

Вестник Брестского государственного технического университета. – 2024. – № 1 (133). С. 10–13.

3. Перспективные направления утилизации солевого шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» / М.И. Кузьменков [и др.] // Нефтехимия – 2018, Минск, 27–30 ноября 2018 г.: в 2 ч. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск: БГТУ, 2018. – Ч. 1. – С. 168-170.

УДК 666.22

М.В. Дяденко, вед. науч. сотр., канд. техн. наук, доц.;
И.А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Разработка новых составов стекол для волоконной оптики предопределяет изучение не только их оптических и технологических свойств, но и комплекса теплофизических характеристик.

Так, термическое расширение и теплоемкость определяют условия синтеза и формования оптических стекол, а также возможность изготовления на их основе жесткого оптического волокна и волоконно-оптических изделий. Корректный подбор стекол для волоконной оптики по величине термического расширения определяет качество жесткого оптического волокна и возможность его изготовления.

Теплоемкость определяет способность стекла поглощать тепловую энергию, величина которой определяется колебательным спектром. Для стекол волоконной оптики величина теплоемкости определяет тепловую инерцию и скорость выравнивания температуры по толщине волоконно-оптического элемента в процессе его изготовления и, как результат, его термическую однородность, от которой зависит качество получаемого волоконно-оптического изделия.

К стеклам для оболочек жесткого оптического волокна предъявляется ряд требований: химическая совместимость между собой и со стеклом световедущей жилы; требуемая величина показателя преломления, обеспечивающая апертуру волокна не менее 1,0; согласованность стекол оболочек и световедущей жилы по термическому расширению и вязкостным характеристикам [1].

Согласованность стекол оптического волокна по величине температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) обеспечивает его термомеханическую прочность.

Целью настоящей работы является разработка составов оптических стекол типа кроны с величиной ТКЛР $(75 \pm 3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для светоотражающей оболочки и $(80 \pm 3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для защитной оболочки.

В связи с этим синтез опытных стекол в промышленных условиях осуществлялся на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при следующем содержании компонентов, мол. %: 42,5–50,0 SiO_2 , 37,5–45,0 B_2O_3 , 12,5–17,5 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$.

Изучение ТКЛР опытных стекол осуществлялось dilatометрическим методом, по результатам которого установлено, что данный показатель находится в пределах $(70-85) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

На рисунке 1 представлено влияние суммарного содержания $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (далее – R_2O), вводимого взамен оксида бора в количестве от 12,5 до 17,5 мол. %, на величину ТКЛР.

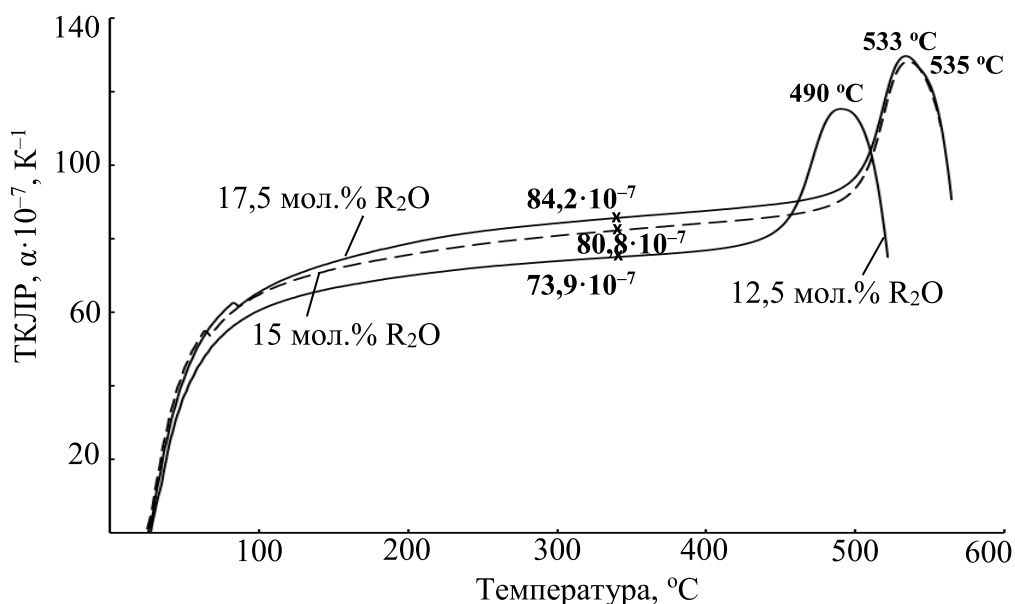


Рисунок 1 – Влияние R_2O на величину ТКЛР опытных стекол

Как следует из рисунка 1, с ростом содержания оксидов щелочных металлов, вводимых взамен B_2O_3 , ТКЛР опытных стекол повышается за счет заполнения структурных пустот катионами натрия и калия, препятствуя изгибу связей, ответственному за низкую величину термического расширения.

На рисунке 2 представлено влияние R_2O , вводимого взамен оксида кремния в количестве от 12,5 до 17,5 мол. %, на величину ТКЛР.

Как следует из рисунка 2, с ростом содержания оксидов типа R_2O , вводимых взамен SiO_2 , ТКЛР опытных стекол повышается, при этом более значимо, чем в предыдущем случае.

В соответствии с асимметричностью кривой потенциальной энергии Кондона–Морзе [2] с ростом температуры среднее межатом-

ное расстояние увеличивается. Степень асимметрии зависит от прочности химической связи и от соотношения мостиковых и немостиковых атомов кислорода. Вышеуказанная эквимольная замена R_2O на SiO_2 обуславливает преобразование мостиковых атомов кислорода в немостиковые, вызывая увеличение асимметрии связи с соседним атомом кремния [2]. В результате роста доли немостиковых атомов кислорода, усиливающих асимметрию связи $Si-O$, а также заполнения структурных пустот оксидами-модификаторами, препятствующих изгибу связей, ответственному за низкую величину ТКЛР, наблюдается повышение величины термического расширения опытных стекол.

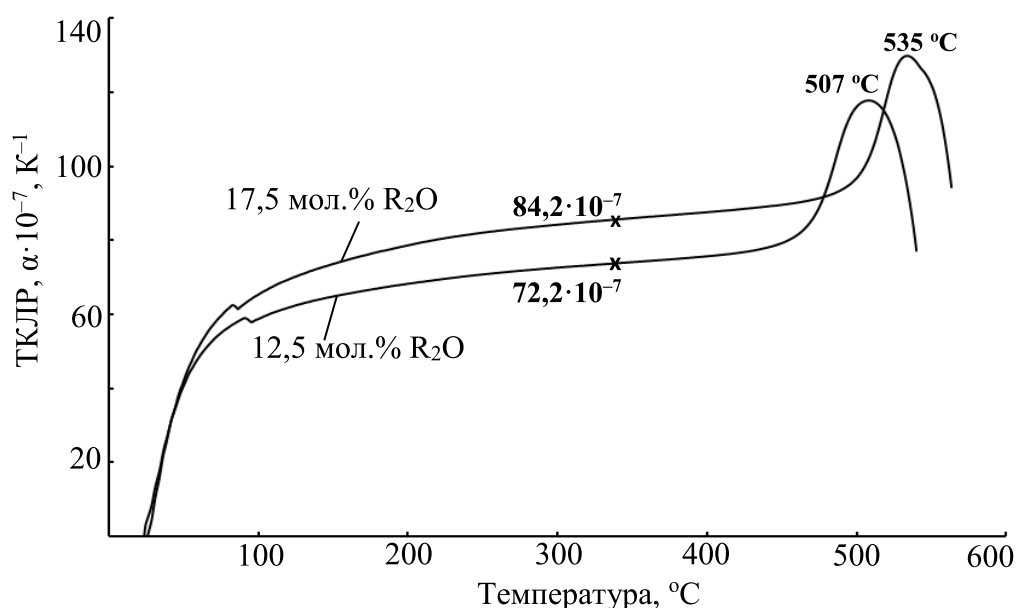


Рисунок 2 – Влияние R_2O на величину ТКЛР опытных стекол

В результате проведенного исследования требуемые показатели ТКЛР для стекла светоотражающей оболочки достигаются при содержании 50–52 мол. % SiO_2 и соотношении B_2O_3/R_2O , составляющем 3,0–3,1. Для стекла защитной оболочки данное соотношение должно составлять 2,7–2,8, а содержание SiO_2 – 42–44 мол. %.

Теплоемкость характеризует способность материала поглощать энергию, которая определяется колебательным спектром химических связей. Для стекол волоконной оптики эти показатели играют значительную роль в процессе вытягивания одно- и многожильного оптического волокна, так как именно их величина будет определять скорость выравнивания температуры по сечению волокна (рисунок 2).

В настоящей работе изучено влияние оксидов типа R_2O , вводимых взамен оксида бора в количестве от 12,5 до 17,5 мол. %.

Установлено, что изменение теплоемкости происходит в соответствии с параболическим характером. С ростом содержания R_2O от

12,5 до 15,0 мол. % наблюдается рост теплоемкости при 50 °С от 0,87 до 0,95 Дж/г·К, что вызвано, очевидно, полимеризацией кремнекислородного каркаса стекла за счет формирования комплексов $[\text{BO}_4]\text{R}^+$. В результате этого введение ионов щелочных металлов не приводит к структурным разрывам, а способствует образованию трехмерноразвитого борокремнекислородного каркаса стекла.

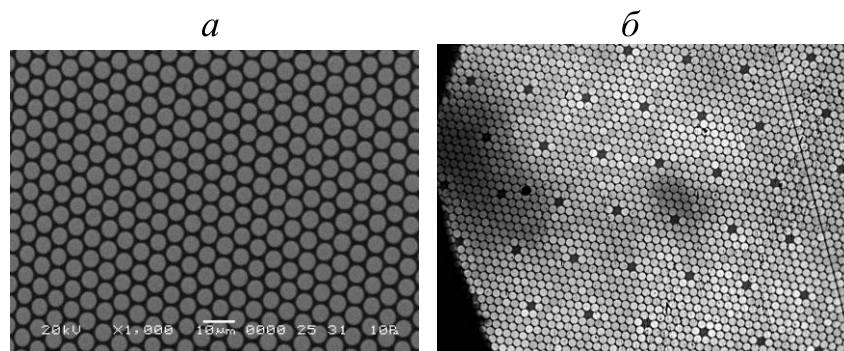


Рисунок 3 – Внешний вид оптического волокна, полученного методом двойного тигля (а) и штабиковым методом (б)

Теплоемкость твердых стеклообразных полимеров представлена как колебаниями основного структурного каркаса стекла, так и связей типа $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ (где Me – ионы R^+ , R^{2+}). При этом колебания структурного каркаса являются низкочастотными, акустическими и вносят основной вклад в величину теплоемкости. Поэтому чем выше доля ковалентносвязанных структурных единиц, тем больше требуется тепловой энергии для повышения их колебаний.

Последующие добавки R_2O в количестве до 17,5 мол. % вызывает уменьшение теплоемкости от 0,95 до 0,82 Дж/г·К. По-видимому, с последующим введением R_2O ионы R^+ заполняют октаэдрические пустоты между кислородными атомами и связывают их электростатическими силами, вызывая общее ослабление структурного каркаса стекла.

Величина теплопроводности в данном случае отражает способность стекла проводить тепло в градиентном температурном поле.

Для стекол, в составе которых присутствуют два стеклообразователя, зависимость теплопроводности от химического состава выражается нелинейной функцией, зависящей от распределения оксидов-стеклообразователей в структуре стекла.

Проведено изучение коэффициента теплопроводности опытных боросиликатных стекол в интервале температур от 50 до 500 °С, по результатам которого установлено, что данный показатель изменяется в пределах 0,70–0,95 Вт/м·К. При этом температурная зависимость коэффициента теплопроводности имеет параболический характер, что обусловлено следующим.

Теплопроводность стекол возрастает с увеличением длины свободного пробега фононов вследствие повышения степени связности структурного каркаса стекла. Иначе говоря, наличие структурных разрывов вызывает рассеяние фононов и, как результат, снижение теплопроводности стекол.

Снижение теплопроводности боросиликатных стекол, используемых для оболочек оптического волокна, наряду с несогласованностью по величине теплоемкости со стеклом световедущей жилы является причиной производственного брака при получении многожильного и мультимногожильного оптического волокна и волоконно-оптических изделий на их основе – отсутствия вакуумплотности готового изделия и нарушения геометрии отдельных световодов (рисунок 4).

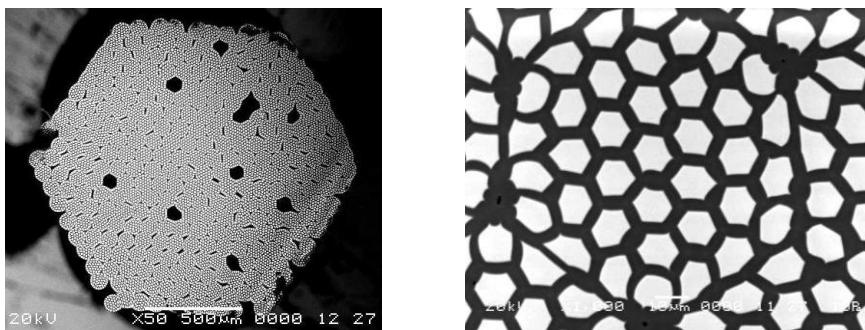


Рисунок 4 – Нарушение геометрии световодов в многожильном оптическом волокне

Изучение структуры опытных боросиликатных стекол методом ИК-спектроскопии подтвердило обоснованность выводов, полученных при изучении теплофизических характеристик.

Проведенные исследования позволили установить, что для получения многожильного оптического волокна и волоконно-оптических изделий на его основе с требуемой геометрией светоотражающую и защитную оболочки следует получать на основе боросиликатных составов с молярным соотношением B_2O_3/R_2O , составляющим 2,7–3,1, и включающих 42–52 мол.% SiO_2 .

*Исследования выполнены при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.1.04 (НИР 5)
ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» подпрограммы «Химические технологии, процессы и реагенты».*

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник технолога-оптика / М.А. Окатов [и др.]. – СПб: Политехника, 2004. – 679 с.
2. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. – М.: Мир, 2006. – 288 с.