

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8100368**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Optische glasvezels en werkwijzen voor het vervaardigen van dergelijke vezels.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C03C 13/00, G02B 5/14.
- ⑦1 Aanvrager: Pilkington Brothers Limited te St.Helens, Groot-Brittannië.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8100368.
- ②2 Ingediend 27 januari 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 28 januari 1980.
- ③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8002834 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 17 augustus 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Optische glasvezels en werkwijzen voor het vervaardigen van dergelijke vezels.

De uitvinding heeft betrekking op optische glasvezels en op werkwijzen voor het vervaardigen van dergelijke vezels.

Optische vezels ten gebruike in communicatiesystemen moeten een zodanig geringe mate van absorptie of verzwakking van getransmitteerde lichtsignalen vertonen, dat er in een transmissie-leiding een minimum aantal signaalherhalers nodig is. Door het vervaardigingsproces zodanig zorgvuldig te regelen, dat verontreinigingen worden uitgesloten, kan men de verzwakking verminderen tot een waarde van 10 dB per kilometer of minder, maar er werd gevonden, dat verzwakking, die is toe te schrijven aan kleurcentra, die in de vezel worden opgewekt, wanneer deze wordt getrokken, belangrijk kan worden bij bepaalde typen van optische glasvezels met hoog siliciumoxydegehalte. De vorming van dergelijke kleurcentra bij het trekken van vezels uit glasachtig siliciumoxyde wordt beschreven door P. Kaiser in J. Am. Optical Soc., 64, 475 (1974). De voornaamste golflengte van de door deze kleurcentra veroorzaakte absorptieband bedroeg 630 nm. Optische vezels worden in het algemeen getrokken uit vooraf gevormde structuren, dat wil zeggen glasstaven met een buitengebied of mantel van kleinere brekingsindex dan het binnengebied of de kern. Bij het trekken van vezels uit vooraf gevormde voorwerpen, die uit een glaspreparaat met hoog siliciumoxydegehalte zijn vervaardigd volgens de werkwijze, beschreven in het Britse octrooischrift 1.527.436, waarbij men het kernglas modificeert door toevoeging van een alkalioxyde, dat zijn brekingsindex verhoogt, werd nu in de vezels, geconcentreerd bij een golflengte van 510 nm een opmerkelijke optische absorptieband gevonden, die niet werd gevonden bij optische verzwakkingsmetingen in de vooraf gevormde voorwerpen en verdwijnt, wanneer de vezels op 500°C worden verhit. Dit absorptiemaximum bij 510 nm kan wel 250 dB/km bedragen en de absorptieband kan een zodanige breedte hebben, dat de verzwakking in

het gebied van de golflengten, die men normaliter gebruikt in communicatiesystemen, waarin optische vezels worden toegepast, namelijk 800 tot 900 nm, tot 20 dB/km kan bedragen.

5 Anderzijds schijnen de glaspreparaten met hoog siliciumoxydegehalte, die bereid worden volgens de methode, die bekend is als chemische dampafzetting en bepaalde andere glaspreparaten met hoogsiliciumoxydegehalte, die ook worden gebruikt voor het trekken van optische vezels en waarin toevoegsels worden toegepast als GeO_2 en P_2O_5 teneinde de brekingsindex van het kern-
10 glas te verhogen, niet te lijden aan door trekken opgewekte kleurcentrumvorming.

Het is bekend, dat kleurcentrumvorming in glas ook optreedt ten gevolge van de inwerking van ioniserende straling op het glas en men heeft in het gebruikte glas ceriumoxyde opgenomen in hoeveelheden van 1 tot 2 gew.%, bijvoorbeeld bij voor-
15 platen van kathodestraalbuizen teneinde de vorming van door straling opgewekte kleurcentra te onderdrukken.

Er werd verder verondersteld door B.D. Evans and G.H. Sigal, Jnr., in IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol.
20 NS-22, No. 6, December 1975, blz. 2462 tot 2467, dat het mogelijk zou zijn de gevoeligheid van optische vezels voor ioniserende straling te verminderen en de snelheid, waarmee dergelijke vezels zich van lichttransmissie herstellen bij verwijdering van de straling te verbeteren, door vezels te gebruiken van glas op silicaatbasis, dat cerium bevat, hoewel de bekende met cerium gestimuleerde silicaatglasvezels, die in genoemde literatuurplaats worden bedoeld en 0,2 tot 1,2 % Ce bevatten, naar werd aangetoond tamelijk
25 grote intrinsieke verliezen (verzwakkingen) vertoonden. Er werd werd nu gevonden, dat bij de bedrijfsgolflengte van 800 tot 900 nm de verzwakking ten gevolge van de opneming van dergelijke hoeveelheden cerium groter is dan de verzwakking ten gevolge van de door het trekken opgewekte kleurcentra, die bij afwezigheid van cerium zou worden gevonden.
30

Het Britse octrooischrift 816.412 beschrijft het
35 gebruik van een kleinere hoeveelheid cerium in een gemiddelde hoeveelheid van minder dan 10^{-3} in een glas, dat verder uit zuiver

siliciumoxyde bestaat, opdat het glas zijn aanvankelijke transparantie in het zichtbare spectrum behoudt en vrij blijft van opgewekte radio-activiteit nadat het is onderworpen aan de inwerking van elektromagnetische straling of elementairdeeltjes, welk
5 glas bijvoorbeeld bedoeld is voor het vervaardigen van ampullen van bestraalde vloeistoffen, voor transparante vensters of voor optische stelsels, die bedoeld zijn voor het onderzoek van voorwerpen die elektromagnetische straling of elementairdeeltjes kunnen uitzenden. Men zegt echter, dat dit glas een ultraviolet
10 absorptieband vertoont met een maximum bij 320 nm. Voor de in dit Britse octrooischrift 816.412 genoemde doeleinden zou een overlapping van deze band met het zichtbare spectrum waarschijnlijk geen moeilijkheden veroorzaken. In een communicatiesysteem van optische vezels zou de ontstane verzwakking echter van betekenis
15 kunnen zijn, omdat de baanlengte bijvoorbeeld een kilometer of meer bedraagt.

De onderhavige uitvinding heeft niet primair betrekking op de onderdrukking van door straling opgewekte kleurcentra, maar beoogt de onderdrukking van door trekken opgewekte
20 kleurcentra in vezels, die getrokken zijn uit glas met hoog siliciumoxydegehalte, dat daarvoor gevoelig is, dat wil zeggen glas, dat tenminste 85 mol.% SiO_2 bevat en in het bijzonder glas, dat toegevoegd alkalioxyde bevat teneinde de brekingsindex van het kernglas zodanig te verhogen, dat men optische glasvezels kan produceren met een bijzonder geringe mate van intrinsieke verzwakking.
25

Volgens de onderhavige uitvinding wordt bij een werkwijze voor het vormen van optische vezels uit een glas met hoog siliciumoxydegehalte, dat tenminste 85 mol.% SiO_2 bevat en
30 gevoelig is voor de produktie van kleurcentra bij het trekken tot vezels, de verzwakking, die aan dergelijke door trekken opgewekte kleurcentra is toe te schrijven, onderdrukt of verminderd door in het glas, waaruit de vezels worden getrokken, 1 tot 100 mg/kg ceriumoxyde op te nemen onder zodanige oxyderende omstandigheden,
35 dat een aanzienlijke hoeveelheid van het cerium in het glas van de vezels in de vorm van ceriionen verkeert en de vezels een totale

verzwakking van ten hoogste 20 dB/km hebben in het golflengte-
gebied van 800 tot 900 nm. Bij voorkeur zijn de hoeveelheid cerium-
oxyde, die men in het voor het vormen van de vezels gebruikte
glas opneemt en de omstandigheden bij het opnemen zodanig, dat het
5 glas 1 tot 50 mg per kg ceriionen bevat.

Er werd gevonden, dat het, door er voor te zorgen,
dat een aanzienlijke hoeveelheid van het cerium in de cerivorm
verkeert, mogelijk is de vorming van door trekken opgewekte kleur-
centra te onderdrukken of te verminderen met een voldoende kleine
10 hoeveelheid cerium, namelijk 1 tot 100 mg per kg, ter voorkoming
van de opwekking van onaanvaardbare verzwakking ten gevolge van
het cerium zelf, bij de bedrijfsgolflengten. Bij toevoeging van
een dergelijke hoeveelheid cerium is de vezel nog altijd gevoelig
voor door straling opgewekte kleurcentra, hoewel de mate, waarin
15 de vezel zich daarvan herstelt toeneemt vergeleken bij een cerium-
vrije vezel, die verder dezelfde samenstelling heeft.

Bij een voorkeursuitvoeringsvorm bedraagt de to-
tale hoeveelheid cerium, die men in het voor het vormen van de
vezels gebruikte glas opneemt, 3 tot 50 mg per kg.

20 Bij een bekende werkwijze voor het vervaardigen
van optische vezels, die wordt beschreven in het Britse octrooi-
schrift 1.527.436, smelt men een gemeng van glasvormende stoffen
onder vorming van een fasescheidbaar silicaatglas en trekt of giet
men een staaf van het glas, veroorzaakt scheiding van de silicaat-
25 fase en de niet-silicaatfase in de glasstaaf, loogt de nietsilicaat-
fase uit onder verkrijging van een poreuze staaf, vult de poreuze
staaf op met een stimulator of dopeermiddel, dat de brekingsindex
van het glas verhoogt, lost het dopeermiddel uit een buitengebied
van de poreuze staaf op, laat de poreuze staaf door verhitting in
30 elkaar zakken onder vorming van een vooraf gevormd produkt van
glas met hoog siliciumgehalte met een binnengebied met hogere bre-
kingsindex en trekt een optische vezel uit het vooraf gevormde
produkt. Deze methode is bijzonder geschikt voor de werkwijze van
de uitvinding, wanneer men haar zodanig uitvoert, dat een cerium-
35 verbinding in het glas wordt opgenomen, alvorens men de poreuze
staaf in één laat zakken en onder zodanige omstandigheden werkt,

dat in het vooraf gevormde produkt en in de vezel een aanzienlijke hoeveelheid van het cerium, die 1 tot 50 mg per kg glas bedraagt, verkeert in de vorm van ceriionen.

5 Bij één uitvoeringsvorm van de uitvinding, waar-
bij men deze methode gebruikt, neemt men de ceriumverbinding in het
gemeng op en voert men het smelten en het trekken of gieten van de
staaf onder oxyderende omstandigheden uit, teneinde er voor te
zorgen, dat een aanzienlijke hoeveelheid van het cerium in de glas-
staaf in de vorm van ceriionen verkeert. De uitloging van de po-
10 reuze glasstaaf verwijdt een grote hoeveelheid cerium uit het
glas, maar laat een kleine hoeveelheid achter in het vooraf ge-
vormde produkt, zodat de hoeveelheid cerium in het gemeng aanzien-
lijk groter moet zijn dan de in de vezel vereiste hoeveelheid.
Men kan de ceriumverbinding bijvoorbeeld zodanig in het gemeng
15 brengen, dat het fasescheidbare silicaatglas 0,1 tot 1 gew.% CeO_2
en bij voorkeur 0,1 tot 0,5 gew.% CeO_2 bevat. Dergelijke hoevee-
heden kunnen gemakkelijker worden beheerst en maken het aldus
gemakkelijker voor de vereiste kleine hoeveelheden in de vezel
te zorgen.

20 Bij een eventuele andere uitvoeringsvorm, waarbij
men nog altijd dezelfde algemene methode toepast, neemt men de
ceriumverbinding met het dopeermiddel in de poreuze staaf op en
laat de poreuze staaf onder oxyderende omstandigheden ineens zakken
teneinde er voor te zorgen, dat een aanzienlijke hoeveelheid cerium
25 in de vorm van ceriionen verkeert. Bij deze uitvoeringsvorm kan
de ceriumverbinding een cerozout zijn, dat tijdens het ineenszakken
van de staaf wordt geoxydeerd onder vorming van de ceriionen en
bij een voorkeursuitvoeringsvorm is het dopeermiddel cesiumnitraat
en is de ceriumverbinding ceronitraat, welke beide in dezelfde
30 oplossing in water op de poreuze staaf worden gebracht. De gewen-
ste kleine hoeveelheid cerium kan aldus op een gemakkelijk te
beheersen wijze in de poreuze staaf worden opgenomen en in het
vooraf gevormde produkt in de cerivorm worden omgezet.

De uitvinding zetelt ook in een optische glas-
35 vezel, die is getrokken uit een glas, dat tenminste 85 mol.%
siliciumoxyde en 1 tot 50 mg/kg ceriionen bevat, waarbij de ver-

zwakkingseigenschappen van de vezel zodanig zijn, dat de kromme van de verzwakking, uitgezet tegen de golflengte geen pieken vertoont, die zijn toe te schrijven aan door trekken opgewekte kleurcentra en de verzwakking in het golflengtegebied van 800 tot 900 nm ten hoogste 20 dB/km bedraagt. Bij voorkeur bedraagt de totale hoeveelheid cerium in de vezel (ceroionen en ceriionen) 3 tot 50 mg per kg glas.

Aangenomen wordt, dat men de onderhavige uitvinding goed kan toepassen door opnemning van een hoeveelheid cerium, die kleiner is dan die, die waarschijnlijk een groter probleem veroorzaakt door vergroting van de verzwakking, in plaats van de verzwakking te verminderen door onderdrukking van door trekken opgewekte kleurcentra in allerlei soorten glas met hoog siliciumoxydegehalte, omdat de vezels die getrokken zijn uit vooraf gevormde produkten van dergelijk glas anders een absorptiepiek blijken te vertonen ten gevolge van de vorming van kleurcentra. De ceriionen onderdrukken of verminderen de bij de bedrijfsgolflengte optredende verzwakking tot een aanvaardbaar peil. Aangenomen wordt, dat in glas, dat gevoelig is voor de vorming van door trekken opgewekte kleurcentra het mechanisme, waarmee dit gebrek zich vormt, in verband kan worden gebracht met de aanwezigheid van bepaalde dopeermiddelen of toevoegsels, die men ter verhoging van de brekingsindex van het kernglas gebruikt, bijvoorbeeld alkalioxyden en in het bijzonder cesiumoxyde. De uitvinding is dus van toepassing op het trekken van optische vezels uit glas met hoog siliciumoxydegehalte, dat behalve het glas, dat is vervaardigd volgens de werkwijzen, die in het Britse octrooischrift 1.527.436 worden beschreven, ook glas omvat, dat tenminste 85 mol.% siliciumoxyde bevat maar bovendien toegevoegd alkalioxyde bevat in de orde van 5 tot 15 mol.%, berekend op het gewicht of meer ter verhoging van de brekingsindex.

Er werd gevonden, dat meting van het totale ceriumgehalte in de vezels bij de gebruikte hoeveelheden te weten normaliter minder dan 50 mg/kg, moeilijk is, maar er werd gevonden, dat blijkbaar hoeveelheden van slechts 4 mg/kg cerium een effect kunnen hebben op de gehele of gedeeltelijke onderdrukking van de

absorptieband, die wordt veroorzaakt door door trekken opgewekte kleurcentra.

De hoeveelheid ceriumoxyden in een glas wordt bij een chemische analyse normaliter uitgedrukt als ceriumdioxide, maar daar in het onderhavige geval de ceriionen het actieve bestanddeel zijn, worden cijfers gegeven voor cerium. In de meeste gevallen zullen er enige ceroionen aanwezig zijn, daar het moeilijk is het cerium volledig in de ceritoestand om te zetten. Meting van de verhouding van ceriionen tot ceroionen is eveneens moeilijk en aan fouten onderhevig, vooral bij zeer geringe gehalten. De verhouding van ceriionen tot ceroionen in de vezel hangt af van de effectieve zuurstofdrukken, die men toepast tijdens de vervaardiging van het vooraf gevormde produkt en tijdens het trekken van de vezel. De doeltreffendheid van zeer kleine hoeveelheden cerium bij het onderdrukken van absorptie ten gevolge van door trekken opgewekte kleurcentra wijst er op, dat het cerium in de vezels geheel of nagenoeg geheel in de vorm van ceriionen verkeert. Analyse wijst uit, dat een hoeveelheid 1 tot 50 mg/kg ceriionen voldoende is voor het onderdrukken of verminderen van de absorptiepiek, die wordt veroorzaakt door door trekken opgewekte kleurcentra.

In het geval, waarin het cerium wordt opgenomen in het glasgemeng, dat men voor het vormen van het fasescheidbare silicaatglas gebruikt (in het algemeen een borosilicaatglas) en waaruit men de staven trekt of giet, die door fasescheiding, uitloging, opvulling en ineenzakking worden omgezet in de vooraf gevormde produkten, waaruit de optische vezels worden getrokken, in hoeveelheden ceriumdioxide in het gemeng tot 1 gew.%, blijft er altijd een weinig mg/kg cerium in het definitieve, vooraf gevormde produkt achter, zelfs hoewel het merendeel van het cerium door de fasescheiding en uitloging wordt verwijderd. De ceriumconcentratie in het vooraf gevormde produkt bedraagt bijvoorbeeld minder dan een honderdste van de hoeveelheid cerium in het aanvankelijke borosilicaatglas. In het algemeen kan men bevredigende resultaten verkrijgen door aan het gemeng 0,1 tot 0,5 % CeO_2 toe te voegen. Hoeveelheden van meer dan 0,5 % CeO_2 zijn mogelijk en er zijn aanvaardbare resultaten verkregen met tot 1 % CeO_2 , met dien verstande,

dat men er voor moet zorgen, niet zoveel CeO_2 te gebruiken, dat er problemen optreden met het smelten en er ook voor te zorgen, dat er niet zoveel cerium in de definitieve vezel wordt achtergelaten, dat de verzwakking in het golflengtegebied van 800 tot
5 900 nm tot boven 30 dB/km stijgt.

Het is voldoende 0,5 % ceriumdioxide te gebruiken, daar het glas bij dit gehalte tot de benodigde zeer hoge standaarden kan worden geraffineerd en de gerede, vooraf gevormde producten een voldoende ceriumionenconcentratie bevatten.

10 Het is essentieel het glas onder zodanig oxyderende omstandigheden te smelten, dat men er zeker van is, dat het cerium in het glas in aanzienlijke hoeveelheid in de ceritoestand aanwezig is. Dit betekent, dat men zodanige raffineermiddelen moet kiezen, dat enig reducerend effect op het cerium in de smelt
15 wordt vermeden. Er werd gevonden, dat wanneer men bijvoorbeeld As_2O_3 , dat een reducerende werking op cerium heeft, als raffineermiddel toevoegt, er geen onderdrukking optreedt van de absorptiepiek, die in de absorptiekromme aanwezig is ten gevolge van kleurcentrumvorming tijdens het uittrekken, omdat het cerium in hoofd-
20 zaak als cerionen aanwezig is.

Vergelijkende analysis van glassoorten, waarbij er één was gesmolten onder reducerende omstandigheden in aanwezigheid van 0,8 % As_2O_3 en de andere onder oxyderende omstandigheden, leverde bij benadering de volgende verdeling van ceri- en cerionen op:

Opstandigheden	% Ce^{3+}	% Ce^{4+}
Reducerend:		
As_2O_3 aanwezig	100	0
Oxyderend	75	25

30 Deze resultaten bevestigen, dat er onder reducerende omstandigheden een glas wordt gevormd, waarin het cerium hoofdzakelijk in de ceritoestand aanwezig is. Onder oxyderende omstandigheden kan de hoeveelheid cerionen in de staven ongeveer 25 % bedragen, maar in de vezels is de hoeveelheid in het algemeen veel hoger, als boven aangegeven.
35

Indien men de bovengenoemde eventuele andere weg volgt, waarbij men de ceriumverbinding met het dopeermiddel in de

poreuze staaf opneemt en de poreuze staaf onder oxyderende omstandigheden ineen laat zakken, voegt men normaliter een oplosbaar ceriumzout of oplosbare ceriumzouten toe aan het dopeermiddel of de dopeermiddelen, die in de poreuze staven worden opgenomen ten-
5 einde een brekingsindexmodificatie te bewerkstelligen in het vaste vooraf gevormde glasprodukt. Indien het dopeermiddel bijvoorbeeld wordt toegevoegd als een oplossing van cesiumnitraat, moet men ceronitraat aan de dopeeroplossing toevoegen, omdat het niet mogelijk is een cerizout toe te voegen, daar werd gevonden, dat de
10 enige stabiele oplosbare cerizouten dubbelzouten zijn, zoals ceriammoniumnitraat, die niet stabiel zijn in aanwezigheid van een dopeermiddel als cesiumnitraat. Er werd gevonden, dat toevoeging van een ceriumzout, dat oplosbaar is in de gebruikte dopeeroplossing en het gebruik van strenge oxyderende omstandigheden tijdens
15 het ineenzakken er voor zorgen, dat de vezels, wanneer zij uit de voorafgaande vorm worden getrokken, voldoende cerium in ceritoestand bevatten voor het onderdrukken van eventuele pieken in de verzwakkingskromme, die normaliter zouden optreden ten gevolge van de aanwezigheid van door trekken opgewekte kleurcentra. Het
20 is van belang er voor te zorgen, dat de totale in de dopeeroplossing gebruikte hoeveelheid cerium er niet de oorzaak van wordt, dat de getrokken vezels een onaanvaardbare verzwakking vertonen, hetzij ten gevolge van absorptie door overmaat cerium (meer dan 100 mg/kg) hetzij door lichtverstrooiing door CeO_2 , die zelfs
25 tijdens het vezeltrekken niet volledig hebben kunnen oplossen. Gevonden werd bijvoorbeeld dat toevoeging van 10 tot 15 g ceronitraat aan 1500 ml oplossing in water, die 1500 g cesiumnitraat bevat, een effectieve concentratie van 1 tot 20 mg/kg cerium in ceritoestand in de getrokken vezel geeft. Het is moeilijk grenzen
30 te geven, daar de benodigde hoeveelheden enigszins variëren met de aard van de gebruikte dopeeroplossing. Zo varieert bijvoorbeeld de concentratie van de cesiumnitraatoplossing met de vereiste brekingsindexmodificatie en deze beïnvloedt op haar beurt de vereiste ceronitraatconcentratie.

35 De uitvinding zal nu nader worden beschreven aan de hand van bijgaande tekeningen, waarvan

figuur 1 een grafische voorstelling is van de verzwakking tegen de golflengte van getransmitteerd licht door een optische vezel volgens de uitvinding, vergeleken bij een verder gelijke vezel, die geen cerium bevat,

5 figuur 2 een soortgelijke kromme toont voor een andere vezel volgens de uitvinding en

figuur 3 een soortgelijke voorstelling is van geextrapoleerde krommen voor ceriumhoudende glassoorten voor het trekken tot vezels.

10

Voorbeeld I

Teneinde het effect op de verzwakking van de definitieve vezel te bepalen van de toevoeging van cerium aan het gemeng op een wijze, die een aanzienlijke hoeveelheid ceriionen
15 doet ontstaan, voerde men onder oxyderende omstandigheden een reeks smelten uit van een fasescheidbaar borosilicaatglas met een basissamenstelling in mol.% van:

	SiO_2	56 %
	B_2O_3	36 %
20	K_2O	4 %
	Na_2O	4 %

Het cerium werd aan het gemeng toegevoegd in de vorm van ceriammoniumnitraat en de gebruikte hoeveelheid varieerde met wat nodig was voor het verkrijgen van 0,1 tot 1,0 gew.%
25 CeO_2 in de borosilicaatglasstaven, die uit de smelt werden gegoten. De staven werden daarna omgezet in vooraf gevormde producten, geschikt voor het trekken van optische vezels, volgens de werkwijze, beschreven in het Britse octrooischrift 1.527.436, dat wil zeggen door fasescheiding, uitloging van de niet-silicaat-
30 fase, opvulling van de poreuze staaf met een dopeermiddel (cesiumoxyde), dat de brekingsindex verhoogt, oplossen van het dopeermiddel uit een buitengebied van de poreuze staaf en in elkaar laten zakken van de poreuze staaf door verhitting teneinde het vooraf gevormde produkt te verkrijgen.

35 Daarbij volgde men met name de volgende procedure:
men behandelde de gegoten staven, die een middellijn van 10 mm

hadden, 2 uur in de hitte bij 550°C ter verkrijging van fasescheiding, waarna men elke staaf 10 seconden etste in 5 % HF, gevolgd door 30 seconden wassen in water.

De staven werden bij 95°C gedurende meer dan 30
5 uur uitgeloozd met 3N HCl, dat 20 gew.% NH_4Cl bevatte, teneinde de boraatfase uit te logen.

Het geloogde materiaal werd gewassen met gedeïoniseerd water. De staven werden daarna op de volgende wijze gedopeerd: Poreuze staven, die volgens bovenstaande wijze waren verkregen,
10 werden meer dan 4 uur bij 95°C gedompeld in een CsNO_3 oplossing in water met een concentratie van 1500 g CsNO_3 /1000 ml oplossing. Een buitengebied met lagere brekingsindex, dat wil zeggen een optische mantel, werd gevormd door de staven in water van 0°C te dompelen teneinde geprecipiteerd cesiumnitraat op te lossen uit de poriën
15 in dit buitengebied. De staven werden daarna in vacuum bij 0° gedroogd en vervolgens gehard tot vooraf vervaardigde produkten door ze te brengen op een temperatuur, waarbij ineenzakking plaats heeft (ongeveer 800°C) onder een zodanige zuurstofdruk (ongeveer 1/5 bar) dat oxyderende omstandigheden ontstonden voor het verkrijgen
20 van een aanzienlijke hoeveelheid ceriionen in het glas van de vooraf gevormde produkten.

De hoeveelheid cerium in de vooraf gevormde produkten werd gemeten als cerium onder gebruikmaking van een deel van elk vooraf gevormd produkt. Daarna trok men een vezel uit de
25 rest van het vooraf gevormde produkt en mat de spectra^{al} verzwakking over het golflengtegebied van 400 tot 1050 nm.

De analytische gegevens, die betrekking hebben op zowel de oorspronkelijke borosilicaatstaaf als het vooraf gevormde produkt en de gegevens, die betrekking hebben op de spectraal-
30 verzwakking in de daarbij behorende vezel zijn samengevat in tabel A.

Tabel A

5	Staaf No.	% CeO ₂ in borosilicaat-glas	Cerium in vooraf gevormd produkt mg/kg	Verzwakking in vezel in dB/km bij de in nm opgegeven golflengten				
				500	600	700	800	900
	1	0,3	8	33	19	14	11	9
	2	0,5	4	32	16	11	8	7
10	3	0,5	5	31	15	10	7	6
	4	0,5	8	32	18	11	8	6
	5	0,5	12	27	13	8	6	6
	6	0,75	19	31	17	15	16	12

Een voorbeeld van een spectrale verzwakkings-

15 kromme voor vezels, die cerium bevatten wordt getoond in figuur 1, kromme B. De mate van verandering, die door toevoeging van cerium wordt verkregen, blijkt door vergelijking van kromme B met kromme A, die overeenkomt met een vooraf gevormd produkt, dat geen cerium bevat. Er moet echter een aanzienlijke hoeveelheid cerium in de
20 ceritoestand verkeren als boven aangegeven. Indien het cerium in hoofdzaak in de cerotoestand verkeert, als optreedt, wanneer men 0,8 % arseenoxyde met het cerium aan het boriumsilycaatglas toevoegt, treedt er geen onderdrukking op van de absorptie door de door trekken opgewekte kleurcentra.

25 Voorbeeld II

Teneinde de resultaten te laten zien van de toevoeging van cerium in het opvulstadium van het proces, vervaardigde men een reeks poreuze staven als volgt onder gebruikmaking van een soortgelijke werkwijze als beschreven in voorbeeld I. Een
30 glas met dezelfde basissamenstelling in mol.% als beschreven in voorbeeld I werd gesmolten en geroerd tot een homogene smelt, waaruit men staven trok met een middellijn van 10 mm.

De staven ondergingen gedurende 2 uur een hittebehandeling bij 550°C teneinde fasescheiding te verkrijgen en elke
35 staaf werd 10 seconden in 5 % HF geëtt, gevolgd door 30 seconden wassen in water. De staven werden uitgeloogd, gewassen en gedopeerd als in voorbeeld I, behalve dat de CsNO₃ oplossing ook ceronitraat

($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) bevatte in de in onderstaande tabel B opgegeven hoeveelheden. De ontwikkeling van de mantel, het drogen en consolideren van de staven ter verkrijging van de vooraf gevormde producten, eveneens volgens de werkwijze van voorbeeld I.

- 5 Daarna trok men vezels uit de geconsolideerde vooraf gevormde produkten en mat de spectrale verzwakking in het golflengtegebied van 400 tot 1050 nm. De totale Ce-concentratie werd ook bepaald door chemische analyse. De verzwakking was telkens minder dan 20 dB/km in het gebied van 800 tot 900 nm en de absorptie-
10 tie-piek was aanzienlijk onderdrukt. Onderstaande tabel B geeft een samenvatting van de gegevens omtrent de spectrale verzwakking en geeft het Ce gehalte in mg/kg bij de vooraf gevormde produkten.

Tabel B

15	Staaft No.	Gewicht ceronitraat (g)	Cerium in vooraf gevormd produkt mg/kg	Verzwakking in vezel in dB/km bij de in nm opgegeven golflengten				
				500	600	700	800	900
20	7	10	94	78	30	18	13	10
	8	15	105	-	-	27	18	15
	9	15	73	-	52	31	19	16

Voorbeeld III

- 25 Men herhaalde de in voorbeeld I gebruikte werkwijze voor nog een reeks staven, waarbij men telkens 0,5 gew.% CeO_2 in het gemeng toepaste. De hoeveelheid Ce in de kern en de mantel van de staaf voor het trekken werd gemeten en is gegeven in onderstaande tabel C. Er trad telkens een onderdrukking op van
30 de absorptiepiek en de absorptieband die men in afwezigheid van ceriionen zou verwachten.

Tabel C

35	Staaft No.	mg/kg		Verzwakking dB/km bij 900 nm
		Kern	Mantel	
	10	4	6	8
	11	13	5	12
	12	16	7	6
	13	12	5	6
	14	12	27	12

Figuur 2 toont de verkregen verzwakkingskromme.

Teneinde het belang aan te tonen van het laag houden van de totale hoeveelheid cerium in de vezel, vervaardigde men een borosilicaatstaaf van 1 meter lengte van dezelfde basis-samenstelling als de fasescheidbare glasstaven in bovenstaande voorbeelden met 0,5 % CeO_2 in de staaf en mat de geproduceerde verzwakking in door de buis getransmitteerd licht voor een aantal golflengten. De wet van Beer stelt, dat de lichtabsorptie door een glas voor een gegeven dikte van de doorlopen laag afhangt van de moleculaire concentratie van de kleurstof in deze laag. Op deze basis drukt men de resultaten van de metingen aan de staaf uit in dB/km voor een hoeveelheid van 10 mg/kg en 100 mg/kg cerium en zette dit grafisch uit in figuur 3. De intrinsieke verzwakking, die door het cerium wordt veroorzaakt, blijkt uit de krommen in figuur 3. Bij een totaal cerium van 100 mg/kg als in kromme C bedraagt de verzwakking bij 850 nm, die aan cerium kan worden toegeschreven 10 dB/km, hetgeen er op wijst, dat 100 mg/kg moet worden beschouwd als het maximum voor het totale ceriumgehalte, indien de vezel de gewenste geringe verzwakking moet hebben. Bij 10 mg/kg cerium (kromme D) bedraagt de aan cerium toe te schrijven verzwakking bij 850 nm slechts 1 dB/km.

De samenstelling van het volledig gerede vooraf gevormde produkt en de daaruit getrokken vezel verschilt natuurlijk volkomen van die van de oorspronkelijke borosilicaatglasstaaf. Het vooraf gevormde produkt bevat tenminste 85 mol.% SiO_2 . De spectraalverzwakking echter, die is toe te schrijven aan cerium, waarvan tenminste 50 % in de ceristaat verkeert ter voorkoming of vermindering van de vorming van kleurcentra tijdens het trekken van de vezels, kan, naar te verwachten is in het vooraf gevormde produkt van dezelfde orde zijn als in de borosilicaatstaaf. Aldus blijkt duidelijk, dat hoeveelheden cerium van meer dan 100 mg/kg niet moeten worden gebruikt.

Hoewel niet beoogd is, dat de vezels van de uitvinding een verminderde gevoeligheid moeten hebben tegen de vorming kleurcentra, die door ioniserende stralen worden opgewekt, werd gevonden, dat zij van dergelijke stralingseffecten aanzienlijk sneller herstellen dan soortgelijke vezels, die geen cerium bevatten.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het vormen van een optische vezel uit een glas met hoog siliciumoxyde-gehalte dat tenminste 85 mol.% SiO_2 bevat en gevoelig is voor de vorming van kleurcentra bij het trekken in vezels, met het kenmerk, dat men de verzwakking ten gevolge van dergelijke door trekken opgewekte kleurcentra onderdrukt of vermindert door in het glas, waaruit de vezel wordt getrokken, 1 tot 100 mg/kg ceriumoxyde onder zodanig oxyderende omstandigheden op te nemen, dat een aanzienlijke hoeveelheid van het cerium in het glas van de vezel in de vorm van ceriionen verkeert en de vezel een totale verzwakking van ten hoogste 20 dB/km in het golflengtegebied van 800 tot 900 nm heeft.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de in het voor het vormen van de vezel gebruikte glas opgenomen hoeveelheid ceriumoxyde en de omstandigheden bij het opnemen zodanig zijn, dat het glas 1 tot 50 mg/kg ceriionen bevat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de totale hoeveelheid in het voor het vormen van de vezel gebruikte glas opgenomen hoeveelheid cerium 3 tot 50 mg/kg bedraagt.
4. Werkwijze voor het vormen van een optische vezel volgens een der voorgaande conclusies, waarbij men een meng van glasvormende stoffen smelt tot een fasescheidbaar silicaatglas en uit het glas een staaf trekt of giet, de silicaat en niet-silicaatfase in de glasstaaf laat scheiden, de niet-silicaatfase uitlooft onder achterlating van een poreuze staaf, de poreuze staaf opvult met een dopeermiddel, dat de brekingsindex van het glas verhoogt, het dopeermiddel uit een buitengebied van de poreuze staaf oplost, de poreuze staaf door verhitting ineen laat zakken onder verkrijging van een vooraf gevormd produkt van glas met hoog siliciumoxydegehalte met een binnengebied met hogere brekingsindex en uit het vooraf gevormde produkt een optische vezel trekt, met het kenmerk, dat men in het glas voor het ineenzakken van de poreuze staaf een ceriumverbinding opneemt onder zodanige omstandigheden, dat in het vooraf gevormde produkt en in de vezel een aanzienlijke hoeveelheid van het cerium, die 1 tot 50 mg per kg

glas bedraagt, in de vorm van ceriionen verkeert.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men de ceriumverbinding zodanig in het gemeng opneemt, en het smelten en trekken of gieten van de staaf onder zodanige oxyderende omstandigheden uitvoert, dat een aanzienlijke hoeveelheid cerium in de glasstaaf, in de vorm van ceriionen verkeert.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat men de ceriumverbinding zodanig in het gemeng opneemt, dat het fasescheidbare silicaatglas 0,1 tot 1 gew.% CeO_2 bevat.

10 7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat men de ceriumverbinding zodanig in het gemeng opneemt, dat het fasescheidbare silicaatglas 0,1 tot 0,5 % CeO_2 bevat.

8. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men de ceriumverbinding met het dopeermiddel in de poreuze staaf opneemt en de poreuze staaf onder oxyderende omstandigheden ineen laat zakken teneinde er voor te zorgen, dat een aanzienlijke hoeveelheid van het cerium in de vorm van ceri-ionen verkeert.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de ceriumverbinding een cerozout is, dat tijdens het ineenzakken van de staaf wordt geoxydeerd onder vorming van de ceri-ionen.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het dopeermiddel cesiumnitraat is en de ceriumverbinding ceronitraat is, die beide in dezelfde oplossing in water op de poreuze staaf worden gebracht.

11. Optische glasvezel, getrokken uit een glas, dat tenminste 85 mol.% siliciumoxyde bevat, met het kenmerk, dat de vezel ook 1 tot 50 mg/kg ceriionen bevat en de verzwakkings-eigenschappen van de vezel zodanig zijn, dat de kromme van de verzwakking, uitgezet tegen de golflengte, geen pieken vertoont, die zijn toe te schrijven aan door trekken opgewekte kleurcentra en de verzwakking is het golflengtegebied van 800 tot 900 nm ten hoogste 20 dB/km bedraagt.

12. Optische glasvezel volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de totale hoeveelheid cerium in de vezel (ceron-ionen en ceriionen) 3 tot 50 mg per kg glas bedraagt.

13. Optische glasvezel, met het kenmerk, dat deze is gevormd volgens een werkwijze volgens een der conclusies 1 tot 10.

8100368

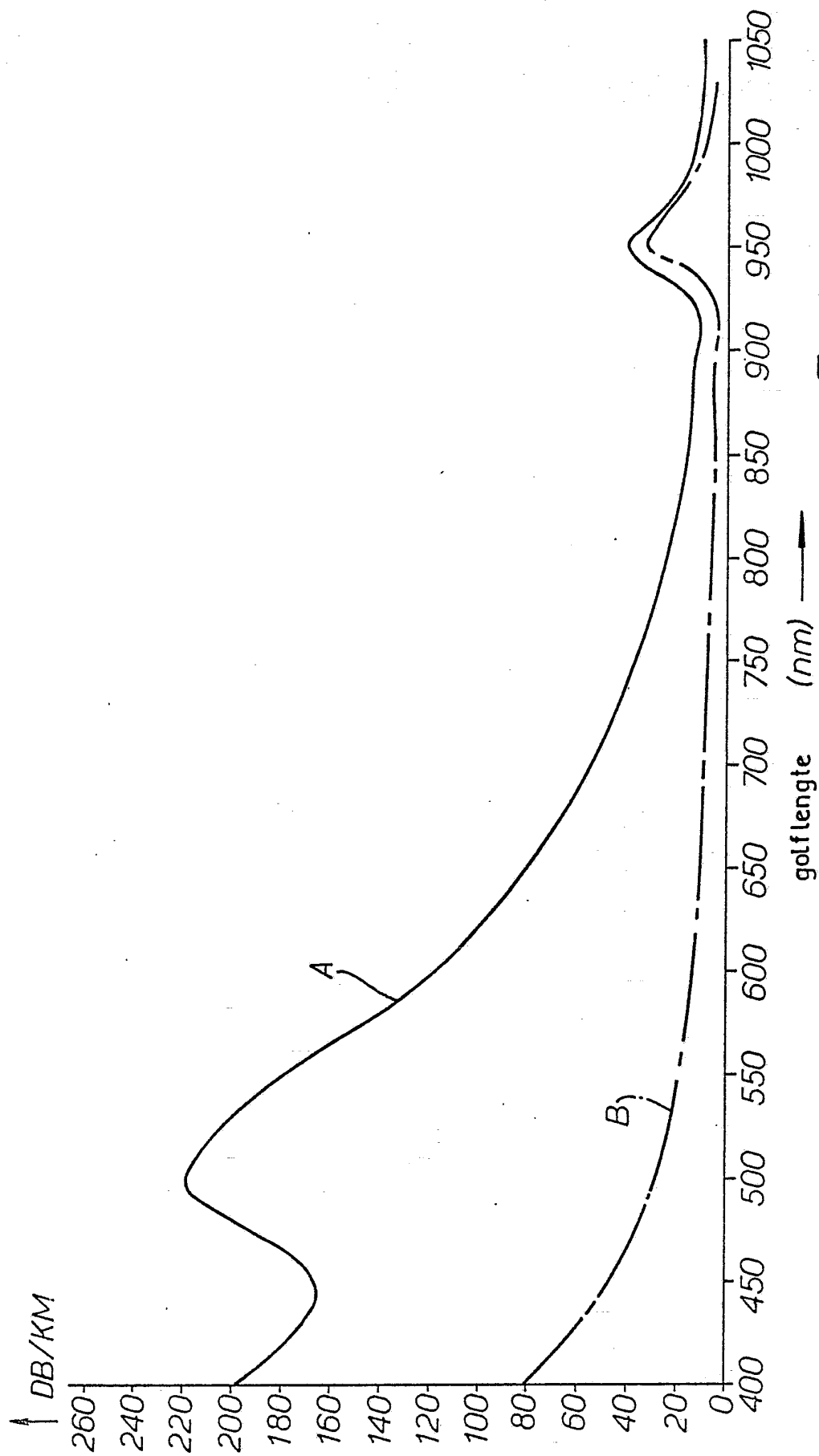


FIG. 1.

8100368

8100368

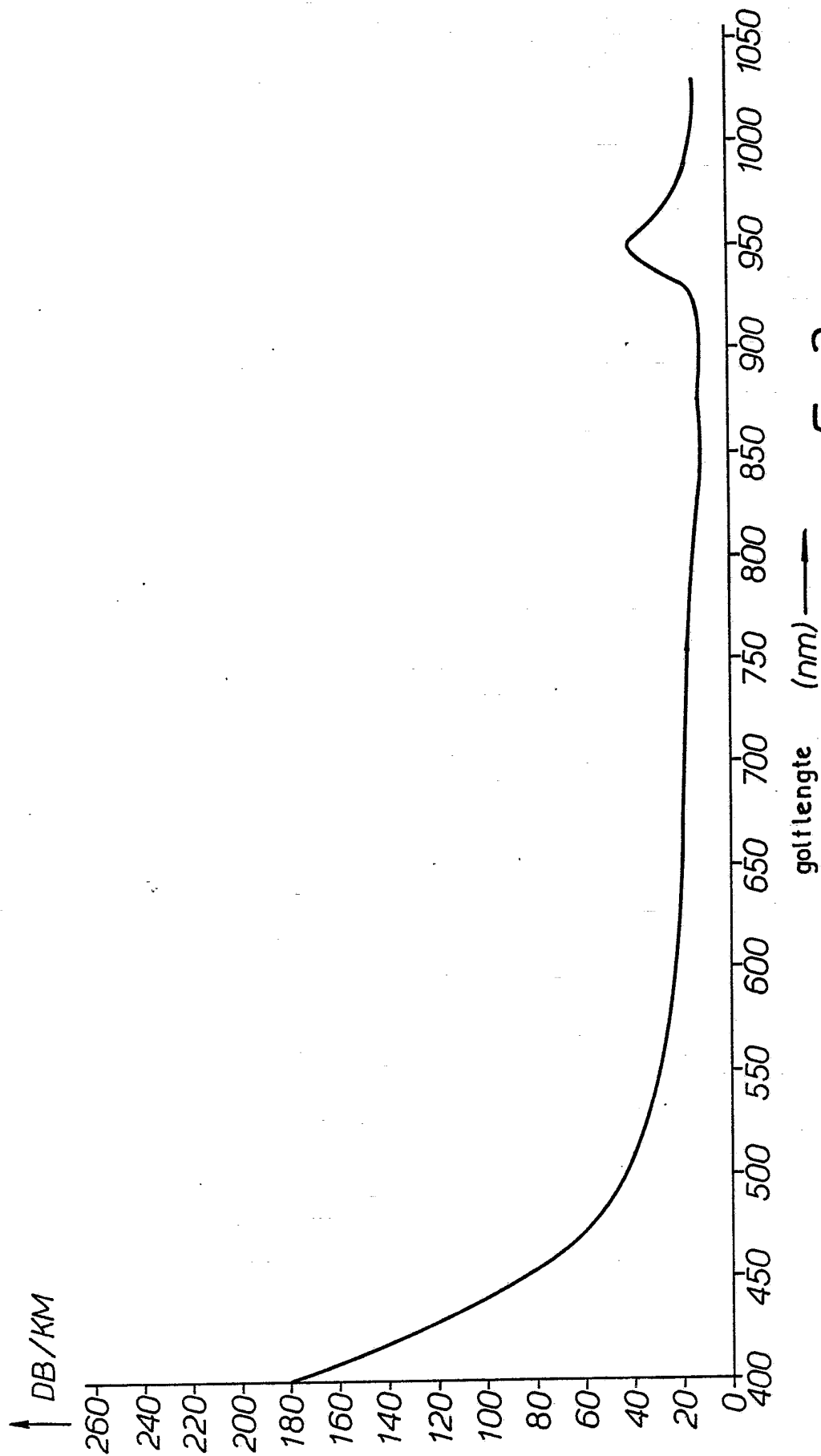
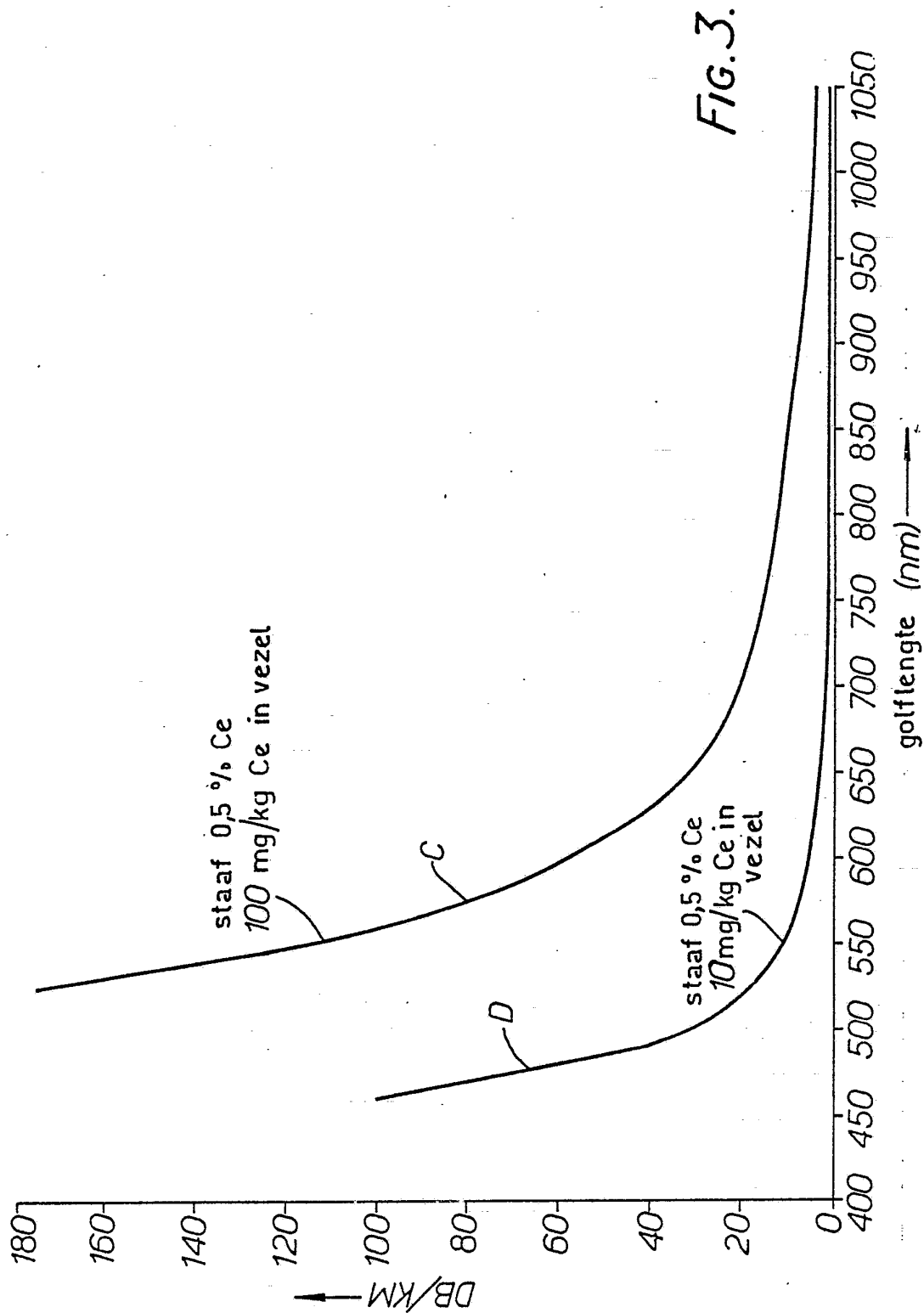


FIG. 2.



8100368