

По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием “Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
BaO–La₂O₃–V₂O₃– ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАСШИРЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

© 2022 г. М. В. Дяденко¹, *, И. А. Левицкий¹, **, А. Г. Сидоревич¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Республика Беларусь

*e-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

**e-mail: levitskii@belstu.by

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Приведены результаты исследований кристаллизационной способности и температурного коэффициента линейного расширения стекол системы BaO–La₂O₃–V₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅, предназначенных для производства световедущей жилы жесткого оптического волокна. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлена природа глушения исследуемых стекол при выработке. С помощью рентгенофазового анализа установлены основные кристаллические фазы, выделяющиеся при термообработке образцов стекол. Определены составы стекол, характеризующихся минимальной склонностью к кристаллизации. Установлено влияние химического состава стекол на их структуру методом инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: оптическое стекло, световедущая жила, оксид лантана, показатель преломления, температурный коэффициент линейного расширения, структура стекла

DOI: 10.31857/S0132665121100668

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области разработки и получения стекол для оптического волокна начали активно проводиться в середине прошлого столетия в СССР, странах Западной Европы, США, Корею, Китае, Японии. После распада СССР на всем постсоветском пространстве работы в этой области стали малочисленны. В настоящее время сохранились единичные научные учреждения, которые проводят исследования в области получения оптических стекол для волоконной оптики. В Республике Беларусь до первого десятилетия XXI в. исследования по синтезу оптических стекол различного назначения практически не проводились.

Что касается изготовления волоконно-оптических элементов, то основными их производителями являются Китай, Германия, США и Япония. Анализ патентно-информационных источников показывает, что предприятия-изготовители используют составы стекол, которые базируются на основе оксидов лантана, ниобия, галлия, титана и других компонентов [1–4], чаще всего их рецептуры не раскрываются.

В Республике Беларусь производство волоконно-оптических элементов осуществляется на ОАО “Завод “Оптик” (г. Лида) и характеризуется повышенным браком продукции, вызванным кристаллизацией стекла для световедущей жилы, что обуславливает увеличение себестоимости волоконно-оптических элементов. Производство данных изделий составляет порядка 15% от общего объема производимой предприятием продукции. Рост спроса на изделия волоконной оптики требует увеличения их выпуска, расширения ассортимента, повышения качества изготавливаемой продукции.

В процессе получения жесткого оптического волокна основной технологической проблемой является кристаллизация стекла световедущей жилы, которая ограничивает возможность выпуска конкурентоспособной продукции. Кроме того, отсутствует необходимая согласованность трех стекол (световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек) по термическим и вязкостным характеристикам.

Решение данной проблемы заключается в разработке состава стекла для световедущей жилы, которое устойчиво к кристаллизации в температурном интервале вытягивания волокна и отвечает требуемому комплексу оптических, термических и вязкостных характеристик. При этом изменение химического состава стекла для световедущей жилы влечет за собой необходимость разработки составов стекол для светоотражающей и защитной оболочек в связи с требованиями их согласования по показателю преломления, температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) и показателям вязкости.

Разработка составов стекол требует проведения системного и комплексного исследования в связи с широким спектром требований, предъявляемых к композиции “световедущая жила—светоотражающая оболочка—защитная оболочка”. Кроме того, на сегодняшний день недостаточно изучены структурные особенности данных типов стекол.

Одним из определяющих факторов развития исследований в области стекловидных материалов являются сведения, связывающие свойства стекла с его структурой. Технологические характеристики исходного расплава оказывают существенное влияние на структуру и свойства полученного из него стекла. Знание процессов, происходящих в расплаве при различных температурно-временных условиях, а также взаимосвязи их со свойствами конечного продукта позволяет более предсказуемо управлять ими и определять граничные условия, при которых достигаются оптимальные с точки зрения практического применения показатели свойств.

В связи с этим целью настоящей работы является проведение исследований по синтезу стекол низкокремнеземистых составов для световедущей жилы в системе $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$, а также установление закономерностей влияния химического состава опытных стекол на их технологические и физико-химические характеристики во взаимосвязи со структурой.

ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения указанной цели выбрана область составов стекол на основе системы $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ при постоянном суммарном содержании компонентов V_2O_5 , ZrO_2 , SiO_2 и Nb_2O_5 , составляющем 60 мол. %. Содержание оксидов данной системы варьировалось в следующих пределах, мол. %: BaO 15–40; La_2O_3 0–25; TiO_2 0–25; SiO_2 30; V_2O_5 24; ZrO_2 4; Nb_2O_5 2. Область частного сечения исследованных составов экспериментальных стекол для световедущей жилы представлена на рис. 1.

В качестве сырьевых материалов с содержанием основного вещества не менее 99,9 мас. % использованы кварцевый концентрат марки КГО (производитель ОАО “Коралл”, Республика Беларусь), борная кислота квалификации “ос. ч.” 7-5 (ТУ 2612-008-00205050-2000), барий азотнокислый квалификации “ос. ч.” 7-5 (ТУ 6-09-4872-

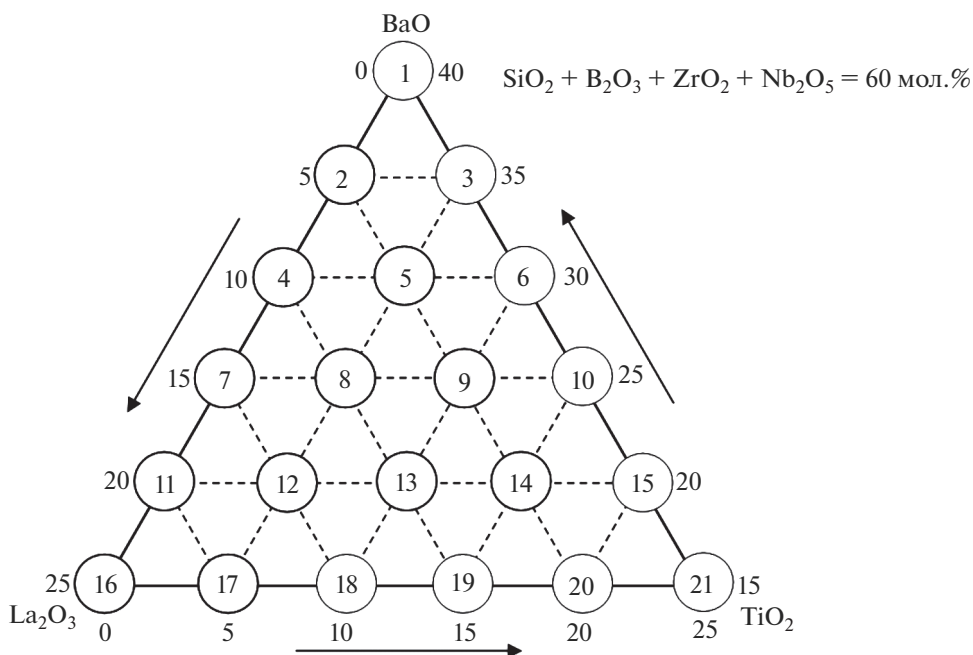


Рис. 1. Составы стекол системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅.

80), оксид лантана марки ЛаО-Д, оксид титана квалификации “ос. ч.” 7-5 (ТУ 6-09-01-640-84), оксид циркония квалификации “ос. ч.” 9-2 (ТУ 6-09-4709-79), оксид ниобия марки “А” (ТУ 1763-025-00545484-2000).

Стекла синтезированы в электрической печи при температуре $1250 \pm 20^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой 1 ч и последующим отжигом при $570 \pm 5^\circ\text{C}$.

Оценка кристаллизационной способности опытных стекол осуществлялась методом градиентной термообработки в интервале температур 600–1050°C и изотермической выдержке 6 ч в градиентной печи SP30/13 LAC (Чехия).

Определение ТКЛР стекол осуществлялось на электронном dilatометре DIL 402 PC, Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300°C при скорости нагрева 5°C/мин.

Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол снимались на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) (излучение – $\text{CuK}\alpha$, детектор – сцинтилляционный счетчик). Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека Joint Comitie on Powder Diffraction Standarts и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы “Bruker”.

ИК-спектры поглощения стекол в области 250–1500 см^{-1} получены на спектрофотометре Spesord-IR-75 (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Выбор для исследования частного сечения многокомпонентной системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅ с постоянными добавками B₂O₃, ZrO₂, SiO₂ и Nb₂O₅ при варьировании содержания оксидов BaO, La₂O₃ и TiO₂ обусловлен их суще-

ственным влиянием на кристаллизационную способность стекол, а также термические, реологические и оптические характеристики.

Получение стекол для световедущей жилы с требуемым показателем преломления в пределах 1.77–1.82 представляется возможным на основе низкремнеземистых составов с содержанием SiO_2 менее 50 мол. %. Добавки оксидов-стеклообразователей не позволяют получить стекла с указанным значением показателя преломления, поэтому его содержание ограничено 20–30 мол. % [5].

Известно [6–8], что показатель преломления можно повысить путем введения в состав опытных стекол оксидов BaO , TiO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , WO_3 , которые целесообразно вводить в ограниченных количествах, так как области стеклообразования в системах, содержащих указанные компоненты, ограничены повышенной склонностью расплавов к кристаллизации.

Известно, что боросиликатные стекла, содержащие в своем составе оксиды иттрия и лантана, располагаются на диаграмме Аббе в областях, близких к тяжелым кронам и баритовым флинтам [9–11].

Технология получения оптического волокна предполагает в данных исследованиях снижение температуры варки стекол для световедущей жилы за счет введения оксида бора и значительных количеств оксидов щелочноземельных металлов. Оксиды лантана и иттрия значительно повышают вязкость и температуру варки оптических стекол, в связи с чем их содержание, как правило, не превышает 10 мол. % [5].

Синтез стекол с содержанием TiO_2 более 25 мол. % является нецелесообразным, так как он существенно повышает склонность боросиликатных стекол к фазовому разделению.

По результатам оценки технологических свойств синтезируемых образцов установлено, что стекла с содержанием оксида титана 20–25 мол. % включают нерастворившиеся зерна тугоплавких компонентов и заглушены при выработке. У ряда стекол (составы №№ 1, 3, 6, 10, 18 и 19) в процессе синтеза отмечена их склонность к вспениванию и появлению на поверхности расплава высококремнеземистой корки.

С целью установления природы глушения стекол, наблюдаемого при их выработке, проведено исследование методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки структуры образцов, содержащих 25 мол. % TiO_2 , заглушенных при выработке.

Из рис. 2 видно, что стекло с содержанием оксида титана 25 мол. % склонно к бинальной (капельной) ликвации. Отмечено присутствие капель жидкости близкой к изометрической формы с размером 0.5–0.8 мкм, что, по-видимому, приводит к развитию кристаллизации опытных стекол в процессе их термообработки.

По результатам исследований установлено, что все стекла в той или иной степени проявляют признаки фазового разделения. Минимальная склонность к кристаллизации характерна для образцов стекол, содержащих 20–25 мол. % BaO и 5–10 мол. % La_2O_3 . Наиболее склонными к кристаллизации являются стекла, в которых содержание TiO_2 составляет более 15 мол. %, а La_2O_3 – 15–25 мол. %.

Основными кристаллическими фазами, которые выделяются при термообработке стекол, являются LaBO_3 , Ba_3SiO_5 , SiO_2 (α -кварц), $\text{TiB}_{0.024}\text{O}_2$ и TiO_2 в форме рутила. В образцах с повышенным содержанием TiO_2 , равным 20–25 мол. % (составы №№ 15 и 21), наблюдалась объемная кристаллизация при термообработке с выделением преимущественно рутила (рис. 3), что также отмечается в работах других исследователей [12].

В стекле титан может находиться в четверной или в шестерной координации и доля четырехкоординированного титана тем больше, чем выше основность стекла. В условиях высокой основности (составы с концентрацией оксидов щелочных и/или щелочноземельных элементов свыше 20 мас. %) TiO_2 выступает в качестве стабилизатора

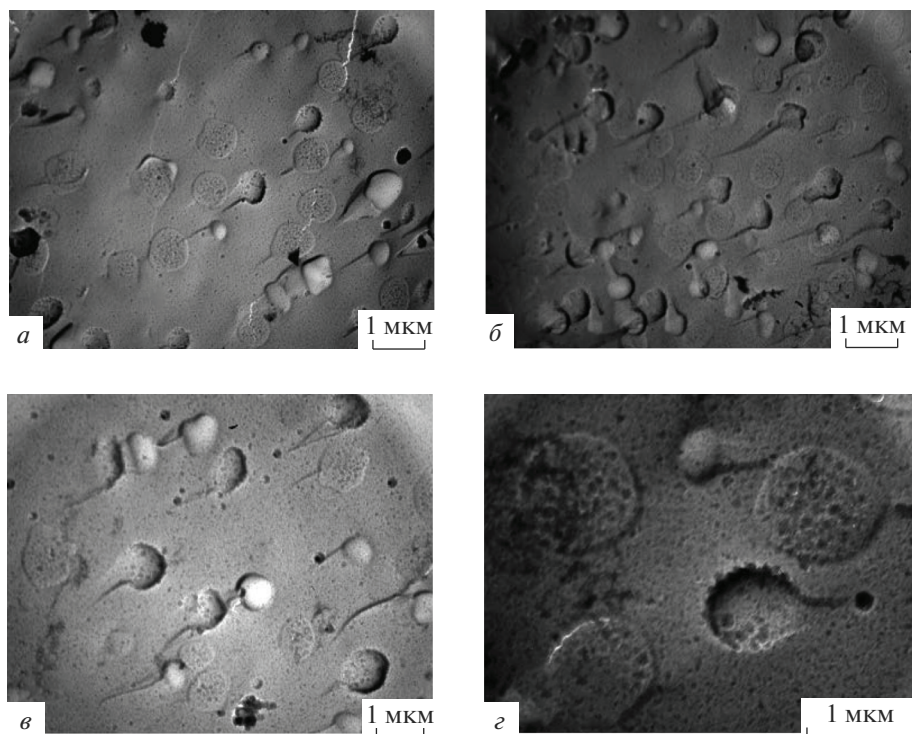


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки структуры образцов стекол, содержащих 25 мол. % TiO_2 , при различном увеличении ($a, б - \times 10000$, $в - \times 15000$, $г - \times 30000$).

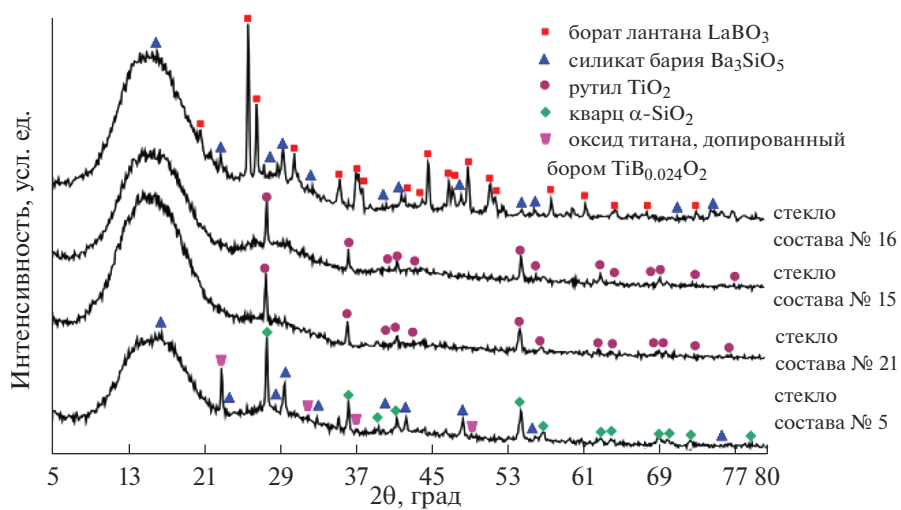


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов кристаллизации образцов опытных стекол после шестичасовой термообработки.

стеклообразного состояния, что обусловлено переходом титана из шестерной координации в четверную [13].

Несмотря на то, что в исследуемых многокомпонентных составах стекол оксид бария по отношению к оксиду титана присутствует в избытке, все опытные образцы стекол склонны к фазовому разделению при их термообработке. Это, вероятно, связано с тем, что часть ВаО может способствовать переходу бора из тройной координацию в четверную. При этом оставшаяся доля оксида бария не обеспечивает в полной мере образование группировок $[\text{TiO}_4]$, что является результатом выделения в опытных стеклах некоторых составов преимущественно титансодержащих кристаллических фаз при их термообработке.

Повышение содержания La_2O_3 в составе опытных стекол до 15–25 мол. % стимулирует объемную кристаллизацию с выделением в качестве кристаллической фазы LaBO_3 .

Минимальную склонность к кристаллизации проявляют стекла, содержащие в своем составе 10–15 мол. % TiO_2 и 5–10 мол. % La_2O_3 , вместе с тем у данных образцов стекол также наблюдается поверхностная кристаллизация в интервале температур от 920 ± 5 до $1000 \pm 5^\circ\text{C}$. Полноценно использовать такие стекла в качестве основы для изготовления световодов нецелесообразно, так как в процессе вытягивания жесткого оптического волокна будут формироваться кристаллические новообразования, которые в последующем в процессе функционирования изделий на его основе (волоконно-оптические пластины, фоконы и т.д.) будут концентраторами рассеяния световой энергии.

Как известно [14], разработка составов устойчивых к кристаллизации стекол должна исходить из необходимости близости их состава к эвтектическому. В связи с этим на последующих этапах работы целесообразным является изменение содержания присутствующих в составе стекла компонентов либо введение дополнительных составляющих с целью обеспечения близости к эвтектическому составу.

При изготовлении световодов важную роль играет величина ТКЛР. Для получения оптического волокна с требуемой термомеханической прочностью необходимо, чтобы ТКЛР стекла для светоотражающей оболочки был несколько ниже этого показателя для стекла световедущей жилы. По данным [15], оптимальная разность ТКЛР световедущей жилы и защитной оболочки для стекол оптического волокна должна находиться в интервале значений $(5–12) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что обусловлено необходимостью создания напряжений сжатия в оболочке волокна.

ТКЛР синтезированных в работе опытных стекол изменяется в пределах $(69–97.8) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4), что связано с различным влиянием на их структуру оксидов титана, лантана и бария.

Так, повышение содержания ВаО приводит к увеличению значений ТКЛР, в то время как добавки TiO_2 снижают этот показатель.

В соответствии с асимметричностью кривой потенциальной энергии Кондона–Морзе [16] с ростом температуры среднее межатомное расстояние увеличивается. Степень асимметрии зависит не только от прочности химической связи, но и от соотношения мостиковых и немостиковых атомов кислорода. Преобразование мостиковых атомов кислорода в немостиковые увеличивает асимметрию связи с соседним атомом кремния либо другим стеклообразующим катионом [16]. Увеличение ТКЛР происходит в результате роста доли немостиковых атомов кислорода, усиливающих асимметрию связи Si–O, а также за счет заполнения структурных пустот оксидами-модификаторами, что препятствует изгибу связей, ответственному за низкую величину ТКЛР. Вместе с тем, полимеризация структурной сетки стекла либо замена катиона с низкой силой поля по Дитцелю на катион с большей силой поля приводит к уменьшению термического расширения стекол [16].

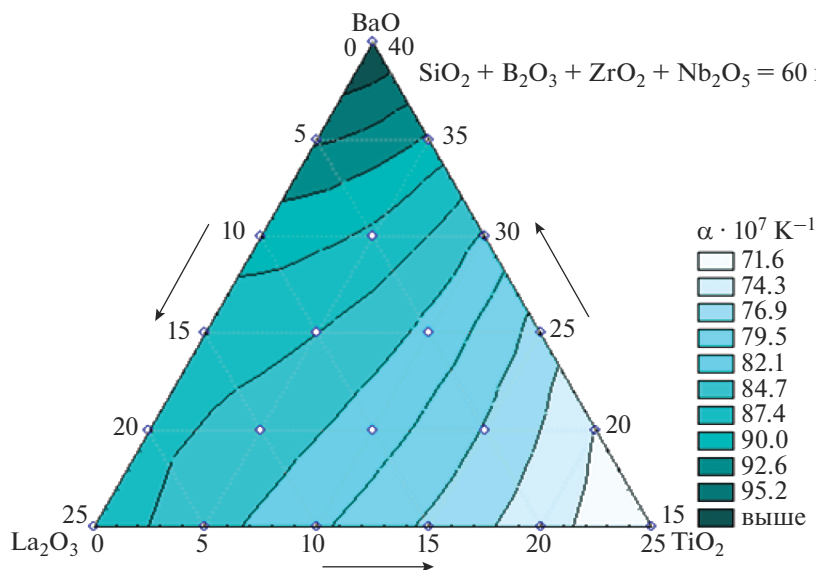


Рис. 4. Влияние химического состава на ТКЛР опытных стекол системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅.

Следует отметить неоднозначное влияние La₂O₃ на величину ТКЛР в исследуемой области системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–ZrO₂–TiO₂–SiO₂–Nb₂O₅.

Так, на зависимости ТКЛР от содержания La₂O₃, вводимого взамен оксида бария, в количестве до 25 мол. % возникают экстремумы, обусловленные, вероятно, изменениями в структуре стекла (рис. 5a).

Следует отметить уменьшение величины ТКЛР опытных стекол от 97.8×10^{-7} до $81.7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ с ростом содержания La₂O₃ до 15 мол. % на кривых с постоянным содержанием TiO₂. Это, очевидно, обусловлено упрочнением структуры стекла за счет появления более прочных связей, чем связь Ba–O. Однако при концентрации La₂O₃ 15–20 мол. % (для стекол, не содержащих TiO₂ в своем составе) наблюдается повышение ТКЛР до значений $88 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

На наш взгляд, данный факт обусловлен изменением соотношения групп [BO₃] и [BO₄] в структуре стекла, которое определяется концентрацией вводимого оксида бария. Кислород, вносимый оксидом бария в структуру стекол, приводит к росту доли групп [BO₄] и повышению степени связности структурного каркаса.

При увеличении содержания La₂O₃ от 20 до 25 мол. % решающее влияние оказывает прочность связи La–O. При этом наблюдается упрочнение структуры стекла, что подтверждается уменьшением величины ТКЛР до $(79–86) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Следует также отметить постепенное исчезновение максимума, наблюдаемого на кривых зависимости ТКЛР, при повышении содержания TiO₂ от 0 до 15 мол. %. Это, вероятно, происходит за счет встраивания Ti(IV) в структурную сетку стекла с образованием мостиков типа Si–O–Ti, что способствует ее упрочнению и проявляется в снижении значений ТКЛР [12].

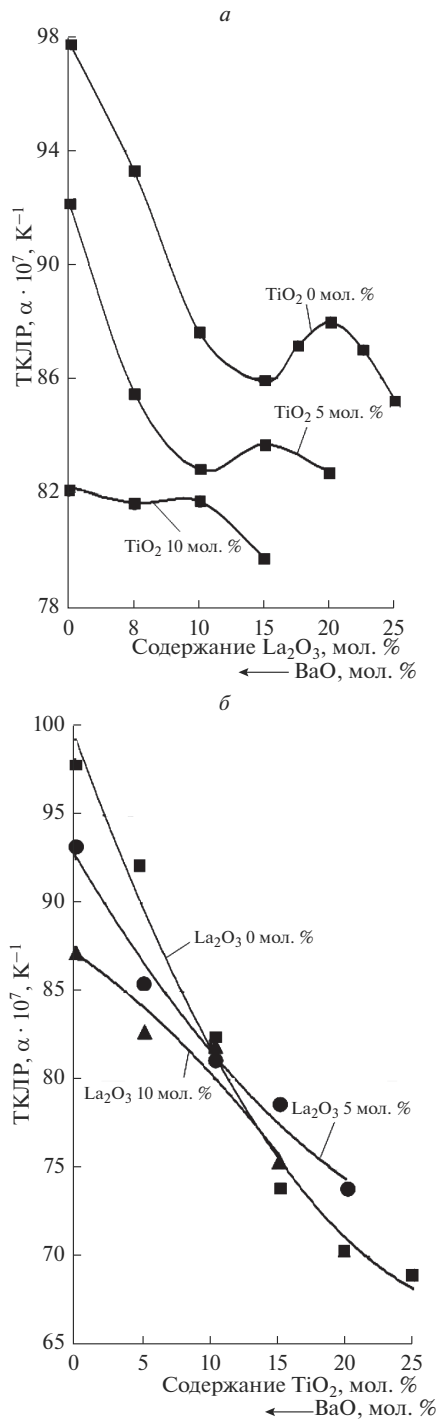


Рис. 5. Влияние химического состава опытных стекол на их ТКЛР: при введении La_2O_3 вместо ВаО (*a*); при введении TiO_2 вместо ВаО (*b*).

Увеличение содержания TiO_2 за счет BaO при постоянном количестве La_2O_3 в составе исследуемых стекол приводит к существенному снижению величины ТКЛР вследствие упрочнения структуры стекла (рис. 5б).

На зависимости, представленной на рис. 5б, наблюдается сложное влияние оксида титана на величину ТКЛР: в области концентраций TiO_2 0–10 и 10–25 мол. % характер изменения кривых различен при переходе от составов, не содержащих La_2O_3 , к составам в которых количество La_2O_3 составляет 10 мол. %.

В области изменения содержания TiO_2 0–10 мол. % последовательные добавки La_2O_3 в количестве 5 и 10 мол. % обуславливают менее выраженное снижение ТКЛР от $97,8 \times 10^{-7}$ до $87,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, по-видимому, из-за повышения содержания немостиновых атомов кислорода, усиливающих асимметрию связи $\text{Si}-\text{O}$.

Таким образом, оксид лантана оказывает сложное влияние на величину ТКЛР многокомпонентных оптических стекол. Экстремумы на графических зависимостях наблюдаются при молярном соотношении $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$, равном 0,6–1. С ростом содержания оксида титана указанное соотношение смещается в область значений, составляющих 0,2–0,5, т.е. к более низким концентрациям оксида лантана.

Оксиды бария, лантана и титана в частном сечении системы $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ по их способности повышать ТКЛР можно расположить в следующий ряд: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaO}$.

При разработке стекла для световедущей жилы необходимым условием является величина ТКЛР, изменяющаяся в пределах $(70-80) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Данному условию отвечают стекла составов 10, 14,15, 18–20.

Для определения влияния химического состава стекол на формирование их структуры проведено исследование опытных образцов методом ИК-спектроскопии, результаты которого для исследованных стекол представлены на рис. 6–8.

На ИК-спектрах отмечены две основные полосы поглощения с максимумами при $1350-1380$ и $960-1000 \text{ см}^{-1}$.

При эквивалентной замене BaO на La_2O_3 (рис. 6) наблюдается некоторое смещение максимума полосы поглощения в низкочастотную область от 1383 до 1347 см^{-1} и снижение ее интенсивности. По данным [17] полоса поглощения в области $1300-1400 \text{ см}^{-1}$ обусловлена наличием мостиковых связей $\text{V(III)}-\text{O}-\text{V(IV)}$.

Наличие указанного мостика подтверждается также интенсивной полосой поглощения в области $713-722 \text{ см}^{-1}$, которая относится к деформационным колебаниям смешанного мостика $\text{V(III)}-\text{O}-\text{V(IV)}$ [17]. Интенсивность данной полосы увеличивается с ростом содержания оксида лантана.

Введение оксида титана взамен La_2O_3 в количестве 5 мол. % (рис. 8) смещает максимум полосы поглощения от 713 до 716 см^{-1} , а последующая замена La_2O_3 на TiO_2 в интервале содержания 10–25 мол. % оказывает противоположный эффект: максимум полосы смещается в низкочастотную область до 695 см^{-1} . Данный факт может быть связан с увеличением доли тетраэдров $[\text{VO}_4]$, обусловленным введением дополнительного кислорода, и в последующем с ее уменьшением за счет роста количества групп $[\text{VO}_3]$, вызванного снижением содержания La_2O_3 в составе стекол [18, 19].

Согласно [17] максимум поглощения в области $1150-1200 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлен наличием валентного колебания концевой группы $[\text{V(III)}-\text{O}^-]$. Увеличение содержания оксида лантана от 5 до 25 мол. % за счет BaO (рис. 6) приводит к смещению указанного максимума в область частот $1215-1230 \text{ см}^{-1}$, что характерно для асимметричного валентного колебания мостика $\text{V(III)}-\text{O}-\text{V(III)}$ [17].

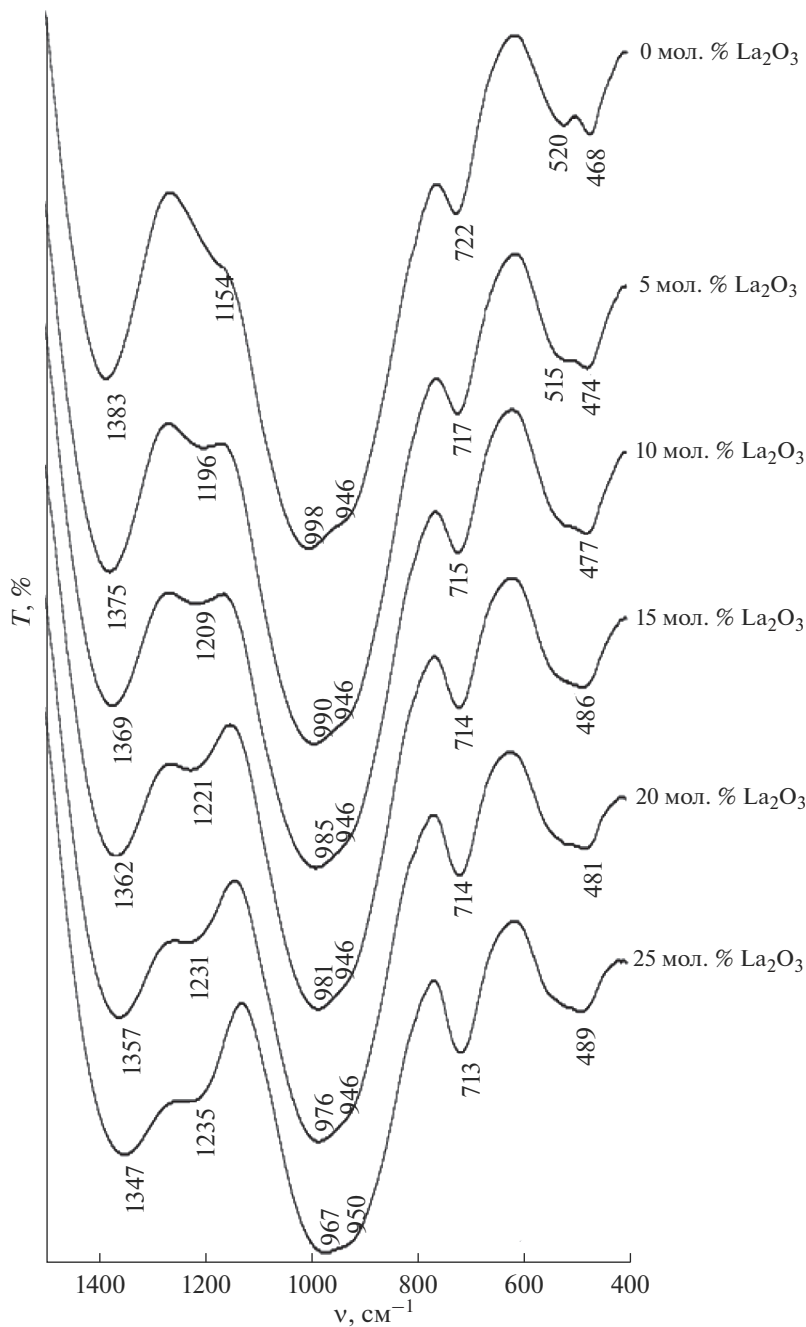


Рис. 6. ИК-спектры опытных стекол в зависимости от содержания La_2O_3 , вводимого взамен BaO .

Аналогичное влияние оказывает введение TiO_2 взамен BaO в количестве 5–25 мол. % (рис. 7).

Полосы поглощения в области $930\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, согласно [18], связаны с валентными колебаниями связи $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ в группах метасиликатного типа и мостика $\text{B(IV)\text{--}O\text{--}B(IV)}$.

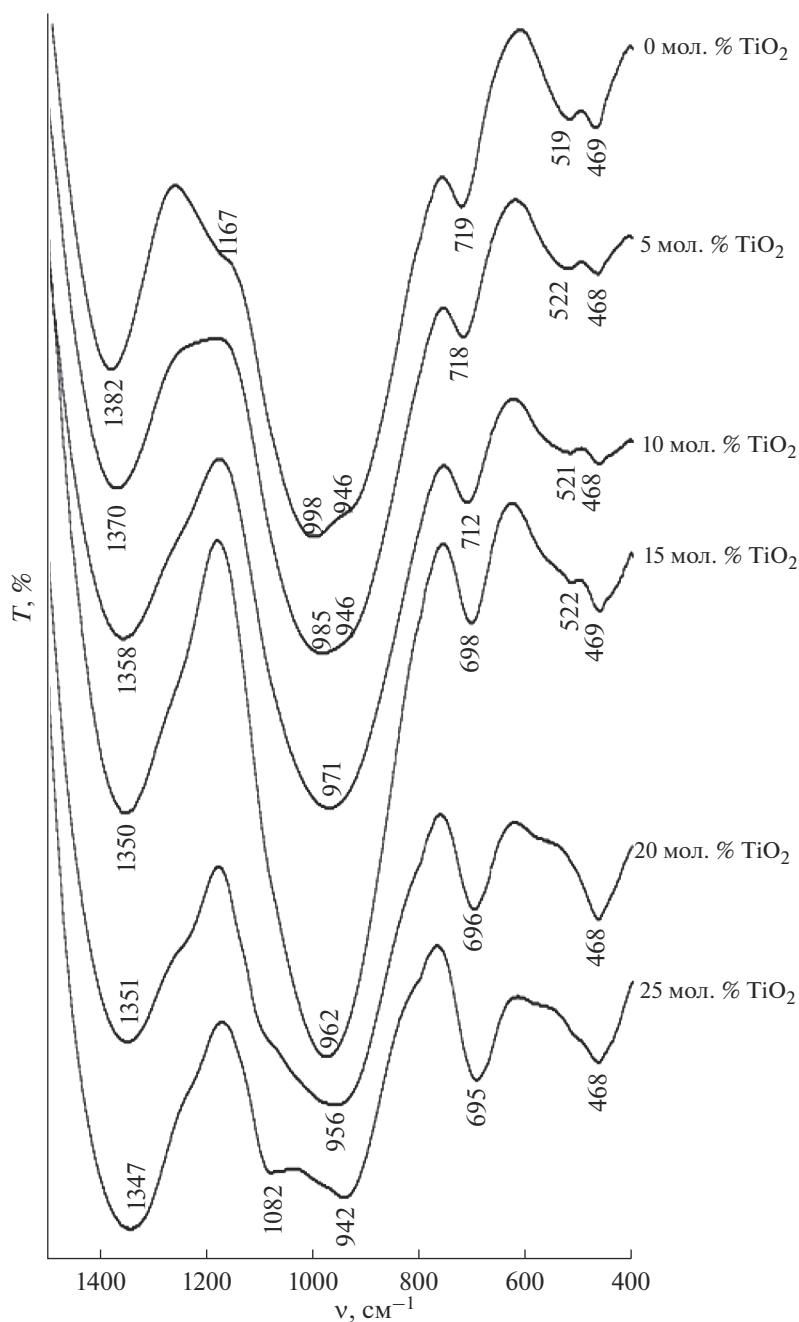


Рис. 7. ИК-спектры опытных стекол в зависимости от содержания TiO_2 , вводимого взамен BaO .

Для исследуемых боросиликатных стекол наблюдается наложение полос поглощения, обусловленное наличием тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и комплексов $[\text{BO}_4]\text{Ba}_{0,5}$.

Замена BaO на La_2O_3 (рис. 6) отражается на положении основной полосы поглощения, характерной для тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Смещение этой полосы от 999 до 967 cm^{-1} есть

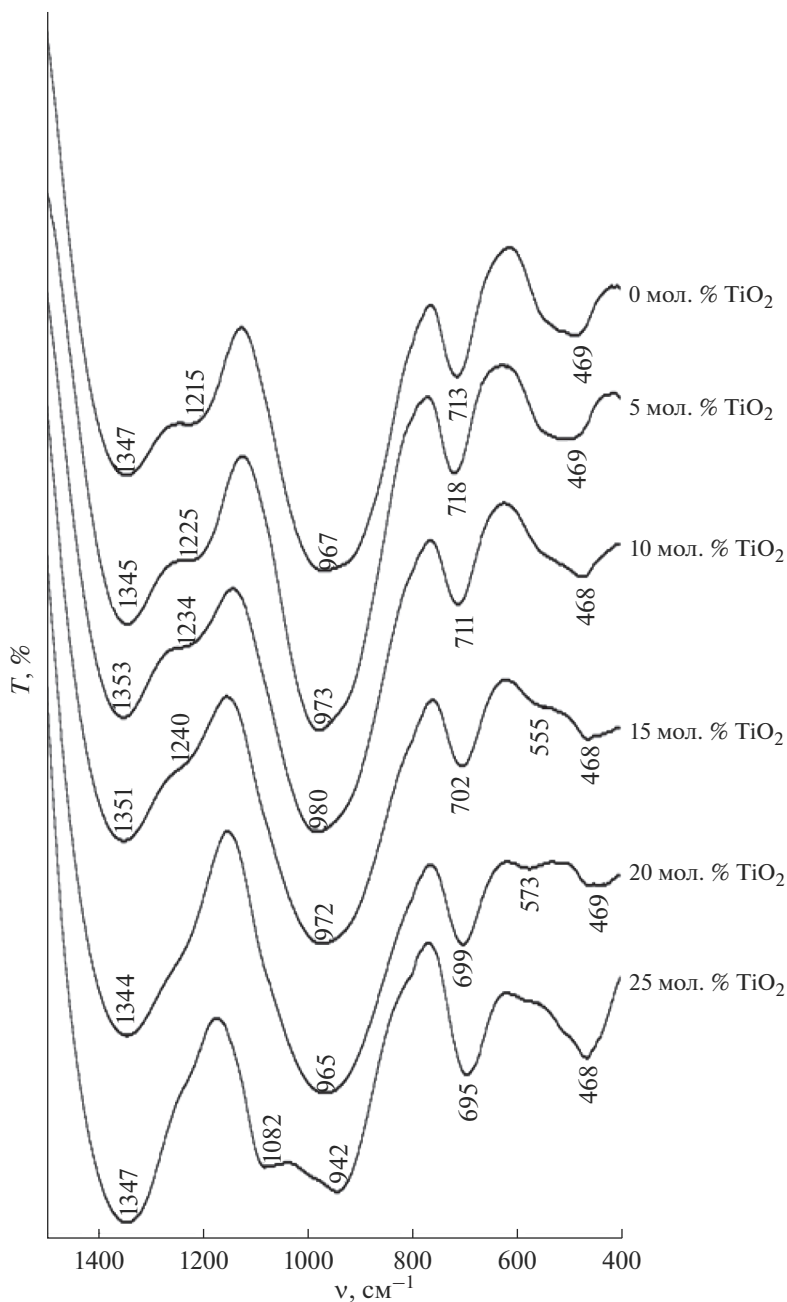


Рис. 8. ИК-спектры опытных стекол в зависимости от содержания TiO_2 , вводимого взамен La_2O_3 .

следствие деполимеризации кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и образования связей $\text{La}^{+3}-(\text{O}-\text{Si})$ вместо $\text{Ba}^{+2}-(\text{O}-\text{Si})$, что подтверждает полоса поглощения в области $470-550 \text{ cm}^{-1}$, которая относится, согласно [18], к связям $\text{Me}^{+3}-(\text{O}-\text{Si})$, где трех-

валентные ионы находятся в октаэдрическом окружении по кислороду, а ее частота зависит от расстояния $\text{Me}^{+3}-(\text{O}-\text{Si})$.

Это обусловлено влиянием мощного заряда и поляризующей силы ионов кремния, с которыми ионы Me^{2+} и Me^{3+} в октаэдрических позициях легко делят поляризующие ионы. Причем для группировки $\text{Me}^{+2}-(\text{O}-\text{Si})$ указанная полоса смещена к более низким частотам, что связано с большим расстоянием $\text{Me}^{+2}-(\text{O}-\text{Si})$ и более низкой поляризующей силой этих ионов. Аналогичное смещение полос поглощения наблюдается в спектрах опытных стекол. Так, с ростом содержания La_2O_3 от 5 до 25 мол. % и снижением количества BaO от 40 до 15 мол. % максимум полосы поглощения смещается в более высокочастотную область спектра – от 515 до 520 cm^{-1} . Максимум полосы поглощения при 468–489 cm^{-1} может быть интерпретирован как деформационные колебания связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [18, 19].

При замене BaO на TiO_2 (рис. 7) полоса поглощения валентного колебания связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ смещается в низкочастотную область, что может быть обусловлено изменением расстояния $\text{Me}-\text{O}$ и, возможно, некоторым искажением $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдра. Кроме того, данная замена способствует снижению доли связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ba}^{+2}$, что сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения при 468 cm^{-1} и исчезновением ее в области 519–522 cm^{-1} . Это может быть связано с уменьшением доли ионной связи в структуре стекол и образованием более прочных связей $\text{Ti}-\text{O}$.

Как видно из рис. 8, эквимольная замена La_2O_3 на TiO_2 в количестве 5–15 мол. % смещает полосу поглощения, свойственную валентным колебаниям связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, в область более высоких частот от 967 до 980 cm^{-1} , что может быть связано с образованием тетраэдров $[\text{TiO}_4]$, обеспечивающих упрочнение кремнекислородного каркаса за счет образования мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$. Однако увеличение количества TiO_2 от 15 до 25 мол. % способствует обратному эффекту – сдвигу максимума полосы поглощения до 965 cm^{-1} , вероятно, из-за деполимеризации структурного каркаса в результате преимущественного образования групп $[\text{TiO}_6]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований в качестве базовых стекол, которые могут быть основой для получения световедущей жилы жесткого оптического волокна, следует принимать составы, включающие, мол. %: BaO 20–25; TiO_2 10–15; La_2O_3 5–10; SiO_2 30; B_2O_3 24; ZrO_2 4; Nb_2O_5 2.

Таким образом, проведенные исследования термического расширения и технологических свойств низкокремнеземистых стекол системы $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ выявили их тесную взаимосвязь со структурой. При этом B_2O_3 способен присутствовать в структуре стекла в виде групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$, а TiO_2 – в виде тетраэдрических группировок $[\text{TiO}_4]$ и октаэдрических $[\text{TiO}_6]$ и изменять существенным образом зависимость исследуемых свойств от химического состава стекла.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. US 6797659. 2004. Optical glass.
2. US 6818578. 2004. Optical glass and process for the production of optical products.
3. US 6828265. 2004. Optical glass.

4. US 6875714. 2005. Optical glass and optical element made of the optical glass.
5. Полухин В.Н. Физико-химические основы разработки оптических стекол для апохроматических систем и волоконных элементов различного назначения // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук (05.17.11). Л., 1985. 38 с.
6. Dyadenko M.V., Levitskii I.A. Glass for fiber optics (review) // Glass and ceramics. 2008. V. 65. № 9–10. P. 310–315.
7. Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические стекла в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ с высоким показателем преломления // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXXIII. 2019. № 4. С. 8–10.
8. Richet P., Roskosz M., Roux J. Glass Formation in Silicates: Insights from Composition // Chemical Geology. 2006. V. 225. P. 388–401.
9. Dimitrov V., Komatsu T. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength (review) // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. V. 45. № 3. 2010. P. 219–250.
10. Scholze H. Glass: Nature, Structure, and Properties. N.Y.: Springer-Verlag, 1991. 454 p.
11. Hartmann P., Reichel St., Jedamzik R. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. V. 49. № 16. P. 157–176.
12. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. 288 с.
13. Осипов А.А., Кориневская Г.Г., Осипова Л.М., Муфтахов В.А. Координация титана в натриево-титаносиликатных стеклах состава $x\text{TiO}_2 \cdot (100 - x)[2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2]$ ($0 \leq x \leq 30$) по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 459–463.
14. Немилев С.В. Научные основы материаловедения стекол. СПб.: Изд-во “Лань”, 2018. 360 с.
15. 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. V. 7850. <https://doi.org/10.1117/12.868259>
16. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир, 2006. 288 с.
17. Gautam C.R., Yadav A.K., Singh A.K. A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different // ISRN Ceramics. 2012. P. 1–17.
18. Handke M., Mozgawa Wł., Nocuń M. Specific features of the IR spectra of silicate glasses // J. Molecular Structure. V. 325. Issue 8. 1994. P. 129–136.
19. Gervais F., Blin A., Massiot D., Coutures J.P., Chopinet M.H., Naudin F. Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses // J. Non-Crystalline Solids. V. 89. Issue 3. 1987. P. 384–401.