

СТЕКЛА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

М.В. Дяденко, старший преподаватель к.т.н.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

dyadenko-mihail@mail.ru

Abstract. Glasses for an optical fiber of the developed compositions are resistant to crystallization in the range of 600–1100 °C at their heat treatment during 24 h, do not interact with each other at the border of the reference junction in the fiber drawing and matched to each other to the refractive index, size of temperature coefficient of linear expansion and viscous characteristics. This provides the increase of the light transmission of the finished fiber optic element and the decrease by 10–12 % yield of substandard product in comparison with industrial peers. The use of the developed glass compositions allows obtaining of fiber-optical plates with high resolution and required cleanliness of a vision's field that allows using them in devices of night vision II + generations.

Различают волоконно-оптические изделия, изготовленные на основе гибкого и жесткого оптического волокна. Данная разработка посвящена волоконной оптике на основе жесткого волокна и решает важную задачу обеспечения надежности и мобильности приборов и составляющих их компонентов – волоконно-оптических элементов (ВОЭ). К ним относятся волоконно-оптические жгуты, волоконно-оптические пластины, фоконы и твистеры, которые находят широкое применение в медицине, электронике, автомобилестроении, приборостроении, и оборонной промышленности – как основа всех приборов ночного видения.

Жесткое многомодовое оптическое волокно является основой ВОЭ и представляет собой систему, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек.

Существенной проблемой производства волоконно-оптических изделий 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 волокна.

В качестве основы для синтеза стекол световедущей жилы выбрана низкремнеземистая область системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. По результатам синтеза стекол указанной системы установлена область стеклообразования при температуре 1350 ± 10 °C, граница которой определяется установленным соотношением $\text{La}_2\text{O}_3/(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$, не превышающим 0,45. Введение TiO_2 в состав лантанборосиликатных стекол в количестве до 10 мол. % снижает склонность к фазовому разделению при их шестичасовой термообработке в интервале температур 600–1050 °C. Установлен сложный характер влияния La_2O_3 , вводимого взамен SiO_2 , на показатели вязкости стекол в интервале значений $10^9\text{--}10^4$ Па·с.

Произведено модифицирование стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ с целью снижения температуры синтеза и склонности опытных стекол к кристаллизации. Исследованиями установлено, что введение оксида бария не обеспечивает требуемое значения показателя преломления и температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

Установлена зависимость кристаллизационной способности стекол системы $\text{BaO--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ от содержания оксидов лантана и титана: минимальную склонность к кристаллизации проявляют стекла, включающие 5–10 мол. % TiO_2 и 5–10 мол. % La_2O_3 .

Проведено дальнейшее совершенствование составов стекол системы $\text{BaO--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ добавками ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , Bi_2O_3 , Y_2O_3 и Gd_2O_3 , которые вводились

раздельно, с целью обеспечения устойчивости стекол к кристаллизации и достижения требуемого уровня физико-химических свойств. Проведенные исследования позволили установить положительное влияние оксидов циркония, ниобия, иттрия и вольфрама, в связи с чем проводилось их комплексное введение. Подавление процессов фазового разделения при длительных изотермических выдержках и достижение требуемого показателя преломления не ниже 1,8 обеспечено при совместном введении оксидов циркония, ниобия, иттрия и вольфрама в состав стекол системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ в количестве от 1 до 4 мол. %.

При разработке стекол для светоотражающей оболочки оптического волокна синтезированы стекла на основе систем $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, где R_2O – Na_2O , K_2O и $\sum(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$. Определена область составов стекол, характеризующихся устойчивостью стеклообразного состояния при шестичасовых изотермических выдержках в интервале 600–1100 °С, показателем преломления менее 1,49 и величиной ТКЛР $(60\text{--}65)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Получены температурные зависимости вязкости стекол системы $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в интервале значений $10^9\text{--}10^4$ Па·с. Установлено, что показатели вязкости натрийсодержащих стекол при равнозначном содержании R_2O на 1–2 порядка ниже, чем калийсодержащих, при этом различие в данных показателях увеличивается по мере снижения температуры образца и перехода его от жидкого к пластическому состоянию.

По температурным зависимостям вязкости 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 $\text{K}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$, близком к единице. Увеличение соотношения $\text{K}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ обуславливает рост доли групп $[\text{BO}_{4/2}]\text{K}$. Вхождение данных групп в ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[\text{SiO}]_{4/2}$ обуславливает повышения степени связности структурных группировок и соответственно менее активное влияние щелочного металла на вязкость опытных стекол.

Исследовано влияние добавок Al_2O_3 , BaO и MgO на реологические свойства стекол системы $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и определено их оптимальное содержание, введение которых обеспечивает температурный интервал изменения вязкости стекол $10^9\text{--}10^4$ Па·с не менее 360 °С.

Разработан состав стекла для светоотражающей оболочки на основе системы $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, модифицированное оксидами Al_2O_3 , BaO и MgO в соотношении 4:1:1.

Синтезированы стекла для защитной оболочки оптического волокна на основе системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при содержании оксидов, мол. %: SiO_2 60–80, B_2O_3 5–25, R_2O 5–25. Оксиды Al_2O_3 , CaO , и BaO введены в качестве постоянных добавок при их суммарном содержании 5 мол. % (сверх 100 %).

Проведены систематические исследования вязкости данного типа стекол в интервале значений $10^9\text{--}10^4$ Па·с и установлено влияние компонентов, а также структуры стекол на их реологические свойства, которые определяют стабильность геометрических параметров жесткого оптического волокна. По результатам исследований установлено, что с ростом содержания Na_2O от 5 до 25 мол. % температурный интервал, соответствующий вязкости $10^9\text{--}10^{4,5}$ Па·с, уменьшается от 280 до 210 °С. Заданный интервал температур, составляющий 250–280 °С, имеют стекла, включающие, мол. %: Na_2O 10,0–15,0; B_2O_3 10,0–15,0; SiO_2 60,0–70,0; $\sum(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{RO})$ 10.

ТКЛР опытных стекол изменяется в пределах $(62\text{--}81)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Оптимизация составов стекол проводилась по показателям ТКЛР, который должен составлять $(77,7\pm 0,5)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, температурной зависимости вязкости в интервале значений $10^9\text{--}10^4$ Па·с и поглощающей способности в диапазоне длин волн 380–780 нм.

Установлено, что высокая поглощающая способность исследуемых стекол, предназначенных для формирования защитной оболочки, обеспечивается при совместном введении оксидов CoO , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 в количестве по 0,1–0,6 мас. %.

В качестве оптимального выбраны составы стекол, включающие, мол. %: SiO_2 70, B_2O_3 6,9–10,9, Na_2O 5–9, Al_2O_3 2,1, K_2O 7–11, CaO 1 и BaO 2. В стекла вводились красящие оксиды, мас. % (сверх 100 %): CoO 0,2, Cr_2O_3 0,6 и Mn_2O_3 0,4. В результате проведенных исследований разработан состав стекла для защитной оболочки с ТКЛР $77,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, которое устойчиво к кристаллизации в температурном интервале вытягивания оптического волокна.

Разработанные составы стекол прошли промышленную апробацию в условиях ОАО «Завод «Оптика», на их основе осуществлен выпуск опытной партии волоконно-оптических пластин, характеризующихся следующими показателями: числовая апертура составляет 1,03; светопропускание ВОЭ толщиной 5 мм на длине волны 550 нм – 57 %.