

ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Павлюкевич Ю.Г., Папко Л.Ф.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

E-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru

Система $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ является базовой для получения стекол и стеклокристаллических материалов различного назначения: для создания электроизоляционных покрытий, в качестве термостойких и жаростойких покрытий, при получении твердооксидных топливных элементов [1]. Востребованными в приборостроении являются оптические стекла типа тяжелых кронов, получаемые на основе системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Показатель преломления тяжелых кронов составляет 1,55 – 1,66 при коэффициенте дисперсии 50 – 64 [2].

Ведущими производителями разработаны оптические стекла с различными сочетаниями оптических постоянных – показателя преломления, средней и частных дисперсий. Увеличение номенклатуры оптических стекол идет по пути разработки новых составов с оптическими постоянными, которые расширяют известные области составов на диаграмме Аббе. Ряд марок оптических стекол типа кронов содержит оксид свинца. Замена оксида свинца как токсичного вещества с сохранением высокопреломляющих свойств стекол является одним из приоритетных направлений исследований в области оптического стекловарения [2, 3].

Целью работы является разработка бессвинцового оптического стекла с повышенным показателем преломления на основе системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. При разработке оптических стекол в первую необходимо обеспечить заданные показатели оптических свойств, которые определяются химическим составом стекла. Однородность оптического стекла, поглощение, пузырность и другие нормируемые параметры определяются технологией производства: выбором основных и вспомогательных сырьевых материалов, режимами варки и отжига.

В работе [1] установлены границы стеклообразования при 1350 °С в системе $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при содержании компонентов, мол. %: BaO 30 – 70, B_2O_3 10 – 50, SiO_2 20 – 60. Показано, что в исследуемой области составов получение однородного расплава ограничено содержанием BaO 50 мол.%. Введение Al_2O_3 в количестве 5 и 10 мол. % расширяет область стеклообразования и повышает устойчивость стекол к кристаллизации.

Экспериментальные составы стекол включают, мол. %: SiO_2 40 – 60, B_2O_3 20 – 40, BaO 20 – 40. На основе базовой системы синтезированы стекла, в состав которых в качестве модификаторов вводились оксиды CaO , ZnO , Al_2O_3 в количестве 5 – 15 мол. %, в качестве осветлителя – Sb_2O_3 . При выборе модифицированных составов оптических стекол проведен предварительный расчет оптических постоянных с использованием методов, разработанных А.А. Аппеном и Л.И. Демкиной [4].

Синтез стекол осуществлялся в газовой тигельной печи при максимальной температуре 1350 – 1400 °С с выдержкой 1 ч для стабилизации режима плавления. Более высокую температуру синтеза имеют стекла системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с содержанием SiO_2 55–60 мол. %. Следует отметить, что введение оксида кальция в количестве более 5 мол. % в состав стекла повышает агрессивность расплава, что обуславливает коррозию тиглей.

При выработке стекла получены заглущенные, опалесцирующие и прозрачные образцы. Появление эффекта глушения характерно для опытных стекол с содержанием BaO 20 – 25 мол. % и обусловлено фазовым разделением ликвационного типа, характерным для боросиликатных стекол. В стеклообразующих системах $\text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{R}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ имеются области метастабильной ликвации, размер которых увеличивается с ростом силы поля катионов-модификаторов [5].

Ликвационная природа глушения подтверждается рентгеноаморфностью образцов. Эффект опалесценции характерен для образцов с бинодальным типом ликвации, при котором размер капель составляет менее 0,1 мкм.

По результатам оценки технологических свойств стекол выбраны составы базовой системы, включающие, мол. %: SiO_2 40 – 50, B_2O_3 20 – 30, BaO 25 – 40. Показатель преломления стекол данной области составов составляет 1,5880 – 1,6750. Измерение показателя преломления проводилось с использованием рефрактометра А. KRÜSS Optronic AR4. Вклад оксида бора в величину показателя преломления возрастает по мере увеличения молярного соотношения $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$.

Введение в качестве модификаторов оксидов CaO и ZnO обуславливает повышение показателя преломления на 0,01 – 0,04 единицы. При введении оксида алюминия показатель преломления снижается, поэтому данный компонент может использоваться в стеклах типа тяжелых кронов в виде небольших добавок для регулирования физико-химических и технологических свойств.

Микротвердость опытных стекол определялась с использованием микротвердомера 401/402-MVD. Данный показатель составил 3950 – 5230 МПа, при этом определяющее влияние оказывает содержание оксида кремния.

Кристаллизационная способность стекол закономерно определяется содержанием модификаторов. При содержании оксидов группы RO 40 мол. % и более термическая обработка в электропечи SP30/13, в которой создаются зоны со стабильным градиентом температур в интервале 700 – 1000 °С, обуславливает поверхностную кристаллизацию. Стекла с более низким содержанием модификаторов имеют достаточно высокую устойчивость к кристаллизации, признаки которой не выявляются при градиентной термообработке. Это является важным технологическим фактором, определяющим режимы формования оптических заготовок.

При использовании метода дилатометрии определен ряд характеристических температур, которые позволяют оценить влияние состава стекла на его низкотемпературную вязкость и определить температурный интервал стадии ответственного отжига. Исследование проводилось с помощью кварцевого дилатометра DIL 402 PC в интервале температур 20 – 750 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. На дилатометрических кривых стекол определены следующие характеристические температуры: температура стеклования (вязкость $10^{12,3}$ Па·с); нижняя температура отжига (вязкость $10^{13,5}$ Па·с); верхняя температура отжига (вязкость 10^{12} Па·с); дилатометрическая температура начала деформации стекла (вязкость порядка 10^{11} Па·с). Опытные стекла характеризуются повышенными температурами стеклования, составляющими 659 – 680 °С. Температура начала деформации стекол составляет 715 – 743 °С, нижняя температура отжига – от 600 °С. Установлено, что оксид бария оказывает более выраженное флюсующее действие, чем оксид бора. Учитывая то, что вязкость расплава, составляющая менее 10 Па·с, достигается при температурах 1350 – 1400 °С, можно заключить, что опытные стекла характеризуются большим градиентом вязкости в температурных интервалах формования и стеклования.

По результатам исследования оптических и технологических свойств стекол системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с добавками CaO , ZnO , Al_2O_3 разработано бессвинцовое оптическое стекло типа тяжелых кронов со следующими показателями оптических свойств: показатель преломления 1,6620, средняя дисперсия 0,01220, коэффициент дисперсии 54,25. Технологические характеристики составляют: температура варки 1400 ± 10 °С, температурный интервал ответственного отжига 610 – 692 °С.

Литература:

1. Hordiciev Yu.S., Karasik E.V., Amelina A.A. Properties of glasses in the system $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 5; 10$ mol.%). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. No. 3. P. 83-89.
2. Немилов С.В. Оптическое материаловедение. Оптическое стекло. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. 175 с.
3. Вострикова Н.О., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н. Бесцветное бессвинцовое высокопреломляющее оптическое стекло с пониженной плотностью. *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. XXXI, № 1. P. 34–36.
4. Папко Л. Ф., Дяденко М.В. Химическая технология стекла и ситаллов. Минск: БГТУ, 2017. 150 с.
5. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 275 с.