

УДК 532.5.032,532.612,546.05:546.07

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ДВУХСЛОЙНОМ СУЛЬФИДНО-МЫШЬЯКОВОМ ВОЛОКНЕ ПРИ ВЫТЯЖКЕ ИЗ ДВОЙНОГО ТИГЛЯ

© 2019 г. Л. В. Шабарова¹, *, Г. Е. Снопатин¹, Л. А. Кеткова¹,
Ю. П. Кириллов¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
Россия, 603951 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

*e-mail: shabarova@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

Представлены результаты физических и вычислительных экспериментов по исследованию поведения примесных частиц диоксида кремния в двух движущихся контактирующих расплавах стекол (расплавы сердцевины и оболочки при вытяжке сульфидно-мышьякового волокна). Установлено, что частицы, присутствующие в расплаве оболочки, распределены равномерно, не переходят в расплав сердцевины, не концентрируются на границе раздела двух слоев волокна. Теоретические расчеты подтверждены данными экспериментов.

Ключевые слова: наночастицы, двойной тигель, сульфидно-мышьяковые световоды, граница раздела сред, вычислительный эксперимент, физический эксперимент

DOI: 10.1134/S0002337X19010123

ВВЕДЕНИЕ

Сульфидно-мышьяковые стекла отличаются высокой прозрачностью в средней инфракрасной области спектра, высоким показателем преломления и потенциально низкими оптическими потерями. Оптико-механические свойства стекол и световодов, прежде всего прозрачность, механическая и лучевая прочность, существенно зависят от химической и фазовой чистоты. Лимитируемые химические примеси в халькогенидных стеклах – соединения кислорода, углерода, водорода, кремния, переходных металлов. Фазовая чистота стекол (микрооднородность) определяется присутствием примесных частиц [1].

Источниками примесей в стеклах являются как исходные вещества, так и материал аппаратуры, используемой при синтезе стекла. При повышении температуры синтеза расплава интенсивность процесса загрязнения возрастает за счет гетерогенных реакций компонентов расплава со стенками реактора. Твердые продукты реакции переходят в расплав в виде частиц субмикронного размера [1].

Микроскопия торцов световодов, изготовленных методом штабик-трубка из халькогенидных стекол, указывает на дефекты на границе раздела сердцевина–оболочка [2]. Известно, что наличие подобных дефектов может быть связано с низким качеством внутренней поверхности преформы

[1]. Причиной дефектов, возникающих в процессе вытяжки оптического волокна, предположительно может быть накопление наноразмерных примесных частиц вблизи границы сердцевины и оболочки под действием сил поверхностного натяжения. Подобные дефекты могут возникать и при вытяжке волокна методом двойного тигля. Влияние сил поверхностного натяжения на распределение примесных частиц в вытягиваемом двухслойном волокне теоретически рассматривалось в [3].

Целью настоящей работы является сопоставление результатов, полученных теоретически и экспериментально при исследовании поведения частиц диоксида кремния в двухслойном сульфидно-мышьяковом волокне, вытянутом методом двойного тигля.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Математическая модель распределения примесных частиц в двух движущихся контактирующих вязких расплавах с учетом влияния поверхностного натяжения на границе раздела расплавов, конвективно-диффузионного массопереноса примесных частиц, аксиального и радиального градиентов температур представлена в [3].

Гидродинамика двухслойной струи с границей раздела описывается системой уравнений материального баланса и количества движения [4]:

$$\frac{\partial}{\partial r}(f_i \rho_i u) + \frac{\partial}{\partial y}(f_i \rho_i v) = 0, \quad (1)$$

$$u \frac{\partial}{\partial r}(\rho u) + v \frac{\partial}{\partial y}(\rho u) = -\frac{\partial p}{\partial r} + 2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \left(\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right), \quad (2)$$

$$u \frac{\partial}{\partial r}(\rho v) + v \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu \left(\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right) + 2 \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right). \quad (3)$$

В уравнениях неразрывности (1) и Навье–Стокса (2), (3) индекс $i = 1$ соответствует расплаву оболочки, $i = 2$ – расплаву сердцевины; p – давление; u, v – компоненты вектора скорости в радиальном и продольном направлениях соответственно; f_i, ρ_i, μ_i – объемная доля, плотность и вязкость соответствующей среды, при этом: $f_1 + f_2 = 1, \rho = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2, \mu = f_1 \mu_1 + f_2 \mu_2$.

Поведение высокодисперсных частиц в газовых и жидких средах имеет характер хаотического броуновского движения, для которого справедливо диффузионное представление [5]. С учетом определяемых уравнениями (1)–(3) распределения скоростей для исследования поведения частиц в двухслойном волокне применимо уравнение конвективной диффузии

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right), \quad (4)$$

где c_i – концентрация, D_i – коэффициент диффузии примесных частиц в расплавах сердцевины и оболочки.

В области $-R < x < R$ ($r_c - R < r < r_c + R$), где R – радиус частиц, x – расстояние от центра частиц до границы раздела двух расплавов, r_c – радиус сердцевины волокна, хаотическое в основной массе расплавов движение высокодисперсных частиц сменяется упорядоченным движением

$$\frac{4}{3} R^3 \rho_c \frac{d^2 x}{dt^2} = -3[(\mu_1 + \mu_2)R - (\mu_1 - \mu_2)x] \times \frac{dx}{dt} - 2(R\Delta\sigma - \sigma x) \quad (5)$$

под воздействием сил поверхностного натяжения и сопротивления среды движению частиц. В уравнении (5) ρ_c – плотность частицы, $\Delta\sigma = \sigma_{1ч} - \sigma_{2ч}, \sigma_{12} = \sigma, \sigma_{ч1}, \sigma_{ч2}$ и σ_{12} – коэффициенты поверхност-

ного натяжения частица–расплав 1, частица–расплав 2 и расплав 1–расплав 2 соответственно. На границах области $-R < x < R$ ($r_c - R < r < r_c + R$) имеем

$$u_0 c_1 \Big|_{r=r_c+R} = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial r} \Big|_{r=r_c+R}, \quad (6)$$

$$\frac{dx}{dt} \Big|_{t=t^*} c_2 \Big|_{r=r_c-R} = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial r} \Big|_{r=r_c-R},$$

где t^* – момент времени, в который частицы, двигаясь согласно уравнению (5), достигают границы $x = R$ ($r = r_c - R$). Существует предельное значение скорости \bar{u}_0 , при превышении которого частицы, обладая достаточной кинетической энергией, переходят через границу раздела сред. Если же $u_0 < \bar{u}_0$, то при $t \rightarrow \infty$, как следует из уравнения (5), частицы не пересекают полностью границу раздела двух расплавов, а локализуются в области $-R < x < R$ ($r_c - R < r < r_c + R$) с координатой $x = \frac{\Delta\sigma}{\sigma} R$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью вычислительных и физических экспериментов было исследование поведения примесных частиц диоксида кремния в двухслойном сульфидно-мышьяковом волокне в процессе вытяжки из двойного тигля. Представляло интерес выяснить: могут ли частицы концентрироваться на границе раздела расплавов, могут ли переходить из одного расплава в другой и какое влияние при этом оказывают силы поверхностного натяжения.

Для проведения физических экспериментов предварительно были синтезированы стекла составов $As_{35}S_{65}$ и $As_{40}S_{60}$. Стекло первого состава синтезировали при температуре $920^\circ C$, при которой наблюдалось высокое поступление частиц диоксида кремния в расплав халькогенидного стекла [6–8]. Температура синтеза стекла второго состава составляла $750^\circ C$. Стекла получали синтезом из простых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах с последующей гомогенизацией, охлаждением и отверждением расплавов. Из полученных стекол вытянуто двухслойное оптическое волокно $As_{35}S_{65}$ – $As_{40}S_{60}$ диаметром 250 мкм методом двойного тигля. Стекло $As_{40}S_{60}$ использовалось в качестве сердцевины, а стекло $As_{35}S_{65}$ – в качестве оболочки. Температура вытяжки составляла $320^\circ C$, избыточные давления на расплав сердцевины и оболочки – 16 и 24 кПа соответственно.

Микрооднородность стекол и волокна исследовали методом лазерной 3D-ультрамикроскопии (ЛУМ) [9], в основе которого лежит ССD-регистрация рассеянного отдельными частицами излучения He–Ne-лазера (длина волны 0.63 мкм)

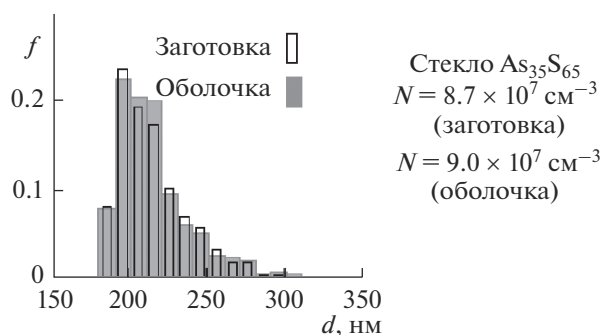


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц диоксида кремния в материалах заготовки и оболочки световода (периферийная часть луковичи): f – доля частиц данного размера d (диаметр), N – суммарная численная концентрация частиц в единице объема.

под углом 90° к падающему лучу при сканировании образца вдоль оптической оси микроскопа. Размеры неразрешимых оптическим микроскопом частиц находили по яркости дифракционных пятен при решении обратной задачи светорассеяния на базе теории Ми. Концентрацию частиц определяли поштучным счетом. Для дисперсионного анализа были изготовлены образцы стекла $As_{35}S_{65}$ и $As_{40}S_{60}$ в виде прямоугольных параллелепипедов с полированными гранями размером 10×10 мм. Проведение 3D-ЛУМ-волокна было затруднено из-за малости диаметра световода, поэтому для исследования распределения частиц вблизи границы раздела сердцевина–оболочка использовалась луковича волокна.

Вычислительные эксперименты проводили на основе уравнений математической модели (1)–(6). Рассматривалось изотермическое течение двухслойной струи из расплавов стекол разного состава в узком цилиндрическом канале. Исходная задача (1)–(6) решалась поэтапно: сначала задача гидромеханики (1)–(3), а затем задача (4)–(6) диффузии и упорядоченного перемещения частиц соответственно в сердцевине, оболочке волокна и приграничной зоне вблизи границы раздела двух расплавов. Задача (1)–(3) решалась методом Эйлера второго порядка. Оптимальное число узлов в сеточной модели равномерного разбиения составляло ~ 50000 , радиальный размер элемента сетки при этом задавался в 60 раз меньше радиуса сердцевины. В численной реализации определение мгновенного положения границ раздела сред осуществлялось методом объемного слежения [10]. Граничные и начальные условия, а также геометрические и физические параметры модели полностью соответствовали условиям физического эксперимента при формировании двухслойной струи $As_{35}S_{65}$ – $As_{40}S_{60}$. При расчетах задавались следующие значения величин: плотность диоксида кремния $\rho_{\text{ч}} = 2650$ кг/м³, длина

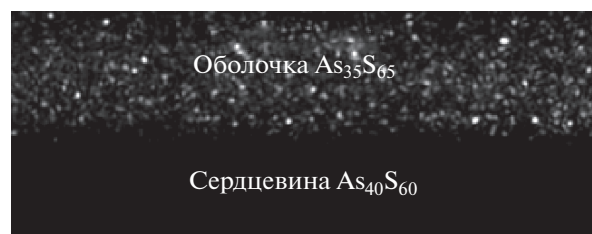


Рис. 2. Микрофотография участка в объеме луковичи вблизи границы раздела сердцевины и оболочки.

струи $l = 30$ мм, радиус сердцевины $r_c = 0.2$ мм, радиус оболочки $r_o = 2$ мм. Коэффициент поверхностного натяжения расплавов сердцевины и оболочки и разность между коэффициентами поверхностного натяжения частица–расплав оболочки и частица–расплав сердцевины составляли соответственно $\sigma = 0.002$ Н/м, $\Delta\sigma = -0.04$ Н/м [11]. Коэффициенты диффузии частиц диоксида кремния в расплавах оценивали по формуле Стокса–Энштейна [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам 3D-ЛУМ, в образце стекла $As_{40}S_{60}$ и центральной части луковичи (сердцевине) отдельные рассеивающие центры не обнаружены (их концентрация < 10 см⁻³). Гистограмма распределения частиц диоксида кремния по размерам в образце стекла $As_{35}S_{65}$ показана на рис. 1. Здесь же приведена гистограмма распределения частиц в периферийной части луковичи (оболочке). Видно, что численные концентрации частиц и их распределения по размерам практически одинаковы в исходной заготовке и оболочке волокна. На рис. 2 показана микрофотография участка в объеме луковичи вблизи границы раздела материалов сердцевины и оболочки.

Видно, что частицы в оболочке распределены в среднем равномерно, концентрирования частиц на границе раздела двухслойного волокна не наблюдается. Несмотря на то что на границе раздела сердцевины и оболочки имеется большой градиент концентраций, частицы в материале сердцевины отсутствуют.

Вычислительные эксперименты проводились применительно к реальным условиям вытяжки двухслойных волоконных световодов. На рис. 3 приведены расчетные зависимости концентрации примесных частиц различного размера от радиальной координаты в выходном сечении двухслойной струи $N(r)$. Зависимости $N(r)$ получены в результате вычислительных экспериментов, проведенных по модели (1)–(6). Радиус и входная концентрация примесных частиц в расчетах задавались согласно данным ЛУМ (рис. 1) и в расплаве оболочки составляли от $R = 90$ нм до $R = 120$ нм

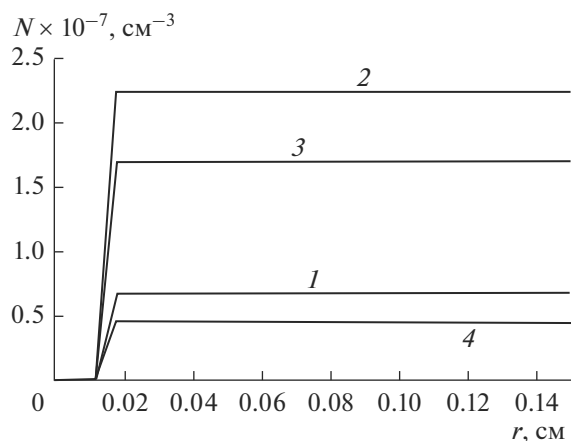


Рис. 3. Распределение концентрации примесных частиц в выходном сечении расчетной области при различных радиусах частиц R , нм: 1 – 90, 2 – 95, 3 – 05, 4 – 120.

при соответствующей численной концентрации от 6.7×10^6 до 2.2×10^7 см^{-3} , в расплаве сердцевинной концентрация принималась равной нулю.

Расчеты показали, что величина скорости движения броуновских частиц является не достаточной для того, чтобы частицы преодолели действие сил поверхностного натяжения и попали в материал сердцевинной. Кроме того, диффузия частиц диоксида кремния в расплавах протекает медленно по сравнению с конвективным движением. Времени течения расплавов сердцевинной и оболочки до момента отверждения не достаточно для того, чтобы действие диффузионного механизма проявилось в полной мере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плавлением шихты синтезированы образцы халькогенидного стекла: $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ с концентрацией частиц диоксида кремния 8.7×10^7 см^{-3} и $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, концентрация частиц диоксида кремния в котором меньше предела обнаружения. Из полученных стекол методом двойного тигля вытянуто двухслойное волокно $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ – $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$.

Полученные путем теоретических расчетов сведения о поведении гетерофазных включений в двух движущихся контактирующих расплавах стекол подтверждены результатами экспериментальных исследований.

Установлено, что присутствующие в расплаве оболочки примесные частицы распределены равномерно, не переходят в расплав сердцевинной, не концентрируются на границе раздела двух слоев волокна. Несмотря на то что на границе раздела материалов сердцевинной и оболочки имеется боль-

шой градиент концентраций, частицы не перейдут из одного материала в другой из-за удерживающего действия сил поверхностного натяжения.

Данные результаты, указывая на достоинство метода вытяжки из двойного тигля, имеют практическое значение для дальнейшего развития и обоснования технологии получения волоконных световодов с требуемыми оптическими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 0095-2016-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Снопатин Г.Е.* Физико-химические основы расплавленного получения высокочистых халькогенидных стекол и волоконных световодов: Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород, 2013.
2. *Nishii J., Morimoto S., Inagawa I., Iizuka R., Yamashita T., Yamagishi T.* Recent Advances and Trends in Chalcogenide Glass Fiber Technology // *J. Non-Cryst. Solids*. 1992. V. 140. P. 199–208.
3. *Шабарова Л.В., Кириллов Ю.П., Чурбанов М.Ф.* Моделирование распределения примесных наночастиц в двух контактирующих расплавах стекол при вытяжке волоконных световодов // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53. № 7. С. 769–774.
4. *Андерсон Д., Таннехил Дж., Плетчер Р.* Вычислительная гидромеханика и теплообмен: в 2 т. М.: Мир, 1990. 384 с.
5. *Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.* Коллоидная химия // Учебник для вузов. М.: АГАР, 2001. 320 с.
6. *Snopatin G.E., Shiryayev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., Churbanov M.F.* High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 13. P. 1439–1460.
7. *Churbanov M.F., Snopatin G.E., Shiryayev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M.* Recent Advances in Preparation of High-Purity Glasses Based on Arsenic Chalcogenides for Fiber Optics // *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. V. 357. P. 2352–2357.
8. *Ketkova L.A.* Nature of Heterophase Inclusions in High-Purity Optical Fiber Materials as Studied With 3D Laser Ultramicroscopy // *Opt. Mater.* 2015. V. 47. P. 251–255.
9. *Ketkova L.A., Churbanov M.F.* 3D Laser Ultramicroscopy: f Method for Nondestructive Characterization of Micro- and Nano-inclusions in High-Purity Materials for Fiber and Power Optics // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 12. P. 1301–1316.
10. *Hirt C.W., Nichols B.D.* Volume of Fluid (VOF) Method for the Dynamics of Free Boundaries // *J. Comp. Phys.* 1981. V. 39. № 1. P. 201–225.
11. *Мишинов С.В.* Адгезия стеклообразных халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу: Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2017.
12. *Воробьев А.Х.* Диффузионные задачи в химической кинетике. М.: Изд-во МГУ, 2003. 98 с.