титана и лантана в связи с высокими зарядами катионов и минимальными ионными радиусами.

Исследуемые стекла относятся к инвертному типу, что является причиной нетрадиционного влияния TiO_2 на ряд свойств. При увеличении содержания La_2O_3 на изолинии с постоянным содержанием оксида титана наблюдается уменьшение ТКЛР опытных стекол в результате упрочнения структуры стекла за счет появления более прочных, чем Ba-O связей. Однако при концентрации оксида лантана 15–20 мол. % наблюдается увеличение ТКЛР на $(1-3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что вероятно связано с перераспределением количества мостиковых и немостиковых атомов кислорода и преобладанием последних, которые снижают прочность стеклообразной сетки стекла. При содержании La_2O_3 20–25 мол. % наблюдается последующее снижение величины ТКЛР. Следует также отметить постепенное исчезновение максимума с увеличением концентрации TiO_2 за счет того, что Ti (IV) встраивается в сетку стекла, способствуя ее упрочнению, проявляющемуся в снижении ТКЛР.

При исследовании вязкости опытных стекол в интервале $10^{10}\text{-}10^4$ Па·с отмечены особенности влияния BaO на эти значения. Его введение вместо оксида титана в состав опытных стекол в количестве 15–30 мол. % способствует смещению интервала вязкости стекол $10^{10}\text{-}10^7$ Па·с на 50–60 °С в область более высоких температур. Можно предположить, что данная закономерность обусловлена наличием в составе стекол B_2O_3 в количестве 24 мол. %, который может присутствовать в матрице стекол в трех- и четырехкоординированном состоянии. Введение оксида бария в состав исследуемых стекол в указанном выше количестве приводит к появлению дополнительного кислорода, который идет на построение тетраэдров $[\text{BO}_4]$. В связи с этим увеличивается доля групп $[\text{BO}_4]$, встраиваемых в кремнекислородный каркас и способствующих росту его прочности. Последующие добавки BaO в количестве 30–40 мол. % обеспечивают смещение интервала вязкости $10^{10}\text{-}10^7$ Па·с на 10 °С в область более низких температур в связи с последующим снижением концентрации TiO_2 от 10 мол. % до 0 мол. % и уменьшением доли

относительно прочных связей Ti–O, что обеспечивает разупрочнение кремнекислородного каркаса.

На основании проведенных исследований определен базовый состав стекла, который в последующем модифицирован оксидами WO₃ и Y₂O₃ с целью повышения его устойчивости к кристаллизации и улучшения оптических характеристик при сохранении требуемого уровня величины ТКЛР и вязкости.

Как известно, стекла для оптического волокна должны быть совместимы по ряду показателей, при этом изменение их у одного из пары стекол требует последующего корректирования свойств у второго стекла. В связи с этим синтезирована серия стекол «А» для светоотражающей оболочки на основе системы K₂O–B₂O₃–SiO₂, которые характеризуются отсутствием кристаллизации в области температур формования, низким показателем преломления ($n_D=1,47-1,50$), температурами варки $T=1550-1600$ °С и широким выработочным интервалом.

Значения показателя преломления исследуемых боросиликатных стекол изменяются в интервале 1,470–1,495, что обусловлено низкими значениями рефракции, которая является сложной функцией и в свою очередь связана с поляризацией, прочностью связи и ближайшим окружением в структуре стекла.

Кроме того, опытные составы стекол имеют сравнительно низкие значения ТКЛР в интервале $(40-80) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, что обусловлено повышенным содержанием оксидов бора и кремния, которые упрочняют структуру стекол.

В малощелочной области системы K₂O–B₂O₃–SiO₂, когда K₂O/B₂O₃<1/3, структура исследуемых стекол представлена двумя составляющими: кремнеземной и калиевоборатной [2], что связано с преимущественным преобладанием трехкоординированного бора. Однако при увеличении соотношения K₂O/B₂O₃>1/3 происходит переход бора из тройной в четверную координацию. Ионы бора проникают в кремнеземный каркас, замещая в нем ионы кремния, при этом боратная составляющая исчезает и образуется единый кремний-борокислородный каркас. Данная закономерность подтверждается результатами ИК-спектроскопии и исследованием вязкости стекол серии «А»: увеличение количества B₂O₃ в составе исследуемых стекол до 5–15 мол. % приводит к смещению температурного хода кривой вязкости на 70–100 °С в низкотемпературную область. Добавки оксидов щелочных металлов в состав стекол обуславливают рост немостиговых атомов кислорода и снижение целостности каркаса ввиду увеличения доли связей Me–O (где Me – K⁺), являющихся ненаправленными, прочность которых в несколько раз уступает прочности связи Si–O. При этом наблюдается уменьшение «длины» исследуемых стекол на 100–150 °С.

По результатам исследований серии «А» определен состав стекла, которое дополнительно модифицировано оксидами алюминия, кальция и бария. Использование оксида кальция в стеклах данной системы является оправданным в количестве 0,5–1,0 мол. %, так как последующие его добавки вызывают появление опалесценции, которая при термообработке стимулирует рост объемной кристаллизации. Введение Al₂O₃ в составы стекол обеспечивает снижение величины ТКЛР на $(1,5-2,0) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, повышает устойчивость боросиликатных стекол к кристаллизации. Однако его использование является оправданным лишь в количестве 0,5–2,0 мол. %, что обусловлено существенным увеличением вязкости синтезированных стекол. Применение оксида бария в составе опытных стекол ограничено содержанием 0,5–2,0 мол. % в связи с его способностью значительно увеличивать показатель преломления.

В результате выполненных исследований синтезирован состав стекла для светоотражающей оболочки на основе системы K₂O – B₂O₃ – SiO₂, модифицированной оксидами Al₂O₃, BaO и CaO в указанных выше количествах, обеспечивающих комплекс необходимых свойств.

Оптимизация стекол световедущей жилы и светоотражающей оболочки вызвала необходимость корректирования состава стекла для защитной оболочки (ВТО-73) по вязкостным характеристикам. В связи с этим синтезирована серия опытных стекол на основе системы Na₂O–K₂O–CaO–MgO–BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂, в которой концентрация оксидов Al₂O₃, K₂O, CaO, MgO и BaO фиксировалась постоянной и составляла 10 мол. %.

Структурное состояние оксидов алюминия и бора при совместном содержании их в стекле определяется главным образом соотношением $\psi_B=(\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$: чем выше содержание оксида бора и ниже концентрация оксидов щелочных металлов, тем выше доля групп [BO₃]. Наступает такое состояние, при котором весь кислород оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов идет на построение только тетраэдров [AlO₄], а бор входит в стекло в виде [BO₃]-треугольников. Данный факт подтверждается температурной зависимостью вязкости опытных стекол в интервале 600–1000 °С: увеличение содержания оксида бора в составе исследуемых стекол в количестве 5–15 мол. % смещает интервал формования в высокотемпературную область. При последующем увеличении концентрации B₂O₃ происходит обратное явление, обусловленное преобладанием доли группировок [BO₃] над тетраэдрами [BO₄].

Рост температуры связан с преобладанием доли оксида бора в структуре стекла в тетраэдрической координации. Группы [BO₄] встраиваются в кремнекислородный каркас, замещая в нем ионы кремния, и укрепляют матрицу стекла, образуя единый кремнеборокислородный каркас. Для низкокремнеземистых составов при некотором содержании оксида бора наступает такой момент, когда доля групп [BO₃] и [BO₄] становится одинаковой, что на зависимостях фиксируется в виде экстремума. Авторами работы [2] установлено: чем богаче стекло кремнеземом, тем при меньшем избытке кислорода возможен полный переход бора в четверную координацию. Установлено оптимальное значение величины $\psi_B=(\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$, при котором соотношение групп [BO₃] и [BO₄] позволяет получать стекла с низкой температурой стеклования и широким выработочным интервалом.

Комбинация разработанных составов стекол обладает согласованностью по физико-химическим свойствам, что позволяет ее использовать в производстве оптического волокна и решить при этом ряд поставленных технологических проблем и задач.

Список литературы

1. Вейнберг, В. Б. Оптика световодов / В. Б. Вейнберг, Д. К. Сатаров. – Л.: Машиностроение, 1977. – 320 с.
2. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
3. Мухин, Е.Я. Кристаллизация стекол и методы ее предупреждения / Е.Я. Мухин, Н.Г. Гуткина. – Москва: Государственное издательство оборонной промышленности, 1960.– 127 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОНЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВТСП ЛЕНТЫ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ В ВТСП ИНДУКТИВНЫХ НАКОПИТЕЛЯХ

Житкова С.В.

Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова Российской Академии Наук
199034, Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д.2
Научный руководитель: Чубраева Л.И.

Специфической особенностью работы сверхпроводниковых электротехнических устройств является зависимость токонесущей способности сверхпроводника от величины приложенного внешнего магнитного поля, которое необходимо учитывать уже на стадии проектирования.

На рис.1. представлены критические параметры ленты ТТ-90 в параллельном и перпендикулярном внешних магнитных полях для трех диапазонов температур.

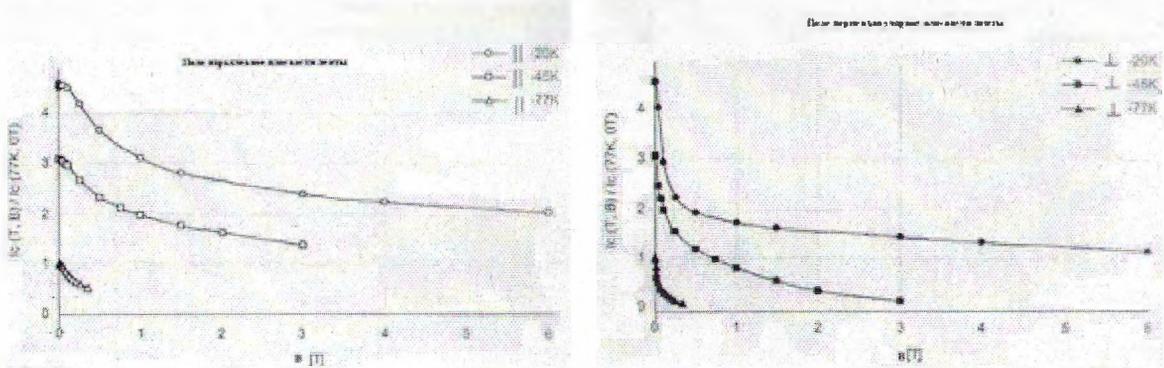


Рисунок 1 – Критические параметры Bi-2223/Ag во внешних магнитных полях

Сравнительный анализ показывает, что наиболее существенное снижение критической плотности тока определяется наличием нормальной к поверхности ленты составляющей индукции магнитного поля.

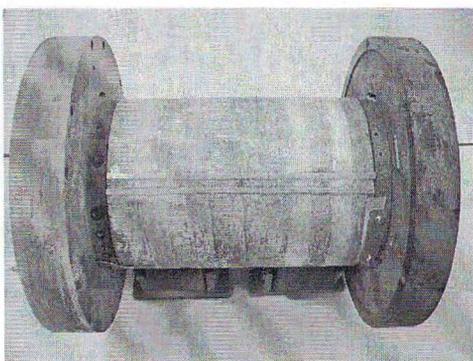


Рисунок 2 — Схема установки датчиков магнитного поля.

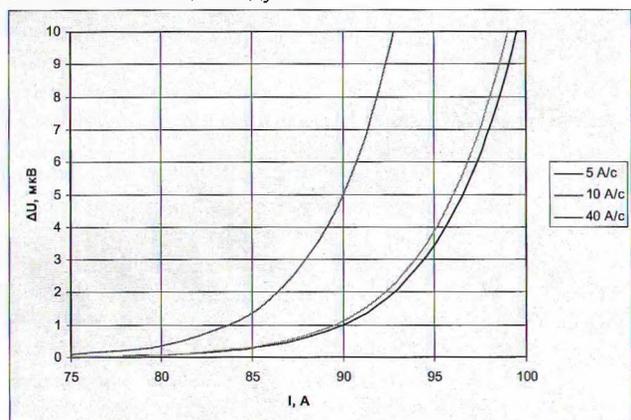


Рисунок 3 – Вольт-амперные характеристики ВТСП ленты при различных скоростях заведения энергии.

Для определения величины нормальной составляющей магнитного поля на основании для намотки СПИНа в торцевой зоне, где наблюдается наибольшее значение нормальной составляющей магнитной индукции поля, и в центре, где значение нормальной составляющей индукции магнитного поля будет наименьшей, установлены два преобразователя магнитного поля типа ПХЭ. Схема установки датчиков представлена на рис.2. Датчики закреплены на каркасе путем технологической подклейки клеем БФ-6.

Исследование вольт-амперных характеристик короткого образца ВТСП ленты с целью определения критических параметров сверхпроводника при различных скоростях изменения поля проводилось при помощи установки, в состав которой входят: управляемый источник постоянного тока, блок управления источником питания, датчик тока, датчик напряжения, система обработки информации, азотная ванна с исследуемым