

## FEATURES OF COORDINATION OF THE GLASSES FOR LIGHT-GUIDING CORE AND REFLECTIVE COAT OF THE OPTICAL FIBER

Mikhail DYADENKO

*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, dyadenko-mihail@mail.ru*

Ivan LEVITSKII

*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, levitskii@belstu.by*

Oleg KICHKAILO

*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, kichkailo@belstu.by*

Yevgeniy KOSTIK

*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, evgenij.kostik.2013@mail.ru*

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

---

### Recommended Citation

DYADENKO, Mikhail; LEVITSKII, Ivan; KICHKAILO, Oleg; and KOSTIK, Yevgeniy () "FEATURES OF COORDINATION OF THE GLASSES FOR LIGHT-GUIDING CORE AND REFLECTIVE COAT OF THE OPTICAL FIBER," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2022: No. 2, Article 1.

DOI: 10.34920/cce202221

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2022/iss2/1>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact [zuchra\\_kadirova@yahoo.com](mailto:zuchra_kadirova@yahoo.com).

## FEATURES OF COORDINATION OF THE GLASSES FOR LIGHT-GUIDING CORE AND REFLECTIVE COAT OF THE OPTICAL FIBER

Mikhail DYADENKO (dyadenko-mihail@mail.ru), Ivan LEVITSKII (levitskii@belstu.by), Oleg KICHKAILO (kichkailo@belstu.by), Yevgeniy KOSTIK (evgenij.kostik.2013@mail.ru) Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

The purpose of this work is development of glass compositions for light-guiding core and reflective coat of a rigid optical fiber, coordinated with each other in terms of thermal expansion and technological characteristics. The achievement of this purpose was carried out by establishing the optimal ratio of glass-forming oxides and modifiers in the compositions of these glasses, which made it possible to ensure the thermomechanical strength of the optical fiber and the formation of the required structure in fiber-optic products. The results of the glasses design for light-guiding core and reflective coat of a rigid optical fiber are presented. The results of the influence of the low-silica glasses chemical composition for a light-guiding core on the value of their thermal expansion, the results of the influence of the boron coordination state on the glasses viscosity for optical fiber, as well as the coordination basic principles of glasses for light-guiding core and a reflective coat according to rheological characteristics are presented.

**Keywords:** optical fiber, light-guiding core, reflective coat, thermal expansion, viscosity, structure

## ОСОБЕННОСТИ СОГЛАСОВАНИЯ СТЕКОЛ СВЕТОВЕДУЩЕЙ ЖИЛЫ И СВЕТООТРАЖАЮЩЕЙ ОБОЛОЧКИ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Михаил ДЯДЕНКО (dyadenko-mihail@mail.ru), Иван ЛЕВИЦКИЙ (levitskii@belstu.by), Олег КИЧКАЙЛО (kichkailo@belstu.by), Евгений КОСТИК (evgenij.kostik.2013@mail.ru) Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Целью настоящей работы явилась разработка составов стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки жесткого оптического волокна, согласованных между собой по термическому расширению и технологическим характеристикам. Достижение указанной цели осуществлялось установлением оптимального соотношения оксидов – стеклообразователей и модификаторов в составах указанных стекол, что позволило обеспечить термомеханическую прочность оптического волокна и формирование требуемой структуры в волоконно-оптических изделиях. Приведены результаты разработки стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки жесткого оптического волокна. Представлены результаты влияния химического состава низкремнеземистых стекол для световедущей жилы на величину их термического расширения, результаты влияния координационного состояния бора на показатели вязкости стекол для оптического волокна, а также основные принципы согласования стекол световедущей жилы и светоотражающей оболочки по реологическим характеристикам.

**Ключевые слова:** оптическое волокно, световедущая жила, светоотражающая оболочка, термическое расширение, вязкость, структура

## OPTIK TOLALARNING YORILGAN KO'RAKLARI VA YORIQLI O'TKAZISH QO'LQIQLARINI MUVOFIQLASHTIRISH XUSUSIYATLARI

Mixail DYADENKO (dyadenko-mihail@mail.ru), Ivan LEVITSKIY (levitskii@belstu.by), Oleg KICHKAILO (kichkailo@belstu.by), Yevgeniy KOSTIK (evgenij.kostik.2013@mail.ru) Belarus davlat texnologiya universiteti, Minsk, Belarus Respublikasi

Ushbu ishning maqsadi issiqlik kengayishi va texnologik xususiyatlari bo'yicha bir-biriga mos keladigan qattiq optik tolaning yorug'lik yo'naltiruvchi yadrosi va yorug'likni aks ettiruvchi qobiq'i uchun shisha kompozitsiyalarni ishlab chiqish edi. Ushbu maqsadga erishish ushbu oynalar tarkibidagi shisha hosil qiluvchi oksidlar va modifikatorlarning optimal nisbatini o'rnatish orqali amalga oshirildi, bu optik tolaning termomexanik mustahkamligini va toлада kerakli strukturaning shakllanishini ta'minlashga imkon berdi. optik mahsulotlar. Yorug'lik o'tkazuvchi yadro va qattiq optik tolali aks ettiruvchi qobiq uchun ko'zoynakni ishlab chiqish natijalari taqdim etilgan. Yorug'lik yo'naltiruvchi yadro uchun past kremniyli oynalar kimyoviy tarkibining ularning termal kengayish qiymatiga ta'siri natijalari, optik tolalar uchun ko'zoynaklarning yopishqoqlik indekslariga borning koordinatsion holatining ta'siri natijalari, shuningdek, reologik xarakteristikalar bo'yicha yorug'lik yo'naltiruvchi yadro va aks ettiruvchi qobiqning ko'zoynaklarini moslashtirishning asosiy tamoyillari keltirilgan.

**Kalit so'zlar:** optik tola, yorug'lik o'tkazuvchi yadro, aks ettiruvchi qobiq, termal kengayish, yopishqoqlik, tuzilish

DOI: 10.34920/cee20221

### Введение

Изделия из волоконной оптики находят широкое применение в медицине, электронике, оборонной промышленности, в приборостроении, автомобилестроении, а также в качестве входных и выходных окон электронно-оптических преобразователей, экранов электронно-лучевых трубок, для передачи света в видимой области спектра [1–4].

Оптическое волокно представляет собой систему, состоящую из световедущей жилы и двух (светоотражающей и защитной) оболочек.

Световедущая жила служит для передачи световой энергии, сконцентрированной на вход-

ном ее торце, на его выходной торец путем полного внутреннего отражения светового луча.

Светоотражающая оболочка в оптическом волокне выполняет две основные функции, обеспечивающие предупреждение потерь световой энергии, распространяющейся вдоль волокна при отражениях от поверхности раздела в системе «жила – оболочка», а также выполняет функцию оптической изоляции единичного волокна в пучке оптических волокон.

Защитная оболочка служит для предупреждения нежелательного попадания светового луча из светоотражающей оболочки в соседний световод и окружающую среду. Она обычно из-

готовлена из цветного стекла и не является предметом данных исследований.

Стекла для волоконной оптики должны обладать следующим особым комплексом физико-химических свойств [5, 6]:

составы, применяемые для получения световедущей жилы и светозащитной оболочки оптических волокон, должны быть химически совместимы и не взаимодействовать между собой в месте спая в процессе получения волокна. Особенно это касается границы, возникающей между световедущей жилой и светотражающей оболочкой, где исключены процессы фазового разделения, образование пузырей и других явлений, приводящих к потере пропускания света;

показатели вязкости стекол для световедущей жилы и светозащитной оболочки должны быть согласованы в сравнительно широком температурном интервале. Причем вязкость стекла светозащитной оболочки в районе температур прессования должна быть выше вязкости стекла световедущей жилы. Оптимальные результаты достигаются в том случае, когда вязкость стекол для световедущей жилы отличается не более чем  $\pm 0,5$  порядка логарифмической вязкости;

для обеспечения требуемой числовой апертуры изготавливаемых деталей пара данных стекол должна иметь определенную разность квадратов показателей преломления;

стекла должны быть подобраны по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) как между собой, так и по отношению к материалу деталей, с которыми они будут сочленяться;

светопропускание данных стекол должно быть существенно выше, чем стекол иного назначения, и потери света на поглощение и рассеяние по всей длине волокна не должны превышать 10 %.

Жесткие волокна имеют диаметр более 3 мм и в отличие от гибких обладают пониженной гибкостью. Одножильные волокна, имеющие одну световедущую жилу, и многожильные волокна, обладающие большим количеством световедущих жил, разделенных светотражающими оболочками, являются основными полуфабрикатами для изготовления волоконно-оптических элементов: пластин, жгутов, фоконов, твистеров и др.

Целью настоящей работы являлась разработка составов оптических стекол для световедущей жилы и светотражающей оболочки жесткого оптического волокна, согласованных между собой по величине термического расширения и комплексу технологических свойств (устойчивость к кристаллизации и вязкость)

#### Методы исследования

Варка стекол для световедущей жилы проводилась в платиновых тиглях ввиду агрессив-

ности стекольного расплава к материалу стекловаренного сосуда при температуре 1220–1280 °С в электрической печи периодического действия, а для стекол светотражающей оболочки – в корундовых тиглях в газопламенной печи периодического действия при температуре 1400–1500 °С. Длительность выдержки при максимальной температуре составляла 3 ч, а скорость нагрева шихты при варке – 250 °С/ч. При этом засыпка шихты в платиновый сосуд производилась при температуре 1200 °С с целью обеспечения протекания химических реакций в зоне температур, близких к температуре варки, и исключения летучести составляющих ее компонентов. Подъем температуры в печи контролировался термопарой градуировки ГПП, присоединенной к потенциометру. Точность измерения температуры составляла  $\pm 5$  °С. Окончание варки устанавливалось визуальным осмотром проб стекла, взятых на металлический прут, изготовленный из никрома. Нить готовой пробы не имела узелков и включений непровара.

При достижении однородности стекломассы тигель извлекался из печи и осуществлялось формование изделий отливкой в формы (формование штабиков) или на металлическую плиту (формование пластин).

После выработки образцы подвергались отжигу в муфельной печи марки SNOL 6,7/1100 при температуре  $650 \pm 5$  °С для снятия внутренних напряжений с выдержкой при максимальной температуре 1,5 ч.

Кристаллизационная способность опытных стекол изучалась методом градиентной кристаллизации с применением трубчатой горизонтальной электрической печи. Нагреватели в печи распределены таким образом, чтобы в одном (закрытом) ее конце достигалась максимальная заданная температура (1000–1050 °С), а к другому (открытому) торцу печи температура снижалась до минимума (600–620 °С). Погрешность определения температуры составляла  $\pm 5$  °С.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных стекол определялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) в интервале температур 20–300 °С при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5 °С/мин (ГОСТ 27180–86). Погрешность измерения составляла  $\pm 1 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>.

Вязкость оптических стекол в интервале 104–109 Па·с определялась методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton (США). При измерении фиксировалась деформация образца следующих размеров: диаметр 6–12 мм, высота 3–6 мм. Необходимым условием при измерении являлось наличие плоскопараллельности оснований стеклянного цилиндра. Погрешность определения составляла 1–2 %. При про-

ведении испытания образец помещался между параллельными металлическими пластинами с платиновой фольгой, предотвращающей прилипание стеклянного цилиндра к металлу при их нагревании до температуры  $1000 \pm 5$  °С.

### Результаты и обсуждение

Научное обеспечение производства изделий волоконной оптики направлено на повышение качества волоконно-оптических элементов различного назначения и стабилизацию процессов их изготовления.

Качество волоконно-оптических изделий как уже отмечалось во многом определяется согласованием стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек оптического волокна по оптическим, термическим и реологическим характеристикам, что предопределяет комплексный подход при разработке таких материалов [7].

В настоящее время производство жесткого оптического волокна и изделий на его основе осуществляется на ОАО «Завод «Оптик». Жесткое оптическое волокно представляет собой композицию, состоящую из световедущей жилы, производство которого осуществляют на основе стекла марки ТБФ-10, и светоотражающей оболочки, для получения которой используют стекло марки ВО-50. Основной проблемой производства волоконно-оптических изделий является кристаллизация стекла световедущей жилы в температурном интервале вытягивания оптического волокна и наличие в составе такого стекла CdO, являющегося чрезвычайно опасным веществом.

В результате проведенных нами исследований [8–13] разработан состав стекла для световедущей жилы оптического волокна на основе системы  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  с повышенной устойчивостью к кристаллизации в течение длительных изотермических выдержек, показателем преломления  $1,8050 \pm 0,0005$  и величиной температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), равной  $(77,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$  К. Стекло для светоотражающей оболочки имеет показатель преломления  $1,4887 \pm 0,0005$ , при этом числовая апертура оптического волокна составляет 1,03.

Стекло для световедущей жилы оптического волокна относится к поликомпонентным системам, поэтому предупреждение фазового разделения у стекол данного типа является сложной задачей и вызывает значительные трудности при ее решении. По данному вопросу в литературе имеются лишь сведения о влиянии отдельных оксидов на кристаллизационную способность оптических стекол марки ТБФ [14, 15].

Для синтеза стекол световедущей жилы нами использован тяжелый баритовый флинт, полученный в частном сечении системы  $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$  при содержании оксидов, мол. %:  $\text{BaO} - 15-40$ ;  $\text{La}_2\text{O}_3 - 0-25$ ;  $\text{TiO}_2 - 0-25$ ; и постоянном количестве  $(\text{ZrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ , составляющем 60 мол.%<sup>1</sup>.

По результатам исследования устойчивости стеклообразного состояния данных стекол установлена склонность их к фазовому разделению ликвационного типа, которая подавляется дополнительным введением в состав стекол оксидов  $\text{WO}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

<sup>1</sup> – Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено молярное содержание, мол. %

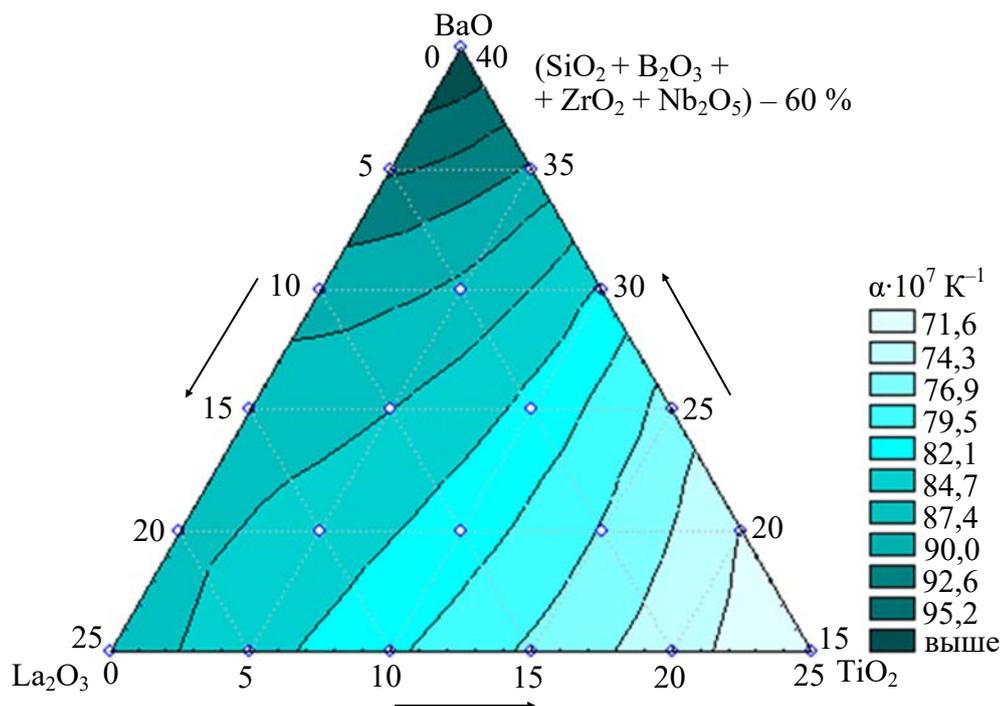


Рисунок 1. Влияние химического состава на ТКЛР стекол системы  $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ .

Дилатометрическим методом установлено, что ТКЛР опытных стекол находится в интервале  $(69-97,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

На рисунке 1 представлена зависимость величины ТКЛР от химического состава стекол.

Как видно из рисунка 1, повышение содержания ВаО способствует увеличению значений ТКЛР, в то время как добавки оксида титана снижают этот показатель. Следует отметить неоднозначное влияние  $\text{La}_2\text{O}_3$  на величину ТКЛР в исследуемой области.

На зависимости ТКЛР от содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$ , вводимого взамен ВаО, возникают экстремумы, обусловленные, вероятно, структурными изменениями.

Следует отметить уменьшение величины ТКЛР опытных стекол от  $97,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  до  $81,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  с ростом содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$  до 15 % при постоянном содержании оксида титана. Это, очевидно, обусловлено упрочнением структуры стекла за счет появления более прочных связей [16], чем связь Ва–О. Однако при концентрации  $\text{La}_2\text{O}_3$  15–20 % наблюдается повышение термического расширения до значений  $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

На наш взгляд, данный факт обусловлен изменением соотношения структурных группировок  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$ , которое определяется концентрацией ВаО. Кислород, вносимый оксидом бария в структуру стекол, способствует росту доли групп  $[\text{BO}_4]$  и повышению степени связности структурного каркаса [17].

При увеличении содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$  от 20% до 25% решающее влияние оказывает прочность связи La–O. При этом наблюдается упрочнение структуры стекла, что подтверждается уменьшением величины ТКЛР до  $(79-86) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Определено, что оксид титана может выступать как в роли модификатора, так и стеклообразователя. При увеличении основности стекла и температуры расплава равновесие между координационными группировками  $[\text{TiO}_4]$  сдвигается в сторону тетраэдрической [18]. С ростом количества  $\text{TiO}_2$  влияние  $\text{La}_2\text{O}_3$  и ВаО на величину ТКЛР выражено в меньшей степени, что, очевидно, связано с отсутствием координационных изменений стекла по бору.

При разработке составов стекол для оптического волокна первостепенной задачей являлась согласование стекол световедущей жилы и светоотражающей оболочки по показателям вязкости в температурном интервале вытягивания волокна, от которых зависит стабильность его геометрических параметров. По результатам исследования реологических свойств стекол установлены закономерности влияния их состава на показатели вязкости в интервале значений 109–104 Па·с. Определено, что на показатели реологических свойств стекол оказывают влияние следующие структурные факторы: координационное состояние ионов бора и титана, соот-

ношение группировок  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$  и их положение в структуре стекла, а также степень связности кремнекислородного каркаса стекла.

Геометрия многожильного волокна и волоконно-оптических изделий, а следовательно, их качество и стабильность технологических процессов изготовления определяются реологическими свойствами стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки. Поэтому исследование температурной зависимости вязкости стекол для оптического волокна является важным этапом исследования [7].

По результатам определения вязкостных характеристик боросиликатных стекол в интервале значений 109–103 Па·с установлено, что показатели вязкости сложным образом зависят от химического состава, поскольку определяются не только природой компонентов стекла, но и степенью связности борокремнекислородного каркаса.

Замена ВаО на  $\text{La}_2\text{O}_3$  в составе этих стекол вызывает рост показателей вязкости во всем диапазоне значений. Увеличение количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  от 15 до 30% приводит к повышению доли групп  $[\text{BO}_4]$  и увеличению связности борокремнекислородного каркаса стекла.

На основе изучения вязкости стекол системы в интервале значений 109–103 Па·с установлено, что замена ВаО на  $\text{La}_2\text{O}_3$  вызывает рост показателей вязкости во всем диапазоне значений. Замена  $\text{TiO}_2$  на ВаО также приводит к повышению вязкости в интервале значений 109–104 Па·с. С ростом содержания ВаО от 15 до 30% происходит рост доли групп  $[\text{BO}_4]$  и, соответственно, увеличение степени связности борокремнекислородного каркаса.

На рисунке 2 а–д приведены линии равных значений, отвечающих изменению температуры для фиксированных значений логарифма вязкости, равных 8; 7; 4 и 3,5 соответственно.

Как видно из рисунка 2 а–в, в интервале пластического состояния стекла температура, соответствующая фиксированным значениям  $\lg \eta$ , равным 8 и 7, определяется главным образом содержанием в составе стекол  $\text{TiO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

В области более низких показателей  $\lg \eta$ , которые составляют 4 и 3,5, наблюдается иной характер влияния химического состава опытных стекол на температуру для фиксированных значений вязкости. В данном случае вязкость опытных стекол определяется явлениями фазового разделения. Так, для стекол, содержащих 20–25%  $\text{TiO}_2$ , характерна кристаллизация стекла.

Таким образом, для значений вязкости 109–107 Па·с оксиды частного сечения системы ВаО– $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$  по степени их влияния на рост данного показателя можно расположить в ряд  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{ВаО} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ .

Фиксированным значениям вязкости  $\lg \eta$  8,  $\lg \eta$  7,  $\lg \eta$  4 для промышленного стекла марки

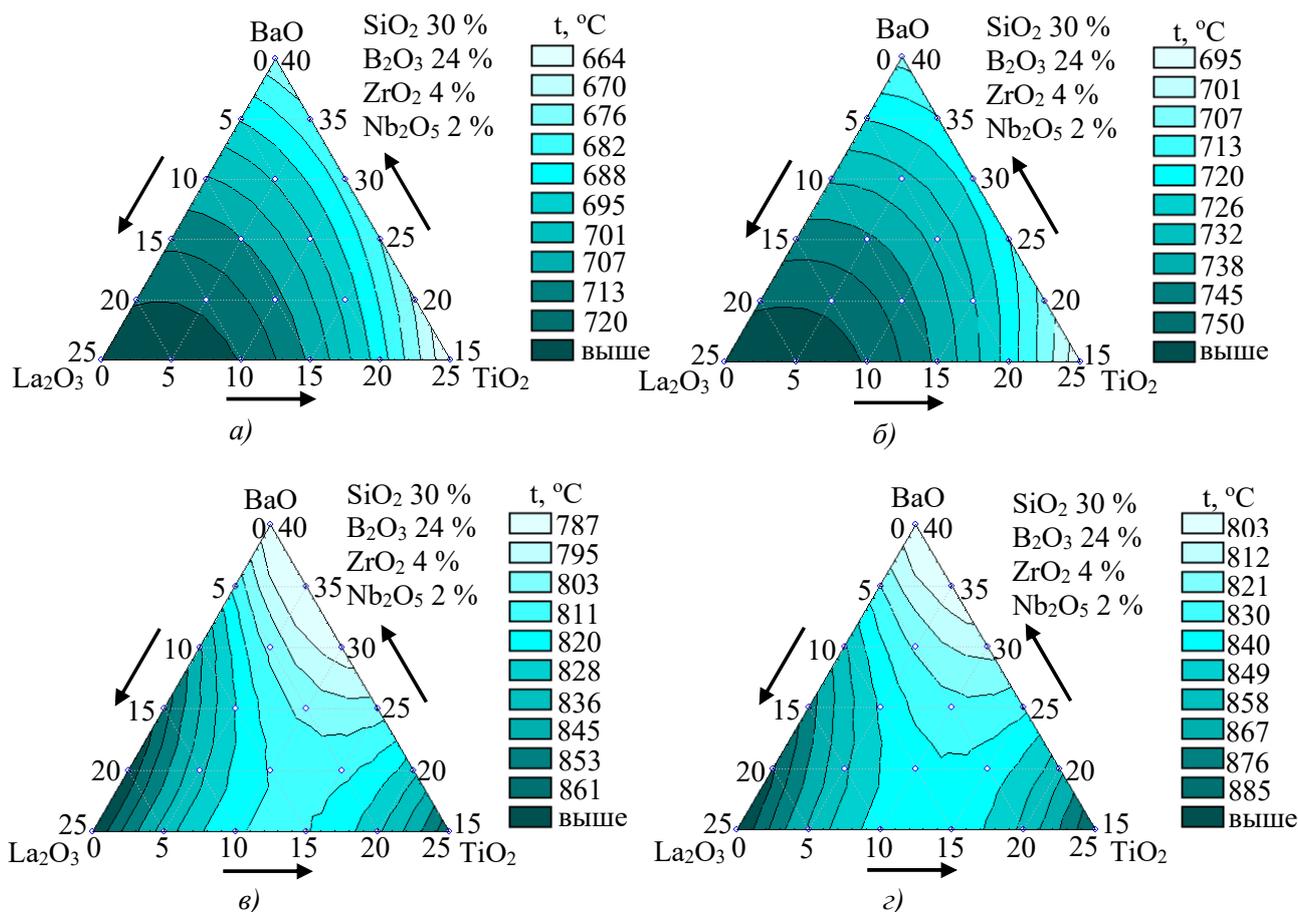


Рисунок 2. Линии равных значений температур для фиксированных значений вязкости стекол световедущей жилы.  
а –  $\lg \eta$  9; б –  $\lg \eta$  8; в –  $\lg \eta$  5; г –  $\lg \eta$  4,5

ТБФ-10 отвечают следующие значения температур, °С: 719, 741 и 833 соответственно. Путем сравнения приведенных данных для исследуемых стекол и промышленного стекла марки ТБФ-10 установлено, что опытные стекла, включающие 10–15%  $\text{TiO}_2$  и 10%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , отвечают в максимальной степени предъявляемым к ним требованиям по вязкостным характеристикам.

Стекло для световедущей жилы жесткого оптического волокна разработанного состава устойчиво к фазовому разделению при 24-часовой термообработке в интервале температур 600–1000 °С. Температурный интервал изменения вязкости в диапазоне 109–103,5 Па·с равен  $145 \pm 2$  °С.

Стекло для светоотражающей оболочки характеризуется показателем преломления порядка 1,47–1,49 и широким выработочным интервалом. Добиться указанных характеристик представляется возможным при использовании  $\text{SiO}_2$ , количество которого может составлять 70–80% [19–21]. В связи с этим синтез стекол указанного типа осуществляется в интервале температур выше 1500 °С.

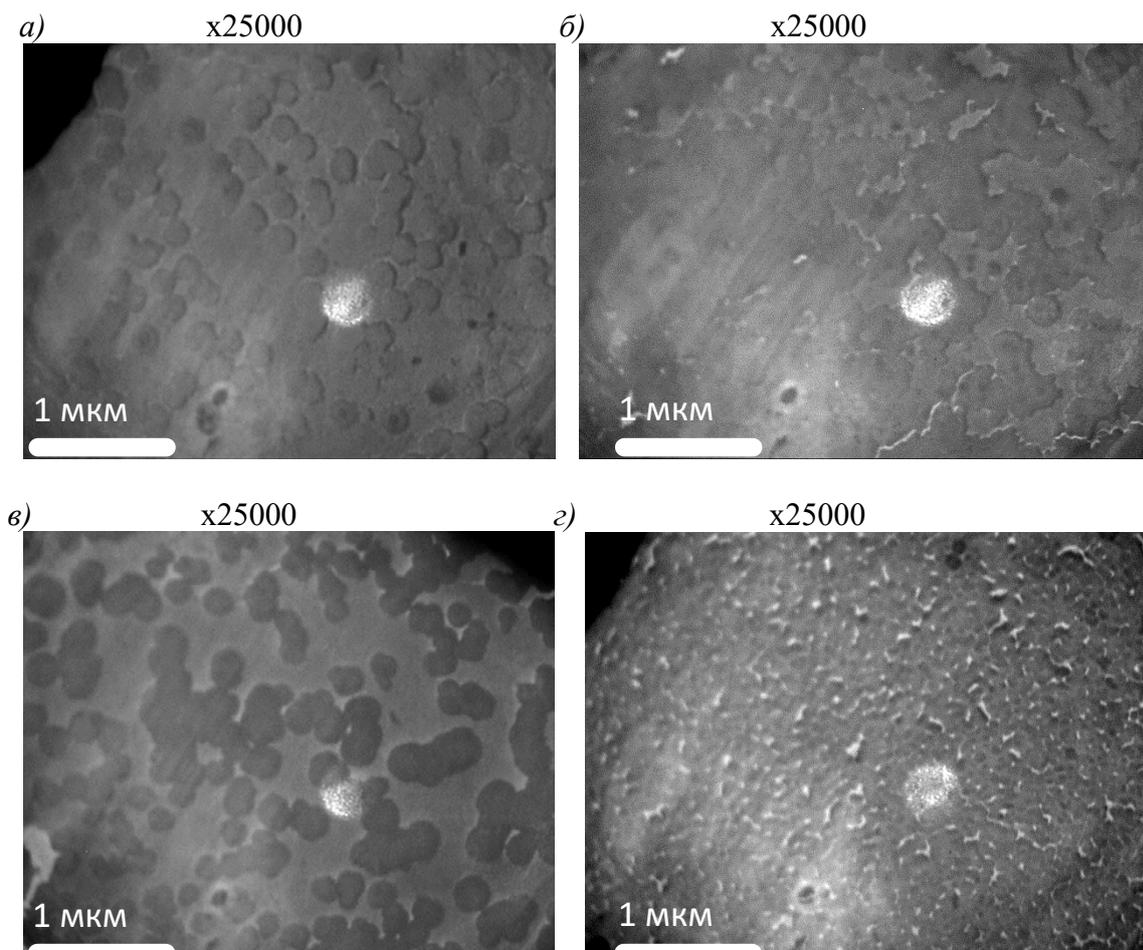
Для получения стекла светоотражающей оболочки, устойчивого к фазовому разделению,

с показателем преломления не выше 1,49 определена система  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при следующем содержании оксидов, %: 74,8–84,2  $\text{SiO}_2$ ; 9,1–18,4  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 6,7–14,0  $\text{K}_2\text{O}$ .

Выбор системы обусловлен требованиями, предъявляемыми к стеклам для светоотражающей оболочки оптического волокна. 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 способствует снижению показателя преломления [16].

По результатам синтеза установлено, что образцах стекол, содержащих 80%  $\text{SiO}_2$ , присутствуют нерастворившиеся зерна  $\text{SiO}_2$  (кristобалит), что подтверждается результатами электронной микроскопии (рис. 3).

Так, для показателей вязкости 108 и 107 Па·с наблюдается нелинейная зависимость изменения температуры от состава. При этом максимальное значение температуры отмечено для



Стекла с содержанием: *a, б* – 20 %  $B_2O_3$ ; *в, з* – 25 %  $B_2O_3$   
Стекла: *a, в* – до термообработки; *б, з* – после термообработки  
Рисунок 3. Результаты исследования образцов стекол светоотражающей оболочки методом просвечивающей электронной микроскопии.

стекло, содержащих 20–25%  $La_2O_3$ .

Как следует из рисунка 3, стекло с содержанием  $B_2O_3$  20% склонно к бинадальной (капельной) ликвации, а включающее 25%  $B_2O_3$  – к спинодальной (каркасной). В отношении последнего отмечено непрерывное распределение (замкнутые образования) одной ликвирующей фазы, располагающейся в матрице, которая представляет собой вторую ликвирующую фазу.

Как известно [22–24], фазовое разделение приводит к развитию процессов кристаллизации опытных стекол в процессе их термообработки. В стеклах с содержанием оксида кремния 80 % отмечено присутствие кристаллических образований, невысокое содержание которых не позволяет идентифицировать их рентгенографически. Очевидно, они представляют собой высокотемпературные модификации кремнезема.

Установлено, что для получения оптического волокна с числовой апертурой, составляющей 1,02–1,04, и требуемой термомеханической прочностью введение  $K_2O$  должно быть ограничено его содержанием в количестве 6–10 %.

По результатам систематического исследования вязкости стекол установлено, что повышение энергии активации вязкого течения в интервале 109–105,5 Па·с обуславливает рост скорости твердения стекла светоотражающей оболочки. Для обеспечения широкого выработочного интервала стекла, составляющего порядка 300 °С при изменении вязкости с 109 до 104 Па·с, содержание  $K_2O$  в составе стекла для светоотражающей оболочки не должно превышать 6–10 %.

С целью повышения устойчивости стеклообразного состояния осуществлена частичная замена оксида калия на оксид натрия для создания полищелочного эффекта, что положительно сказывается на технологических свойствах стекла [25–27].

Исследовано влияние соотношения  $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$  на показатели вязкости стекол системы  $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ . Определено, что их реологические характеристики определяются молярным соотношением  $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$ , изменение значения которого от 0,33 до 2

вызывает сужение температурного интервала вязкости от 109 до 104,5 Па·с на 50–100 °С.

Увеличение суммарного содержания оксидов щелочных металлов ( $K_2O+Na_2O$ ), вводимых взамен оксида кремния в количестве от 7,5 до 20 %, вызывает смещение температурной зависимости вязкости на 50–100 °С в низкотемпературную область, в связи с чем процесс прессования волоконно-оптических изделий может осуществляться при более низких температурах (620–630 °С), исключая процесс диффузии в многожильных оптических волокнах.

Оптимальным с данных позиций является использование в составе стекол для светоотражающей оболочки оксидов щелочных металлов ( $K_2O+Na_2O$ ) в количестве 12,5–17,5 %.

Прочными расплавами называются стеклорасплавы, изменение вязкости которых происходит по аррениусовскому типу. Такому типу расплавов свойственна более высокая степень упорядоченности, структурные группы образованы преимущественно за счет ковалентных групп. Хрупким расплавам, наоборот, присущи менее упорядоченная структура, значительное конфигурационное вырождение и преимущественно ионный тип связи. На графиках зависимости  $\lg\eta=f(Tg/T)$  хрупким расплавам присуща определенная степень кривизны, в то время как для прочных эта зависимость имеет прямолинейный вид [28–30].

В графической форме хрупкость представляет зависимость логарифма вязкости от температуры стеклования, деленной на температуру образца.

Хрупкость расплава возрастает с уменьшением содержания оксида бора, что проявляется в увеличении угла наклона кривой  $\lg\eta= Tg/T$ . Хрупкость расплавов закономерно возрастает с ростом содержания оксидов щелочных металлов, поскольку при этом возрастает степень ионности связей. Наименее хрупким в данном случае является стекло, включающее 7,5% ( $K_2O+Na_2O$ ).

По результатам исследования реологических свойств стекол методами дилатометрии и

вискозиметрии выявлено, что изменение молярного соотношения компонентов ( $K_2O+Na_2O$ )/ $B_2O_3$  в составе стекол от 0,33 до 2 вызывает увеличение градиента вязкости в интервале значений 1013–104 Па·с.

Температурный интервал изменения вязкости 109–104 Па·с, составляющий не менее 360 °С и обеспечивающий требуемые геометрические параметры жесткого оптического волокна, достигаются при соотношении ( $K_2O+Na_2O$ )/ $B_2O_3$ , находящемся в интервале 0,8–1,2.

По результатам проведенных исследований установлено, что температурный интервал изменения вязкости стекла светоотражающей оболочки 109–104 Па·с, составляющий 360 °С, и обеспечивающий стабилизацию процесса вытягивания жесткого оптического волокна и требуемые его геометрические параметры, достигается при соотношении  $K_2O:Na_2O$ , равном 1:2.

Разработан состав стекла для светоотражающей оболочки, которое устойчиво к фазовому разделению в температурном интервале 600–1000 °С, характеризуется показателем преломления 1,488, величиной ТКЛР  $(53,3\pm 0,7)\cdot 10^{-7} K^{-1}$  и температурным интервалом изменения вязкости 109–104 Па·с  $360\pm 2,5$  °С.

### Закключение

По результатам проведенных исследований разработаны составы стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки жесткого оптического волокна, устойчивые к фазовому разделению и согласованные по оптическим и вязкостным характеристикам таким образом, что достигается апертура оптического волокна  $A>1$ , а пропускная способность готового волоконно-оптического элемента составляет не менее 60 %.

*Исследования выполнены при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 1.4 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» подпрограммы «Химические технологии, процессы и реагенты» на 2021–2025 гг.*

### REFERENCES

1. Donal'd Dzh. Sterling, mladshij. *Volokonnaya optika* [Fiber optics]. Moscow, LORI Publishing House, 1998. 302 p.
2. Golovin E.P. *Khimicheskaya tekhnologiya steklyannogo volokna i volokonno-opticheskikh elementov* [Chemical technology of glass fiber and fiber-optic elements]. Vladimir, Vladimir Polytechnic Institute, 1993. 91 p.
3. Trevor F. Starr. *Glass Fiber*. Databook. London, Springer, 1993. 266 p.
4. Wallenberger F.T., Bingham P.A. *Fiberglass and Glass Technology*. London, Springer, 2010. 489 p.
5. Vejnberg V.B., Satarov D.K. *Optika svetovodov* [Optics of light guides]. Leningrad, Mechanical Engineering, 1977. 320 p.
6. Okatov M.A., Antonov E.A., Bajgozhin A. *Spravochnik tekhnologa-optika* [Handbook of technologist-optician]. St. Petersburg, Polytechnik, 2004. 679 p.
7. Pan J., Lv J., Zheng T., Liu W., Xu W., Sun J., Su D. Design and fabrication of a fiber optic image inverter based on a new high numerical aperture fiber optic glasses system. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2010, P. 7850. DOI: 10.1117/12.868259.
8. Levitskii I., Dyadenko M., Papko L.  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  glass production. *Glass and ceramics*, 2012, vol. 68, no. 9–10, p. 315–318.
9. Levitskii I.A., Papko L.F., Dyadenko M.V. Rheological properties of borosilicate glasses and melts. *Glass and Ceramics*, 2013, vol. 70, no. 5–6, pp. 208–212.
10. Dyadenko M.V. Osobennosti polucheniya stekol dlya obolochek zhestkogo mnogomodovogo opticheskogo volokna [Features of obtaining glasses for shells of rigid multimode optical fiber]. *Opticheskiy zhurnal*, 2014, no. 8, pp. 68–79.

11. Levickij I.A., Papko L.F., Dyadenko M.V. Steklovidnye materialy dlya izdelij volokonnoj optiki [Vitreous materials for fiber optics products]. *Mekhanika i tekhnologii*, 2014, no. 1, pp. 60–68.
12. Levickij I.A., Papko L.F., Dyadenko M.V. Vliyanie modifikatorov na reologicheskie i termi-cheskie svoystva borosilikatnyh stekol [Effect of modifiers on rheological and thermal properties of borosilicate glasses.]. *Vesti Natsional'noj akademii navuk Belarusi. Ser. khim. nauk*, 2016, no. 2, pp. 102–106.
13. Levickij I.A., Papko L.F., Dyadenko M.V. Vliyanie vyazkostnyh karakteristik stekol na tekhnologicheskie parametry polucheniya volokonno-opticheskikh izdelij [The influence of the viscosity characteristics of glasses on the technological parameters of the production of fiber-optic products]. *Trudy BGTU. Ser. III, Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v*, 2016, vol. 185, no. 3, pp. 49–53.
14. Demkina L.I. *Fiziko-himicheskie osnovy proizvodstva opticheskogo stekla* [Physico-chemical bases of optical glass production]. Leningrad, Chemistry, 1976. 456 p.
15. Muhin E., Gutkina N. *Kristallizatsiya stekol i metody ee preduprezhdeniya* [Glass crystallization and methods of its prevention]. Moscow, State Publishing House of the Defense Industry, 1960. 127 p.
16. Shelbi Dzh. *Struktura, svoystva i tekhnologiya stekla* [Structure, properties and technology of glass]. Moscow, World, 2006. 288 p.
17. Osipov A.A., Korinevskaya G.G., Osipova L.M., Muftahov V.A. Koordinatsiya titana v natrie-votitanosilikatnyh steklah sostava  $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)[2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2]$  ( $0 \leq x \leq 30$ ) po dannym spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya [Titanium coordination in sodium-titanium silicate glasses of composition  $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)[2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2]$  ( $0 \leq x \leq 30$ ) according to Raman spectroscopy data]. *Fizika i khimiya stekla*, 2012, vol. 38, no. 4, pp. 459–463.
18. Hodakovskaya R. *Khimiya titansoderzhashchikh stekol i sitallov* [Chemistry of titanium-containing glasses and sitals]. Moscow, Chemistry, 1978. 288 p.
19. Postnikov V.S. *Opticheskoe materialovedenie* [Optical materials science]. Perm: Publishing house of Perm. National Research Polytechnic University, 2013. 280 p.
20. Nemilov S.V. *Opticheskoe materialovedenie: Opticheskie stekla* [Optical materials science: Optical glasses]. St. Petersburg, St. Petersburg State University ITMC, 2011. 175 p.
21. Vil'chinskaya S., Lisicyan V. *Opticheskiye materialy i tekhnologii* [Optical materials and technologies]. Tomsk, Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2011. 107 p.
22. Mazurin O. [and etc.]. *Dvuhfaznye stekla: struktura, svoystva, primenenie*. Leningrad, Science, 1991. 276 p.
23. Nemilov S.V. *Opticheskoe materialovedenie: Fizicheskaya himiya stekla* [Optical Materials Science: Physical Chemistry of glass]. St. Petersburg, St. Petersburg State University ITMC, 2009. 113 p.
24. Nemilov S.V. *Nauchnyye osnovy materialovedeniya stekol* [Scientific foundations of glass materials science]. St. Petersburg, Lan Publishing House, 2018. 360 p.
25. Starcev Yu.K., Priven' A.I., El'-Malavani R. Vliyanie zameny oksida natriya oksidom kaliya na vyazkost' stekol sistemy  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [The effect of replacing sodium oxide with potassium oxide on the viscosity of the glasses of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  system]. *Izvestiya SPbGTU(TU)*, 2014, no. 25, pp. 8–11.
26. Kubliha M., Maashe D., Boshak O., Minarik S., Trnovcova V., Lukich-Petrovich S., Soltani M.T. Polishchelochnoj effekt v steklah na osnove sur'my [Multi-alkaline effect in antimony-based glasses]. *Elektrokhimiya*, 2019, vol. 5, no. 6, pp. 679–686.
27. Sokolov I.A., Krijt M.E., Pronkin A.A., Naraev V.N. Vliyanie summarnogo sodержaniya shchelochnykh oksidov na elektricheskuyu provodimost' stekol sistem  $x\text{K}_2\text{O} \cdot (86-x)\text{SiO}_2 \cdot 14\text{Na}_2\text{O}$  i  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (87-x)\text{SiO}_2 \cdot 13\text{K}_2\text{O}$  [The effect of the total content of alkaline oxides on the electrical conductivity of glass systems]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)*, 2012, vol. 43, no. 17, pp. 21–25.
28. Angell C.A. The old problems of glass and the glass transition, and the many new twists. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1995, vol. 92, pp. 6675–6682.
29. Chebli K., Saiter J.M., Grenet J., Hamou A., Saffarini G. Strong-fragile glass forming liquid concept applied to GeTe chalcogenide glasses. *Physica B*, 2001, vol. 304, pp. 228–236.
30. Nascimento M.L.F., Aparicio C. Viscosity of strong and fragile glass-forming liquids investigated by means of principal component analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, vol. 68, pp. 104–110.