УДК 666.223.9:666.11.01

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ

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

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

Установлено влияние концентрационных и структурных факторов на характер температурной зависимости вязкости стекол систем K_2O–B_2O_3–SiO_2 и Na_2O–B_2O_3–SiO_2 в диапазоне значений 10^9–10^4 Па·с. Показан сложный характер влияния оксидов бора и калия на температурную зависимость вязкости в области перехода из жидкого состояния в пластическое

Ключевые слова: боросиликатное стекло, оптическое волокно, вязкость, показатель преломления, температурный коэффициент линейного расширения

Система R_2O–B_2O_3–SiO_2 является основой для разработки стекол с низким показателем преломления, применяемых в производстве жесткого оптического волокна в качестве светоотражающей и защитной оболочек.

Стекла для оболочек жесткого оптического волокна должны отвечать целому комплексу требований, при этом наряду с оптическими и термическими характеристиками важное значение имеют реологические свойства, которые должны быть согласованы с аналогичными показателями стекла для световедущей жилы.

Для обеспечения стабильности процесса вытягивания одно- и многожильных оптических волокон, а также качества получаемых на их основе волоконно-оптических изделий необходимо, чтобы температурный интервал изменения вязкости от 10^{10} до 10^4 Па·с для стекла светоотражающей оболочки составлял не менее 360 °С, при этом вязкость стекол для оболочек должна быть выше вязкости стекла для световедущей жилы в интервале температур 650…1100 °С.

В работах [1, 2] описаны исследования получения стекол для световедущей жилы жесткого оптического волокна с улучшенными технологическими характеристиками. Результаты исследования обусловили необходимость разработки составов стекол для оболочек оптического волокна.

Отсутствие в литературе систематизированных данных по реологическим свойствам стекол систем K_2O–B_2O_3–SiO_2 и Na_2O–B_2O_3–SiO_2 в интервале значений 10^9 – 10^4 Па·с предопределило синтез и исследование стекол достаточно широкой области составов, включающей (молярное содержание, %*): 65–80 SiO_2, 10–25 B_2O_3, 10–25 R_2O (рис. 1).

Опытные стекла синтезировали в газовой печи периодического действия при максимальной температуре 1500 °С. На рис. 1 отражены результаты градиентной термообработки опытных стекол в течение 3 ч в интервале температур 600…1100 °С. Стекла системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2 проявляют более выраженную склонность к кристаллизации. Устойчивость стеклообразного состояния боросиликатных стекол снижается с повышением содержания оксида кремния.

В табл. 1 представлены результаты определения физико-химических характеристик синтезированных стекол. Показатель преломления определяли иммерсионным методом. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) находили с помощью дилатометра марки DIL-402 фирмы Netzsch (Германия).

Показатель преломления опытных боросиликатных стекол изменяется в пределах 1,4890 – 1,5215. Для обеспечения требуемой числовой апертуры оптического волокна $A > 1$ показатель преломления стекла для светоотражающей оболочки не должен превышать 1,50, что обеспечивается при молярном содержании R_2O, равном 10 %.

Стекла для светоотражающей оболочки оптического волокна должны иметь величину ТКЛР, составляющую $(60…65)\cdot10^{-7}$ K^{-1}, а для защитной оболочки – $(76…77)\cdot10^{-7}$ K^{-1}. Показатели ТКЛР в диапазоне $(60…77)\cdot10^{-7}$ K^{-1} обеспечиваются при содержании 10–15 % K_2O и 15–20 % Na_2O.

Температурную зависимость вязкости стекол в диапазоне значений 10^{10} – 10^4 Па·с определяли методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton

* Здесь и далее по тексту приведено молярное содержание, %.

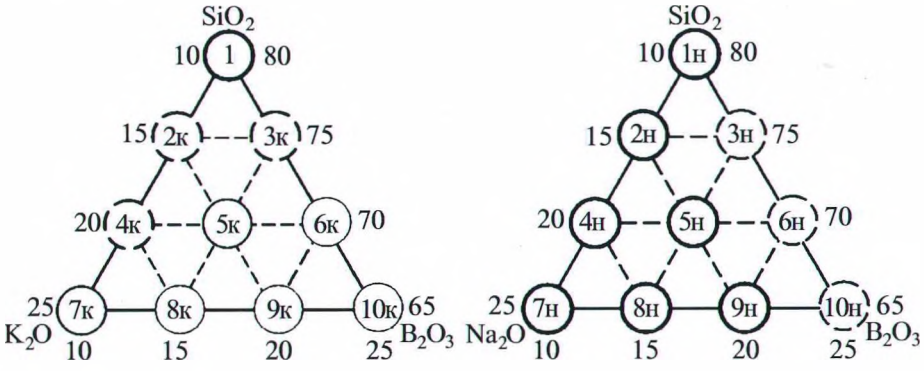

Рис. 1 Составы стекол системы R_2O–B_2O_3–SiO_2. Результаты градиентной термообработки

– кристаллическая корка; – кристаллическая пленка; – стекла без признаков кристаллизации

Цифры на рисунке показывают молярное содержание оксидов

Таблица 1. Физико-химические характеристики стекол

№ состава	Показатель преломления	ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}	№ состава	Показатель преломления	ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}
1к	1,5015	66,51	1н	1,5030	55,98
2к	1,5123	84,51	2н	1,5145	70,93
3к	1,5007	63,49	3н	1,5022	53,48
4к	1,5185	94,18	4н	1,5215	88,31
5к	1,5145	79,72	5н	1,5170	64,91
6к	1,4936	58,24	6н	1,4951	47,65
7к	1,5163	100,49	7н	1,5200	97,58
8к	1,5108	85,84	8н	1,5137	75,82
9к	1,5050	75,09	9н	1,5073	60,44
10к	1,4898	52,07	10н	1,4890	43,00

(США). Погрешность определения составляет 1…2 %.

На рис. 2 представлены температурные зависимости вязкости стекол при постоянном содержании B_2O_3, равном 10 %.

С ростом содержания оксида щелочного металла, вводимого взамен SiO_2, происходит закономерное снижение вязкости. Показатели вязкости натрийсодержащих стекол с равным молярным содержанием R_2O на 1 – 2 порядка ниже, чем калийсодержащих, при этом различие в данных показателях увеличивается по мере снижения температуры и перехода от жидкого к пластическому состоянию стеклообразного материала. Сле-дует отметить, что натрийсо-держащие стекла отличаются меньшим градиентом вязкости. Так при содержании R_2O, рав-ном 10 %, температурный интервал изменения

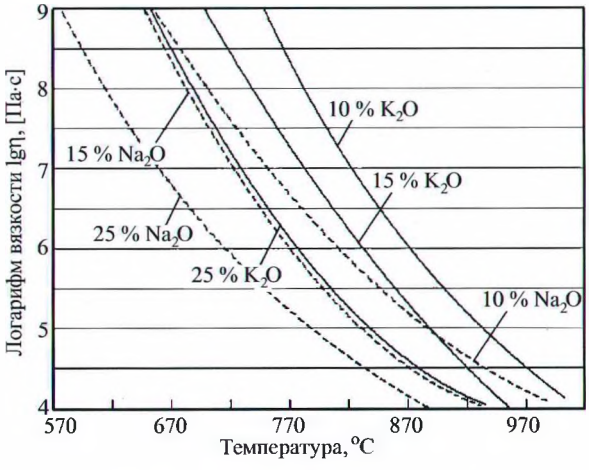

Рис. 2. Температурные зависимости вязкости стекол системы R_2O–B_2O_3–SiO_2 при постоянном молярном содержании B_2O_3, равном 10 %

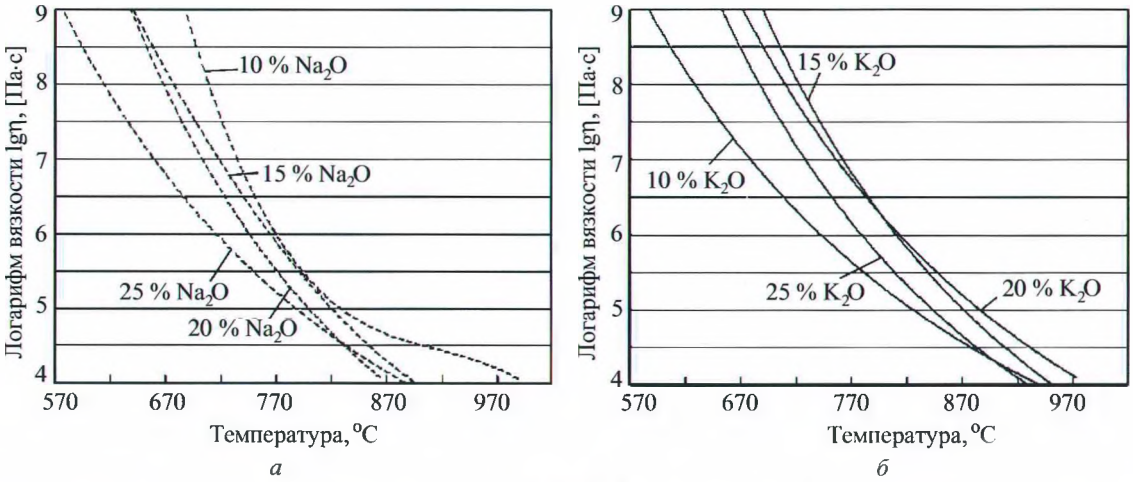

Рис. 3. Температурные зависимости вязкости стекол системы R_2O–B_2O_3–SiO_2 при постоянном молярном содержании SiO_2, равном 65 %. Боросиликатные стекла
а – натрийсодержащие; *б* – калийсодержащие

вязкости от 10^9 до 10^4 Па·с натрийсодержащих стекол составляет 343 °С, калийсодержащих – 254 °С, а при содержании R_2O, составляющем 25 %, – 319 и 284 °С соответственно. С повышением молярного содержания оксидов щелочных металлов различие в градиенте вязкости становится меньше. Автор работы [3] отмечает, что быстрое и монотонное снижение вязкости проявляется при малых добавках оксида щелочного металла, а с увеличением молярного содержания оксида типа R_2O более 10 – 20 % его влияние на вязкость становится менее выраженным.

Влияние замены B_2O_3 на K_2O при постоянном содержании SiO_2, равном 65 %, прослеживается на рис. 3.

Рост содержания Na_2O в составе опытных стекол обусловливает уменьшение градиента вязкости. Так, температурный интервал изменения вязкости от 10^9 до 10^4 Па·с для стекла, содержащего 15 % Na_2O, составляет 259 °С, а стекла с содержанием Na_2O 25 % – 320 °С.

В области значений свыше 10^5 Па·с вязкость натрийсодержащих стекол снижается с ростом содержания Na_2O. Обращает на себя внимание ход температурной зависимости вязкости стекла, содержащего 10 % Na_2O. Он характеризуется резким градиентом вязкости и изменением характера зависимости в области температур свыше 800 °С. Поскольку в данном составе содержится 25 % B_2O_3, следует полагать, что на характер кривой вязкости оказывает влияние фазовое разделение ликвационного типа.

Как показано в [4], ликвационное фазовое разделение, которое развивается в процессе термической обработки стекол с повышенным содержанием B_2O_3, приводит к росту показателей вязкости в диапазоне значений 10^{10} – 10^4 Па·с.

В отличие от натрийсодержащих стекол на температурной зависимости вязкости калий-содержащих стекол не прослеживается четкой закономерности повышения вязкости с ростом содержания K_2O: наиболее низкие значения вязкости характерны для стекол, содержащих 10 % K_2O, особенно в области значений вязкости свыше 10^6 Па·с. Стекла с содержанием K_2O, равным 15 %, характеризуются большим значением градиента вязкости, нежели стекла с содержанием K_2O, составляющим 20 %.

Дальнейшее повышение содержания K_2O приводит к снижению вязкости на один порядок. Наиболее существенное различие в показателях вязкости стекол с различным содержанием K_2O проявляется в области более низких температур, отвечающих пластическому состоянию. По мере повышения температуры кривые зависимости вязкости сближаются, т.е. в области жидкого состояния стеклообразного материала влияние концентрационных факторов на вязкость калийсодержащих стекол менее выражено.

По температурным зависимостям вязкости опытных стекол можно сделать вывод о том, что в области жидкого состояния стеклообразного материала влияние концентрационного фактора проявляется гораздо в меньшей степени, чем в области пластического состояния. При этом температура, соответствующая вязкости 10^4 Па·с, натрийсодержащих боросиликатных стекол на 60 – 80 °С ниже, чем калийсодержащих.

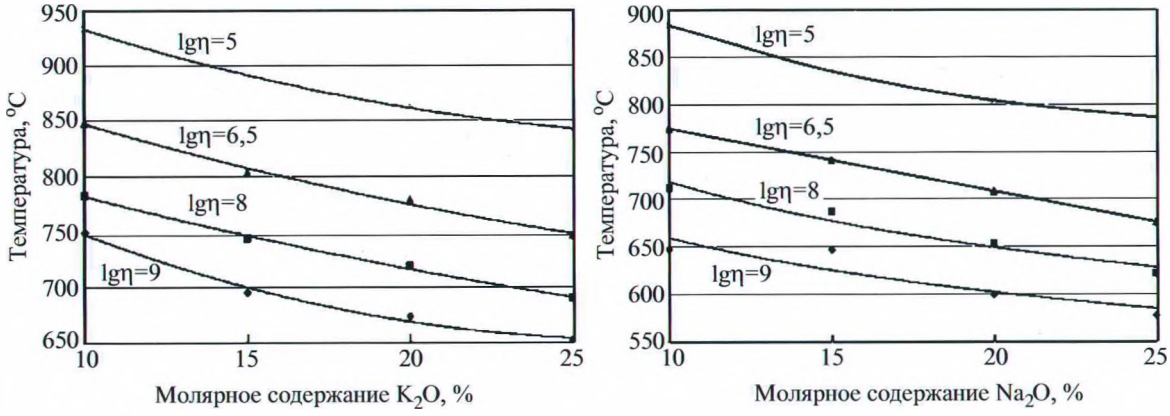

Рис. 4. Зависимости температуры при постоянных значениях вязкости от молярного содержания K_2O и Na_2O, вводимых взамен SiO_2

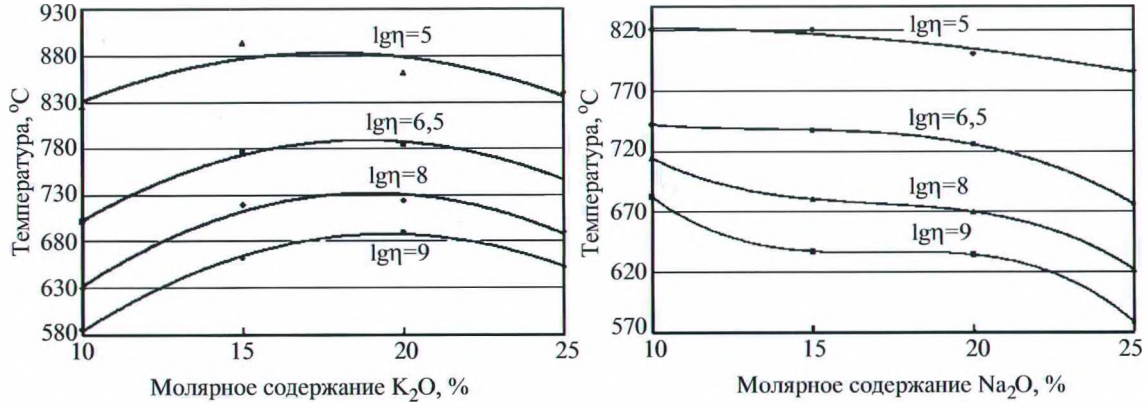

Рис. 5. Зависимости температуры при постоянных значениях вязкости от молярного содержания K_2O и Na_2O, вводимых взамен B_2O_3

На рис. 4 представлены зависимости температуры при постоянных значениях вязкости (изокомы) от содержания оксидов щелочных металлов, вводимых взамен SiO_2.

Как следует из рис. 4, происходит пропорциональное изменение вязкости с ростом содержания оксида щелочного металла в области температур ниже температуры Литтлтона, т.е. при переходе из жидкотекучего в пластическое состояние. В области значений вязкости менее $10^{6,5}$ Па·с наблюдается более выраженное снижение показателей при изменении молярного содержания компонентов от 10 до 15 %; дальнейшее повышение содержания оксидов щелочных металлов гораздо в меньшей степени оказывает влияние на показатели вязкости.

На рис. 5 представлены зависимости температуры при постоянных значениях вязкости (изокомы) от содержания оксидов щелочных металлов, вводимых взамен B_2O_3. Характер зависимостей определяется молярным соотношением R_2O/B_2O_3 в составе опытных стекол.

По показателям температуры стекол с различным содержанием K_2O, вводимого взамен B_2O_3, можно заключить, что оксид калия обладает менее выраженным флюсующим действием, чем оксид бора. На зависимостях изоком от содержания K_2O имеются максимумы при соотношении K_2O/B_2O_3, близком к единице. Увеличение соотношения K_2O/B_2O_3 обусловливает рост доли групп $[BO_{4/2}]K$. Вхождение данных групп в ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[SiO]_{4/2}$ обусловливает повышение степени связности структурных группировок и, соответственно, менее активное влияние щелочного металла на вязкость опытных стекол.

Замена B_2O_3 на Na_2O в исследуемых концентрационных пределах вызывает, как правило, снижение вязкости. Однако характер влияния оксида щелочного металла также определяется соотношением Na_2O/B_2O_3, что в наибольшей степени выражено при температурах выше температур Литтлтона ($\lg\eta = 6,6$).

Наиболее активное снижение вязкости с ростом содержания Na_2O наблюдается при соотношении Na_2O/B_2O_3 менее 0,7. При повышении данного соотношения до 1,3 влияние замены B_2O_3 на Na_2O практически не проявляется. Это связано с максимальным содержанием группировок $[BO_{4/2}]Na$ при соотношении Na_2O/B_2O_3, близком к единице, и, как следствие, повышении сил внутреннего трения за счет образования борокремнекислородных группировок.

Таким образом, выявлено сложное влияние концентрационных факторов на характер температурной зависимости вязкости стекол системы K_2O–B_2O_3–SiO_2. Оксид бора проявляет более выраженное флюсующее действие при значениях вязкости выше точки Литтлтона, чем оксид калия, при этом на характер температурной зависимости влияет соотношение K_2O/B_2O_3. Установленные температурные зависимости вязкости стекол позволяют выбрать составы стекол с широким температурным интервалом вязкости в области значений 10^9–10^4 Па·с, что является важным в области технологии получения жесткого оптического волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ***Дяденко М. В., Левицкий И. А.*** Стекла для получения жестких оптических волокон // Стекло и керамика. 2010. № 5. С. 31 – 37.
   Dyadenko M. V., Levitskii I. A. Glass for obtaining rigid optic fibers // Glass and Ceram. 2010. V. 67. N 5 – 6. P. 152 – 157.
2. ***Дяденко М. В., Левицкий И. А., Папко Л. Ф.*** Стекло для световедущей жилы многожильных световодов // Оптика-2011: сб. тез. докл. VII Междунар. конф. молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 17–21 октября 2011 г. / С.-Петербургск. гос. ун-т информационных технологий, механики и оптики. СПб.: НИУИТМО, 2011. С. 42 – 44.
3. ***Шелби Дж.*** Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир, 2006. 288 с.
4. ***Левицкий И. А., Папко Л. Ф.*** Влияние состава и структурных факторов на вязкость боросиликатных стекол и расплавов // Стекло и керамика. 2010. № 11. С. 4 – 7.
   Levitskii I. A., Papko L. F. Effect of composition and structural factors on the viscosity of borosilicate glasses and melts // Glass and Ceram. 2011. V. 67. N 11 – 12. P. 336 – 339.

Алешин Н.П., Бобров В.Т., Ланге Ю.В., Щербинский В.Г.

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОНТРОЛЬ

Серия "ДИАГНОСТИКА БЕЗОПАСНОСТИ"

Под общей редакцией академика РАН В.В. Клюева

М.: Издательский дом «Спектр», 2011. – 224 с.: ил.
ISBN 978-5-904270-59-9

Цена (с НДС 10%) – 690 руб.

Рекомендовано Научным советом по автоматизированным системам диагностики и испытаний РАН в качестве учебного пособия для подготовки специалистов по неразрушающему контролю и технической диагностике.

Изложены основы ультразвуковых (УЗ) методов неразрушающего контроля (НК). Значительное внимание уделено эхо- и теневому методам обнаружения дефектов, измерения толщины и физико-механических свойств деталей, узлов и сварных соединений, методам обработки информации и регистрации результатов контроля. Рассмотрены типовые схемы построения УЗ-преобразователей, приборов и систем автоматизированного контроля, их конструктивные особенности и технические характеристики, технология контроля массовой продукции. Приведены национальные и международные стандарты по УЗ НК, описаны стандартные образцы. Сформулированы требования по безопасности УЗ-контроля.

Книга может быть использована в качестве пособия для подготовки студентов и специалистов, обучающихся по направлениям технической диагностики, контроля качества и безопасности изделий и конструкций.

Учебное пособие рекомендуется для подготовки к аттестации специалистов 1, 2 и 3 уровней НК по международной и европейской системам аттестации, а также в качестве базового материала для дистанционного обучения специалистов по НК.

ООО «Издательский дом «Спектр», 119048, Москва, ул. Усачева, д. 35, стр. 1

Заявки принимаются по почте, по телефону или по e-mail: info@idspektr.ru, idzakaz@rambler.ru

Контактные телефоны: **(495) 514-26-34, 514-76-50.** Подробная информация на сайте **www.idspektr.ru**