

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.223.9 : 666.11.01

**Дяденко Михаил Васильевич**

**СТЕКЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ  
ЭЛЕМЕНТОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

Минск 2012

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики

Научный руководитель **Левицкий Иван Адамович**,  
заслуженный деятель науки Республики Беларусь,  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Подденежный Евгений Николаевич**,  
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории технической керамики и наноматериалов учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого»;

**Тавгень Вячеслав Владимирович**,  
кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси

Оппонирующая организация **Белорусский национальный технический университет**

Защита состоится 13 марта 2012 г. в 14<sup>00</sup> на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а) в аудитории 240, корпус 4, тел. (8-017) 227-43-08, факс (8-017) 227-62-17. E-mail: [keramika@bstu.unibel.by](mailto:keramika@bstu.unibel.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан « 09 » февраля 2012 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
доктор технических наук

Левданский А.Э.

## ВВЕДЕНИЕ

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

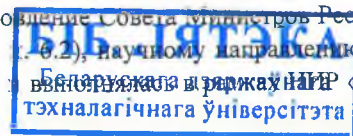
В Республике Беларусь производство волоконно-оптических элементов осуществляется на ОАО «Завод «Оптик» (г. Лида) и является малотоннажным. В настоящее время предприятие осуществляет выпуск стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек. В процессе получения волокна основной технологической проблемой является кристаллизация стекла световедущей жилы, которая ограничивает возможность выпуска конкурентоспособной продукции. Кроме того, отсутствует необходимая согласованность трех стекол по термическим и вязкостным характеристикам.

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 показателю преломления, температурному коэффициенту линейного расширения и показателям вязкости. Разработка составов стекол требует проведения систематического и комплексного исследования в связи с широким спектром требований, предъявляемых к системе «световедущая жила – светоотражающая оболочка – защитная оболочка».

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты экспериментальных исследований в области получения стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек жесткого оптического волокна.

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Диссертационная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (БГТУ). Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь (постановление Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585, п. 6.2), научному направлению кафедры технологии стекла и керамики БГТУ: «Развитие технологий в промышленности и строительстве».



1544 ah

работка составов стекол для световедущей жилы и оболочек жесткого оптического волокна» (ГБ 11–107, № государственной регистрации 20111565, срок выполнения 2011–2013 гг.) и гранта Министерства образования «Исследование влияния модификаторов на свойства стекол для световедущей жилы оптического волокна» (ГБ 28–032, № государственной регистрации 20080859, срок выполнения 2008 г.).

**Цели и задачи исследования.** Целью настоящей работы является проведение исследований по синтезу стекол в системах  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и установление закономерностей влияния их химического состава на технологические и физико-химические характеристики, что обеспечивает разработку составов стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек жесткого оптического волокна.

Объектом исследования являются стекла для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек оптического волокна на основе указанных выше систем.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ патентно-информационных источников в области получения стекол для оптического волокна, влияния химического состава на комплекс физико-химических и технологических характеристик оптических стекол типа «кроны» и «тяжелые баритовые флинтты», обобщить полученные данные;
- установить закономерности влияния химического состава на кристаллизационную способность, оптические, термические и вязкостные характеристики стекол на основе систем  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ;  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ;
- определить влияние добавок оксидов-модификаторов на комплекс технологических и физико-химических характеристик стекол систем  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ;
- разработать стекло для световедущей жилы оптического волокна, устойчивое к кристаллизации при термообработке в течение 24 ч в температурном интервале 600–1000 °С, с показателем преломления свыше 1,77;
- разработать стекла для светоотражающей и защитной оболочек, согласованные со стеклом для световедущей жилы по показателю преломления, величине ТКЛР, показателям вязкости в интервале значений  $10^{10}\text{--}10^4$  Па·с, что обеспечит величину апертуры 1,02–1,04, термомеханическую прочность жесткого оптического волокна и стабильность его геометрических размеров;
- определить технологические режимы производства жесткого оптического волокна и получения волоконно-оптических элементов на его основе;
- провести опытно-промышленные испытания разработанных материалов и осуществить выпуск опытной партии волоконно-оптических элементов.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1 Установление возможности подавления процессов фазового разделения в низкокремнеземистых стеклах для световедущей жилы оптического волокна

системы  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  при длительных изотермических выдержках, что достигается молярным соотношением оксидов-модификаторов  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{BaO}$ , равным 1 : 1 : (2–3), и введением добавок оксидов иттрия и вольфрама в количестве до 3 %\*.

2 Установление определяющего влияния  $\text{La}_2\text{O}_3$  и структурных факторов, обусловленных изменением соотношения групп  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$ , на температурную зависимость вязкости стекол системы  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  в диапазоне значений  $10^{10}\text{--}10^4$  Па·с и возможности увеличения скорости их твердения путем замены  $\text{TiO}_2$  на  $\text{BaO}$ .

3 Выявление определяющего влияния  $\text{K}_2\text{O}$  на рост энергии активации вязкого течения стекол системы  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  для светоотражающей оболочки в интервале температур, превышающих температуру Литтлтона, что позволяет регулировать скорость твердения стекла при получении светоотражающей оболочки оптического волокна.

4 Определение критериев регулирования ТКЛР и вязкостных характеристик стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек в температурном интервале 600–1000 °С, обеспечивающих термомеханическую прочность жесткого оптического волокна и стабильность его геометрических размеров при изготовлении волоконно-оптических элементов.

5 Установление оптимальных составов и соотношения компонентов стекол, обеспечивающих показатель преломления стекла для световедущей жилы 1,8050 и 1,4887 – для светоотражающей оболочки, в результате чего достигается числовая апертура оптического волокна, равная 1,03.

6 Разработка новых составов стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек жесткого многомодового оптического волокна, исключаящих химическое взаимодействие на границе разделов «световедущая жила – светоотражающая оболочка» и «светоотражающая оболочка – защитная оболочка» в процессе вытягивания оптического волокна и изготовления волоконно-оптических элементов, не содержащих в шихтовом составе веществ I класса опасности. Установление технологических параметров синтеза и отжига разработанных стекол, режимов получения оптического волокна и волоконно-оптических изделий на его основе.

**Личный вклад соискателя.** Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования; анализе патентной и научной литературы; в определении опытных составов стекол; проведении экспериментальных исследований в области синтеза стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек оптического волокна на основе систем  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}$

---

\* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено молярное содержание (мол. %).

SiO<sub>2</sub> соответственно; изучении комплекса их физико-химических характеристик; обработке экспериментальных данных и обобщении результатов исследования; в осуществлении опытно-промышленной апробации оптического волокна на основе разработанных составов стекол, подготовке научных публикаций и заявок на изобретения.

Научный руководитель д-р техн. наук, профессор Левицкий И.А. осуществлял общее научное руководство, выбор направления исследований, участвовал в обсуждении результатов исследования и подготовке научных публикаций и заявок на изобретения. Вклад соавтора совместных публикаций состоял в обработке экспериментальных данных, обсуждении результатов работы и подготовке научных публикаций.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на научно-технической конференции «Организационно-техническое управление в межотраслевых комплексах» (Минск, 2007); 72–74-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 2008, 2009, 2010); I Международной (III Всеукраинской) конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, посвященной 110-летию ХТФ (Киев, 2008); Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 2008); Всероссийской конференции «Химия твердого тела» (Екатеринбург, 2008); IV Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и студентов БНТУ (Минск, 2008); V Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики» ФПО – 2008 (Санкт-Петербург, 2008); VIII Международной конференции «Прикладная оптика – 2008» (Санкт-Петербург, 2008); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2008); XVI и XVII Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009 и 2010); Международной конференции молодых ученых «Молодежь в науке – 2009» (Минск, 2009); I Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (Харьков, 2009); VI Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2009» (Санкт-Петербург, 2009); VI–VIII Всероссийских межвузовских конференциях молодых ученых (Санкт-Петербург, 2009, 2010, 2011); XI Молодежной научной конференции (Санкт-Петербург, 2010); Международной научно-технической конференции «Современные проблемы нано-, энерго-, ресурсосберегающих и экологически ориентированных химических технологий» (Харьков, 2010); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск,

2010); I Молодежном инновационном форуме «ИНТРИ – 2010» (Минск, 2010), I Республиканской молодежной научно-практической конференции «Научные стремления – 2010» (Минск, 2010); II Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (Харьков, 2011); VII Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2011» (Санкт-Петербург, 2011); 9-й Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2011); XII Всероссийской научно-практической конференции (Томск, 2011); Белорусско-корейском научно-технологическом семинаре «Дни белорусско-корейской науки» (Минск, 2011); Международной научно-технической конференции «Техника и технология защиты окружающей среды» (Минск, 2011); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Могилев, 2011); Молодежном инновационном форуме «Наука и бизнес» (Минск, 2011).

**Опубликованность результатов.** Основные результаты исследования опубликованы в 32 печатных работах, в том числе: 7 – в научных рецензируемых журналах (3,39 авторского листа), 16 – в сборниках материалов конференций, 9 – в сборниках тезисов докладов. Получено 2 патента на изобретения Республики Беларусь и 1 положительное решение на выдачу патента на изобретение. Общий объем публикаций составляет 6,16 авторского листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников литературы и приложений. Работа изложена на 187 страницах машинописного текста и включает 85 иллюстраций, 39 таблиц, 4 приложения, 142 наименования цитируемой литературы, из них 32 – публикации соискателя.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен аналитический обзор литературных и патентных источников, посвященных оптическим стеклам, предназначенным для изготовления световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек жесткого оптического волокна. Представлена классификация оптического волокна в зависимости от характера изменения показателя преломления и числа мод.

Приведены основные требования, предъявляемые к стеклам для волоконной оптики, по химической совместимости, числовой апертуре, величине ТКЛР и показателям вязкости.

Проведен критический анализ литературы в области составов стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек оптического волокна, разработанных учеными стран Европы, Восточной Азии и США в последнее де-

сятилетие. Установлено, что известные составы не в полной мере отвечают требованиям, предъявляемым к стеклам данных типов: проявляется склонность к фазовому разделению в температурном интервале 700–1000 °С, не во всех случаях обеспечивается высокая числовая апертура оптического волокна, зачастую отсутствует согласованность по показателям вязкости и, кроме того, шихтовые составы характеризуются наличием веществ первого класса опасности.

Данные в области составов стекол для световедущей жилы оптического волокна носят отрывочный характер, системных исследований в области влияния химического состава на температурную зависимость вязкости в научно-технических источниках литературы не обнаружено.

Несмотря на ряд методов получения оптического волокна: штабиковый, фильерный, метод химического парофазного осаждения (MCVD), метод внешне-го парофазного осаждения (OVD) и осевого парофазного осаждения (VAD), в работе использован фильерный метод, так как используемые стекла для оптического волокна имеют близкие значения вязкости при температуре вытягивания.

Во второй главе дана характеристика исходных материалов, описана методика проведения экспериментальных исследований.

Варка стекол для световедущей жилы проводилась в платиновых тиглях в электрической печи, а стекло светоотражающей и защитной оболочек – в корундовых тиглях в газопламенной печи периодического действия.

Кристаллизационная способность опытных стекол изучалась методом градиентной кристаллизации при выдержках в течение 6 и 24 ч.

Определение показателя преломления осуществлялось иммерсионным методом и расчетными методами Л.И. Демкиной и А.А. Аппена.

Для определения светопропускания стекол использовали спектрофотометр MC 122 фирмы ProScan (Германия – Республика Беларусь) с диапазоном длин волн 190–1100 нм.

ТКЛР синтезированных стекол определялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (ФРГ) в интервале температур 20–300 °С.

Вязкость оптических стекол в интервале  $10^{10}$ – $10^4$  Па·с определялась методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton (США).

Исследование фазового состава продуктов кристаллизации проводилось рентгенографическим методом на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия).

ИК-спектры получены на спектрографе NEXUS™ E.S.P. компании Thermo Nicolet (США).

Электронно-микроскопические исследования стекол проводились с помощью микроскопа просвечивающего типа М-125 (Россия).

Исследование стекол методом электронного парамагнитного резонанса проводилось на ЭПР-спектрометре ERS-220 (Германия).

Обработку экспериментальных данных осуществляли согласно ГОСТ 8.207–76. Статистическая обработка полученных результатов с построением графических зависимостей проводилась с использованием программного обеспечения Statistica и MS Excel на персональных ЭВМ.

В третьей главе приведены результаты разработки стекла для световедущей жилы жесткого оптического волокна и результаты исследования его технологических и физико-химических характеристик.

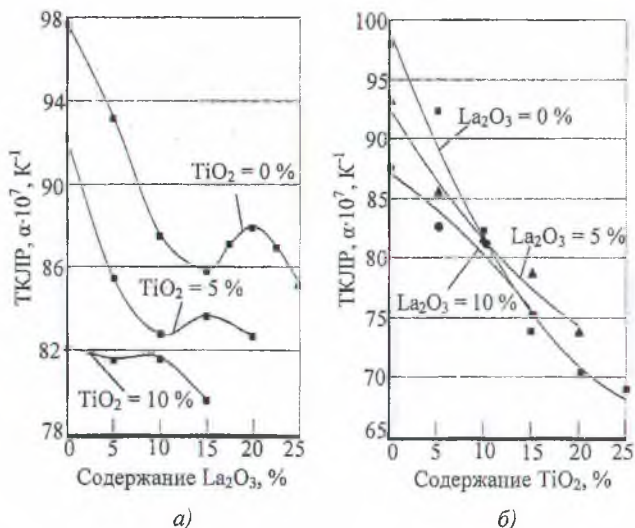
В качестве базовой при разработке составов стекол для световедущей жилы с повышенным показателем преломления выбрана система  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Проведен синтез стекол для световедущей жилы жесткого многожильного оптического волокна при температуре  $1250 \pm 20$  °С на основе частного сечения указанной системы при содержании оксидов, %:  $\text{BaO}$  15–40,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0–25,  $\text{TiO}_2$  0–25 и постоянном содержании компонентов, %:  $\text{SiO}_2$  30 и  $\text{B}_2\text{O}_3$  24. Выявлена тенденция к ликвационному разделению бинадального типа в стеклах с содержанием  $\text{TiO}_2$  20–25 %. Установлена склонность стекол к поверхностной и объемной кристаллизации при шестичасовой термообработке в температурном интервале 600–1000 °С, которая повышается с ростом содержания оксидов титана и лантана. Основными кристаллическими фазами являются  $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{Ba}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiB}_{0,024}\text{O}_2$ , а также  $\text{TiO}_2$  в форме рутила. Установлено, что для получения стекол, характеризующихся минимальной склонностью к фазовому разделению (поверхностная кристаллизация), содержание оксидов должно составлять, %:  $\text{BaO}$  20–35;  $\text{La}_2\text{O}_3$  5–20;  $\text{TiO}_2$  0–10.

Определено, что показатель преломления стекол изучаемой системы изменяется от 1,7667 до 1,7930. По способности повышать показатель преломления оксиды располагаются в ряд  $\text{BaO} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$  в соответствии с прочностью связи  $\text{Me-O}$ .

Выявлено, что ТКЛР опытных стекол системы  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  изменяется в интервале значений  $(69-97,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . При соотношении  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$  от 0,14 до 0,6 и количестве  $\text{TiO}_2$  до 5 % на зависимости ТКЛР от содержания компонентов возникают экстремумы (рисунок 1), что обусловлено, вероятно, изменением соотношения групп  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$  в структуре стекол, которое определяется содержанием оксидов  $\text{BaO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . С ростом количества  $\text{TiO}_2$  влияние  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}$  на величину ТКЛР выражено в меньшей степени, что связано, очевидно, с увеличением доли более прочных связей  $\text{Ti-O}$  и образованием мостиков  $\text{Si-O-Ti}$ .

На основе системного изучения вязкости стекол частного сечения системы  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  в интервале значений  $10^{10}\text{-}10^4$  Па·с показано, что замена  $\text{BaO}$  на  $\text{La}_2\text{O}_3$  вызывает рост показателей вязкости во всем диапазоне значений, наиболее существенно – при содержании  $\text{La}_2\text{O}_3$  до 10 %.





а – введение  $La_2O_3$  вместо  $BaO$ ; б – введение  $TiO_2$  вместо  $BaO$   
 Рисунок 1 – Влияние химического состава на ТКЛР опытных стекол системы  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$

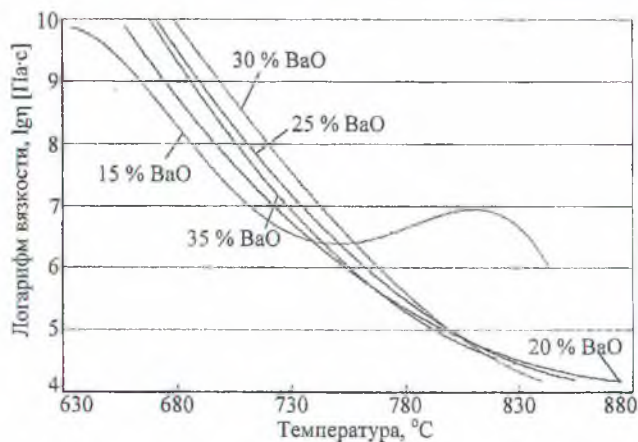


Рисунок 2 – Влияние  $BaO$ , вводимого вместо  $TiO_2$ , на вязкость опытных стекол системы  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$

С целью подавления процессов кристаллизации в течение длительной термической обработки, составляющей не менее 6 ч, и повышения показателя преломления стекол до величины не менее 1,8 осуществлено их модифицирование оксидами  $WO_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $Gd_2O_3$ .

Замена  $TiO_2$  на  $BaO$  приводит к повышению вязкости стекол в интервале значений  $10^{10}-10^5$  Па·с и росту скорости их твердения (рисунок 2). Очевидно, с увеличением содержания оксида бария происходит рост доли групп  $[BO_4]$  и, соответственно, увеличение степени связности боркремнекислородного каркаса стекла.

На основании обобщенных данных по технологическим и физико-химическим характеристикам опытных стекол системы  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  определен базовый состав стекла с минимальной склонностью к кристаллизации и температурным интервалом изменения вязкости в диапазоне  $10^{10}-10^4$  Па·с, равным  $140-150^{\circ}C$ .

Введение  $\text{WO}_3$  в состав стекол изучаемой системы следует ограничивать количеством 1–3 %, так как более высокое его содержание вызывает объемную кристаллизацию опытных стекол.

Введение оксидов редкоземельных элементов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в количестве 1–6 % взамен  $\text{La}_2\text{O}_3$  выявило следующие закономерности: значения показателя преломления увеличиваются в ряду  $\text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ , ТКЛР возрастает в ряду  $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ , а вязкость стекол – в ряду  $\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3$ . Для подавления процессов фазового разделения требуется совместное введение оксидов иттрия и вольфрама в состав стекел системы  $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  в количестве 3 % и 1 % соответственно.

Разработан состав стекла для световедущей жилы жесткого оптического волокна на основе системы  $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ . Стекло устойчиво к фазовому разделению при термообработке в течение 24 ч в интервале температур 600–1000 °С, температурный интервал изменения вязкости в диапазоне  $10^{10}-10^4$  Па·с равен  $145 \pm 2$  °С. ТКЛР стекла составляет  $77,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , показатель преломления – 1,8050, величина светопропускания при длине волны 540 нм –  $84 \pm 2$  %, а показатель ослабления –  $0,0027 \text{ мм}^{-1}$ . Разработанный состав стекла в сравнении с промышленным не содержит веществ I класса опасности ( $\text{CdO}$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ ).

**Четвертая глава** посвящена разработке состава стекла для светоотражающей оболочки оптического волокна. Приведено обоснование выбора системы для исследования на основании требований, предъявляемых к стеклам для светоотражающей оболочки оптического волокна: значение показателя преломления порядка 1,47–1,49, величина ТКЛР на  $(20-25) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  меньше, чем ТКЛР стекла световедущей жилы и наличие широкого выработочного интервала.

Проведен синтез стекол системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при следующем содержании оксидов, %:  $\text{SiO}_2$  65–80;  $\text{B}_2\text{O}_3$  15–30 и  $\text{K}_2\text{O}$  5–20. Отмечено, что область прозрачных стекол ограничена содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  10–20 %, а стекла высококремнеземистых составов при содержании 5 %  $\text{K}_2\text{O}$  склонны к ликвационному фазовому разделению спинодального типа.

По результатам градиентной термообработки установлено, что использование  $\text{K}_2\text{O}$  в составе стекол системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в количестве 15–20 % повышает их склонность к кристаллизации с образованием кристаллической корки, а увеличение количества  $\text{SiO}_2$  до 75–80 % приводит к расширению температурного интервала поверхностной кристаллизации. Определено, что для получения боросиликатных стекол для светоотражающей оболочки, устойчивых к кристаллизации в процессе шестичасовой термообработки в температурном интервале 600–1000 °С, количество вводимых оксидов необходимо ограничить следующим содержанием, %:  $\text{SiO}_2$  65,0–72,5,  $\text{B}_2\text{O}_3$  22,5–30,0 и  $\text{K}_2\text{O}$  5,0–12,5.

Для получения оптического волокна с числовой апертурой 1,02–1,04 и требуемой термомеханической прочностью в составе стекол для светоотражающей оболочки, синтезируемых на основе системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , введение  $\text{K}_2\text{O}$  необходимо ограничивать количеством 7,5–10,0 %.

По результатам 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  $SiO_2$  на  $K_2O$  в интервале значений  $10^{10}-10^{6,5}$  Па·с обуславливает рост скорости твердения стекла (рисунок 3).

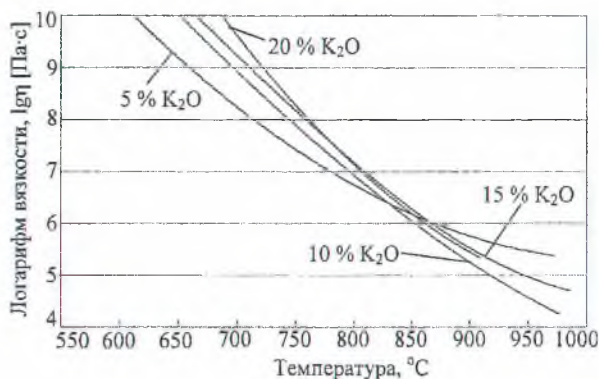


Рисунок 3 – Влияние  $K_2O$ , вводимого вместо  $SiO_2$ , на вязкость стекол системы  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$

характеризующийся минимальной склонностью к кристаллизации в температурном интервале термообработки 600–1000 °C, величиной показателя преломления, равной 1,4836, и значением ТКЛР, составляющим  $(53,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ , что на  $(20-25) \cdot 10^{-7} K^{-1}$  меньше, чем ТКЛР стекла световедущей жилы.

На последующих этапах работы базовый состав стекла системы  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$  модифицирован оксидами  $Al_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  с целью повышения устойчивости стекол к фазовому разделению, корректировки их вязкостных характеристик, обеспечения показателя преломления 1,47–1,49 и величины ТКЛР  $(52-60) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ .

Определено влияние процессов метастабильного ликвационного разделения, характерного для стекол системы  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ , на температурную зависимость вязкости стекол, содержащих 25–30 %  $B_2O_3$ . Замена  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  в количестве от 0,5 до 2,5 % понижает их вязкость в интервале значений  $10^{10}-10^{6,5}$  Па·с, что вызвано, очевидно, подавлением процессов фазового разделения при введении оксида алюминия.

Установлено, что введение добавок  $BaO$  и  $MgO$  в количестве 1–6 % взамен  $K_2O$  уменьшает температурный интервал, соответствующий вязкости  $10^{10}-10^4$  Па·с, при этом в большей степени энергию активации вязкого течения повышает  $BaO$ .

Совместное введение оксидов  $Al_2O_3$ ,  $BaO$  и  $MgO$  в базовый состав системы  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$  позволило синтезировать стекло, устойчивое к фазовому разделению при шестичасовой термообработке в температурном интервале

600–1000 °С. Показатель преломления его равен 1,4887, величина ТКЛР –  $(53,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , температурный интервал изменения вязкости в диапазоне  $10^{10}$ – $10^5$  Па·с составляет  $340 \pm 2$  °С.

**Пятая глава** содержит результаты разработки состава стекла для защитной оболочки жесткого оптического волокна на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{K}_2\text{O}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  при следующем содержании компонентов, %:  $\text{K}_2\text{O}$  5,  $\text{Na}_2\text{O}$  5–25,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,1,  $\text{B}_2\text{O}_3$  5–25,  $\text{SiO}_2$  60–80. В состав опытных стекол для защитной оболочки вводилась комбинация красителей, включающая, мас. %:  $\text{CoO}$  0,40,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,45 и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  0,40 (сверх 100 мас. %).

По результатам исследования определено, что стекла, расположенные в малощелочной области системы при содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  5 %, склонны к ликвационному фазовому разделению бинадального типа. По результатам шестичасовой градиентной термообработки установлено, что стекла, содержащие 15–25 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 5–10 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , склонны к поверхностной кристаллизации в интервале температур 600–1000 °С, а область составов стекол, устойчивых к кристаллизации, включает компоненты, %:  $\text{SiO}_2$  65–80,  $\text{B}_2\text{O}_3$  5–20 и  $\text{Na}_2\text{O}$  5–10.

Для получения жесткого оптического волокна с требуемой термомеханической прочностью различие в ТКЛР стекол для защитной оболочки и световедущей жилы должно составлять не более  $5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что достигается при содержании оксидов, %:  $\text{SiO}_2$  72,5–75,0,  $\text{B}_2\text{O}_3$  5,0–7,5 и  $\text{Na}_2\text{O}$  8,75–10,0.

Изучена температурная зависимость вязкости стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{K}_2\text{O}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  в интервале значений  $10^{10}$ – $10^4$  Па·с. Показано, что добавки оксида натрия в количестве от 5 до 25 % снижают вязкость опытных стекол и сокращают температурный интервал, соответствующий вязкости  $10^{10}$ – $10^{4,5}$  Па·с, от 280 °С до 210 °С. Уменьшение содержания  $\text{SiO}_2$  от 75 % до 60 % смещает температурный интервал вязкости опытных стекол на 60–80 °С в область более низких температур. 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  $\text{SiO}_2$  60–65 % на зависимости температуры, соответствующей фиксированному значению вязкости  $\lg \eta = 7$ , от  $\psi$  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  $\text{SiO}_2$  интенсивность экстремума снижается.

Для исключения химического взаимодействия стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек в контактном слое при температурах прессования световодов вязкость стекла защитной оболочки в интервале температур  $670 \pm 25$  °С должна быть ниже вязкости стекла световедущей жилы. Выполнение данного условия достигается при следующем содержании компонентов, %:  $\text{Na}_2\text{O}$  5–10;  $\text{B}_2\text{O}_3$  5–10;  $\text{SiO}_2$  70–75;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,1;  $\text{K}_2\text{O}$  5,0;  $\text{CaO}$  1,4;  $\text{MgO}$  0,8 и  $\text{BaO}$  0,7.

На основании проведенного комплексного исследования стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  определен оптимальный состав стекла для защитной оболочки оптического волокна, которое устойчиво к фазовому разделению. Величина ТКЛР максимально близка к ТКЛР стекла для световедущей жилы, а температурная зависимость вязкости обеспечивает равномерную толщину светоизолирующих прослоек между световедущими жилами в многожильном жестком оптическом волокне. Полученное стекло устойчиво к фазовому разделению в температурном интервале 600–1000 °С при шестичасовой термообработке, температурный интервал изменения вязкости которого в диапазоне  $10^{10}-10^4$  Па·с составляет 300±2 °С, величина ТКЛР –  $(77,1\pm 0,8)\cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>. При этом стекло характеризуется полным поглощением света в области 470–670 нм, что обеспечивается введением в его состав комбинации красителей, включающей, мас. %:  $\text{CoO}$  0,40,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,45 и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  0,40 (сверх 100 мас. %).

**В шестой главе** приведены результаты опытно-промышленной апробации разработанных составов стекол, определены технологические параметры их синтеза в платиновых сосудах в электрической печи периодического действия, процессов вытягивания одножильных световодов, перетяжки пакета одножильных световодов с целью получения многожильных оптических волокон и изготовления волоконно-оптических пластин. Приведена технологическая схема производства волоконно-оптических пластин в привязке к ОАО «Завод «Оптика». Разработанные стекла для оптического волокна не содержат в шихтовом составе веществ первого класса опасности, что обеспечивает экологическую безопасность производства.

Технология производства волоконно-оптических элементов включает в себя синтез стекол для жесткого оптического волокна, получение стеклогранулята, загрузку стеклогранулята в фильерный платиновый сосуд, получение одножильного оптического волокна, изготовление многожильного оптического волокна, получение волоконных блоков путем прессования пакета многожильных оптических волокон, распили блоков на заготовки с их последующей механической обработкой.

Синтез стекла для световедущей жилы осуществлялся при температуре 1200±10 °С, для светоотражающей оболочки – при температуре 1450±10 °С, для защитной оболочки – при температуре 1400±10 °С.

Стеклогранулят трех составов засыпался в установку для выработки одножильных стеклянных световодов, которые изготавливались путем вытягивания из расплава трех стекол.

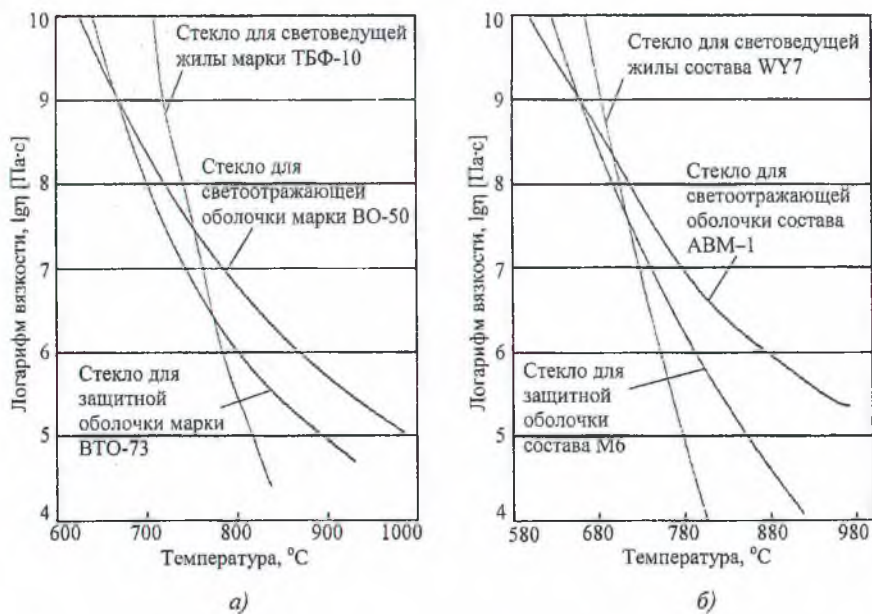
Перетяжка пакета одножильных световодов с целью получения многожильного оптического волокна осуществлялась в печи с нихромовым нагревателем при температуре пластической деформации стекла.

Прессование выполнялось в пресс-печах при температуре, соответствующей вязкости стекла защитной оболочки  $10^8-10^9$  Па·с.

Полученные блоки после операции прессования представляли собой монолит из стекла, который обрабатывался теми же методами, что и оптические детали из стекла: резка блока на заготовки, обработка заготовки с целью придания ей необходимой формы, шлифование и полирование. После этого детали поступали на контроль, где проверялись по геометрическим, светотехническим характеристикам и вакуумплотности. Размер одножильного световода в изготовленных изделиях составлял 7 мкм.

Вытягивание оптического волокна и процессы перетяжки одножильных световодов производились при температурах, сниженных в сравнении с промышленными на 5 °С.

На рисунке 4 приведены температурные зависимости вязкости разработанных стекол и стекол промышленных составов для получения жесткого оптического волокна.



Составы стекол: а – промышленные; б – разработанные

**Рисунок 4 – Температурные зависимости вязкости стекол**

Разработанное стекло для световедущей жилы жесткого оптического волокна прошло опытно-промышленную апробацию в условиях ОАО «Завод «Оптик» с изготовлением партии волоконно-оптических пластин в количестве 200 единиц. Отмечено увеличение выхода годной продукции, составляющего 67–70 % против 58–60 % для промышленного аналога.

Проведенные испытания разработанного стекла для световедущей жилы оптического волокна в промышленных условиях позволяют рекомендовать его для производства волоконно-оптических элементов.

Использование разработанных составов стекол вместо промышленных аналогов при получении жесткого оптического волокна обеспечит ожидаемый годовой экономический эффект от реализации продукции, равный 144,75 млн. руб. (25 тыс. дол. США) (в ценах на сентябрь 2011 г.).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1 На основании литературных и патентных данных проведено обоснование выбора системы  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  в качестве базовой для получения на ее основе стекла для световедущей жилы. Выявлена тенденция к ликвационному разделению бинадального типа в стеклах с содержанием  $\text{TiO}_2$  20–25 %. Установлено, что стекла исследуемой системы при их градиентной термообработке склонны к поверхностной и объемной кристаллизации. Склонность к фазовому разделению усиливается с ростом содержания оксидов титана и лантана. Установлена возможность снижения кристаллизационной способности стекол системы  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  и регулирования их физико-химических свойств путем введения оксидов иттрия и вольфрама, предельные концентрации которых составляют 3 % и 1 % соответственно [1, 5, 8–13, 23, 29].

2 Изучение влияния оксидов  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  на свойства стекол системы  $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  позволило установить, что:

– по способности повышать показатель преломления оксиды располагаются в ряд  $\text{BaO} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$ ;

– влияние структурных факторов стекол, содержащих 0–25 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 0–25 %  $\text{TiO}_2$ , 15–40 %  $\text{BaO}$ , 30 %  $\text{SiO}_2$  и 24 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , обусловленных изменением соотношения групп  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$  с ростом содержания  $\text{BaO}$ , приводит к возникновению экстремумов на зависимости ТКЛР от содержания компонентов;

– вязкость стекол в интервале пластического состояния определяется главным образом содержанием оксида лантана. По способности повышать вязкость оксиды находятся в ряду  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$  [2, 4, 6–8, 13, 15, 16, 20, 25, 26, 31].

3 Исследована температурная зависимость вязкости стекол для светоотражающей оболочки, синтезированных на основе системы  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , в интервале значений  $10^{10}\text{--}10^4$  Па·с и установлено определяющее влияние  $\text{K}_2\text{O}$  на значения вязкости. Определено, что при температурах, превышающих температуру Литтлтона, энергия активации вязкого течения возрастает с ростом содержания  $\text{K}_2\text{O}$ , что обуславливает повышение скорости твердения стекла. Установ-

лено влияние процессов метастабильного ликвационного разделения, свойственного стеклам системы  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ , на характер температурной зависимости вязкости стекол, содержащих 25–30 %  $B_2O_3$ . Замена  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  в количестве от 0,5 до 2,5 % понижает их вязкость в интервале значений  $10^{10}-10^{6,5}$  Па·с, что вызвано, очевидно, подавлением процессов фазового разделения при введении оксида алюминия [3, 4, 6, 14, 21, 28].

4 Изучена температурная зависимость вязкости стекол для защитной оболочки, синтезированных на основе системы  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ , в интервале значений  $10^{10}-10^4$  Па·с. Установлено, что при изменении соотношения  $\psi = (R_2O - Al_2O_3)/B_2O_3$  от 0,9 до 1,0 в большей мере проявляется влияние тройной координации бора: наблюдается рост показателей вязкости при  $\psi < 1$  и их снижение в случае  $\psi = 1-4$ . С ростом содержания  $SiO_2$  интенсивность экстремумов снижается [6, 19, 30].

5 Установлена область составов стекол, включающая, %:  $Na_2O$  5–10,  $B_2O_3$  5–10,  $SiO_2$  70–75,  $Al_2O_3$  2,1,  $K_2O$  5,0,  $CaO$  1,4,  $MgO$  0,8 и  $BaO$  0,7, вязкость которых в интервале температур прессования, составляющем  $670 \pm 25$  °С, ниже вязкости стекла световедущей жилы. Это обеспечивает снижение химического взаимодействия стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек в контактном слое при температурах прессования световодов [4, 26, 28].

6 На основании проведенных комплексных исследований определены оптимальные составы стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек, на основе которых получено жесткое оптическое волокно. В процессе его вытягивания на границе раздела световедущая жила – светоотражающая оболочка и светоотражающая оболочка – защитная оболочка отсутствует химическое взаимодействие стекол. Величина апертуры, равная 1,03, достигается за счет высокой разницы в показателях преломления между стеклом световедущей жилы и светоотражающей оболочкой, которые соответственно равны 1,8050 и 1,4887. Оптическое волокно характеризуется требуемой термомеханической прочностью, которая обусловлена минимальным различием по величине ТКЛР между стеклом световедущей жилы и защитной оболочкой, составляющим  $0,6 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Стабильность процесса вытягивания оптического волокна обеспечивается согласованностью стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек по вязкостным характеристикам в интервале температур 600–1100 °С [6, 17, 18, 22, 23, 27, 28, 30].

7 Разработаны составы стекол для оптического волокна, новизна которых подтверждена патентами Республики Беларусь. Установлены технологические параметры синтеза стекол для оптического волокна, процессов вытягивания одножильных световодов, перетяжки пакета одножильных световодов с целью получения многожильных оптических волокон и изготовления волоконно-оптических пластин. Разработанное стекло для световедущей жилы жесткого



оптического волокна прошло опытно-промышленную апробацию в условиях ОАО «Завод «Оптик», результаты которой свидетельствуют о соответствии изготовленной продукции требованиям технических нормативных правовых актов [6, 24, 30, 32–35].

8 Проведена оценка возможности использования разработанных стекол для светоотражающей и защитной оболочек жесткого оптического волокна, обладающих требуемым комплексом технологических и физико-химических характеристик, в сочетании с разработанным стеклом для световедущей жилы в условиях ОАО «Завод «Оптик» и установлено их соответствие требованиям технических нормативных правовых актов.

### Рекомендации по практическому использованию

Введение оксидов иттрия и вольфрама в боросиликатные стекла системы  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  позволило получить стекло для световедущей жилы оптического волокна с высокой устойчивостью к фазовому разделению в интервале температур 600–1000 °С, с повышенным показателем преломления, равным 1,8050, величиной ТКЛР, составляющей  $77,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ , и коэффициентом светопропускания, равным  $84 \pm 2$  % при длине волны 540 нм, что делает перспективным его применение для изготовления волоконно-оптических элементов [6, 30].

Разработанные стекла для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек не содержат в шихтовом составе веществ первого класса опасности, что обеспечивает экологическую безопасность производства и снижение расходов на выплату экологического налога, связанного с использованием в производстве особо опасных веществ.

Проведенные испытания стекла марки WY7 для световедущей жилы оптического волокна в условиях производства ОАО «Завод «Оптик» позволяют рекомендовать его для производства волоконно-оптических элементов. Годовой экономический эффект при замене стекол промышленных составов разработанными составит 144,75 млн. руб. (25 тыс. дол. США) (в ценах на сентябрь 2011 г.).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи

1 Дяденко, М.В. Стекла для волоконной оптики (обзор) / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2008. – № 9. – С. 19–24.

Dyadenko, M. V. Glass for fiber optics (review) / M.V. Dyadenko, I. A. Levitskii // Glass and ceramics. – 2008. – Vol. 65, No. 9–10. – P. 310–315.

2 Дяденко, М.В. Оптические стекла для световедущих жил / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 34–39.

3 Дяденко, М.В. Стекла для светоотражающей оболочки оптического волокна / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий, Л.Ф. Папко // Материалы, технологии инструменты. – 2009. – Т. 14, № 4. – С. 48–52.

4 Дяденко, М.В. Оптимизация составов оптических стекол для волоконной оптики / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVIII. – С. 66–73.

5 Дяденко, М.В. Кристаллизационная способность иттрий- и гадолинийсодержащих оптических стекол системы  $BaO-B_2O_3-La_2O_3-TiO_2-SiO_2-ZrO_2-Nb_2O_5$  / М.В. Дяденко // Молодежь в науке – 2009: прил. к журн. «Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». Сер. хім. навук: в 5 ч. – 2010. – Ч. 1. – С. 30–33.

6 Дяденко, М.В. Стекла для получения жестких оптических волокон / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2010. – № 5. – С. 31–37.

Dyadenko, M. V. Glass for obtaining rigid optic fibers / M.V. Dyadenko, I. A. Levitskii // Glass and ceramics. – 2010. – Vol. 67, No. 5–6. – P. 152–157.

7 Левицкий, И.А. Получение оптических стекол на основе системы  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  / И.А. Левицкий, М.В. Дяденко, Л.Ф. Папко // Стекло и керамика. – 2011. – № 10. – С. 3–6.

Levitskii, I. A.  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  glass production / I. A. Levitskii, M.V. Dyadenko, L.F. Papko // Glass and ceramics. – 2012. – Vol. 68, No. 9–10. – P. 315–318.

### Материалы конференций

8 Левицкий, И.А. Проблемы производства оптического стекла / И.А. Левицкий, М.В. Дяденко // Организационно-техническое управление в межотраслевых комплексах: сб. тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20–21 ноября 2007 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: БГТУ, 2007. – С. 477–484.

9 Дяденко, М.В. Влияние оксидов-модификаторов на кристаллизационную способность и свойства оптических стекол / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Прикладная оптика – 2008 [Электронный ресурс]: материалы VIII Междунар. конф. – Электрон. текстовые данные (97 Мб). – СПб.: Науч.-исслед. технол. ин-т опт. материаловедения, 2008. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 45–48.

10 Дяденко, М.В. Влияние оксидов-модификаторов на кристаллизационную способность оптических стекол / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // *Фундаментальные проблемы оптики [Электронный ресурс]: труды V Междунар. конф. ФПО – 2008. – Электрон. текстовые данные (8,1 Мб). – СПб.: ИТМО, 2008. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 186–187.*

11 Дяденко, М.В. Совершенствование составов стекол для световедущей жилы оптического стекловолокна / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // *Ресурсо- и энергосберегающая технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 ноября 2008 г. / Белорус. гос. технол. ун-т: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2008. – Ч. 1. – С. 107–111.*

12 Дяденко, М.В. Влияние  $WO_3$  и  $ZnO$  на температурный интервал формирования и кристаллизационную способность оптических стекол / М.В. Дяденко // *IV Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых и студентов БНТУ: материалы конф., Минск, 17–18 апреля 2008 г. / Белорус. нац. техн. ун-т. – Минск: БНТУ, 2009. – С. 49–51.*

13 Дяденко, М.В. Влияние оксидов гадолиния, иттрия и вольфрама на свойства стекол для световодов / М.В. Дяденко // *VI Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых: сб. тр., Санкт-Петербург, 14–17 апреля 2009 г. / С.-Петерб. гос. ун-т информационных технологий, механики и оптики. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2009. – Вып. 1: Оплотехника и оптическое приборостроение. – С. 60–65.*

14 Дяденко, М.В. Составы стекол для светоотражающей оболочки / М.В. Дяденко // *Оптика–2009: тр. Шестой междунар. конф. молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 19–23 октября 2009 г. / С.-Петерб. гос. ун-т информационных технологий, механики и оптики. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2009. – С. 357–360.*

15 Дяденко, М.В. Импортозамещение в производстве оптического стекловолокна / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–27 ноября 2009 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: БГТУ, 2009. – Ч. 1. – С. 228–231.*

16 Дяденко, М.В. Влияние  $Y_2O_3$  на характеристики стекол системы  $BaO-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$  / М.В. Дяденко // *Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: материалы I Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Харьков, 23–24 марта 2009 г. / Нац. техн. ун-т «Харьковский политехнический институт». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2009. – С. 65.*

17 Дяденко, М.В. Составы стекол для волоконно-оптических изделий / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // *Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 ноября 2010 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: БГТУ, 2010. – Ч. 2. – С. 49–53.*

18 Дяденко, М.В. Стекла для оптического волокна / М.В. Дяденко // *ИНТРИ – 2010: материалы секционных заседаний Молодежного инновационного форума, Минск, 29–30 ноября 2010 г. – Минск: ГУ «БелИСА», 2010. – С. 154–155.*

19 Дяденко, М.В. Стекла для световедущих элементов / М.В. Дяденко // Научные стремления – 2010: сб. материалов Республик. науч.-практ. конф. с международным участием, Минск, 1–3 ноября 2010 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: Беларус. навука, 2010. – Ч. 2. – С. 639–641.

20 Дяденко, М.В. Исследование вязкости стекол системы  $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$  / М.В. Дяденко // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XII Всероссийской науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 11–13 мая 2011 г.: в 2 т. / Томский политехн. ун-т. – Томск: Томский политехн. ун-т, 2011. – Том 1. – С. 32–34.

21 Дяденко, М.В. Особенности влияния  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на вязкость стекол для светоотражающей оболочки / М.В. Дяденко // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности»: сб. Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Могилев, 17–18 ноября 2011 г. / Белорус.-Российский ун-т. – Могилев: Белорус.-Российский ун-т, 2011. – С. 78.

22 Левицкий, И.А. Экологические аспекты получения жесткого оптического волокна / И.А. Левицкий, Л.Ф. Папко, М.В. Дяденко // Техника и технология защиты окружающей среды: сб. материалов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–27 октября 2011 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: БГТУ, 2011. – С. 153–156.

23 Дяденко, М.В. Стекло для световедущей жилы многожильных световодов / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий, Л.Ф. Папко // Оптика – 2011: сб. тез. докл. VII Междунар. конф. молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 17–21 октября 2011 г. / С.-Петерб. гос. ун-т информационных технологий, механики и оптики. – СПб.: НИУИТМО, 2011. – С. 42–44.

#### **Тезисы докладов**

24 Дяденко, М.В. Влияние оксидов-модификаторов на кристаллизационную способность и вязкостные характеристики оптических стекол / М.В. Дяденко // I Международная (III Всеукраинская) конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии: тез. докл., Киев, 23–25 апреля 2008 г. / Нац. техн. ун-т Украины. – Киев: НТУ Украины, 2008. – С. 161.

25 Дяденко, М.В. Влияние оксидов цинка и вольфрама на вязкостные характеристики оптических стекол / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008: тез. докл. 10-й Всероссийской науч. конф., Екатеринбург, 21–24 октября 2008 г. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 107.

26 Дяденко, М.В. Оптические стекла для световодов / М.В. Дяденко // Ломоносов [Электронный ресурс]: материалы докл. XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Электрон. текстовые данные (165 Мб). – М.: МАКС Пресс, 2009. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486 +; Windows 95; дисковод CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

27 Дяденко, М.В. Оптические стекла для получения твистеров / М.В. Дяденко // Ломоносов–2010 [Электронный ресурс]: материалы Междунар. молодеж.

науч. форума. – Электрон. текстовые данные (500,3 Мб). – М.: МАКС Пресс, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486 +; Windows 95; дисковод CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

28 Дяденко, М.В. Стекла для получения волоконно-оптических изделий / М.В. Дяденко // VII Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых: тез. докл., Санкт-Петербург, 20–23 апреля 2010 г. / С.-Петерб. гос. ун-т информационных технологий, механики и оптики. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – Вып. 2: Опотехника и оптические материалы. – С. 22–24.

29 Дяденко, М.В. Разработка составов оптических стекол, устойчивых к кристаллизации / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Сучасні проблеми нано- енерго та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: тез. докл. Міжнарод. науч.-техн. конф., Харьков, 27–28 мая 2010 г. / Нац. техн. ун-т «Харьковский политехн. ун-т». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2010. – С. 23–26.

30 Дяденко, М.В. Стекла для оптического волокна, согласованные по комплексу свойств / М.В. Дяденко // XI Молодежная научная конференция: тез. докл., Санкт-Петербург, 9–10 декабря 2010 г. – СПб.: ЛЕМА, 2010. – С. 52–54.

31 Дяденко, М.В. Особенности физико-химических и технологических свойств стекол для световедущей жилы оптического волокна / М.В. Дяденко // VIII Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых: тез. докл., Санкт-Петербург, 12–15 апреля 2011 г. / С.-Петерб. гос. ун-т информационных технологий, механики и оптики. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2011. – Вып. 2: Опотехника и оптические материалы. – С. 22–24.

32 Дяденко, М.В. Технологические аспекты получения многожильного оптического волокна // М.В. Дяденко, И.А. Левицкий, Л.Ф. Папко // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: сб. тез. докл. 9-й Международ. конф., Гродно, 20–21 октября 2011 г. / ГНУ «НИЦПР НАН Беларуси. – Гродно: ГрГУ, 2011. – С. 51–52.

### **Патенты Республики Беларусь**

33 Стекло для световедущей жилы оптического стекловолокна: пат. 12493 Респ. Беларусь, МПК С 03 С 13/00 / И.А. Левицкий, М.В. Дяденко; заявитель УО «Белорус. гос. технол. ун-т». – № а20080947; заявл. 17.07.2008; опубл. 30.10.2009 // Бюллетень изобретений / Нац. центр інтелектуал. уласнасці. – 2009. – № 5. – С. 74.

34 Оптическое стекло с повышенным показателем преломления: пат. 13331 Респ. Беларусь, МПК С 03 С 3/062, С 03 С 13/00 / И.А. Левицкий, М.В. Дяденко; заявитель УО «Белорус. гос. технол. ун-т». – № а20090419; заявл. 20.03.2009; опубл. 30.06.2010 // Бюллетень изобретений / Нац. центр інтелектуал. уласнасці. – 2009. – № 3. – С. 84.

35 Волоконно-оптический элемент: положит. решение о выдаче патента по заявке № а20100428, МПК С 03 С 13/00 / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий; заявитель УО «Белорус. гос. технол. ун-т»; заявл. 18.03.2010 // Зарегистрирован в гос. реестре изобр. – № 15310 от 23.09.2011.



## РЭЗЮМЭ

Дзядзенка Міхаіл Васільевіч

### Шкло для атрымання валаконна-аптычных элементаў

**Ключавыя словы:** аптычнае валакно, святловядучая жыла, святлоадбівальная абалонка, ахоўная абалонка, крышталізацыйная ўстойлівасць, паказчык праламлення, апертура, вязкасць, святлопрапусканне, тэмпературны каэфіцыент лінейнага расшырэння, валаконна-аптычны элемент.

**Мэта работы:** распрацоўка саставаў шкла для святловядучай жылы, святлоадбівальнай і ахоўнай абалонак цвёрдага аптычнага валакна на аснове праведзеных сістэмных доследаў па сінтэзе шкла ў сістэмах  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  і ўстаноўленых заканамернасцяў уплыву хімічнага саставу шкла зазначаных вышэй сістэм на тэхналагічныя і фізіка-хімічныя характарыстыкі.

**Метады даследавання:** стандартныя метадыкі вытворчасці шкла, рэнтгенафазавы аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, інфрачырвоная спектраскапія, метады электроннага парамагнітнага рэзанансу.

**Атрыманыя вышкі.** Устаноўлена, што комплекснае ўвядзенне аксідаў ітрыю і вальфраму ў састаў шкла сістэмы  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  дазваляе сінтэзаваць шкло для святловядучай жылы, устойлівае да крышталізацыі ў тэмпературным інтэрвале 600–1000 °С, з паказчыкам праламлення, роўным 1,8050, якое не змяшчае ў сваім саставе рэчывы першага класа небяспекі.

Распрацавана шкло для святлоадбівальнай і ахоўнай абалонак, узгодненае са шклом для святловядучай жылы па паказчыку праламлення, велічыні ТКЛР, паказчыкам вязкасці ў інтэрвале значэнняў  $10^{10}-10^4$  Па·с, што забяспечыла велічыню апертуры 1,02–1,04, тэрма механічную трываласць цвёрдага аптычнага валакна і стабільнасць яго геаметрычных памераў. Устаноўлены заканамернасці ўплыву хімічнага саставу на крышталізацыйную здольнасць, аптычныя, тэрмічныя і вязкасныя характарыстыкі шкла сістэм  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Вызначаны тэхналагічныя параметры сінтэзу шкла для аптычнага валакна, працэсаў выцягвання аднажыльных святлаводаў, перацягвання пакета аднажыльных святлаводаў з мэтай атрымання многажыльных аптычных валакнаў і вырабу валаконна-аптычных пласцін.

Праведзена доследна-прамысловая апрацацыя распрацаванага шкла для цвёрдага аптычнага валакна ва ўмовах ААТ «Завод «Оптык». На аснове распрацаванага шкла для святловядучай жылы ажыццёўлены выпуск доследнай партыі валаконна-аптычных пласцін у колькасці 200 шт. Паказана, што чаканы гадавы эканамічны эфект ад укаранення трох саставаў шкла складзе 144,75 млн. беларускіх руб. (у цэнах на верасень 2011 г.).

**Галіна выкарыстання:** вытворчасць аптычнага валакна і валаконна-аптычных элементаў.

## РЕЗЮМЕ

Дяденко Михаил Васильевич

### Стекла для получения волоконно-оптических элементов

**Ключевые слова:** оптическое волокно, световедущая жила, показатель преломления, кристаллизационная устойчивость, светоотражающая оболочка, апертура, защитная оболочка, вязкость, светопропускание, температурный коэффициент линейного расширения, волоконно-оптический элемент.

**Цель работы:** разработка составов стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек жесткого оптического волокна на основе проведенных системных исследований по синтезу стекол в системах  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и установленных закономерностей влияния химического состава стекол указанных выше систем на технологические и физико-химические характеристики.

**Методы исследования:** стандартные методики стекольного производства, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, метод электронного парамагнитного резонанса.

**Полученные результаты.** Установлено, что комплексное введение оксидов иттрия и вольфрама в состав стекол системы  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  позволяет синтезировать стекло для световедущей жилы, устойчивое к кристаллизации в температурном интервале 600–1000 °С, с показателем преломления, равным 1,8050, не содержащее в своем составе веществ первого класса опасности.

Разработаны стекла для светоотражающей и защитной оболочек, согласованные со стеклом для световедущей жилы по показателю преломления, величине ТКЛР, показателям вязкости в интервале значений  $10^{10}-10^4$  Па·с, что обеспечило величину апертуры 1,02–1,04, термомеханическую прочность жесткого оптического волокна и стабильность его геометрических размеров. Установлены закономерности влияния химического состава на кристаллизационную способность, оптические, термические и вязкостные характеристики стекол систем  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Определены технологические параметры синтеза стекол для оптического волокна, процессов вытягивания одножильных световодов, перетяжки пакета одножильных световодов с целью получения многожильных оптических волокон и изготовления волоконно-оптических пластин.

Проведена опытно-промышленная апробация разработанных стекол для жесткого оптического волокна в условиях ОАО «Завод «Оптик». На основе разработанного стекла для световедущей жилы осуществлен выпуск опытной партии волоконно-оптических пластин в количестве 200 шт. Показано, что ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения трех стекол составит 144,75 млн. руб. (в ценах на сентябрь 2011 г.).

**Область применения:** производство оптического волокна и волоконно-оптических элементов.

## SUMMARY

Dyadenko Mikhail Vasil'evich

### Glass for obtaining fiber-optical elements

**Keywords:** optical fiber, light-guiding core, reflective coat, protective coat, crystallization stability, index of refraction, aperture, viscosity, optical transmission, temperature coefficient of linear expansion, fiber-optical element

**Aim:** glass composition development for lightguiding core and for reflective and protective coats of a rigid optical fiber on the basis of system researches for glass synthesis in systems  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and the ascertained influence patterns of the above mentioned systems of glass chemical composition on technological and physical and chemical characteristics.

**Research methods:** standard glass-making techniques, X-ray analysis, scanning electron microscopy, infra-red spectroscopy, electron paramagnetic resonance method.

**Obtained results.** It is determined, that complex introduction of yttrium and wolfram oxides in glass composition of system  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  allows to synthesize glass for lightguiding core, which is resistant to crystallization in temperature interval 600–1000 °C and which doesn't contain any first class hazardous oxides in it's composition, the refraction index being 1,8050.

Glass for reflective and protective coats, consistent with the glass for lightguiding core according to refraction index of, TCLE and parameters of viscosity in value interval  $10^{10}\text{-}10^4$  Pa·s have been developed. This has provided aperture magnitude 1,02–1,04, thermomechanical strength of a rigid optical fiber and stability of its geometrical sizes. Influence pattern of chemical composition on crystallization ability, optical, thermal and viscous characteristics of glass of systems  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  have been determined.

Technological parameters of glass synthesis for optical fiber, processes of single core lightguide drawing and redrawing of a batch of single core lightguide in order to get multicore optical fibers and manufacture of fiber-optical plates are determined.

Trial approbation of the designed glass for rigid optical fibers at OJSC "Plant "Optic" has been carried out. The lot of output of 200 fiber-optical plates have been produced on the basis of the designed glass for lightguiding core. It is evident, that expected annual economic effect due to the three glass will be 144,75 million rbl. (in the prices of September, 2011).

**Field of application:** production of optical fiber and fiber-optical elements.



Научное издание

Дяденко Михаил Васильевич

**СТЕКЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ  
ЭЛЕМЕНТОВ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

Ответственный за выпуск М.В. Дяденко

Подписано в печать 07.02.2012. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,6.  
Тираж 60 экз. Заказ **30** .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.