

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.223.9

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛ ДЛЯ ОБОЛОЧЕК ЖЕСТКОГО МНОГОМОДОВОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

© 2014 г. М. В. Дяденко, канд. техн. наук

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Исследованы стекла для светоотражающей и защитной оболочек оптического волокна, синтезированные на основе системы $R_2O-B_2O_3-SiO_2$, где R_2O-Na_2O и K_2O . Установлены закономерности влияния оксидов на стеклообразующую способность опытных стекол, склонность их к кристаллизации в температурном интервале вытягивания оптического волокна, на термические и оптические характеристики. Установлены закономерности влияния состава и структурных факторов на реологические свойства стекол для оболочек оптического волокна. Определено оптимальное содержание добавок Al_2O_3 , BaO и MgO , введение которых в состав стекол для светоотражающей оболочки обеспечивает температурный интервал изменения вязкости стекол 10^9-10^4 Па с не менее 360 °С. Обеспечено согласование стекол для светоотражающей и защитной оболочек со стеклом световедущей жилы по показателям вязкости.

Ключевые слова: оптическое волокно, светоотражающая оболочка, защитная оболочка, показатель преломления, кристаллизационная способность, вязкость.

Коды OCIS: 060.2310, 160.2750, 000.1570, 160.4670, 160.4760, 060.2340.

Поступила в редакцию 04.05.2014.

Различают волоконно-оптические (ВО) изделия, изготовленные на основе гибкого и жесткого многомодового оптического волокна. Данная работа посвящена волоконной оптике на основе жесткого волокна и решает важную задачу обеспечения надежности и мобильности приборов и составляющих их компонентов – ВО элементов. К ним относятся ВО жгуты, ВО пластины, фоконны и твистеры, которые находят широкое применение в медицине, электронике, автомобилестроении и других отраслях народного хозяйства. В частности, в последние годы в мировой практике ВО элементы широко используются в приборах ночного видения – в электронно-оптических преобразователях, которые характеризуются высоким качеством изображения по всему полю экрана.

Исследования в области разработки и получения стекол для оптического волокна начали активно проводиться в середине прошлого столетия в СССР и странах Западной Европы.

Значительная часть исследований по разработке составов стекол для волоконной оптики выполнялась в таких странах, как СССР, США, Корея, Китай, Япония, ФРГ, Чехия и Франция [1–6]. В настоящее время основная доля исследований в области составов стекол для волоконной оптики приходится на те же страны [7–14].

По результатам анализа литературы установлено, что известные составы не в полной мере отвечают требованиям, предъявляемым к этим стеклам: проявляется склонность к фазовому разделению в температурном интервале $700-1100$ °С, не во всех случаях обеспечивается высокая числовая апертура оптического волокна, зачастую отсутствует согласованность по показателям вязкости и, кроме того, шихтовые составы характеризуются наличием веществ первого класса опасности.

Оптическое волокно включает световедущую жилу, светоотражающую и защитную оболочку.

В Республике Беларусь производство ВО изделий осуществляется на ОАО “Завод “Оптик” (г. Лида). Существенной проблемой данного производства является низкий выход годной продукции, что связано главным образом с кристаллизацией стекла для световедущей жилы в процессе вытягивания волокна. Рост спроса на изделия волоконной оптики требует увеличения объема производства, поэтому актуальным является повышение качества продукции и снижение ее себестоимости за счет совершенствования составов стекол и снижения технологических потерь на стадии вытягивания оптического волокна.

Задачи повышения качества ВО изделий (ВО пластин, фоконов, твистеров) требуют оптимизации составов стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек.

Характеристики стекла для световедущей жилы, разработанного нами на основе системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ приведены в работах [15, 16].

При разработке составов стекол для оболочек первостепенной и наиболее сложной задачей являлось их согласование со стеклом световедущей жилы по реологическим характеристикам, от которых зависит стабильность геометрических параметров оптического волокна и чистота поля зрения ВО изделий. Поэтому в настоящей работе значительное внимание уделено разработке составов стекол для светоотражающей и защитной оболочек.

Система $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ является основой для разработки стекол с низким показателем преломления, применяемых в производстве жесткого оптического волокна в качестве светоотражающей и защитной оболочек.

Стекло для светоотражающей оболочки жесткого оптического волокна должно 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.

При выборе составов стекол для светоотражающей оболочки исходили из следующих требований:

– показатель преломления должен быть не выше 1,49;

– устойчивость к кристаллизации при длительных изотермических выдержках в температурном интервале 600–1100 °С;

– интервал выработки должен составлять не менее 360 °С при изменении вязкости в пределах $10^9\text{--}10^4$ Па с;

– значение ТКЛР должно находиться в пределах $(60\text{--}70)\times 10^{-7}$ К⁻¹.

Особенно актуальным является обеспечение устойчивости стекол к кристаллизации при получении оптического волокна, вытягивание которого осуществляется в интервале температур 800–1100 °С, и ВО изделий, которые изготавливают при температурах 600–700 °С. Подавление процессов кристаллизации в боросиликатных стеклах в температурном интервале 600–1100 °С является сложной технологической задачей, поскольку в указанной области температур при длительных изотермических выдержках происходят процессы фазового разделения.

Для обеспечения стабильности процесса вытягивания одножильных и многожильных оптических волокон, а также высокого качества получаемых на их основе ВО изделий необходимо, чтобы температурный интервал изменения вязкости от 10^9 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 световедущей жилы в интервале температур, превышающих 800 °С.

В качестве основы для разработки стекол светоотражающей оболочки оптического волокна выбрана система $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, где R_2O – Na_2O и K_2O . Отсутствие в литературе систематизированных данных по реологическим свойствам стекол систем $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (серия “к”) и $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (серия “н”) в интервале значений $10^9\text{--}10^4$ Па с предопределило синтез и исследование достаточно широкой области составов, включающей SiO_2 – 65–80%, B_2O_3 – 10–25%, R_2O – 10–25% (рис. 1)¹.

Выбор системы обусловлен требованиями, предъявляемыми к стеклам для светоотражающей оболочки. Так, для синтеза стекол с низким показателем преломления необходимо, чтобы в их составе содержалось значительное количество оксидов-стеклообразователей, обеспечивающих рост мостиковых атомов кислорода в структуре исследуемых стекол. Немостиковые атомы кислорода более поляризуемы, чем мостиковые, поэтому уменьшение количества немостиковых атомов кислорода

¹ Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено молярное содержание, мол. %.

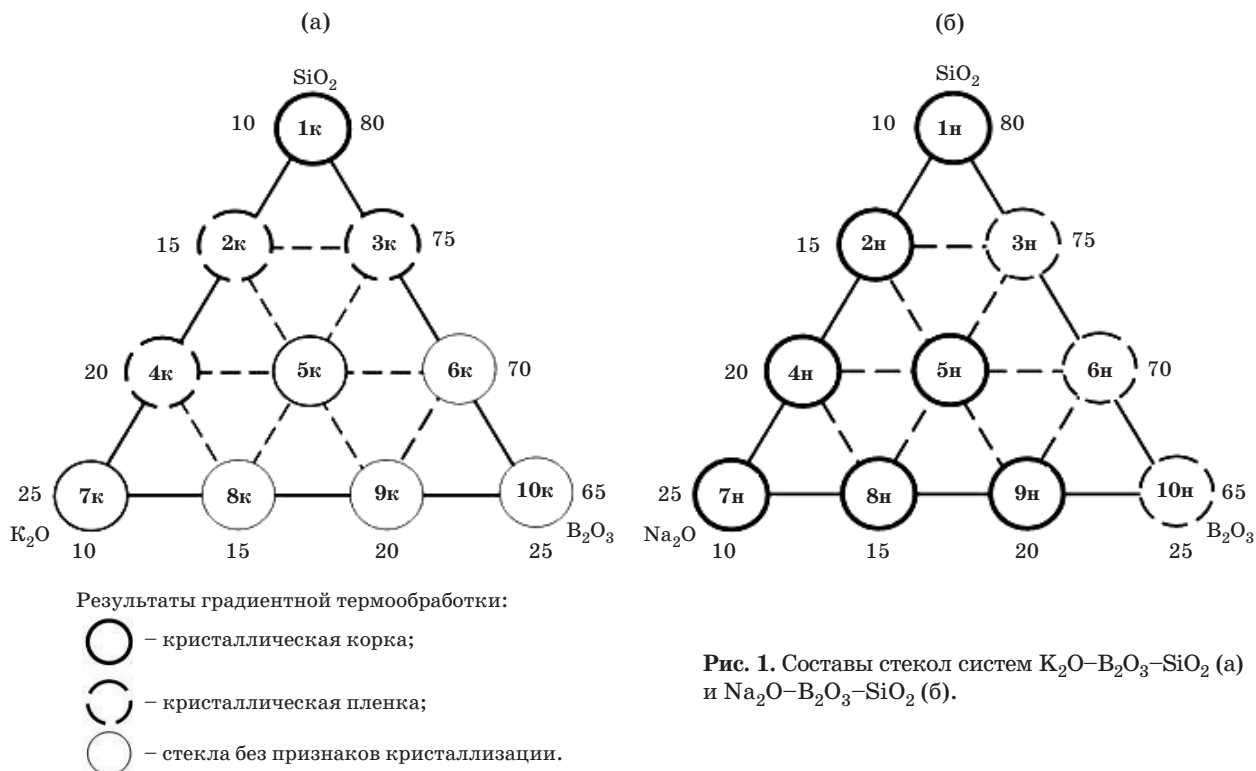


Рис. 1. Составы стекол систем $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ (а) и $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ (б).

способствует снижению показателя преломления. Для выполнения поставленной задачи целесообразно использовать щелочесодержащие боросиликатные стекла, из которых более устойчивы к фазовому разделению калий- и натрийсодержащие составы. Известно [17], что в литиевоборосиликатных системах существуют большие области несмешиваемости.

Опытные стекла синтезировались в газовой печи периодического действия при максимальной температуре 1500 °С.

По результатам электронно-микроскопических исследований установлено, что стекла с содержанием оксида бора 20% склонны к бинадальной (капельной) ликвации, а стекла, включающие 25% B_2O_3 , – к спинадальной (каркасной).

Стекло для светотражающей оболочки должно обеспечивать высокую устойчивость стеклообразного состояния в интервале температур 600–1100 °С. В этом отношении калийсодержащие стекла характеризуются более высокой устойчивостью к кристаллизации: стекла с соотношением модификаторов и стеклообразователей, равным 0,11–0,17, не проявляют признаков кристаллизации при их термообработке в течение 24 ч.

Стекла системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ проявляют более выраженную склонность к кристаллизации. Устойчивость стеклообразного состояния

стекол снижается с повышением содержания оксида кремния. Наибольшую склонность к кристаллизации проявляет стекло с 80%-ным содержанием SiO_2 .

Показатель преломления опытных боросиликатных стекол изменяется в пределах 1,4890–1,5215.

Как известно [18], рабочей характеристикой оптического волокна является его числовая апертура A , которая определяет пропускающую способность волокна при передаче световой энергии на расстояние и должна составлять не менее 1,0:

$$A = \sqrt{(n_1^2 - n_2^2)}, \quad (1)$$

где n_1 – показатель преломления световедущей жилы, n_2 – показатель преломления светотражающей оболочки.

При показателе преломления разработанного стекла для световедущей жилы, равным $1,8050 \pm 0,0005$, числовая апертура оптического волокна $A > 1$ достигается, если показатель преломления стекла светотражающей оболочки составляет не более 1,4900. Поскольку величина указанного показателя определяется содержанием оксидов-модификаторов, то данное требование обеспечивается при количестве R_2O (K_2O и Na_2O) не более 15%.

Термомеханическая прочность оптического волокна определяется значением ТКЛР стекол

световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек. В настоящее время в производстве оптического волокна соотношение ТКЛР указанных стекол составляет 1:0,6:1. Повышение термомеханической прочности оптического волокна достигнуто нами при изменении указанного соотношения до значений 1:(0,8–0,85):1. Это требование обеспечивается при ТКЛР стекла светоотражающей оболочки $(60–65) \times 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, что отвечает содержанию K_2O – 10–15% и Na_2O – 15–20%.

Температурная зависимость вязкости стекол в диапазоне значений $10^9–10^4 \text{ Па}$ с определялась методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 (фирма “Orton”, США).

С ростом содержания оксида щелочного металла, вводимого взамен SiO_2 , происходит закономерное снижение вязкости (рис. 2). Показатели вязкости натрийсодержащих стекол с равной концентрацией 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. Кроме того, натрийсодержащие стекла отличаются меньшим градиентом вязкости. С повышением концентрации оксидов щелочных металлов различие в градиенте вязкости становится меньше.

Влияние замены V_2O_5 на K_2O при постоянном содержании SiO_2 , равном 65%, иллюстрирует рис. 3.

Рост содержания Na_2O в составе опытных стекол обуславливает уменьшение градиента

вязкости. В области значений выше 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 выше $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Поскольку в данном составе содержится 25% V_2O_5 , следует полагать, что на характер кривой вязкости оказывает влияние фазовое разделение ликвационного типа.

Так, в работе [19] показано, что ликвационное фазовое разделение, которое развивается в процессе термической обработки стекол с по-

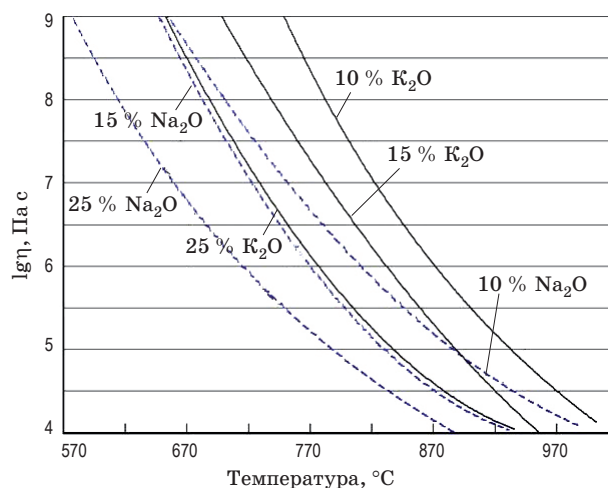


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости η стекол системы $\text{R}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ при постоянном содержании V_2O_5 , равном 10%.

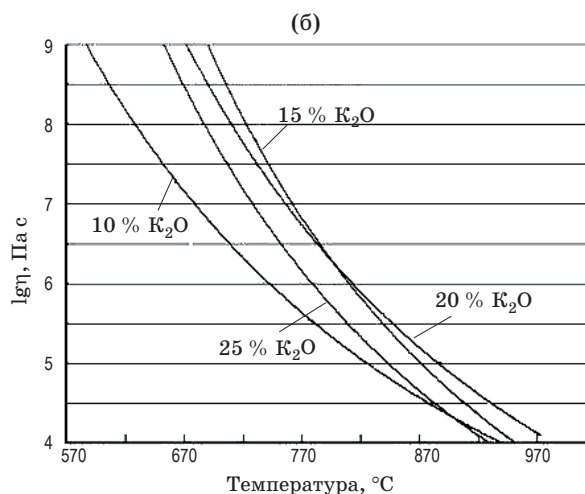
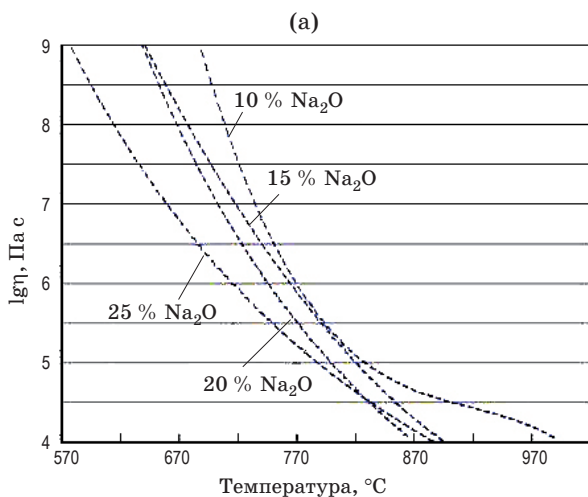


Рис. 3. Температурные зависимости вязкости стекол системы $\text{R}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ при постоянном содержании SiO_2 , равном 65%. Боросиликатные стекла: а – натрийсодержащие; б – калийсодержащие.

вышенным содержанием V_2O_5 , приводит к росту показателей вязкости в диапазоне значений 10^9 – 10^4 Па с.

В отличие от натрийсодержащих стекол на температурной зависимости вязкости калийсодержащих стекол не прослеживается закономерность с ростом содержания K_2O : наиболее низкие значения вязкости характерны для стекол, содержащих 10% K_2O , особенно в области значений вязкости выше 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 порядок. Наиболее существенное различие в показателях вязкости стекол с различным содержанием K_2O проявляется в области температур, отвечающих пластическому состоянию. По мере повышения температуры кривые вязкости сближаются, что свидетельствует о менее выраженном влиянии концентрационных факторов на вязкость калийсодержащих стекол в области жидкого состояния стеклообразного материала.

По температурным зависимостям вязкости опытных стекол можно сделать вывод, что в области жидкого состояния стеклообразного материала влияние концентрационного фактора проявляется в гораздо 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.

По показателям температуры стекол с различным содержанием K_2O , вводимого взамен V_2O_5 , можно заключить, что оксид калия обладает менее выраженным воздействием как флюса, чем оксид бора. Дело в том, что увеличение соотношения K_2O/V_2O_5 обуславливает рост доли групп $[BO_{4/2}]K$. Вхождение данных групп в ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[SiO]_{4/2}$ повышает степень связности структурных группировок и, соответственно, менее активное влияние щелочного металла на вязкость опытных стекол.

Установлено, что максимальные показатели вязкости достигаются при соотношении R_2O/V_2O_5 в составе стекол, близком к единице. Это связано с изменением координационного состояния бора и, как следствие, степени связности структурных группировок.

По результатам проведенных исследований определена область составов калийсодержащих стекол, наиболее устойчивых к кристаллизации в интервале 600–1100 °С, вязкостные характеристики которых в максимальной степени обеспечивают стабильность процесса вытягивания оптического волокна. Показатель преломления стекол оптимальной области составляет 1,47–1,49, а ТКЛР изменяется в пределах $(60-70) \times 10^{-7} K^{-1}$. Наиболее полно отвечают требованиям для светоотражающей оболочки стекла составов, включающих SiO_2 – 70–75%, V_2O_5 – 15–20% и K_2O – 10–15%. Для регулирования их вязкостных характеристик и повышения устойчивости стеклообразного состояния в процессе длительных изотермических выдержек синтезирована серия опытных стекол на основе оптимального состава серии “к” с частичной заменой оксида калия на Na_2O в количестве от 2,5 до 10% с шагом 2,5% (серия “КН”).

Экспериментально определено, что необходимым условием повышения устойчивости стеклообразного состояния опытных стекол в процессе длительных изотермических выдержек является использование в их составе сочетания оксидов натрия и калия в соотношении от 1:5 до 1:2 при их суммарном содержании 12%.

Совместное введение Na_2O и K_2O в состав опытных стекол для светоотражающей оболочки оптического волокна является предпочтительным и с точки зрения влияния на вязкостные характеристики. Выявлено, что последовательная эквимольная замена K_2O на Na_2O в составе опытных стекол обуславливает снижение показателей вязкости в измеряемом диапазоне на 1–1,5 порядка, при этом градиент вязкости несколько уменьшается. Следует отметить, что показатель преломления опытных стекол при изменении соотношения $Na_2O:K_2O$ от 1:5 до 1:2 возрастает на 0,0009.

Таким образом, синтезировано стекло для светоотражающей оболочки на основе системы $Na_2O-K_2O-V_2O_5-SiO_2$ при соотношении $Na_2O:K_2O$, равном 1:3, устойчивое к кристаллизации, характеризующееся показателем преломления 1,4837 и значением ТКЛР $61,93 \times 10^{-7} K^{-1}$. Однако температурный интервал изменения вязкости данного стекла в интервале значений 10^9 – 10^4 Па с составляет 335 °С, что требует его модифицирования. Дело в том, что уменьшение температурной зависимости вязкости оказывает влияние на изменение толщины оболочки

и на качество вытягиваемого оптического волокна. Так, увеличение толщины светоотражающей оболочки при постоянном диаметре оптического волокна приводит к сокращению площади, занимаемой световедущей жилой (“рабочая площадь”), и к снижению пропускной способности оптического волокна. Поэтому необходимы дальнейшие исследования в области согласования стекол световедущей жилы и светоотражающей оболочки по показателям вязкости в интервале значений 10^9 – 10^4 Па с.

На последующих этапах работы базовый состав стекла системы Na_2O – K_2O – B_2O_3 – SiO_2 модифицирован оксидами двух- и трехвалентных элементов с целью повышения устойчивости стекол к фазовому разделению и корректировки их вязкостных характеристик при обеспечении значения показателя преломления 1,47–1,49 и ТКЛР, составляющего $(60\text{--}70)\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Учитывая, что оптическое волокно имеет две оболочки, в том числе интенсивно окрашенную, необходимо снизить или исключить диффузию ионов-красителей в светоотражающую оболочку и световедущую жилу. Это достигается путем увеличения плотности упаковки структурных элементов стекла за счет введения модификаторов, которые заполняют структурные полости.

В качестве модификаторов использовались оксиды Al_2O_3 , BaO , CaO и MgO . Ионы щелочных и щелочноземельных металлов, имея различные размеры ионных радиусов, распределяются по пустотам структурной сетки и уплотняют структуру стекла в целом.

Выбор оксида алюминия обоснован его влиянием на процессы фазового разделения. Как известно [20], введение Al_2O_3 в состав малощелочных боросиликатных стекол, с одной стороны, снижает развитие явлений фазового разделения, а с другой – приводит к изменению свойств стекол в связи с изменением координации как алюминия, так и бора при ином соотношении между ними. Использование Al_2O_3 , введенного вместо SiO_2 , сопровождается незначительным увеличением показателя преломления, что обусловлено более высокими значениями рефракции и поляризуемости для иона алюминия по сравнению с Si^{4+} . Наиболее оптимальным (с позиций влияния оксида алюминия на показатель преломления и температурную зависимость вязкости) является использование 2–4% -ного содержания Al_2O_3 .

Определено, что замена K_2O на оксиды группы RO в количестве до 3–5% вызывает развитие разной степени фазового разделения. Наиболее высокой устойчивостью к кристаллизации характеризуются стекла, содержащие добавки оксидов бария и магния в пределах 2–3%.

Наибольший вклад в значение показателя преломления вносит BaO , а наименьший – MgO , что связано с различной электронной плотностью и различной поляризуемостью катионов вводимых оксидов. Введение BaO в состав опытных стекол необходимо ограничивать, так как увеличение показателя преломления светоотражающей оболочки будет способствовать снижению апертуры оптического волокна.

Исследовано влияние BaO и MgO на реологические свойства стекол системы K_2O – Na_2O – B_2O_3 – SiO_2 , и определено их оптимальное содержание (1–2%), которое обеспечивает температурный интервал не менее 360°C при изменении вязкости стекол от 10^9 до 10^4 Па с.

По результатам проведенных исследований установлено, что для получения оптического волокна с высокой термомеханической прочностью целесообразным является использование в качестве светоотражающей оболочки стекла оптимального состава серии “КН”, модифицированного следующими оксидами: Al_2O_3 – 4%, BaO – 1% и MgO – 1%.

Разработанный состав стекла для светоотражающей оболочки прошел производственные испытания, по результатам которых установлено, что стекло может быть использовано при получении оптического волокна в качестве светоотражающей оболочки с целью стабилизации технологического процесса производства. Указанное стекло характеризуется отсутствием признаков фазового разделения при его термообработке в течение 24 ч, показателем преломления 1,4887, значением ТКЛР, равным $63,12\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, и температурным интервалом изменения вязкости 10^9 – 10^4 Па с, составляющим 380°C , что обеспечивает стабильность процессов вытягивания оптического волокна и перетяжки световодов.

Защитная оболочка оптического волокна служит для предупреждения нежелательного попадания светового луча из светоотражающей оболочки в соседний световод или в окружающую среду. К стеклу для защитной оболочки предъявляются следующие требования:

– высокая оптическая плотность в видимом диапазоне излучения;

– согласование по значению ТКЛР со стеклом световедущей жилы, ТКЛР которого составляет $77,8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$;

– устойчивость к кристаллизации при длительных изотермических выдержках;

– согласование со стеклами световедущей жилы и светоотражающей оболочки по показателям вязкости в температурном интервале формования.

Стекло для защитной оболочки должно исключать пропускание света в видимой области спектра. С этой целью в его состав вводились красители CoO , NiO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , которые поглощают свет в видимой части спектра.

Для разработки стекол защитной оболочки в качестве базовой выбрана система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Как показано выше, совместное введение оксидов калия и натрия позволяет подавить фазовое разделение и получить некристаллизующиеся в процессе длительной термообработки стекла. В отличие от стекла светоотражающей оболочки, которое должно иметь как можно более низкий показатель преломления, для стекла защитной оболочки оптические постоянные не нормируются. Это позволяет регулировать реологические и термические свойства данного стекла путем введения оксидов-модификаторов (BaO , CaO , MgO и Al_2O_3). Усложнение состава стекол за счет введения модификаторов позволяет получить более плотную упаковку структуры и, как следствие, снизить диффузию красителей из защитной оболочки. Диффузия ионов-красителей, характеризующихся высокой поглощающей способностью, приводит к снижению чистоты поля зрения ВО изделий. При создании структур “световедущая жила–светоотражающая оболочка–защитная оболочка” в отношении стекла защитной оболочки основной задачей является его согласование со стеклом световедущей жилы по вязкостным и термическим характеристикам.

Проведен синтез стекол 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 оксидов: SiO_2 – 60–80%, B_2O_3 – 5–25% и Na_2O – 5–25% (рис. 4). Оксиды Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO и BaO введены в качестве постоянных добавок, их суммарное содержание составляло 10%. В состав опытных стекол для защитной оболочки вводились (сверх 100%) красители: CoO , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 в количестве 0,4, 0,45 и 0,4 мас.% соответственно.

Синтез стекол для защитной оболочки осуществлялся при максимальной температуре

$1450 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$. Опытные стекла характеризовались отсутствием кристаллических включений и признаков фазового разделения.

По результатам исследования кристаллизационной способности опытных стекол, которая оценивалась при градиентной термообработке в течение 6 ч, признаки кристаллизации проявляются у образцов с повышенным количеством модификатора Na_2O , составляющим 15–25%, при содержании B_2O_3 5–10%. Следовательно, область составов стекол, устойчивых к фазовому разделению, включает Na_2O – 5–10%; B_2O_3 – 5–20%; SiO_2 – 65–80%.

Значение ТКЛР опытных стекол для защитной оболочки изменяется в пределах $(46-114) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. При этом ТКЛР стекол с содержанием B_2O_3 10–15% и Na_2O 10–15% находится в интервале $(74-80) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что наиболее близко к значению ТКЛР стекла световедущей жилы, составляющему $(77,8 \pm 0,5) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Вязкость стекла защитной оболочки играет важную роль при изготовлении жесткого оптического волокна и ВО элементов, поскольку определяет их геометрические параметры и качество.

Al_2O_3	2,1%	Сверх 100 мас. %
K_2O	5,0%	CoO 0,40 масс. %
CaO	1,4%	Cr_2O_3 0,45 мас. %
MgO	0,8%	Mn_2O_3 0,40 мас. %
BaO	0,7%	

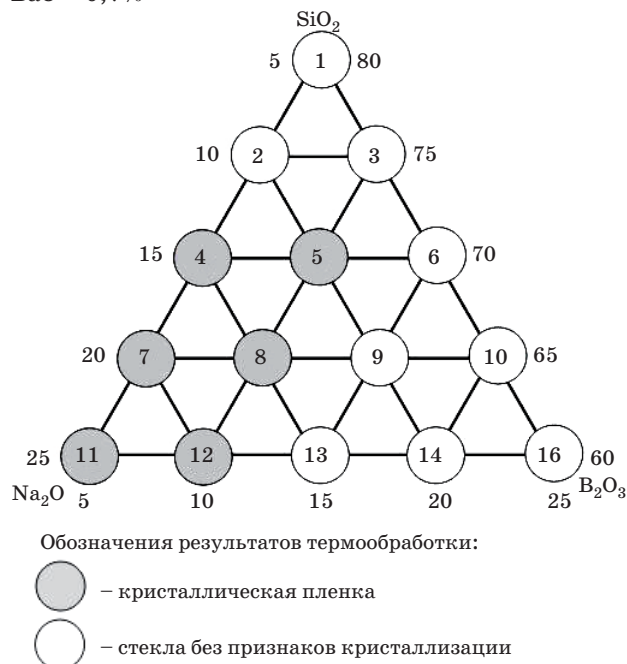


Рис. 4. Составы стекол для защитной оболочки оптического волокна.

С ростом содержания Na_2O , вводимого взамен SiO_2 в состав стекол при постоянном содержании V_2O_3 , равном 10%, наблюдаются закономерное снижение вязкости опытных стекол и сокращение температурного интервала, соответствующего вязкости 10^9 – 10^4 Па с, от $280 \pm 2,5$ °С до $210 \pm 2,5$ °С.

Анализ данных по показателям вязкости стекол с эквимольной заменой Na_2O на V_2O_3 (рис. 5) свидетельствует о сложном и неоднозначном влиянии оксида бора на температурную зависимость вязкости. Так, увеличение его содержания в составе стекол от 5 до 15% вызывает монотонный рост показателей вязкости в области температур выше температуры Литттона ($\eta = 10^{6,6}$ Па с) на 1,5 порядка. Более высокие показатели высокотемпературной вязкости стекла с содержанием V_2O_3 – 5% и Na_2O – 25% обусловлены, очевидно, более активным развитием процессов кристаллизации при термической обработке в случае содержания модификатора – оксида натрия.

Повышение количества V_2O_3 от 15 до 25% приводит к снижению вязкости в низкотемпературной области, т.е. оксид бора проявляет более выраженное воздействие как флюса, чем оксид натрия. Как показано выше, на показатели реологических свойств стекол оказывают влияние следующие структурные факторы: координационное состояние ионов бора, соотношение группировок $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ и их положение в структуре стекла. В случае преобладания в структуре стекла группировок $[\text{BO}_4]$ его показатели вязкости возрастают; при увеличении доли группировок $[\text{BO}_3]$ с уменьшением соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_3$ вязкость опытных стекол снижается.

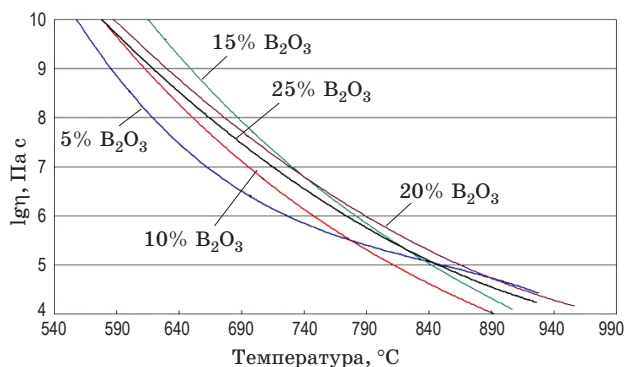


Рис. 5. Вязкость опытных стекол при постоянном содержании SiO_2 , равном 60%.

По данным В.Н. Полухина [1], для обеспечения качества ВО изделий вязкость стекла световедущей жилы при температуре спекания волокон должна быть больше вязкости стекол оболочек, так как в этом случае их химическое взаимодействие в контактном слое значительно снизится.

С учетом показателей ТКЛР, вязкости и кристаллизационной способности выделена область составов стекол, которые наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к стеклам защитной оболочки. Она включает содержание Na_2O – 10–15%, V_2O_3 – 5–10%, SiO_2 – 70% при постоянном суммарном содержании оксидов Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO и BaO , равном 10%. Однако ТКЛР исследуемых стекол не соответствует необходимому значению, что требует модифицирования составов стекол для защитной оболочки.

Для оптимизации технологических и термических свойств в составах окрашенных стекол варьировалось содержание оксидов бора, натрия и калия.

При общем содержании оксидов щелочных металлов, равном 17%, в составах изменялось соотношение Na_2O и K_2O от 10:7 до 2:15, а также оценивалось влияние соотношения $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{V}_2\text{O}_3$ на свойства опытных стекол.

Значение ТКЛР исследуемых стекол с различным соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ и $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{V}_2\text{O}_3$ изменяется в интервале $(56-86,9) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 6 представлены результаты исследования опытных стекол методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Отсутствие на кривых ДСК экзотермических максимумов свидетельствует об их низкой кристаллизационной способности. Устойчивость стеклообразного состояния опытных стекол возрастает с увеличением содержания K_2O за счет Na_2O . Как видно из рисунка, изменение соотношения $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{V}_2\text{O}_3$ в составе опытных стекол несущественно влияет на их теплофизические характеристики.

Исследование стекол методом ДСК позволяет также определить их характеристические температуры, такие как температура стеклования и температура начала размягчения. Эквимольная замена Na_2O на K_2O при их суммарном содержании 17% обуславливает увеличение температуры стеклования, соответствующей вязкости $10^{12,3}$ Па с, от 574 до 618 °С; температура начала размягчения при этом воз-

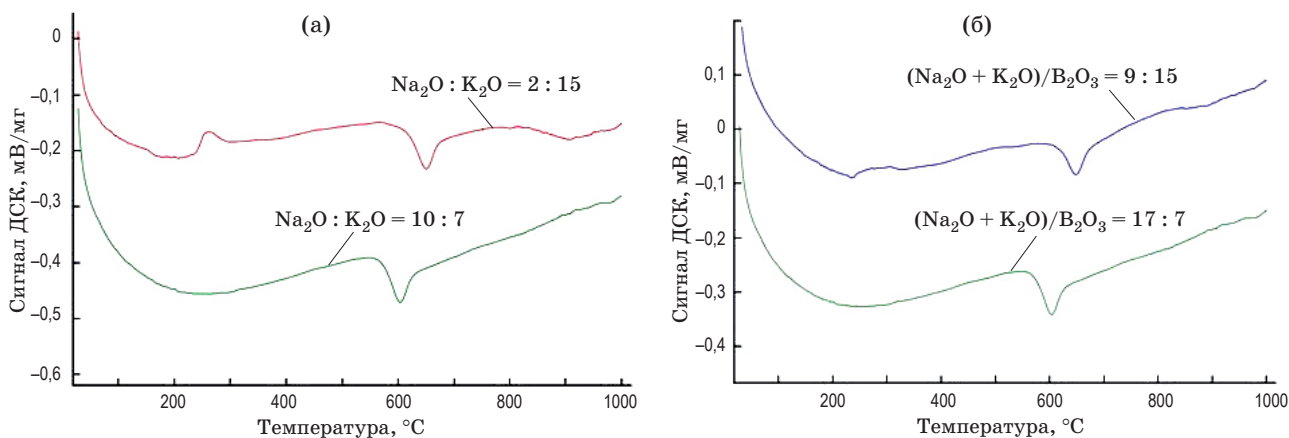


Рис. 6. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии. Влияние соотношения: а – $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$; б – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$.

растает от 591 до 636 °С. Следовательно, с ростом содержания K_2O от 7 до 15% возрастает низкотемпературная вязкость. Аналогичное влияние оказывает уменьшение соотношения $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$ в составе стекол от 17 : 7 до 9 : 15, при этом температура стеклования возрастает от 574 до 620 °С, а температура начала размягчения – от 591 до 638 °С.

Установлено, что с увеличением соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ в составе стекол происходит монотонный рост показателей вязкости во всем исследуемом диапазоне температур. Так, увеличение содержания K_2O , вводимого взамен Na_2O , на 4% обуславливает изменение вязкости $\lg\eta$ на 0,3.

Более сложное влияние на температурную зависимость вязкости оказывает изменение соотношения модификаторов и оксида бора в составе стекол. Так, с увеличением содержания B_2O_3 за счет $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ наблюдается рост градиента вязкости. Поэтому в интервале температур, соответствующем пластическому состоянию ($\lg\eta > 8$), вязкость опытных стекол с соотношением $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3 > 2$ выше, чем при указанном соотношении, близком к единице. Выявлено, что в области температур выше 750 °С модификаторы закономерно проявляют более выраженное воздействие как флюса.

Качество ВО изделий во многом определяется соотношением показателей вязкости стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек в температурных интервалах вытягивания волокна и спекания волокон с целью получения ВО элементов.

На рис. 7 представлены температурные зависимости вязкости разработанных на предыдущем этапе стекол для световедущей жилы

и светоотражающей оболочки по сравнению с вязкостью ряда опытных стекол для защитной оболочки.

Как следует из рис. 7, стекло с соотношением $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$, равным 17:7, не соответствует приведенным выше требованиям по вязкости в температурной области вытягивания волокна. Низкие показатели вязкости в области температур 800–900 °С обусловлены повышенным содержанием оксидов щелочных металлов, в частности оксида натрия.

Показатели вязкости стекла с соотношением $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$, составляющим 15:9, в области значений 10^9 – $10^{8,5}$ Па с существенно ниже, чем стекла для светоотражающей оболочки, в то время как в температурной области спекания волокон при получении ВО изделий показатели вязкости оболочек должны быть на одном уровне. Этому требованию отвечает стекло с соотношением $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$, равным 11 : 13, однако его показатели вязкости в температурном интервале вытягивания волокна отличаются более высокими значениями.

В наибольшей мере согласованы показатели вязкости стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки со стеклом защитной оболочки, имеющим соотношение оксидов $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$, равное 15 : 11. Стекло указанного состава взято за основу для последующего исследования влияния качественного и количественного состава красителей на светозащитные характеристики опытных стекол для защитной оболочки.

Выбор красителей CoO , NiO , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 обусловлен необходимостью обеспечить высокую оптическую плотность стекол в видимой области спектра.

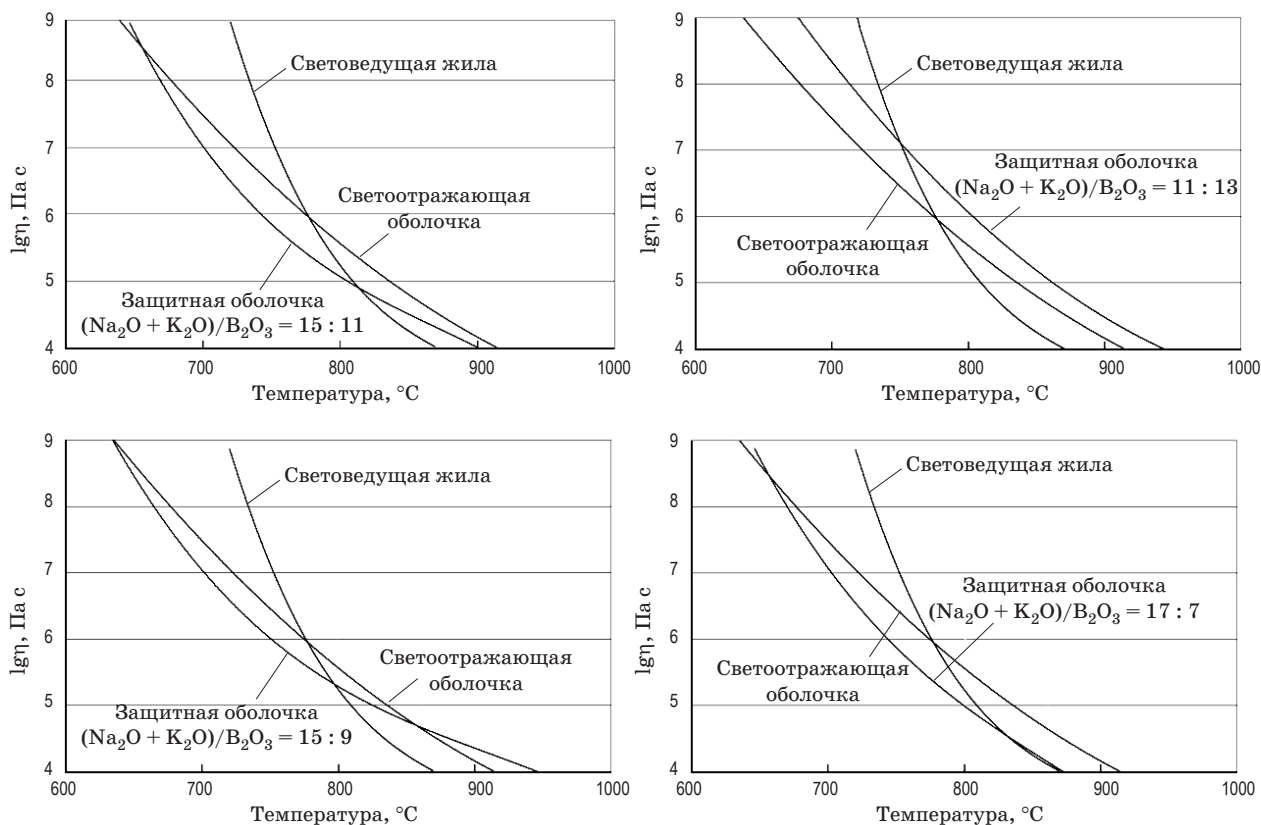


Рис. 7. Температурные зависимости вязкости стекол разработанных составов для оптического волокна. (Пояснения в тексте.)

При выборе концентрации красителей следует отдавать предпочтение многозарядным ионам, поскольку для них характерна меньшая скорость диффузии из защитной оболочки в светоотражающую оболочку и световедущую жилу. Как известно [21], диффузия ионов-красителей снижает чистоту поля зрения ВО элементов.

Следует иметь в виду, что низкая поглощающая способность Mn^{2+} требует поддержания окислительного потенциала стекла, при котором обеспечивается переход $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$.

Анализ данных показывает, что введение комбинации красителей Cr_2O_3 , Mn_2O_3 и NiO не обеспечивает высокую поглощающую способность в видимой области спектра. Комплексное введение Cr_2O_3 , CoO , Mn_2O_3 и NiO в количестве по 0,1 мас.% каждого также неэффективно, так как, в частности, возрастает пропускание в области 400 нм.

Максимальной оптической плотностью в диапазоне длин волн 350–700 нм характеризуются стекла с соотношениями $Cr_2O_3 : CoO : Mn_2O_3$, равными 1,125 : 1 : 1 и 3 : 1 : 2. В первом случае рост оптической плотности стекла обусловлен введением катиона Co^{2+} , имеющего высокий

линейный коэффициент поглощения в области длин волн 540–630 нм.

Оптическую плотность порядка 2 единиц имеет стекло с соотношением $Cr_2O_3 : CoO : Mn_2O_3$, равным 3 : 1 : 2. Указанная комбинация красителей по сравнению с базовой является предпочтительной, поскольку в стекле данного состава увеличено содержание многозарядных ионов, что позволяет снизить скорость диффузии ионов-красителей из защитной оболочки и, как следствие, повысить чистоту поля зрения ВО элементов.

Таким образом, на основе системы $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ при соотношении оксидов $(Na_2O + K_2O)/B_2O_3$, равном 15 : 11, и соотношении красителей $Cr_2O_3 : CoO : Mn_2O_3$, составляющем 3 : 1 : 2, разработан состав стекла для защитной оболочки жесткого оптического волокна, устойчивый к фазовому разделению при его 24-часовой термообработке в интервале температур 600–1100 °C и характеризующийся следующими показателями:

- ТКЛР составляет $77,7 \times 10^{-7} K^{-1}$;
- оптическая плотность в интервале длин волн 350–700 нм – $D = 2$;
- вязкостные характеристики стекла для защитной оболочки согласованы с характери-

ками стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки.

Приведенные научные данные согласуются с результатами исследований, проводимых в лаборатории Полухина В.Н. (ВНИЦ “ГОИ им. С. И. Вавилова”).

По результатам проведенных исследований разработаны стекловидные материалы, предназначенные для производства жесткого оптического волокна методом “двойного тигля” в условиях ОАО “Завод “Оптик”, которые имеют следующие характеристики:

1. Световедущая жила:

показатель преломления – $1,8050 \pm 0,0005$,
показатель ослабления – $0,0041 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$,
светопропускание $T_{460} = 77,52\%$ и $T_{540} = 92,14\%$,

ТКЛР – $(77,8 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

2. Светоотражающая оболочка:

показатель преломления – $1,4887 \pm 0,0005$,
ТКЛР – $(63,12 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ К}^{-1}$,
температурный интервал изменения вязкости от 10^9 до 10^4 Па с составляет $380 \text{ }^\circ\text{C}$.

* * * * *

3. Защитная оболочка:

оптическая плотность в интервале длин волн $350\text{--}700 \text{ нм}$ – $D = 2$,

ТКЛР – $(77,7 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

Разработанные составы стекол прошли промышленную апробацию в условиях ОАО “Завод “Оптик”, на их основе осуществлен выпуск опытной партии ВО пластин, характеризующихся следующими показателями: числовая апертура составляет $1,03$, светопропускание ВО элементов толщиной 5 мм на длине волны 550 нм – 57% .

По результатам испытаний определены технологические параметры получения стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек, а также практические рекомендации по технологическим параметрам получения оптического волокна и ВО изделий на их основе.

Данная разработка может быть использована промышленными предприятиями и научно-исследовательскими учреждениями, которые осуществляют производство и ведут исследования в области получения жесткого оптического волокна и ВО элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полухин В. Н. Стекла для волоконной оптики // Оптико-механическая промышленность. 1968. № 9. С. 34–38.
2. Демкина Л.И. Новые оптические стекла // Тр. Гос. оптич. ин-та. 1972. Т. 39. Вып. 170. С. 10–45.
3. Полухин В.Н. Стекла с окисью галлия // Журнал прикладной химии. 1968. Т. 16. № 7. С. 1447–1452.
4. Takasi Noguchi. Thallium-containing optical glass // Патент США № 4495298. 1985.
5. Полухин В.Н. Новые кадмиевые, германиевые и таллиевые оптические стекла // Стеклообразные системы и новые стекла на их основе: Материалы Всес. совещ. М.: ВНИИ ЭСМ Мин-ва пром-ти строит. мат-лов СССР, 1971. С. 172–177.
6. Бессонова Э.Ю., Канчиев З.И., Клепикова А.В., Конаева Г.Я., Кутасов В.А., Полухин В.Н., Проскуряков М.В., Самтаров Д.К. Волоконные элементы для электронно-оптического приборостроения // Оптический журнал. 1992. Т. 59. № 11. С. 37–41.
7. Danilov S. V., Polukhin V. N., Yagmurov V. K. New optical glass for high-aperture fibers with improved transparency in the near UV. 1997. Vol. 64. Issue 12, P. 1157–1158.
8. Petrovskii G. T., Vasil'eva V. I., Danilov S. V., Konaeva G. Ya., Kutasov V. A., Polukhin V. N., Safiulina S. S., Slavina L. A., Yagmurov V. Kh. Work on fiber optics at the S. I. Vavilov State Optical Institute // Journal of Optical Technology. 1999. Vol. 66. Issue 3. P.171–179.
9. Полухин В.Н., Шадрин Ю.Б., Клепикова А.В., Алексеев Е.В., Чебан Г.А. Способ получения волоконно-оптического элемента, поворачивающего изображение // Патент России № 1376504. 1996.
10. Oogaki Akio. Optical glass and optical element // Патент США № 7704904. 2011.
11. Shimizu Koji. An optical glass // Патент ЕПВ № 1604959. 2006.
12. Susumu Uehara. Optical glass and optical element // Патент ЕПВ № 2105417. 2010.

13. *Kazuo, Hoya Corporation, Tachiwama.* Optical glass and process for the production of optical products // Патент США № 6818578. 2005.
14. *Susumu Uehara.* Optical glass // Патент США № 6828265. 2005.
15. *Дяденко М.В., Левицкий И.А.* Стекла для получения жестких оптических волокон // Стекло и керамика. 2010. № 5. С. 31–37.
16. *Дяденко М.В., Левицкий И.А., Папко Л.Ф.* Стекло для световедущей жилы многожильных световодов // Тез. докл. VII Междунар. конф. молодых ученых и специалистов “Оптика 2011”. СПб.: НИУИТМО, 2011. С. 42–44.
17. *Мазурин О.В., Раскова Г.П., Аверьянов В.И.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
18. *Д. Дж. Стерлинг-младши.,* Волоконная оптика. М.: Издат. ЛОРИ, 1998. 302 с.
19. *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.
20. *Раскова Г.П.* Влияние Al_2O_3 на свойства малощелочных боросиликатных стекол // Стекло: Тр. / Гос. ин-т ст. 1968. № 3 (136). С. 89–92.
21. Оптические волокна и волоконные элементы / под ред. *К.И. Блоха.* М.: Химия, 1972. 289 с.