

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **13331**

(13) **С1**

(46) **2010.06.30**

(51) МПК (2009)

С 03С 3/062

С 03С 13/00

С 03В 37/01

G 02В 6/00

(54)

**ОПТИЧЕСКОЕ СТЕКЛО С ПОВЫШЕННЫМ
ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ**

(21) Номер заявки: а 20090419

(22) 2009.03.20

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Дяденко Михаил Васильевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образо-
вания "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) WO 2007/104764 A1.
US 2005/0209087 A1.
CN 1754850 A, 2006.
US 2008/0188368 A1.
US 2008/0318758 A1.
US 6818578 B2, 2004.

(57)

Оптическое стекло с повышенным показателем преломления, содержащее SiO_2 , B_2O_3 , La_2O_3 , BaO , ZrO_2 , Nb_2O_5 и Y_2O_3 , отличающееся тем, что дополнительно содержит TiO_2 и WO_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	14-17
B_2O_3	14-16
La_2O_3	15-22
BaO	25-31
ZrO_2	3-5
Nb_2O_5	4-6
Y_2O_3	4-7
TiO_2	5-8
WO_3	1-3.

Изобретение относится к составам оптических стекол, предназначенных для производства световодов оптического стекловолокна.

Стекла для волоконной оптики должны обладать комплексом физико-химических свойств, которые несущественны для составов, используемых в классической оптике. К оптическим стеклам для световодов предъявляется ряд общих требований, которые в совокупности определяют получение качественного оптического волокна и минимальные потери информации при ее передаче по световоду на расстояние:

отсутствие кристаллизации в температурном интервале формования;

наличие высокого уровня преломляемости стекла для достижения требуемой числовой апертуры, которая составляет $A > 1$.

Известен состав стекла [1], включающий, мас. %: SiO_2 - 0-8; B_2O_3 - 34,5-46; Li_2O - 2,6-6; ZnO - 21-38; La_2O_3 - 0-40; Gd_2O_3 - 0-35; Y_2O_3 - 0-15.

BY 13331 C1 2010.06.30

Данный состав характеризуется относительно низким показателем преломления ($n_D = 1,68-1,73$), что ограничивает возможность получения необходимой числовой апертуры, и высоким значением температурного коэффициента линейного расширения ($\alpha = 80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), ($A > 1$), который не позволяет достигнуть требуемой термомеханической прочности волокна.

Известен также состав стекла [2], который содержит, мас. %: SiO_2 - 2-11; B_2O_3 - 28-45; CaO - 2-15; ZnO - 3-18; ZrO_2 - 1-8; La_2O_3 - 9-40; Gd_2O_3 - 0,5-11; Y_2O_3 - 0-10; Al_2O_3 - 0-3; R_2O - 0-8 (где R_2O включает оксиды Li_2O , Na_2O и K_2O); RO - 0-20 (где RO включает оксиды MgO , CaO , SrO и BaO); WO_3 - 0-3; Nb_2O_5 - 0-2 и Sb_2O_3 - 0-1.

Недостатком данного состава является экологически небезопасное использование оксидов сурьмы и цинка, которые относятся ко второму классу опасности, а также относительно высокие температуры варки ($t = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$) и широкий выработочный интервал, что ограничивает использование предложенного состава стекла для световедущей жилы.

Известно оптическое стекло состава [3], мас. %: B_2O_3 - 30-40; Li_2O - 2,5-6; ZnO - 10-17; La_2O_3 - 12-22; Gd_2O_3 - 15-25; SiO_2 - 0-5; Bi_2O_3 - 0-5; Al_2O_3 - 0-15; ZrO_2 - 0-3; WO_3 - 0-5; Ta_2O_5 - 0-5; TiO_2 - 0-3; Y_2O_3 - 0-5, при этом ($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$) составляет 0-5.

Недостатками указанного оптического стекла являются использование в его составе оксида висмута, который требует окислительных условий варки, что осложняет процесс получения качественного бесцветного стекла; относительно низкий уровень преломляемости ($n_D = 1,65-1,72$), что также ограничивает возможность получения числовой апертуры $A > 1$, и низкое значение температуры стеклования $t_{\text{ст}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует об увеличении низкотемпературной вязкости и, как следствие, нарушении стабильности процесса вытягивания стекловолокна. Получение качественного оптического стекловолокна методом двойного тигля возможно лишь при использовании для световедущей жилы "короткого" типа стекол.

Наиболее близким к предлагаемому является состав оптического стекла [4], содержащий, мас. %: SiO_2 - 50-60; B_2O_3 - 0-15; BaO - 10-35; SrO - 0-18; $\text{SrO} + \text{BaO}$ - 10-35; ZnO - 0-15; $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ - 5-35; Al_2O_3 - 0,1-1,9; ZrO_2 - 0-4; La_2O_3 - 0-4; Y_2O_3 - 0-4; Nb_2O_5 - 0-4; $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ - 0-4; Na_2O - 4,5-10; K_2O - 0,1-1; Rb_2O - 0-1,5; Cs_2O - 0-1,5; $\text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ - 0-1,5; MgO - 0-6; CaO - 0-5.

Данный состав характеризуется повышенным содержанием оксидов щелочных металлов R_2O и содержанием SiO_2 в количестве 50-60 мас. %, которые не обеспечивают высокий уровень значений показателя преломления и приводят к снижению числовой апертуры. Недостатком приведенного состава является также диффузия катионов за счет присутствия оксидов щелочных металлов в составе стекла сердцевины.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка состава стекла для световедущей жилы оптического стекловолокна, температурный ход кривой вязкости которого обеспечит качественное вытягивание волокна без корректировки составов стекол для оболочек при сохранении требуемого уровня физико-химических свойств (показатель преломления, температурный коэффициент линейного расширения, коэффициент ослабления).

Решение поставленной задачи достигается тем, что оптическое стекло с повышенным показателем преломления, содержащее SiO_2 , B_2O_3 , La_2O_3 , BaO , ZrO_2 , Nb_2O_5 и Y_2O_3 , отличающееся тем, что дополнительно содержит TiO_2 и WO_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	14-17
B_2O_3	14-16
La_2O_3	15-22
BaO	25-31
ZrO_2	3-5
Nb_2O_5	4-6

BY 13331 C1 2010.06.30

Y_2O_3	4-7
TiO_2	5-8
WO_3	1-3.

Данный состав стекла обеспечивает получение стекол с коротким температурным интервалом изменения вязкости, а также обладает высокой устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале формования и требуемым комплексом физико-химических свойств, что позволяет вытягивать волокно высокого качества в промышленных условиях методом двойного тигля.

Известно применение WO_3 как плавня в силикатных стеклообразующих системах. Однако их флюсующее действие проявляется не всегда, например, многие вольфраматы двухвалентных металлов сравнительно тугоплавки и мало растворимы в силикатных расплавах. В случае образования таких соединений добавки оксидов дают обратный эффект. Кроме того, оксид вольфрама широко используется в оптических стеклах для обеспечения высоких значений показателя преломления [5].

Использование оксида иттрия обусловлено особенностями его структуры, которые позволяют повысить значение показателя преломления опытных стекол и предупредить их склонность к расстекловыванию [6].

Совместное введение оксидов вольфрама и иттрия при указанном оксидном составе и соотношении компонентов для уменьшения "длины" стекол, обеспечения требуемого уровня физико-химических характеристик по литературным и патентным источникам нами не установлено.

Для приготовления шихты при варке стекол для оптического стекловолокна используют аморфный кремнезем, борную кислоту, барий азотнокислый, оксид лантана, оксид титана, оксид циркония, оксид ниобия, оксид вольфрама, оксид иттрия. Для варки опытных стекол использовали сырьевые материалы марки квалификации "хч" и "осч" с целью предотвращения потерь при передаче информации по световоду на значительные расстояния.

Шихту готовят традиционным порошковым способом: компоненты взвешивают, далее смешивают и добавляют к ним воду для достижения влажности 3-5 % с целью предотвращения пыления.

Стекла варят в электрической печи в платиновом тигле при температуре 1290-1310 °С и вырабатывают способами свободного формования и методом двойного тигля.

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример 1.

Шихтовые компоненты взвешивают, смешивают и увлажняют. Стекломассу варят в электрической печи в платиновом тигле при температуре 1250 °С. Стекло вырабатывают методом свободного формования (стекломассу отливают в формы размером 100×30×40 мм), затем данное стекло подвергают тонкому отжигу при температуре 650 °С. На полученных образцах осуществляют измерение оптических свойств (светопропускание, показатель преломления, средняя дисперсия, коэффициент дисперсии, показатель ослабления), затем из данных заготовок изготавливают образцы для измерения ТКЛР и вязкостных характеристик.

Примеры предлагаемых составов стекол, а также состав прототипа стекол приведены в табл. 1, а основные свойства предлагаемых стекол и прототипа (последние приведены по данным [4]) - в табл. 2.

ВУ 13331 С1 2010.06.30

Таблица 1

Составы экспериментальных стекол

Компоненты	Составы стекол, мас. %			
	1	2	3	прототип
SiO ₂	14	17	15	50-60
B ₂ O ₃	16	14,5	14	0-15
La ₂ O ₃	22	15	20	0-4
BaO	28	31	25	10-35
TiO ₂	7	8	5	-
ZrO ₂	4	3	5	0-4
Nb ₂ O ₅	4	4,5	6	0-4
WO ₃	1	2	3	-
Y ₂ O ₃	4	5	7	0-4
SrO	-	-	-	0-18
ZnO	-	-	-	0-15
Al ₂ O ₃	-	-	-	0,1-1,9
Na ₂ O	-	-	-	4,5-10
K ₂ O	-	-	-	0,1-1
Cs ₂ O	-	-	-	0-1,5
MgO	-	-	-	0-6
CaO	-	-	-	0-5
Rb ₂ O				0-1,5

Таблица 2

Основные характеристики заявляемых составов

Характеристики	Составы			
	1	2	3	прототип
1. Кристаллизационная способность при термообработке в интервале 600-1000 °С в течение 6 часов	отсутствие кристаллизации	отсутствие кристаллизации	отсутствие кристаллизации	отсутствие кристаллизации
2. Светопропускание	92	91	92	-
3. Показатель преломления (n _D)	1,8220	1,8114	1,8231	1,58-1,65
4. Числовая апертура (A)	>1,0	>1,0	>1,0	>0,52
5. Коэффициент дисперсии (v _D)	42,24	42,05	42,18	50-59
6. Показатель ослабления	0,0038	0,0040	0,0038	-
7. ТКЛР, К ⁻¹	78,0	77,0	77,5	-
8. Температура, соответствующая вязкости (t _{lgη}):				
t _{lgη} = 1	1213,2	1220,0	1215,2	-
t _{lgη} = 4	853,3	865,3	858,1	-
t _{lgη} = 6,5	764,5	759,4	762,3	-
t _{lgη} = 10	703,1	697,7	701,8	-
t _{lgη} = 12,3	663,3	668,1	665,4	-
t _{lgη} = 13,5	644,5	642,3	643,5	-
9. Плотность, кг/м ³	4170	4020	4180	-
10. Температура варки опытных стекол, °С	1250	1260	1250	-

ВУ 13331 С1 2010.06.30

Как видно из табл. 2, заявляемые составы оптических стекол по сравнению с прототипом обладают повышенным уровнем показателя преломления и, как следствие, числовой апертурой $A > 1$. Предлагаемые составы стекол имеют узкий выработочный интервал, а также характеризуются отсутствием признаков кристаллизации, что позволяет достичь стабильности процесса вытягивания оптического стекловолокна.

Заявляемые составы характеризуются экологической безопасностью, которая обусловлена отсутствием чрезвычайно и особо опасных веществ (первый и второй класс).

Сравнительно высокий уровень оптических характеристик (показатель преломления, светопропускание) и наличие короткого температурного интервала изменения вязкости предлагаемых составов позволяют их применять для производства световодов оптических стекловолокон, вытягиваемых методом двойного тигля.

Использование описанного изобретения возможно на РУП "Завод "Оптик", г. Лида, для производства световодов оптических стекловолокон, которые широко применяются в медицинской, компьютерной и космической технике как в республике, так и за ее пределами.

Источники информации:

1. Патент США 2008176734, МПК⁸ С 03С 3/068, 2008.
2. Патент США 2008188368, МПК⁸ С 03С 3/062, 2008.
3. Патент США 2008318758, МПК⁸ С 03С 3/062, 2008.
4. Патент ВО 2007104764, МПК⁷ С 03 С 13/00, 2007 (прототип).
5. Аппен А.А. Химия стекла. - Л.: Химия, 1974. - 351 с.
6. Патент США 6818578, МПК⁷ С 03С 3/062, 2004.