



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004121802/03**, **12.07.2004**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**12.07.2004**(45) Опубликовано: **20.03.2006** Бюл. № 8(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **FR 2504514 A**, **29.10.1982**.  
**RU 2177916 C2**, **10.01.2002**.  
**US 4627866 A**, **09.12.1986**.  
**JP 63222031 A1**, **14.09.1988**.  
**JP 61201635 A1**, **06.09.1986**.Адрес для переписки:  
**191036, Санкт-Петербург, а/я № 29**

(72) Автор(ы):

**Ероньян Михаил Артемьевич (RU)**,  
**Цибинина Марина Константиновна (RU)**,  
**Злобин Петр Андреевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Ероньян Михаил Артемьевич (RU)**

## (54) СПОСОБ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

(57) Реферат:

Способ высокотемпературной химической обработки поверхности стекла относится к технологии изготовления волоконных световодов для линий связи и оптических датчиков. Изобретение решает задачу улучшения оптических и прочностных свойств световодов. Технический результат достигается высокотемпературной химической обработкой внутренней поверхности заготовки кварцевой трубки с нанесенными слоями оболочек и сердцевины в процессе сжатия

заготовки и (или) наружной поверхности заготовки в процессе вытягивания волокна газовой средой, включающей фторсодержащие добавки, обеспечивающие содержание 1-2 атомных % фтора. Упрочнение световодов дополнительно достигается при вытягивании волокна с режимом натяжения 0,1-1 ГПа, а также при нанесении на заготовку перед вытяжкой волокна дополнительного кварцевого слоя, легированного фтором. 1 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004121802/03, 12.07.2004**(24) Effective date for property rights: **12.07.2004**(45) Date of publication: **20.03.2006 Bull. 8**Mail address:  
**191036, Sankt-Peterburg, a/ja № 29**(72) Inventor(s):  
**Eron'jan Mikhail Artem'evich (RU),  
Tsibinogina Marina Konstantinovna (RU),  
Zlobin Petr Andreevich (RU)**(73) Proprietor(s):  
**Eron'jan Mikhail Artem'evich (RU)****(54) METHOD OF HIGH-TEMPERATURE CHEMICAL TREATMENT OF GLASS SURFACE**

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of fiber light conduits for communication lines and optical sensors.

SUBSTANCE: proposed method consists in high-temperature treatment of internal surface of quartz tube with envelopes applied in layers and core in the course of compression of blank and/or external surface of blank in the course of drawing the fiber by gas medium including

fluorine-containing additives at content of 1-2 atomic % of fluorine. Hardening of light conduits is additionally achieved at drawing the fibers at tension mode of 0.1-1 Hpa, as well as at application of additional quartz layer alloyed with fluorine on blank before drawing the fiber.

EFFECT: improved optical and strength parameters of light conduits.

2 cl, 2 tbl

RU 2 2 7 2 0 0 3 C 1

RU 2 2 7 2 0 0 3 C 1

Изобретение относится к волоконной оптике, в частности к технологии изготовления волоконных световодов для линий связи и оптических датчиков.

Технология изготовления световодов заключается в том, что на внутреннюю поверхность кварцевой трубы при температуре 1400-1500°C модифицированным методом химического газофазного осаждения наносят слои защитной оболочки, легированной  $P_2O_5$  и фтором, и слои сердцевины, легированной добавкой, повышающей показатель преломления кварцевого стекла ( $GeO_2$  или  $P_2O_5$ ). Защитная оболочка, имеющая показатель преломления, близкий к показателю преломления кварцевого стекла, препятствует миграции поглощающих свет примесей из кварцевой трубы в слои сердцевины. Трубку с нанесенными слоями нагревают перемещающейся газовой горелкой до температуры 2000-2200°C. За два-три прохода горелки трубка сжимается (коллапсируется) в стержень-заготовку, которая затем при нагреве в графитовой печи до 1900-2150°C вытягивается в волокно с одновременным нанесением на него защитного полимерного покрытия. Для достижения малых оптических потерь в световодах исходные кварцевые трубы подвергают высокотемпературной химической обработке с целью очистки их внутренней поверхности от примесей, вызывающих поглощение света.

Так, известный способ высокотемпературной химической обработки поверхности стекла смесью кислорода с фторсодержащими добавками (Франция, заявка №2473496 от 12.01.1981, опубликована 17.07.1981, МПК: С 03 В 15/00, 17/245; G 02 В 5/14) применяется для очистки (травления) внутренней поверхности трубки из кварцевого стекла, используемой для изготовления заготовок световодов. Недостатком этого способа является то, что наряду с фторсодержащими добавками требуется введение водородсодержащих добавок с целью образования агрессивного газа HF, взаимодействующего с кварцевым стеклом с образованием газообразного продукта  $SiF_4$ . Наличие водорода в газовой среде приводит к увеличению оптических потерь световодов из-за их загрязнения поглощающими свет ОН-группами.

Наиболее близкий к предлагаемому техническому решению способ (Франция, заявка №25045514 от 24.04.1981, опубликована 29.10.1982, МПК: С 03 В 37/075; G 02 В 5/14) принят нами за прототип. В этом способе после предварительного сжатия трубки с нанесенными слоями оболочки и сердцевины осуществляется высокотемпературная химическая обработка ее внутренней поверхности смесью кислорода и безводородных фторсодержащих газов ( $CCl_2F_2$ ,  $C_2F_3Cl_3$ ,  $SF_6$  и др.) с концентрацией более 10 объемных % при температуре более 700°C после предварительного сжатия трубки. Химическая обработка используется для удаления «провала» показателя преломления в центральной части сердцевины заготовки: фторсодержащие реагенты газифицируют слой сердцевины, обедненный диоксидом германия, с образованием  $SiF_4$  и  $GeF_4$ . Наличие фтора (и хлора) в газовой атмосфере высокотемпературного сжатия трубки на несколько порядков снижает содержание ОН-групп в сердцевине, обеспечивая тем самым низкие оптические потери световодов.

Недостатком этого способа химической обработки поверхности стекла является зависимость толщины удаленного слоя от температуры внутренней поверхности предварительно сжатой трубчатой заготовки. Это обусловлено колебанием толщины стенки и неравномерной излучательной способностью кварцевой трубы в оптической области ее прозрачности. Для многомодовых световодов с большим диаметром сердцевины колебание толщины стравленного слоя практически не влияет на оптические свойства световодов. Однако для одномодовых световодов, имеющих малый диаметр сердцевины, такая нестабильность процесса травления приводит к существенному изменению диаметра сердцевины по длине волокна и, как следствие, к ухудшению некоторых оптических свойств световодов (колебанию диаметра модового поля, изменению длины отсечки высшей моды и увеличению оптических потерь). При вытягивании волокна в инертной среде происходит испарение кварцевого стекла, и тонкодисперстные частицы  $SiO_2$  осаждаются в холодной части заготовки совместно с пылевыми частицами печного пространства. Это приводит к загрязнению поверхностного слоя заготовки и, как

следствие, к снижению прочности волокна как для одномодовых, так и для многомодовых световодов.

Задача настоящего изобретения состоит в улучшении оптических и прочностных свойств световодов. Технический результат достигается путем подбора оптимальных условий  
5 высокотемпературной химической обработки в процессе коллапсирования заготовки и ее вытягивания.

Поставленная задача решается новым способом, заключающимся в высокотемпературной химической обработке газовой средой, содержащей  
10 фторсодержащие добавки, внутренней поверхности кварцевой трубки с нанесенными слоями оболочек и сердцевины в процессе ее сжатия и (или) наружной поверхности заготовки в процессе вытягивания из нее волокна, в котором в отличие от прототипа содержание фторсодержащих газов в газе-носителе соответствует 1-2 атомным % фтора.

Для повышения прочности световодов вытягивание волокна производят при натяжении 0,1-1 ГПа.

15 Также с целью упрочнения дополнительно перед вытягиванием волокна на наружную поверхность заготовки наносят слой кварцевого стекла методом наружного газофазного осаждения из парогазовой смеси, содержащей 1-2 атомных % фтора.

В процессе химической обработки фторсодержащими реагентами при  
20 высокотемпературном сжатии трубки с нанесенными слоями и (или) при вытягивании оптического волокна содержание этих реагентов в газовой фазе поддерживают на уровне 1-2 атомных % фтора. При столь малой концентрации фторсодержащих веществ и температуре 2000-2100°C травление не происходит, а фтор из газовой фазы практически полностью внедряется в стекло. Наличие фтора в германийсиликатной сердцевине  
25 снижает величину дополнительных оптических потерь, увеличивающихся с температурой вытягивания. Устраняется нестабильность оптических свойств одномодовых световодов, обусловленная в прототипе колебанием диаметра сердцевины из-за неравномерности процесса травления. Наличие 1-2 атомных % фтора и хлора в газовой фазе обеспечивает малое содержание ОН-групп в сердцевине заготовки.

Такая концентрация фторсодержащих добавок в атмосфере вытягивания световодов  
30 устраняет осаждение на холодные части заготовки пылевидных частиц печного пространства и частиц SiO<sub>2</sub>, превращая их в газ SiF<sub>4</sub>. Внедрение фтора в поверхностный слой заготовки снижает вязкость кварцевого стекла, благодаря чему при увеличении усилия вытягивания волокна в его поверхностном слое возникают сжимающие напряжения. Предварительное осаждение на наружную поверхность заготовки слоя кварцевого стекла,  
35 легированного фтором, толщиной не менее 0,5 мм, приводит к увеличению толщины этого сжимающего слоя. Указанные факторы обеспечивают упрочнение световодов. Предложенный предел натяжения 0,1-1 ГПа подобран опытным путем и создает оптимальные условия для обеспечения прочности волокна.

Совокупность изложенных признаков и анализ отличий от прототипа по существующему  
40 уровню техники позволяет сделать вывод о «новизне» и «изобретательском уровне» нового способа.

Способ реализован следующим образом. На внутреннюю поверхность кварцевой трубы (с толщиной стенки 2 мм и наружным диаметром 20 мм) известным методом газофазного  
45 осаждения нанесли 20 слоев защитной оболочки из кварцевого стекла, легированного 2 мол.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0.5 ат.% фтора, при нагреве зоны реакции перемещающейся горелкой до 1450°C. Затем за два прохода горелки при 1600°C формировали оболочку из кварцевого стекла, легированного 1 мол.% GeO<sub>2</sub> и 0.5 ат.% фтора. Такая оболочка необходима для изоляции сердцевины от фосфорсодержащей оболочки, которая обладает повышенными оптическими потерями в спектральном диапазоне 1,2-1,7 мкм из-за поглощения света Р-ОН  
50 колебаниями. Процесс осаждения слоев завершили нанесением слоя сердцевины из кварцевого стекла, легированного 10 мол.% GeO<sub>2</sub>. Трубку при ее нагреве перемещающейся горелкой до 2000-2100°C сжимали до диаметра внутреннего канала 3-4 мм. В процессе этой операции внутренний канал продували с расходом 1000 мл/мин смесью кислорода с

фреоном-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), задавая его концентрацию на трех равных по длине участках заготовки, равную 0; 0,5; 1 объемных %, что соответствует содержанию в газе 0; 1; 2 ат.% фтора. Содержание примесной влаги в исходном кислороде было на уровне 0,0001  
 5 объемных %. Затем производили окончательное сплавление внутреннего канала. На рефрактометре марки Р-101 измерили радиальный профиль изменения показателя преломления в трех частях заготовки, обработанных при разной концентрации фреона. Из полученной таким образом круглой заготовки вытягивали одномодовый световод с диаметром стекловолокна 125 мкм, используя печь сопротивления с графитовым нагревателем. Печь продували смесью аргона с 0,15-0,3 об.%  $\text{SF}_6$ . В процессе  
 10 вытягивания волокно покрывали эпоксиакрилатным защитным покрытием толщиной 40 мкм, отверждаемым ультрафиолетовым излучением. Вытягивание световода производили при скорости 60 м/мин и натяжении волокна 0.01-1 ГПа, которое регулировали изменением температуры нагревателя печи. Перед вытягиванием световода на участок заготовки длиной 50 мм методом наружного газофазного осаждения нанесли 0,5 мм слой кварцевого  
 15 стекла, легированного фтором при его концентрации в продуктах реакции на уровне  $1,5 \pm 0,5$  атомных %.

В таблицах 1 и 2 представлено влияние условий высокотемпературного сжатия трубки и вытягивания световодов на их оптические и прочностные свойства. Оптические потери измеряли методом обрыва на световодах длиной 500 м на длине волны 1,3 мкм ( $\alpha_{1,3}$ ) и  
 20 на длине волны поглощения ОН-группами ( $\alpha_{1,39}$ ). Длину волны отсечки высшей моды ( $\lambda_c$ ) оценивали методом сопоставления оптического сигнала на прямом и изогнутом участках волокна.

Статическую прочность (долговечность) определяли по длительности процесса разрушения световода, изогнутого петлей в калиброванном отверстии диаметром 2,6 мм  
 25 при комнатной температуре и относительной влажности 40-50%. Каждая представленная в таблице величина долговечности является средним арифметическим значением из 10 измерений.

30

№ световода	Содержание фреона в газе, об. %	Температура сжатия, °С	Натяжение вытягивания волокна, ГПа	$\alpha_{1,39}$ , дБ/км	$\alpha_{1,3}$ , дБ/км	$\lambda_c$ , мкм
1	0	2000	0.01	29	0.8	1,2
2	0,5	2000	0.01	4.2	0.63	1,15
3	1	2000	0.01	3	0.6	1,13
4	1	2100	0.01	3	0.55	1,10

35

№ световода	Содержание $\text{SF}_6$ в газе, об. %	Натяжение при вытягивании волокна, ГПа	Долговечность волокна при изгибе диаметром 2,6 мм, сек	Примечание
5	0	0.01	10	-
6	0,15	0.1	50	-
7	0,3	0.5	100	-
8	0,3	1.0	80	Обрывы волокна при вытяжке
9*	0,3	1.0	130	-

\* - световод имел оболочку из кварцевого стекла, легированного фтором.

45

Результаты представленных примеров свидетельствуют об уменьшении оптических потерь при увеличении температуры сжатия трубчатой заготовки и увеличении содержания фреона в кислороде, что можно объяснить положительным влиянием внедренного в  
 50 сердцевину фтора. При более низких температурах химической обработки (менее 2000°С) и более высокой концентрации фторсодержащих реагентов (более 10 об.%), свойственных для известных технологий, происходит преимущественно травление стекла без внедрения фтора. Увеличение температуры химической обработки более 2100°С при сжатии трубки

приводит к снижению вязкости стекла и, как следствие, к деформации слоев заготовки. Увеличение содержания фреона более 2 об.% приводит к травлению стекла сердцевины и, как следствие, к уменьшению ее диаметра и длины волны отсечки высшей моды.

Результаты, представленные в таблице 2, свидетельствуют об увеличении  
5 долговечности световодов, вытянутых в инертной среде, содержащей SF<sub>6</sub>. Верхний предел натяжения волокна (1 ГПа) при пониженной температуре обусловлен его возможной обрывностью. Снижение температуры вытягивания приводит к уменьшению толщины  
10 наружного фторсодержащего диффузионного слоя, обладающего сжимающими напряжениями. Увеличение толщины наружного слоя за счет нанесения на заготовку фторсодержащего слоя методом наружного осаждения (световод №9) устраняет  
15 обрывность волокна. Снижение натяжения менее 0.1 ГПа нецелесообразно, так как приводит к уменьшению долговечности световодов.

Изложенные сведения подтверждают очевидную промышленную применимость способа  
высокотемпературной химической обработки поверхности стекла газовой средой с  
15 фторсодержащими добавками при изготовлении световодов на основе кварцевого стекла.

#### Формула изобретения

1. Способ высокотемпературной химической обработки поверхности стекла при  
изготовлении волоконных световодов, включающий обработку газовой средой, содержащей  
20 фторсодержащие добавки, внутренней поверхности кварцевой трубки с нанесенными на нее слоями оболочек и сердцевины в процессе сжатия трубки и/или наружной поверхности заготовки при вытягивания волокна, отличающийся тем, что используют газовую среду, в  
которой содержание фторсодержащих реагентов соответствует 1-2 ат.% фтора, а  
высокотемпературную химическую обработку поверхности заготовки в процессе ее  
25 вытягивания производят при температуре, обеспечивающей натяжение волокна 0,1-1 ГПа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что высокотемпературную химическую обработку  
поверхности заготовки при вытягивании волокна производят после нанесения на заготовку  
слоя кварцевого стекла, легированного фтором в атмосфере, содержащей 1-2 ат.% фтора.

30

35

40

45

50