

УДК 666.223.9

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Д-р техн. наук **И. А. ЛЕВИЦКИЙ** (e-mail: keramika@bstu.unibel.by), **М. В. ДЯДЕНКО**,
канд. техн. наук **Л. Ф. ПАПКО**

Белорусский государственный технологический университет (Республика Беларусь, г. Минск)

Изучены частные сечения системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, определены области устойчивого стеклообразного состояния. Установлены закономерности влияния оксидов титана, лантана и бария на кристаллизационную способность опытных стекол, оптические и термические характеристики. Получено оптическое стекло с показателем преломления 1,81, средней дисперсией 0,0187, величиной ТКЛР $76,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, которое может быть рекомендовано для получения высокопреломляющих оптических линз, а также в качестве стекла для световедущей жилы оптического волокна

Ключевые слова: жесткое оптическое волокно, термическая обработка, фазовое разделение, показатель преломления, вязкость, оксид лантана, ликвация

Система $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ представляет интерес с точки зрения возможности получения на ее основе оптических стекол с повышенным показателем преломления. Такие стекла находят применение в производстве жесткого оптического волокна и изделий геометрической оптики.

К оптическим стеклам предъявляется ряд требований технологического характера, в частности они должны быть устойчивы к фазовому разделению, в первую очередь к кристаллизации. Особенно актуально данное требование в случае получения оптического волокна, вытягивание которого осуществляется в интервале температур 800–1000 °С. При получении волоконно-оптических изделий из многослойного волокна проводится выдержка при температурах ~ 700 °С.

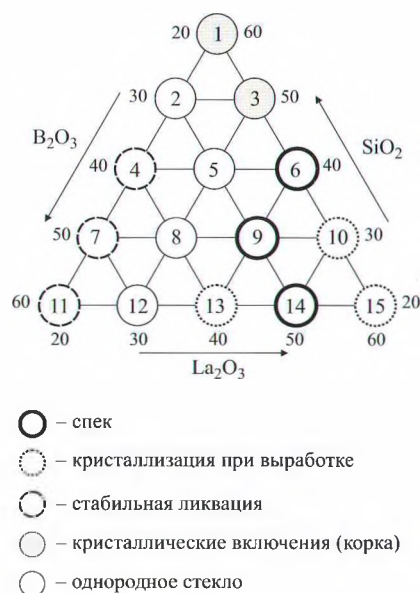
Как известно, оксид лантана используется в составе сверхтяжелых кронов и флинтгов [1]. Введение оксидов лантана и титана позволяет существенно повысить показатель преломления, но их содержание в составе стекол ограничено в связи с активным влиянием на процессы фазового разделения.

Задача настоящих исследований заключалась в разработке составов оптических стекол с повышенным показателем преломления, составляющим порядка 1,8. Базовой системой для разработки оптических стекол является система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при содержании компонентов от 20 до 60 %. * При выборе опытных составов стекол использовали метод планирования эксперимента в соответствии с симплекс-решетчатыми планами Шеффе [2].

* Здесь и далее, если не оговорено особо, приведено молярное содержание, %.

Выбор низкокремнеземистой области составов системы обусловлен необходимостью получения стекол с температурой варки, не превышающей 1400 °С. Это требование связано с тем, что для синтеза стекол, в которых массовое содержание красящих примесей не должно превышать $10^{-7} \%$, используют платиновые тигли, устойчивые к деформации при температурах до 1420 °С.

Расчет показателя преломления по методу Л. И. Демкиной [3] для выбранной области составов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ показал существенный



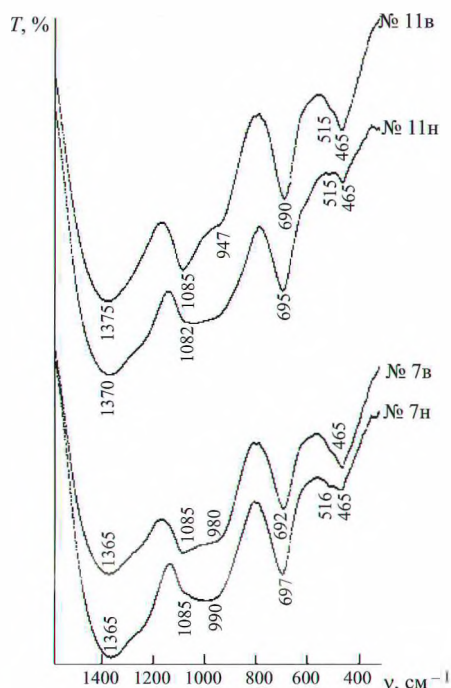


Рис. 2. ИК-спектры ликвидирующих образцов
7в, 7н, 11в, 11н — номера составов ликвидирующих образцов с
указанием слоя (в — верхний, н — нижний)

рост данного показателя с повышением содержания La_2O_3 . Замена SiO_2 и B_2O_3 на La_2O_3 в пределах от 20 до 60 % позволяет повысить показатель преломления от 1,62 – 1,67 до 1,86.

На рис. 1 представлены результаты оценки технологических свойств стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, синтезированных при температуре $1400 \pm 10^\circ\text{C}$.

Стеклообразующая способность смесей снижается с ростом содержания оксида лантана, так что смеси, включающие 40 – 60 % La_2O_3 , не образуют однородный расплав и проявляют высокую склонность к кристаллизации при выработке. Повышение содержания SiO_2 до 50 – 60 % обуславливает появление кремнеземистой корки на поверхности расплава. Расплавы, включающие 40 – 60 % B_2O_3 и 20 – 40 % SiO_2 , характеризуются наличием стабильной ликвации. При охлаждении расплавов фиксируется их разделение на два стеклообразных слоя: прозрачный и заглушенный. В связи с этим можно говорить о наличии области стабильной ликвации в многоборной малокремнеземистой области составов исследуемой системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Рентгенофазовый анализ, проведенный с помощью дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (Германия), показывает, что в заглушенном слое в качестве кристаллических фаз выделяются BaLaO_6 и LaBO_3 .

На рис. 2 приведены результаты исследования ликвирующих образцов методом Фурье-спектроскопии. Существенное различие в структуре ликвирующих слоев проявляется в изменении интенсивности полос поглощения, отвечающих колебаниям атомов в связях Si—O—Si: валентных в области 1000–900 см⁻¹, деформационных в области 500–450 см⁻¹.

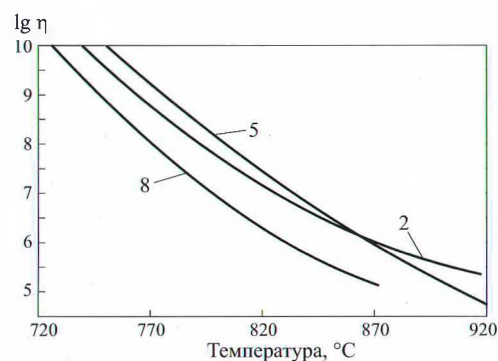


Рис. 3. Вязкость опытных стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$
2, 5, 8 — номера составов исследуемых стекол

Более высокая интенсивность поглощения в данных областях спектра свидетельствует о преобладании SiO_2 в верхнем слое стеклообразного образца.

В нижнем слое преобладают группировки $[\text{BO}_3]$, на что указывает интенсивная полоса поглощения в области $1300 - 1500 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при $1365 - 1375 \text{ см}^{-1}$. С определенной долей вероятности можно утверждать также о присутствии в структуре образцов групп $[\text{BO}_4]$, о чем свидетельствует наличие максимума поглощения при 1085 см^{-1} . С ростом содержания B_2O_3 интенсивность полосы поглощения в области $1000 - 1150 \text{ см}^{-1}$ увеличивается.

Устойчивое стеклообразное состояние обеспечивается при синтезе смесей, включающих 20–30 % La_2O_3 , 40–50 % SiO_2 и 30–60 % B_2O_3 (составы 2, 5, 8, 12).

Показатель преломления образцов стекол, не имеющих признаков фазового разделения, составляет 1,63 – 1,72. ТКЛР опытных стекол изменяется в пределах $(60...70) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и увеличивается с ростом содержания оксида лантана.

По результатам оценки влияния термической обработки образцов, проведенной в интервале температур 600 – 1050 °С в градиентной электропечи, выявлены следующие закономерности: образцы, включающие 20 % La_2O_3 , характеризуются наличием кристаллической пленки; повышение содержания La_2O_3 до 30 % вызывает усиление кристаллизационной способности вплоть до объемной кристаллизации образцов.

Вязкость опытных стекол в интервале значений $10^{10} - 10^4$ Па · с измеряли с помощью вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton (США) методом сжатия цилиндрического образца диаметром 10 мм и высотой 6 мм.

Повышение содержания оксида лантана от 20 до 30 % (составы 2 и 5) за счет SiO_2 существенно влияет на температурную зависимость вязкости, вызывая ее повышение в области значений $10^{10} - 10^6 \text{ Па} \cdot \text{с}$ и снижение высокотемпературной вязкости (рис. 3). Это позволяет сделать вывод о повышении скорости твердения стекла с ростом содержания данного компонента.

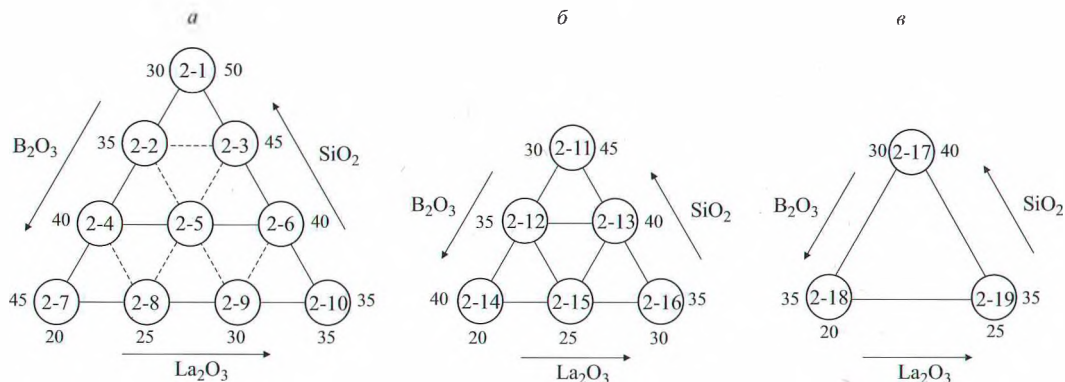


Рис. 4. Составы стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$
 а — не содержащих TiO_2 ; б — содержание TiO_2 составляет 5 %; в — содержание TiO_2 составляет 10 %

С уменьшением количества SiO_2 , введенного вместо B_2O_3 , при содержании La_2O_3 30 % происходит снижение вязкости на 1,5 – 2 порядка.

На ИК-спектрах опытных стекол прослеживается увеличение доли групп $[\text{BO}_3]$ с ростом количества оксида лантана от 20 до 30 % при постоянном содержании B_2O_3 , введенного взамен SiO_2 . При этом степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров уменьшается, на что указывает исчезновение максимума при 1080 см^{-1} основной полосы поглощения в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, по результатам исследования системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ определены составы стекол, отличающихся устойчивостью стеклообразного состояния. Для более детального исследования стекол данной системы выделена область составов, включающая, %: 20 – 35 La_2O_3 , 35 – 50 SiO_2 и 30 – 45 B_2O_3 . Составы стекол и их качественные характеристики представлены на рис. 4.

Стекла составов, включающих 35 – 45 % B_2O_3 и 20 – 25 % La_2O_3 , имеют склонность к ликвационному фазовому разделению. Следует полагать, что в исследуемой области системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ имеется купол стабильной ликвации, которая проявляется в надликвидусной области. Продолжение купола стабильной ликвации в подликвидусную область обуславливает метастабильное ликвационное разделение, которое и приводит к глушению образцов, содержащих 20 – 25 % La_2O_3 . Кроме этого одна из ликвирующих фаз склонна к кристаллизации с выделением кристаллов LaBO_3 .

Так как стекла системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ не обеспечивают требуемый показатель преломления, на последующем этапе работы синтезированы стекла частных сечений системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ при содержании TiO_2 5, 10 и 15 %.

Введение оксида титана приводит к снижению температуры варки — синтез стекол осуществлялся при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$, а также к подавлению процессов стабильной ликвации. Образцы стекол характеризовались однородностью и прозрачностью.

В табл. 1 представлены физико-химические характеристики стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$.

Введение TiO_2 обуславливает повышение показателя преломления стекол до величин 1,70 – 1,73, увеличение средней дисперсии и, соответственно, уменьшение коэффициента дисперсии до 41. Значение ТКЛР опытных стекол увеличивается с ростом содержания La_2O_3 в связи со снижением степени ковалентности связей.

Градиентная термообработка образцов стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ в температурном интервале $600\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч показала существенное влияние содержания оксида лантана на кристаллизационную способность. Так, образцы стекол, содержащих 20 % La_2O_3 , склонны к поверхностной кристаллизации, которая проявляется в образовании поверхностной пленки. Более высокую склонность к кристаллизации проявляют образцы с содержанием La_2O_3 в количестве 25 – 30 %. Объемная кристаллизация характерна для образцов, содержащих 10 – 15 % TiO_2 , при этом температурный интервал объемной кристаллизации расширяется при снижении содержания SiO_2 .

Характер кристаллизации образцов, подвергнутых термической обработке, зависит также от количества TiO_2 в их составе. При содержании оксида титана 15 % наблюдается образование мелкодисперс-

Таблица 1. Физико-химические характеристики стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$

№ состава*	Показатель преломления	Средняя дисперсия	Коэффициент дисперсии	ТКЛР, 10^{-7} К^{-1}	Плотность, кг/м^3
2-11	1,6692	0,01314	50,9	53,2	3960
2-12	1,6760	0,01317	51,3	54,8	3970
2-13	1,6995	0,01406	49,8	55,9	4310
2-14	1,6828	0,01320	51,7	54,0	3980
2-15	1,7062	0,01409	50,1	60,2	4320
2-16	1,7298	0,01497	48,7	67,0	4650
2-17	1,7020	0,01553	45,2	55,4	4030
2-18	1,7087	0,01556	45,6	56,1	4040
2-19	1,7322	0,01644	44,5	62,4	4390
2-20	1,7347	0,01791	41,0	58,5	4110

* Содержание TiO_2 : 5 % (стекла 2-11 – 2-16); 10 % (стекла 2-17 – 2-19); 15 % (стекло 2-20).

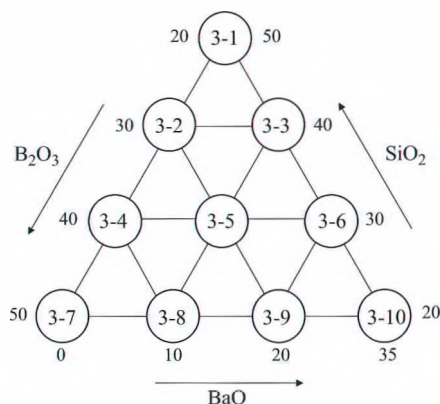


Рис. 5. Составы стекол системы BaO-La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂ при постоянном содержании 20 % La₂O₃ и 10 % TiO₂

ной кристаллической фазы, которая представлена преимущественно рутилом.

По результатам исследования стекол системы La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂ можно заключить, что введение TiO₂ позволяет исключить стабильную ликвацию, характерную для лантанборосиликатных стекол. Показатель преломления титансодержащих стекол повышается до 1,735. Однако склонность к кристаллизации титансодержащих стекол является достаточно высокой, что проявляется в их объемной кристаллизации при шестити часовой термообработке в градиентной электрической печи. При этом введение TiO₂ свыше 10 % в состав стекол системы La₂O₃-B₂O₃-SiO₂ обуславливает выделение рутила при термообработке стекол. Для последующей оптимизации составов стекол с повышенным показателем преломления выбраны составы 11, 12, 14, включающие 20 % La₂O₃ и 10 % TiO₂.

В целях снижения кристаллизационной способности составы стекол системы La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂ усложняли путем введения оксида бария в количестве до 30 % при постоянном содержании La₂O₃ и TiO₂, составляющем 20 и 10 % соответственно. Составы стекол приведены на рис. 5.

Следует отметить, что в связи с высокой агрессивностью барийсодержащих стеклорасплавов, синтез осуществляли в платиновых тиглях при температуре 1250 – 1300 °С.

Оптические и термические характеристики стекол системы BaO-La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂ представлены в табл. 2.

Показатель преломления исследуемых стекол изменяется от 1,68 до 1,85 и закономерно увеличивается с ростом содержания BaO. ТКЛР стекол исследуемой области составов также определяется главным образом содержанием оксида бария и его значения изменяются в пределах (59...86) · 10⁻⁷ К⁻¹.

По результатам исследования кристаллизационной способности опытных стекол системы BaO-La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂ установлено, что введение

Таблица 2. Физико-химические свойства стекол системы BaO-La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂

№ состава	Показатель преломления	Средняя дисперсия	Коэффициент дисперсии	ТКЛР, 10 ⁻⁷ К ⁻¹	Плотность, кг/м ³
3-1	1,6885	0,0155	44,5	62,5	4010
3-2	1,7020	0,0155	45,2	61,7	4030
3-3	1,7435	0,0170	43,6	70,5	4410
3-4	1,7155	0,0156	48,9	60,4	4050
3-5	1,7570	0,0171	44,2	69,3	4420
3-6	1,7985	0,0186	42,8	79,1	4810
3-7	1,7290	0,0156	46,6	59,6	4070
3-8	1,7705	0,0172	44,9	67,5	4450
3-9	1,8120	0,0187	43,4	76,8	4830
3-10	1,8535	0,0202	42,2	86,4	5240

оксида бария позволяет повысить устойчивость стеклообразного состояния.

В отличие от стекол базовой системы La₂O₃-B₂O₃-SiO₂ с содержанием La₂O₃, равным 20 – 60 %, которые характеризуются объемным характером кристаллизации при термообработке, стекла системы BaO-La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂ с содержанием La₂O₃, составляющим 20 %, проявляют склонность к поверхностной кристаллизации.

С учетом технологических свойств стекол, а именно их кристаллизационной способности, выбраны составы стекол системы BaO-La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂ с повышенным показателем преломления, составляющим 1,75 – 1,79. Они включают, %: 30 SiO₂, 20 – 30 B₂O₃ и 10 – 20 BaO.

Оптимизацию составов стекол с повышенным показателем преломления проводили путем варьирования компонентов системы BaO-La₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂ с шагом 2 %, а также введением добавок ZrO₂ и Nb₂O₅ в количестве от 2 до 6 %. В результате получено оптическое стекло с показателем преломления 1,81, средней дисперсией 0,0187, величиной ТКЛР 76,8 · 10⁻⁷ К⁻¹. Данное стекло может быть рекомендовано для получения высокопреломляющих оптических линз. Важной сферой применения оптического стекла с показателем преломления ~ 1,8 является использование его в качестве стекла для световедущей жилы оптического волокна. При применении светоотражающей и защитной оболочек марок ВО-50 и ВТО-73 достигается числовая апертура оптического волокна, равная 1,03.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Полухин В. Н. Обзор стеклообразующих систем, используемых для синтеза оптических стекол различного типа // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 6. С. 641 – 649.
- Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 327 с.
- Демкина Л. И. Физико-химические основы производства оптического стекла. Л.: Химия, 1976. 456 с.