

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15310

(13) С1

(46) 2012.02.28

(51) МПК

C 03C 13/04 (2006.01)

G 02B 6/04 (2006.01)

(54)

ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

(21) Номер заявки: а 20100428

(22) 2010.03.18

(43) 2011.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дяденко Михаил Василье-
вич; Левицкий Иван Адамович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образо-
вания "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1767817 A1, 1996.

US 2008/0188368 A1.

ВУ 12493 С1, 2009.

US 2005/0209087 A1.

WO 2007/104764 A1.

SU 180771, 1966.

RU 2051870 С1, 1996.

US 6560392 В2, 2003.

(57)

Волоконно-оптический элемент, состоящий из сердцевины, выполненной из стекла, включающего BaO, La₂O₃, SiO₂, B₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и Nb₂O₅, прозрачной оболочки, выполненной из стекла, включающего SiO₂, B₂O₃, K₂O, Al₂O₃ и BaO, и окрашенной оболочки, выполненной из стекла, включающего SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, BaO, MgO, CoO, Mn₂O₃ и Cr₂O₃, отличающийся тем, что стекло сердцевины дополнительно содержит WO₃ и Y₂O₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

BaO	23,0-31,5
La ₂ O ₃	14-24
SiO ₂	13-18
B ₂ O ₃	12-16
TiO ₂	4,5-9,5
ZrO ₂	2,5-5,0
Nb ₂ O ₅	3-6
WO ₃	1-6
Y ₂ O ₃	3-8,

стекло прозрачной оболочки дополнительно содержит SrO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO ₂	70-74
B ₂ O ₃	15-20
K ₂ O	5-9
Al ₂ O ₃	0,5-3,0
BaO	0,5-1,0
SrO	0,5-1,5,

а стекло окрашенной оболочки дополнительно содержит Fe₂O₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO ₂	56,2-70,2
B ₂ O ₃	3-8
Al ₂ O ₃	1-6

BY 15310 C1 2012.02.28

Na ₂ O	7,2-16,0
K ₂ O	5,0-10,5
CaO	0,5-3,5
BaO	1-4
MgO	0,5-4,5
CoO	0,2-0,6
Mn ₂ O ₃	0,2-0,6
Cr ₂ O ₃	0,3-0,6
Fe ₂ O ₃	0,1-0,3.

Изобретение относится к оптической промышленности, к изделиям из волоконной оптики, которые применяются в электронно-оптических системах для поворота изображения на 180° и называются твистеры.

Известен волоконно-оптический элемент [1], состоящий из световедущей жилы и двух оболочек. Составы стекол содержат, мол. %: стекло сердцевинины SiO₂ 14,3; B₂O₃ 28,5; Bi₂O₃ 42,8; Ga₂O₃ 7,1; Al₂O₃ 7,1; CeO₂ 0,2; Er₂O₃ 0,6; стекло светоотражающей оболочки SiO₂ 14,3; B₂O₃ 28,5; Bi₂O₃ 42,8; Ga₂O₃ 3,6; Al₂O₃ 10,6; CeO₂ 0,2.

Недостатком данного изобретения является наличие в составе стекол оксида висмута, который не позволяет использовать платиновые фильерные сосуды для производства оптического волокна. В результате взаимодействия Bi₂O₃ с платиной стекло приобретает серую либо темно-коричневую окраску в зависимости от содержания оксида висмута, что недопустимо вследствие потерь передаваемой информации стеклом для световодов, которое не должно содержать более 10⁻⁷ % красящих примесей [2, 3].

Кроме того, стекла сердцевинины и светоотражающей оболочки характеризуются показателями преломления 2,04 и 2,03 соответственно, а значение апертуры при этом для данного волоконно-оптического элемента составляет A = 0,2. Как известно [4], для обеспечения требуемого прохождения световых лучей, падающих под большим углом к оптической оси, и для создания необходимой частотно-контрастной характеристики волоконной детали, его апертурное число должно быть A > 1.

В связи с этим предложенные составы стекол не могут быть использованы в производстве указанных волоконно-оптических изделий.

Наиболее близким к предлагаемому составу и достигаемому результату является волоконно-оптический элемент [5], составы стекол которого содержат, мас. %: стекло сердцевинины SiO₂ 15-17,5; B₂O₃ 10-13; La₂O₃ 17-19,5; BaO 29-32; CdO 3-8; TiO₂ 12-14; ZrO₂ 3-5; As₂O₃ 0,3-0,5; Nb₂O₅ 3-5; CeO₂ 0,3-1,0; стекло прозрачной (светоотражающей) оболочки SiO₂ 61-69; B₂O₃ 12-21; Al₂O₃ 2-9; K₂O 9,5-14; As₂O₃ 0,3-0,5; MgO 0,1-1,0; CaO 0,3-2,0; BaO 0,3-3,0; Li₂O 0,5-5,0; Na₂O 2-10; CeO₂ 0,3-1,0; стекло окрашенной (защитной) оболочки SiO₂ 58-67; B₂O₃ 12-21; Al₂O₃ 2-5; Na₂O 2-10; K₂O 3-10; CaO 0,5-2; BaO 0,5-8; Mn₂O₃ 0,01-0,5; Cr₂O₃ 0,01-0,3; CoO 0,01-0,2; Li₂O 0,5-5,0; MgO 0,1-0,6.

Данный волоконно-оптический элемент характеризуется наличием в составе стекол световедущей жилы и оболочек чрезвычайно опасных оксидов (I класс опасности) CdO и As₂O₃, отсутствием согласованности по показателю температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для стекол световедущей жилы и оболочки, что приводит к появлению трещин на границе сердцевинина - светоотражающая оболочка и, как следствие, к потерям передаваемой информации. Кроме того, интервал вязкости 10⁹-10¹⁰ Па·с у стекла сердцевинины расположен в области температур 700-720 °С, что является причиной смещения световодов от их начального местоположения при получении твистеров и, как результат, возникновения темных пятен.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка составов стекол для оптического стекловолокна, которые будут согласованы по величине ТКЛР и показателю вязко-

ВУ 15310 С1 2012.02.28

сти в интервале 10^{13} - 10^0 Па·с при изготовлении поворотников, что позволит получить качественное волоконно-оптическое изделие, обеспечивающее требуемый уровень его физико-химических свойств (апертура, температурный коэффициент линейного расширения, светопропускание, коэффициент ослабления) при отсутствии в составах опасных веществ.

Решение поставленной задачи достигается тем, что волоконно-оптический элемент, состоящий из сердцевины, выполненной из стекла, включающего BaO, La₂O₃, SiO₂, B₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и Nb₂O₅, прозрачной оболочки, выполненной из стекла, включающего SiO₂, B₂O₃, K₂O, Al₂O₃ и BaO, окрашенной оболочки, выполненной из стекла, включающего SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, BaO, MgO, CoO, Mn₂O₃ и Cr₂O₃, отличается тем, что сердцевина дополнительно содержит WO₃ и Y₂O₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

BaO	23-31,5
La ₂ O ₃	14-24
SiO ₂	13-18
B ₂ O ₃	12-16
TiO ₂	4,5-9,5
ZrO ₂	2,5-5
Nb ₂ O ₅	3-6
WO ₃	1-6
Y ₂ O ₃	3-8,

стекло прозрачной оболочки дополнительно содержит SrO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO ₂	70-74
B ₂ O ₃	15-20
K ₂ O	5-9
Al ₂ O ₃	0,5-3
BaO	0,5-1,0
SrO	0,5-1,5,

а стекло окрашенной оболочки дополнительно содержит Fe₂O₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO ₂	56,2-70,2
B ₂ O ₃	3-8
Al ₂ O ₃	1-6
Na ₂ O	7,2-16
K ₂ O	5-10,5
CaO	0,5-3,5
BaO	1,0-4,0
MgO	0,5-4,5
CoO	0,2-0,6
Mn ₂ O ₃	0,2-0,6
Cr ₂ O ₃	0,3-0,6
Fe ₂ O ₃	0,1-0,3.

Данные составы стекол обеспечивают получение твистера со значениями ТКЛР для сердцевины и светоотражающей оболочки, отличающимися на величину $10 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, и близкие значения по величине вязкости в диапазоне 10^{10} - 10^8 Па·с.

Для приготовления шихты при варке стекол для оптического стекловолокна используют аморфный кремнезем, борную кислоту, барий азотнокислый, оксид лантана, оксид титана, оксид циркония, оксид ниобия, оксид вольфрама, оксид иттрия, глинозем, калиевую селитру, соду кальцинированную, магнизию жженую, оксид кальция, оксид кобальта, оксид хрома, оксид марганца, оксид железа. Для варки опытных стекол использовали сырьевые материалы марки квалификации "хч" и "осч" с целью предотвращения потерь при передаче информации по световоду на значительные расстояния.

ВУ 15310 С1 2012.02.28

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример 1.

Шихту готовят традиционным порошковым способом: компоненты при влажности не более 1 % и величине зерен не более 1 мм взвешивают, далее смешивают и увлажняют водой для достижения влажности 3-5 % с целью предотвращения пыления, после чего смесь тщательно перемешивают.

Стекла для сердцевины варят в электрической печи в платиновом тигле при температуре 1250 ± 10 °С и вырабатывают способами свободного формования.

Стекла для оболочек варят в газовой печи в корундизовых тиглях при температуре 1600 ± 20 °С для прозрачной и 1480 ± 20 °С для окрашенной оболочки и вырабатывают способами свободного формования (стекломассу отливают в формы размером $100 \times 30 \times 40$ мм), затем данное стекло подвергают тонкому отжигу при температуре 650 °С в течение 48 часов.

На полученных образцах осуществляют измерение оптических свойств (светопропускание, показатель преломления), затем из данных заготовок получают образцы для измерения ТКЛР и вязкостных характеристик.

Для производства твистеров ("поворотников") используют жесткие многожильные волокна. Особенностью жесткого типа оптических волокон является невозможность их наматывания на барабан.

Из стекол сердцевины и оболочек, подобранных по комплексу технологических и физико-химических свойств, фильерным способом получают одножильное волокно. Множество собранных в пакет одножильных волокон впоследствии нагревают и методом перетяжки получают многожильное волокно. Из полученных многожильных световодов прессуют блоки, которые затем отжигают и разрезают на заготовки.

Для обеспечения вытягивания качественного волокна одновременно из трех стекол необходимо, чтобы вязкость стекол сердцевины и оболочек была согласована в широком интервале температур. Особенно точно должна быть подобрана вязкость стекол при температуре выработки.

Изготовление твистеров, осуществляющих поворот изображения на 180° , состоит в том, что на заготовку надевают муфту из графита, закрепляют ее в приспособлении токарного типа с помощью гипса, а затем нагревают в электрической печи, футерованной кварцевым стеклом. Когда температура в печи достигает значения, при которой середина заготовки размягчается, осуществляется поворот заготовки при помощи груза, укрепленного на блоке. Угол поворота контролируется лимбом, закрепленным на оси с блоком и стопором. Диаметр муфты выполняется на 0,05-0,15 мм больше диаметра заготовки, а длина равной или в 1,2-1,5 раза большей заданной зоны скрутки.

Примеры предлагаемых составов стекол, а также состав прототипа стекол приведены в табл. 1, а основные свойства предлагаемых стекол, прототипа и волоконно-оптического элемента - в табл. 2, 3.

Как видно из табл. 2, предлагаемые составы стекол удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стеклам для волоконной оптики, по ряду технологических и физико-химических характеристик.

Как видно из табл. 3, комбинации заявляемых составов оптических стекол по сравнению с прототипом обладают повышенным светопропусканием, что позволяет их использовать при передаче информации в широкополосных каналах связи, увеличивая при этом надежность используемого волоконно-оптического изделия.

Вместе с тем заявляемые составы стекол для оптического волокна характеризуются отсутствием в своем составе экологически опасных веществ (I класс опасности).

Требуемый уровень оптических характеристик (апертура $A > 1$, высокие значения светопропускания $\approx 50-55$ % при толщине 5 мм) и согласованность температурного хода кривых вязкости предлагаемых составов стекол позволяют их применять для производства оптического стекловолокна методом двойного тигля.

ВУ 15310 С1 2012.02.28

Таблица 1

Составы экспериментальных стекол

Компоненты	Составы стекол, мас. %			
Стекло для сердцевины				
Номер стекла	1	2	3	прототип
BaO	23	31,5	26	29-32
La ₂ O ₃	21	14	24	17-19,5
SiO ₂	18	13	16	15-17,5
B ₂ O ₃	15	16	12	10-13
CdO	-	-	-	3-8
TiO ₂	9,5	4,5	6	12-14
ZrO ₂	2,5	4	5	3-5
Nb ₂ O ₅	5	3	6	3-5
WO ₃	3	6	1	-
Y ₂ O ₃	3	8	4	-
As ₂ O ₃	-	-	-	0,3-0,5
CeO ₂	-	-	-	0,3-8
Стекло для светоотражающей оболочки				
Номер стекла	1	2	3	прототип
SiO ₂	70	74	72,5	61-69
B ₂ O ₃	16	15	20	12-21
K ₂ O	9	7,8	5	9,5-14
Al ₂ O ₃	3	2,0	0,5	2-9
BaO	0,5	0,7	1	0,3-3
MgO	-	-	-	0,1-1
SrO	1,5	0,5	1	-
CaO	-	-	-	0,3-2
Li ₂ O	-	-	-	0,5-5
Na ₂ O	-	-	-	2-10
CeO ₂	-	-	-	0,3-1
As ₂ O ₃	-	-	-	0,3-0,5
Стекло для защитной (окрашенной) оболочки				
Номер стекла	1	2	3	прототип
SiO ₂	56,2	70,2	65,1	58-67
B ₂ O ₃	8	6,4	3	12-21
Al ₂ O ₃	3,0	1	6	2-5
Na ₂ O	16	10	7,2	2-10
K ₂ O	10,5	5	7	3-10
CaO	2,5	0,5	3,5	0,5-2
BaO	9	1	4	0,5-8
MgO	0,5	4,5	2,8	0,1-0,6
Li ₂ O	-	-	-	0,5-5
CoO	0,6	0,2	0,3	0,01-0,2
Mn ₂ O ₃	0,2	0,6	0,3	0,01-0,5
Cr ₂ O ₃	0,4	0,3	0,6	0,01-0,3
Fe ₂ O ₃	0,1	0,3	0,2	-

Основные характеристики заявляемых составов

Характеристики	Составы			
Стекло для сердцевины				
Номер стекла	1	2	3	прототип
1. Кристаллизационная способность при термообработке в интервале 600-1000 °С в течение 24 часов	отсутствие признаков кристаллизации	отсутствие признаков кристаллизации	отсутствие признаков кристаллизации	-
2. Показатель преломления n_{D1}	1,8076	1,8922	1,8271	1,810-1,869
3. ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	76,7	77,7	77,2	-
4. Температура, соответствующая вязкости ($\lg \eta$):				
$t_{\lg \eta} = 1$	1225	1219,2	1223,2	-
$t_{\lg \eta} = 4$	845,7	848,1	850,5	-
$t_{\lg \eta} = 6,5$	763,4	762,7	760,1	-
$t_{\lg \eta} = 10$	687,3	681,2	683,1	-
$t_{\lg \eta} = 12,3$	648,1	645,1	644,3	-
$t_{\lg \eta} = 13,5$	632,3	633	631,5	-
5. Температура варки опытных стекол, °С	1250	1250	1250	-
Стекло для прозрачной оболочки				
Номер стекла	1	2	3	прототип
1. Кристаллизационная способность при термообработке в интервале 600-1000 °С в течение 6 часов	отсутствие кристаллизации	отсутствие кристаллизации	отсутствие кристаллизации	-
2. Показатель преломления n_{D2}	1,5115	1,5083	1,5143	1,481-1,518
3. ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	68,4	67,1	65,2	-
4. Температура, соответствующая вязкости ($\lg \eta$):				
$t_{\lg \eta} = 1$	1520,1	1518,4	1519,4	-
$t_{\lg \eta} = 4$	1054,3	1050,2	1052,9	-
$t_{\lg \eta} = 6,5$	827,2	829,4	825,1	-
$t_{\lg \eta} = 10$	629,3	625,4	627,0	-
$t_{\lg \eta} = 12,3$	590,1	589,4	590,3	-
$t_{\lg \eta} = 13,5$	578,4	578,2	578,9	-
5. Температура варки опытных стекол, °С	1600	1600	1600	-
Стекло для окрашенной оболочки				
Номер стекла	1	2	3	прототип
1. Кристаллизационная способность при термообработке в интервале 600-1000 °С в течение 6 часов	отсутствие кристаллизации	отсутствие кристаллизации	отсутствие кристаллизации	-
2. Показатель преломления n_{D3}	1,4986	1,5199	1,5186	
3. ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	74,5	75,3	75,8	-
4. Температура, соответствующая вязкости ($\lg \eta$):				
$t_{\lg \eta} = 1$	1425,6	1423,8	1424,1	-
$t_{\lg \eta} = 4$	969,6	973,2	971,5	-
$t_{\lg \eta} = 6,5$	772,7	775,1	773,1	-
$t_{\lg \eta} = 10$	599,9	603,4	598,0	-
$t_{\lg \eta} = 12,3$	568,4	570,1	570,5	-
$t_{\lg \eta} = 13,5$	510,2	511,3	510,9	-
5. Температура варки опытных стекол, °С	1480	1480	1480	

Свойства поворотника

Комбинации стекол	3/1/1	2/1/2	2/3/3	2/2/3	1/2/2	3/3/1	прототип
Апертура изделия $A = \sqrt{n_{D1}^2 - n_{D2}^2}$	1,03	1,14	1,13	1,14	1,00	1,01	1,0-1,08
Светопропускание τ_{550} , % на толщине 5 мм	57	59	56	58	52	54	25-55
на толщине 15 мм	48	37	40	38	43	40	15-43
Коэффициент передачи контраста (КПК), мм ⁻¹			-	-		-	0,99

Использование описанного изобретения возможно на РУП "Завод "Оптик", г. Лида, для производства оптического стекловолокна, которое находит широкое применение в медицине, компьютерной и космической технике как в республике, так и за ее пределами.

Источники информации:

1. Патент США, МПК⁷ G 02В 6/02, 2003.
2. Полухин В.Н. Исследование дисперсионных свойств силикатных и боросиликатных стекол, содержащих окислы редкоземельных элементов: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. - 224 с.
3. Головин Е.П. Химическая технология стеклянного волокна и волоконно-оптических элементов. - Владимир: ВПИ, 1993. - 91 с.
4. Полухин В.Н. Стекла для волоконной оптики. Структура, состав, свойства и формирование стеклянных волокон. Материалы I Всесоюзного симпозиума по стеклянному волокну. - М., 1968. - Ч. 1. - С. 30-34.
5. А.с. СССР 1767817, МПК⁷ С 03С 13/00, 1996.