

Студенты гр. 8 Шибайло Т. С., Голубкова Е. С.

Научный руководитель – Папко Л. Ф.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Целью настоящей работы является оптимизация составов боросиликатных стекол, используемых в качестве оболочки оптического волокна, по технологическим свойствам.

Оптическое волокно имеет световедущую жилу с показателем преломления более 1,8 и оболочку из стекла с низким показателем преломления. Для обеспечения высокой апертуры оптического волокна стекло для оболочки должно иметь коэффициент преломления менее 1,5. Низкие показатели преломления стекол обеспечиваются при получении их на основе системы $K_2O(Na_2O)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$. Составы опытных стекол включают, мол. %: SiO_2 62,5–75; B_2O_3 12,5–22; Al_2O_3 1; K_2O 3–11; Na_2O 3–11. Температура варки стекол 1550 ± 10 °С.

Значения показателя преломления синтезированных стекол изменяются от 1,4748 до 1,520, и снижается с ростом содержания оксида бора. Показатель преломления менее 1,5 обеспечивается при содержании B_2O_3 более 17,5 мол. %.

Разработка технологического процесса варки новых составов стекол требует данных по технологическим свойствам – вязкости и кристаллизационной способности. Вязкость играет существенную роль на всех стадиях производства стекол и изделий из них. Вязкость определяет условия плавления, необходимые для получения гомогенной стекломассы, температуру отжига, необходимую для снятия внутренних напряжений, температурный интервал формования изделий из стекла, верхнюю температурную границу эксплуатации любого стекла и условия, при которых может произойти спонтанная кристаллизация [1].

Температурную зависимость вязкости стекол выражают эмпирическими и рядом теоретических уравнений. Ряд авторов предлагает методы расчета температурной зависимости вязкости стекол по химическому составу [2, 3]. Однако практическое применение нашли методы, предложенные для ограниченной области составов промышленных стекол – тарных, листовых.

Для описания температурных зависимостей вязкости стекол, в том числе боросиликатных, в работе [3] предложена математическая модель следующего вида:

$$\lg \eta = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + b/T,$$

где $\lg \eta$ – значение вязкости; a_0 , a_i , b – коэффициенты регрессии; X_i – содержание компонентов, мол. %; T – температура, К.

Для оценки возможности применения данной модели для расчета вязкости оптических стекол проведено экспериментальное определение данного показателя. Состав стекла включает, мол. %: SiO_2 74,4; B_2O_3 17,5; Al_2O_3 1,3; K_2O 6,7; Sb_2O_3 0,1.

Вязкость стеклообразующих расплавов может меняться на 12 и более порядков в интервале между началом пластической деформации и практической температурой плавления, поэтому измерение вязкости в широком интервале температур требует применения разных методов, каждый из которых ограничен определенной областью значений вязкости [4].

Определение низкотемпературной вязкости стекол в пределах 10^9 – 10^{14} Па·с осуществлялось на вискозиметре модели Orton BBV–1000. В основе работы прибора лежит метод определения вязкости по изгибу стержня. Измерение среднетемпературной вязкости стекол в диапазоне 10^5 – 10^9 Па·с осуществлялось на вискозиметре модели Orton PPV–1000 при вязком сжатии сплошного прямого цилиндра. Значения вязкости определялись по скорости деформации образца при его нагреве от 600 до 1000 °С. Высокотемпературная вязкость в диапазоне 10 – 10^4 Па·с определялась на высокотемпературном вискозиметре модели Orton RSV–1600. В основе работы прибора заложен ротационный метод [4].

Результаты расчета и экспериментального определения показателей вязкости, соответствующих основным технологическим процессам, представлены в таблице.

Таблица – Вязкостные характеристики оптического стекла

Технологическая стадия	Температура, °С	Значения вязкости, $\lg \eta$ [Па·с]	
		экспериментальные	расчётные
Отжиг	480	12,0	9,7
Спекание	620	9,7	7,7
Деформация образцов под действием веса	730	7,6	6,5
Вытягивание волокна	800–900	6,5–5,7	5,6–5,0
Выработка из расплава	1100–1300	4,0–3,05	3,8–2,91
Варка стекла	1560–1580	2,10–2,0	2,02–1,96

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показывает их существенное расхождение в температурной области высоковязкого состояния, отвечающего значениям вязкости 10^{12} – 10^6 Па·с. Этот температурный интервал отвечает интервалу стеклования и для него характерно резкое изменение вязкости с температурой. Энергия активации вязкого течения E_η в данной области зависит от температуры, т.е. температурная зависимость вязкости имеет сложный характер. В области высоких температур расплавы силикатных стекол подчиняются закону Ньютона, зависимость вязкости от температуры выражается следующим уравнением:

$$\eta = A \exp(E_\eta / RT).$$

Математическая модель расчета вязкости, предложенная в работе [3], выражает данную зависимость и поэтому отмечается удовлетворительная сходимость результатов расчета и эксперимента. Следовательно, данная модель может применяться для оценки температуры варки боросиликатных стекол, соответствующей вязкости порядка 10^2 Па·с. Для оценки показателей вязкости в области стеклования необходимо проведения экспериментальных исследований.

Для стекол, используемых для изготовления оптического волокна, важное значение имеет кристаллизационная способность, так как вытягивание волокна происходит в температурном интервале кристаллизации стекол, ниже линии ликвидуса. Она оценивалась по градиентной термообработке в температурном интервале 600–1050 °С с выдержкой 3 ч. Склонность к кристаллизации исследуемых стекол проявляется в образовании кристаллической пленки. С повышением содержания оксидов-стеклообразователей SiO_2 и B_2O_3 склонность к кристаллизации снижается. Это проявляется в уменьшении температурного интервала кристаллизации. Стекла, содержащие 72,5–75 мол.% SiO_2 и более 17 мол.% B_2O_3 , не имеют признаков кристаллизации.

Таким образом, по результатам исследования оптимизированы составы оптических стекол, синтезированных на основе системы $\text{K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Повышение содержания K_2O и Na_2O снижает вязкость расплава, соответственно снижается температура варки стекол. Однако по мере повышения содержания оксидов-модификаторов повышается показатель преломления и кристаллизационная способность стекол. Снижению кристаллизационной способности стекол способствует повышение содержания SiO_2 и B_2O_3 . Сложность температурной зависимости вязкости требует проведения экспериментальных исследований при разработке составов стекол для промышленного применения.

Литература

- 1 Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. – М.: Мир, 2006. – 386 с.
- 2 Мазурин О. В., Николина Г. П., Петровская М. Л. Расчет вязкости стекол. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. – 48 с.
- 3 Маховская И. А. Розробка складів стекол та технології горячого декорування скловіробов: Автореф. днс. канд. техн. наук/ Національний університет “Львівська політехніка”. – Дніпропетровськ, 2006. – 24с.
- 4 Шульц М. М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. – Л.: Наука, 1988. – 198 с.