



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90103293.X

[51]Int.Cl⁶

[45]授权公告日 1995 年 10 月 11 日

C03B 37 / 012

[24]颁证日 95.7.22

[21]申请号 90103293.X

[22]申请日 90.6.29

[30]优先权

[32]89.6.29 [33]JP[31]167695 / 89

[73]专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72]发明人 石川真二 大贺裕一 土谷一郎

金森弘雄 横田弘 京藤伦久

C03B 20 / 00

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

G02B 6 / 00

代理人 王景朝 杨丽琴

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于玻璃纤维初坯热处理的方法

[57]摘要

一种通过加热来对用于拉制光学纤维的多孔玻璃初坯进行脱水和净化处理的方法,包括在高温下和在含有惰性气体和卤化硅气体的气氛中将初坯通过一个至少在其内表面有 Sic 覆层的套管,一种通过加热来对用于拉制光学纤维的多孔玻璃初坯进行掺氟处理的方法,包括在高温下和在含有氟化合物气体和惰性气体的气氛中将初坯通过一个至少在其内表面有 Sic 覆层的套管,及一种通过加热来对用于拉制光学纤维的多孔玻璃初坯进行玻璃化处理的方法,包括在高温下和在所需的气氛中将已预先脱水和净化的初坯通过一个至少在其内表面有 Sic 覆层的套管。

权利要求书

1.一种用来对用于拉制光学纤维的多孔玻璃初坯进行脱水和净化的热处理方法,该方法包括在高温下使所述的多孔玻璃初坯通过一个套管,其中所述套管包含碳、氧化铝和 SiC 烧结材料中的至少一种,并且所述套管形成一个在一端有开口的空腔,所述多孔玻璃初坯通过所述开口通到所述套管中,所述方法的特征在于:

多孔玻璃初坯的通入步骤是在一种包含惰性气体和四氯化硅的气氛中进行的,以及

暴露于四氯化硅的套管的表面是一种 SiC 覆层。

2.根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述气氛还包含氯气。

3.根据权利要求 2 的方法,其特征在于,所述氯气与所述惰性气体的体积百分比率是 0.1-10%,而所述四氯化硅气体与所述惰性气体的体积百分比率是 0.3-10%。

4.根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述四氯化硅与所述惰性气体的体积百分比率是 0.3-10%。

5.根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述初坯的加热温度为 800-1200℃。

6.根据权利要求 1 的方法,其特征在于, SiC 覆层的纯度,当以总灰分含量来表示时,其总灰分含量不超过 50ppm。

7.根据权利要求 1 的方法,其特征在于, SiC 覆层是采用选自 PCVD 涂覆法和 CVD 涂覆法这两种方法中的一种来形成的。

8.根据权利要求 1 的方法,其特征在于, SiC 覆层的厚度不小于 1μm。

本发明涉及一种用于多孔玻璃初坯热处理的方法,所说的玻璃初坯是用来生产一种光学纤维的初坯。

通常用于制造光学纤维初坯的方法如下,首先采用汽相轴向沉积法或表面化学汽相沉积法制成一个圆柱形或圆环形的多孔初坯,然后将此多孔初坯置于加热炉内,在一种诸如氢或氩的惰性气体与一种氯基气体或氟基气体所组成的混合气氛中加热、

脱水和烧结,以生产一种用来制造光学纤维的,透明并且高纯度的初坯。

加热炉的操作温度要取决于需加进初坯中的添加剂的种类及其含量,这一温度一般在 1200-1600℃ 的范围内。由于在这样高的温度下初坯易被杂质污染,因此在加热炉中通常装入一根高纯石英套管以防止这种污染。然而,这种石英套管会由于反玻璃化作用迅速变脆,这种反玻璃化作用是由于石英在高温下由玻璃相向结晶相转变而引起的,这样就使得石英套管的使用寿命不长。

近来,常将一种在其内表面上涂覆有碳化硅(SiC)的碳质套管用于加热炉中。与石英套管相比,这种碳质套管可在更高的温度下操作,并且,套管的 SiC 层提高了套管的气密性和抗氧化能力。

另外,为了防止 SiC 与反应气体之间的反应,用氯气来处理覆盖在碳质套管上的 SiC 层,以便在此 SiC 覆盖层上形成一层 SiCl₂ (参见日特开昭 201634/1986)。

上述那些现有技术存在下列的一些问题:

(1) 在使用石英套管的情况下,当温度超过 1400℃ 时石英套管就会软化并且变形。另外,由于石英在超过 1200℃ 的温度下会形成晶体(方石英),因此石英套管在其使用期间不能让它的温度低于结晶转变点(即温度降低值不能超过 300℃)。这样,石英套管一旦开始加热就必须连续地加热而不能让它的温度降低。

(2) 在使用 SiC 制套管或涂覆 SiC 的套管时, SiC 要与作为反应剂,即以卤素为基体的气体反应而生成一种多孔的碳,因而使该套管的气密性降低,由此导致卤基气体从套管内部向外泄漏。

(3) 当所用的套管在其 SiC 覆层上再覆盖一层 SiO₂ 的情况下,由于 SiC 和 SiO₂ 二者的热膨胀系数相互间有很大的差异,因此使得只有几微米厚的 SiO₂ 很易碎裂。因此反应气体就能渗透过产生的裂纹,这样就不可能在一段相当长的时间内稳定地生产出所说的玻璃初坯。

本发明的一个目的是提供一种可在相当长的时间内稳定地生产一种光学纤维初坯的热处理方法,由这种初坯可以拉制出一种低传输损耗的光学纤维。

本发明所提供的对用来制造光学纤维的多孔玻

璃初坯进行热处理的方法, 包括在一个加热设备中和在用以进行热处理的气氛下加热所说初坯的步骤, 所说的加热设备含有一根套管, 该套管至少在其内表面上涂覆有 SiC 覆层。

术语“热处理”包括任何一种用来加热初坯的处理手段。例如, 对初坯进行的烧结处理、脱水和净化处理、掺氧处理和玻璃化处理等皆包括在所说热处理的观念之内。

首先, 本发明提供一种借助于加热用于制造光学纤维的多孔玻璃初坯来对其进行脱水和净化处理的方法, 该方法包括在高温下和在这样一种气氛中将所说初坯支撑在套管中或使其通过套管的步骤, 所说的气氛包含一种由惰性气体和卤化硅气体所组成的混合气, 或者包含一种由惰性气体、卤化硅气体和卤基气体所组成的混合气, 而所说的套管至少在其内表面上具有一层 SiC 覆层。

其次, 本发明提供将用来制造光学纤维的多孔玻璃初坯进行掺氧的热处理方法, 包括将初坯支撑或导入以及通过一根至少在内表面上涂覆有 SiC 覆层的处于高温下的套管。套管中的气氛为含有氯化物气体与一种惰性气体的混合物。

图 1 至 4 以及图 7 皆示意地描述了用于实施本发明的加热炉的剖视图,

图 5 示意地描述了用于测量套管内部氧气浓度的装置,

图 6 示出了使用图 5 中的测量装置对某一个套管中氧气含量的测量结果,

图 8 示出在实施例 1 中和在对比例 2 中所制得的光学纤维的传输损耗。

下面将参考附图来详细地解释本发明。

现在先解释本发明的第一方面。

图 1 示意地描述了用于实施本发明方法的加热装置的一种方案的剖面图。该加热装置包括: 套管 12、炉体 15 和用以防止热损失的绝热层 14, 在套管 12 中装有一个多孔的玻璃初坯 11, 炉体 15 包围在套管 12 的外面并带有一个用于加热所说玻璃初坯 11 的加热器 13。用于使初坯脱水和净化的脱水和净化气体通过与套管相连接的导管 16 进入套管。此外, 在鼓泡器 17 中产生的卤化硅气在气体混合器 18 中与其他脱水和净化气体 G 混合。该套管由碳制成并涂覆了 SiC 覆层。而且, 在 SiC 覆层上又涂覆了 SiO₂ 覆层。每一层覆盖层皆可用

常规的方法制成。

术语“脱水和净化气体”是指一种由诸如氢 (H₂)、氩 (Ar) 和氮 (N₂) 等惰性气体与卤化硅气并任选一种卤基气体一起组成的气体混合物。

本发明是根据下面一些实验结果进行考虑的,

实验 1

将一块涂覆有厚度为 100μm 的 SiC 层的碳板置于一种具有脱水和净化作用的气氛中在 1500℃ 下加热 10 小时, 所说的气氛含 2.5 份 (体积) 的 SiCl₄ 和 100 份 (体积) 的惰性气体 (H₂)。

经过加热以后, 所测得的 SiC 覆层的质量损失很小, 只有约 1%。这里 SiC 覆层的比表面积为 0.1m²/g, 这一数值基本与 SiC 覆层在加热以前的数值相等。

实验 2

重复实验 1, 所不同的只是所用的脱水和净化气体含 3 份 (体积) 的 SiCl₄ 和 1 份 (体积) 的 Cl₂ 以及 100 份体积的惰性气体。

经过加热以后, 所测得的 SiC 覆层的质量损失也只有 1.4%。这时 SiC 覆层的比表面积为 0.15m²/g, 这一数值也基本上与 SiC 覆层在加热以前的数值相等。

实验 3

重复实验 1, 所不同的只是所用的脱水和净化气体含 5 份 (体积) 的 Cl₂ 和 100 份 (体积) 的惰性气体。

经过加热以后, 所测得的 SiC 覆层的质量损失高达 71%。这意味着 SiC 已完全分解。而这时 SiC 覆层的比表面积为 800m²/g, 并且发现了一些直径为 30Å 的大孔隙。

从以上实验可以得出如下结论:

(1) 在高温下, SiC 要与 Cl₂ 发生反应, 但它却很难与 SiCl₄ 发生反应。

(2) 当将 SiCl₄ 加到存在于脱水和净化气体中的 Cl₂ 气中时, 可以抑制 SiC 与 Cl₂ 之间的反应。

因此, 为了防止 Cl₂ 气破坏 SiC 覆层, 脱水和净化处理步骤最好在 SiCl₄ 气氛中或在 Cl₂ 与 SiCl₄ 的混合气氛中进行。这种考虑可以用下列的平衡式来表达:



上述平衡式表明, SiC 会被 Cl₂ 气破坏。因此, 为了抑制这种破坏作用, 可根据以平衡常数来

5

表达的一个平衡关系式来增加产生的 SiCl_4 的浓度。

平衡常数 $K_p = [\text{CSiCl}_4]^{1/2} / [\text{Cl}_2]$ 。

当使用惰性气体与卤化硅气体的混合物作为脱水和净化气体时, 应使用 0.3 至 10 份 (体积) 的, 最好是使用 2 至 5 份 (体积) 的卤化物气体和 100 份 (体积) 的惰性气体所组成的混合物。当卤化硅气体小于 0.3 份 (体积) 时, 该气体混合物就没有足够的脱水能力。当卤化硅气体大于 10 份 (体积) 时, 所增加的 SiCl_4 用量带来的提高效果已不明显。

当使用惰性气体与卤化硅气体以及卤基气体的气体混合物作为脱水和净化气体时, 最好使用 0.3 至 10 份 (体积) 的卤化硅气体和 0.1 至 10 份 (体积) 的卤基气体以及 100 份 (体积) 的惰性气体所组成的气体混合物。当所含的卤基气体大于 10 份 (体积) 时, SiC 覆层要被破坏。而当卤基气体小于 0.1 份 (体积) 时, 所加入的卤基气体起不到应有的作用。但在任何情况下, 卤基气体的加入都可提高所用气体混合物的脱水能力。

用于进行脱水和净化处理的加热温度范围是 900 至 1200℃。如果加热温度低于 900℃, 则得不到满意的脱水和净化的效果。如果加热温度高于 1200℃, 则由于多孔的玻璃初坯收缩而限制了脱水和净化气体向初坯内部扩散, 同时抑制了杂质从初坯内部向外排出。

另一个防止在脱水和净化气体中所含的卤基气体对 SiC 破坏的方法是将多孔的玻璃初坯首先置于一个带有石英套管的加热炉中进行脱水和净化, 然后再将其放入涂覆有 SiC 层的套管中加热。石英套管虽然不会被 Cl_2 等卤基气体破坏, 但是, 正如上述, 由于在高于 1200℃ 时石英会产生结晶作用, 因此这时就不能将其温度降低下来。为了避免产生结晶作用, 在石英套管中的脱水和净化处理最好在低于 1100℃ 的温度下进行。

现在接着解释本发明的第二方面。

在所说的第二方面中, 对初坯的加热温度最好不要超过 1400℃。可以使用一种硅的氟化物 (如 SiF_4)、一种碳的氟化物 (如 CF_4) 或 SF_4 来作为氟化合物气体。

由于在不超过 1400℃ 的温度下对多孔玻璃初坯进行掺氟处理的过程中不能使其玻璃化, 因此在

6

经历了这一步骤后还需再将其置于仅含惰性气体的气氛中并将温度提高到 1400℃ 以上再进行一次热处理以使其玻璃化, 或者将该初坯在掺氟处理时就置于含有 SiF_4 和在 Si_2F_6 及 Si_3F_8 中至少选一种气体的气氛中, 直接在高于 1400℃ 的温度下进行玻璃化。用这样的方法, 就可使用涂覆有 SiC 覆层的套管来进行掺氟处理而不会使 SiC 覆层受到破坏。

关于产生本发明第二方面的一些基本实验和构思下文还要详细解释。

实验 4

将一个直径为 5mm 的烧结 SiC 制品置于 SiF_4 气氛中在 1450 的温度下加热。在加热 10 小时后, SiC 制品的重量损失为 2.4%, 当用其他氟化合物的气体来代替 SiF_4 时, 该制品的重量损失几乎与在 SiF_4 中处理时的相同。

实验 5

将一个体积大小与实验 4 中所用相同的烧结 SiC 制品置于 SiF_4 气氛中在 1400℃ 的温度下加热。在加热 50 小时后的测定结果表明, 该制品没有重量损失。当用其他氟化合物的气体来代替 SiF_4 时, 所获结果与使用 SiF_4 时的结果相同。

实验 6

将一个体积大小与实验 4 中所用相同的烧结 SiC 制品置于一种由 91% (体积) 的 SiF_4 和 9% (体积) 的 Si_2F_6 组成的气氛中在 1500℃ 下加热 50 小时, 测定结果表明制品无重量损失。

实验 7

重复实验 6, 不同之处只是加热温度为 1650℃。当经过加热 10 小时后, 该制品的重量损失为 3%。

实验 8

重复实验 7, 不同之处只是所用的气体含 85% (体积) 的 SiF_4 , 10% (体积) 的 Si_2F_6 和 5% (体积) 的 Si_3F_8 。加热 10 小时后的测定结果表明, 制品无重量损失。

另外, 已经发现, 在测出 SiC 制品有重量损失的情况下, 有一些 Si 附着在套管内的低温区域。

根据上述的实验 4 至 8 的结果, 可以得出如下结论:

(1) 在温度高于 1400℃ 时 SiC 要与氟化合物

气体发生反应。

但是当将 Si_2F_6 作为反应气体添加到 SiF_4 气体中时, 该反应就受到了抑制。

(2) 在更高的温度下 SiF_4 与 Si_2F_6 的气体混合物也会与 SiC 发生反应, 但是当将 Si_3F_8 加入该气体混合物中时就不发生该反应。

(3) 附着在低温区域的就是 SiC 与 Si_yF_x 之间的反应产物。

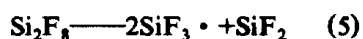
由此可以看出, 在温度低于 1400°C 的情况下 SiC 与氟化合物气体之间的反应受到抑制。即使在温度高于 1400°C 的条件下, SiC 与 SiF_4 之间的反应也可通过加入 Si_2F_6 和 / 或 Si_3F_8 的方法来加以抑制。这样, 就指出了防止 SiC 被损坏的技术方向。

对上述结果可作如下解释。 SiC 的分解反应可用以下的反应式来表达:



在直到 1800°C 的温度下上述反应式 (2) 和 (3) 的反应自由能变化 ΔG 仍然是正的, 因此反应很难朝反应式的右方进行。然而, 当在电热炉的套管内的气体流动系统中进行反应, 上述的每一个反应式的平衡都会发生移动, 而反应进程会缓慢地向右发展。因此 SiC 覆层就会受到轻微的破坏。如果将与反应生成物 $\text{SiF}_3 \cdot$ 和 / 或 $\text{SiF}_2 \cdot$ 相同的气体加入反应体系中时, 反应平衡就被保持住, 因此 SiC 覆层的破坏就被阻止。

在高温情况下, Si_2F_6 或 Si_3F_8 会按下列反应式生成 $\text{SiF}_2 \cdot$ 或 $\text{SiF}_3 \cdot$ 。



反应生成物 $\text{SiF}_2 \cdot$ 和 $\text{SiF}_3 \cdot$ 抑制了反应 (2) 和 (3)。

本发明所用的套管最好是在其内表面有一层由高纯碳化硅组成的表层, 或者是在套管的内外两个表面皆有一层由高纯碳化硅组成的表层。

套管上的碳化硅的纯度最好不低于 99.999%, 并且它的含铁量最好不要超过几个 ppm, 而其含铜量不应超过 1ppm。

用于本发明的加热炉中的套管在其内表面上或在其内外两个表面上皆有一层高纯的碳化硅覆层。这种碳化硅覆层最好用汽相反应法 (CVD 法) 来

形成, 这类方法有等离子 CVD (即 PCVD 法) 涂覆法或化学 CVD 涂覆法等, 这类方法之所以优越是由于它们可以形成一层高纯度和致密的覆层。

这种高纯碳化硅覆层的厚度的选择取决于套管的操作温度和套管内的气氛。通常该覆层的厚度至少为 $1\mu\text{m}$, 以至少 $5\mu\text{m}$ 为较佳, 更好是不少于 $25\mu\text{m}$, 例如厚度为 $50\mu\text{m}$ 即属最佳的情况。

可以构成套管基体的物质有例如碳、氧化铝或 SiC 的烧结材料。碳, 特别是高纯的碳是最理想的材料。

当使用高纯碳作为套管基体的材料时, 碳中所含的杂质以其总灰分含量来表示时不应大于 50ppm, 最好不大于 20ppm。例如, 当碳的灰分含量大于 1000ppm 时, 由于其中含有诸如铁和铜等杂质, 这种碳就不能用来制造套管的基体。今将某种总灰分含量不大于 20ppm 的碳所含的各种杂质及其含量列于下表:

表 1

B < 0.1ppm	Ca < 0.1ppm
Mg < 0.1ppm	Ti < 0.1ppm
Al < 0.1ppm	V < 0.1ppm
Si < 0.8ppm	Cr < 0.1ppm
P < 0.2ppm	F ₆ < 0.1ppm
S < 0.1ppm	Cu < 0.1ppm
Ni < 0.1ppm	

图 2 为用于实施本发明的一个加热炉的剖面示意图。在图 2 中, 参考数码 21 表示一个多孔玻璃初坯, 22 表示一根用来支持初坯的支持棒, 23 表示套管, 24 表示加热器, 25 表示炉体, 26 表示惰性气体进入炉体内部的入口, 以及 27 表示反应气氛 (例如 SF_6 、 H_2 等) 进入套管的入口。参考数码 231 表示碳制的套管基体, 232 表示高纯碳化硅的覆层。在图 2 所示的实施方案中, 在套管 23 的内外两个表面上皆有一层高纯碳化硅覆层。

图 3 也是一个用于实施本发明的处理光学纤维初坯的加热炉的剖面示意图。在图 3 所示的实施方案中, 有一个用透气性很小的耐热材料 (例如陶瓷或金属) 做成的筒体 31, 而套管 23 就插在该筒体中以防止污染物透过套管壁而进入该套管中。最后

在所說的套管 23 的內表面上還塗覆了一層高純度的碳（未示出）。

用作筒體 31 的材料最好是一種氮氣透過率約為 $10^{-2}\text{cm}^2/\text{sec}$ 或更低的陶瓷或金屬材料。所說的陶瓷材料的例子除了碳化硅以外還有石英玻璃、 Al_2O_3 、BN 等。

在用於本發明的加熱爐的另一種實施方案中，其中的套管包含按可拆卸的方式連接在一起的上段、中段和下段。至少是該套管的中段用高純碳製成，而其上段和下段則用一種耐熱并能抗腐蝕的材料製成。

上述實施方案的一個例子示意地描繪於圖 4 中。在加熱爐爐體 25 中裝有一個加熱器 24。套管 23 包括上段 434，中段 435 和下段 436，它們以可拆卸方式（例如用螺栓）連接在一起。至少在中段 435 的內表面上塗覆有一層由高純碳化硅組成的覆層 432。由於上段 434 和下段 436 不需經受象中段 435 所需經受那樣的高溫，因此它們就不必要象組成中段 435 那樣的高純材料製成，但是它們還是需要具有良好的氣密性。這樣，雖然圖 4 中所示的上段和下段也具有高純碳化硅組成的覆層 432，但是從經濟觀點出發，這兩段的覆層建議使用較為一般的碳化硅製成，其純度不象上述的碳化硅那樣高。例如，這種碳化硅的純度達到 99.9% 就滿意了。另外，由於上段和下段所經受的溫度不超過 1000°C ，也可用不耐氮氣氣體腐蝕的石英材料來製備。即使如此，其中鋼和鐵的含量，特別是鋼的含量還是要充分考慮的，這兩種雜質的含量最好不大於 0.1ppm。

適用於本發明的套管應至少在其中段的內表面上塗覆有一層高純的碳化硅，這是考慮到高純碳化硅不与 SiF_4 、 Si_2F_6 、 CF_4 和 C_2F_6 等鹵基氣體反應，並且這種材料具有很好的耐熱性。

在使用如圖 2、3 或 4 中所示的加熱爐的情況下，當將玻璃初坯插入套管或從套管中取出時，套管周圍的空氣（或者說操作環境的大氣）就有可能大量進入管套中。

用 5 示出一個用來測量流入套管中的空氣含量的裝置示意圖，包括：套管 51、送入吹洗氣的入口 52、用於對套管中的氣體採樣的取樣管 53、用於測量氣體中氧濃度的裝置 54 以及一個抽氣泵 55。套管 51 的內徑為 150mm，取樣管的末端處於

距套管開口約 1 米遠的位置上。

用上述的測量裝置對某一個實施例中的氧氣濃度的測量結果以曲線形式示於圖 6 中。從該曲線可以看出，套管周圍的空氣肯定要進入套管中，即使提高吹洗用的氮氣的流量也无法阻止空氣流入套管。

空氣流入套管會引起下列問題：首先是套管的內部被空氣中的灰塵污染。這些灰塵中含有： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等等。在這些雜質中， Al_2O_3 和 Na_2O 會引起初坯的反玻璃化作用，而 Fe_2O_3 會增大光的傳輸損耗。

在用於實施本發明的加熱爐的另一種實施方案中，這種空氣流入套管的现象就可以防止。這種加熱爐包括：一個加熱器、一個套管和一個前室，初坯在插入套管進行熱處理之前要經過前室，熱處理後由套管中移出時還要經過前室。

圖 7 示出一個與圖 4 中所示相似的加熱爐示意圖，不同之處只是它還包括一個前室 71。當加熱爐在工作時，將需要進行熱處理的玻璃初坯插入前室 71 中，接着將前室的頂蓋（未示出）關閉。然後將氮氣通入前室中，有一塊隔板 76 將該前室與套管 23 隔開，以便用氮氣來置換前室中的氣體。接着打開隔板 76，把多孔玻璃初坯插入已事先用所需的反應氣體置換過的套管 23 中，將隔板關閉後，開始熱處理。在熱處理完畢後，打開隔板，將玻璃初坯從套管提升到前室中，然後將隔板關閉，最後打開前室的頂蓋，將玻璃初坯從前室中取出。

前室的设计应达到的工艺要求最好是使其可以抽空减压到 10^{-2}Torr 的压力和同时可加热到 800°C 的温度。前室最好用耐熱和不釋放任何污染物的材料製成。例如，石英、 SiC 、 Si_3N_4 或 BN 就是製作前室的較理想的材料。製作前室的材料可以與套管的材料相同或不同。

當前室要減壓時，例如可以用回轉泵來抽空。為了防止泵油回流，應在前室與泵之間設置一個以液氮冷卻的捕集器。在前室的頂上，設置有一個由磁性密封的機械轉動裝置。

實施例

下面將以實施例來進一步描述本發明。

實施例 1

使用如圖 2 所示的加熱爐，加熱爐中的套管 23 具有一層厚度為 $50\mu\text{m}$ 的 SiC 覆層 232。將玻璃

初坯 21 插入温度为 1100℃ 的套管中。然后往套管中通入作为脱水和净化气体的 H_2 和 $SiCl_4$, H_2 的流量为 5 升/分而 $SiCl_4$ 的流量为 300 毫升/分。以 5 毫米/分的下移速度将初坯沿着加热器 24 的侧壁下移并使其通过该套管, 以此方式使初坯脱水。接着将炉温升高到 1650℃, 并使初坯以 2 毫米/分的速度移动再沿着平行于加热器侧壁的方向经过加热器, 同时按 5 升/分的流量通入 H_2 , 以此方式使初坯玻璃化。

经过上述方法处理的玻璃初坯可用来拉制光学纤维。在所获光学纤维中的残余水分小于 10ppb。这一事实表明, 这时实际上已没有水分残留于光学纤维中。最后测量了产品的传输损耗, 结果表明, 没有发现由于诸如 F_2 、Cu、Cr 或 Ni 等过渡金属所引起的光吸收的增加 (见图 8, 曲线 1)。

按上述的步骤完成了 30 个初坯样品的玻璃化。在完成第 30 个初坯的处理后, 检查了套管的表面。结果没有表现 SiC 层受破坏。

实施例 2

重复实施例 1, 不同之处是用作脱水和净化气体的是一种按 5 升/分通入的 H_2 、按 200 毫升/分通入的 $SiCl_4$ 和按 50 毫升/分通入的 Cl_2 所组成的气体混合物。

在处理 30 个初坯后检查了套管的表面。结果如同实施例 1 一样, 没有发现 SiC 层受破坏。

对比例 1

重复实施例 1, 不同之处是按 5 升/分通入 H_2 , 按 200 毫升/分通入 Cl_2 , 以此作为脱水和净化气体。

按此操作处理了 10 个初坯, 并用每一个经处理的初坯拉制出光学纤维。测定每一组玻璃纤维中的水分, 结果发现, 由第 3 至第 10 个初坯拉制出的玻璃纤维中的水分含量高达 0.2 至 1ppm。测定了每一组玻璃纤维的波长传输损耗, 测量结果表明, 不仅在 1.4μm 处有一个由 OH 引起的吸收峰, 而且在 0.85μm 处还有一个由 Cu^{2+} 引起的高度为 3 至 10dB/km 的吸收峰 (见图 8, 曲线 II)。

在处理完第 10 个初坯后检查了套管的表面。结果发现, 在套管中受热部分的 SiC 覆层完全被破坏, 而且由于 Cl_2 引起的腐蚀, 使得在炉体内加热器的电极 (由铜制成) 上沉积了 $CuCl_2$ 的绿色晶体。

实施例 3

根据本发明, 用图 2 所示的加热设备对经过脱水的多孔玻璃初坯进行了掺氟处理。

该初坯是采用 VAD 法形成, 在本次处理前已经过了在石英套管中进行的脱水处理, 其主要成分为 SiO_2 。该初坯的直径为 140mm, 长为 500mm。对该实施例的详细叙述如下。

将多孔的初坯插入一个温度为 1000℃ 的石英套管中进行脱水, 套管内的气氛为含有 5% Cl_2 的 H_2 气。初坯的下移速度为 5 毫米/分。经脱水后, 初坯的直径和长度皆与脱水前相同。

把上述经过脱水处理的初坯插入一个带有 SiC 覆层的高纯碳制套管中。在一种含 3% SiF_4 的 H_2 气氛中和在温度为 1370℃ 的条件下进行掺氟处理, 处理过程中初坯的下移速度为 3 毫米/分。在掺氟处理后将温度升高至 1600℃ 并将气氛改为纯 H_2 , 在此条件下使初坯玻璃化。所获初坯的直径为 60mm, 长为 300mm。所获初坯的折射率为 -0.34% (以它的石英玻璃的比折射率差值来表示)。

用这样的初坯拉制出一种二氧化硅芯体单模光学纤维 (Silica core single mode optical fiber), 并测定其传输损耗。在波长为 1.3μm 处和 1.55μm 处测得的传输损耗分别为 0.31dB/km 和 0.17dB/km。在经 H_2 试验 (100℃ 下, 20 小时) 后, 既没有发现杂质, 也没有观察到异常的吸收峰。虽然石英套管经历了反复的升温 and 降温操作, 但该套管没有受破坏。

对比例 2

用一个已在石英套管中经过脱水的多孔初坯来重复实施例 3 的掺氟处理, 并用所获产品来生产光学纤维, 不同之处是所用的套管由一种含有 1ppm 铜的石英玻璃制成, 并且其表面没有 SiC 覆层。

在制得的纤维中的残余水分含量为 0.01ppm。在约 1.30μm 处发现一个由铜引起的吸收峰, 但是与按先有技术生产的光学纤维所发现的吸收峰相比, 本次试验所发现的这个吸收峰显得十分小。在波长为 0.8μm 所发现的吸收峰高度为 2 至 3dB/km。但是在套管的内壁发现了严重的侵蚀, 故该套管的抗蚀能力是有问题的。

对比例 3

(石英套管的耐热性试验)

13

重复实施例 3, 不同之处是用石英套管来代替碳制套管。在玻璃化处理过程中该石英套管显著伸长以致于不能再使用。

对比例 4

(石英套管的侵蚀试验)

重复对比例 3, 不同之处是用 SF_6 来代替 SiF_4 。结果石英套管被严重侵蚀, 并且在靠近加热器处的套管器壁上发现了针孔。所获的玻璃初坯所含的水分高达约几个 ppm。当然这套管也伸长到十分明显的程度, 以致于该套管不能再使用。

实施例 4

用图 2 中所示加热炉处理了 20 个用于拉制光学纤维的玻璃初坯。该加热炉包括一个碳质套管, 该套管上带有一层厚度为 $60\mu\text{m}$ 的 SiC 覆层。处理时所用的气氛为 $\text{SiF}_4 / \text{Si}_2\text{F}_6 / \text{H}_2 = 3\% / 0.3\% / 96.7\%$ 的混合气, 而加热温度为 1650°C 。所获初坯对石英的比折射率差值为 -0.3% 。在处理完所有初坯后, 在套管的表面上没有发现 SiC 覆层被破坏。

实施例 5

使用如实施例 4 中的设备, 对 20 个经过掺氟处理的多孔玻璃初坯进行玻璃化处理, 所用的气氛为 $\text{SiF}_4 / \text{Si}_2\text{F}_6 / \text{Si}_3\text{F}_8 / \text{H}_2 = 3\% / 0.3\% / 0.1\% / 96.6\%$ 的混合气, 所用温度为 1650°C 。在完成玻璃化处理后检查该套管的表面, 没有发现 SiC 覆层被腐蚀。

由所获初坯拉制出单模光学纤维。这些光学纤维在波长为 $1.3\mu\text{m}$ 及 $1.5\mu\text{m}$ 两处的传输损耗分别为 0.35dB/km 和 0.20dB/km 。

实施例 6

使用如实施例 4 中的设备, 对 15 个经过掺氟处理的玻璃初坯进行玻璃化处理, 所用气氛为 $\text{SiF}_4 / \text{Si}_3\text{F}_8 / \text{H}_2 = 3\% / 0.1\% / 96.9\%$ 的混合气, 所用温度为 1650°C 。在完成玻璃化处理后检查该套管的表面, 没有发现 SiC 覆层被腐蚀。

由所获初坯拉制出单模光学纤维。这些光学纤维在波长为 $1.3\mu\text{m}$ 及 $1.5\mu\text{m}$ 两处的传输损耗分别为 0.33dB/km 和 0.20dB/km (与图 8 十分类似)。

对比例 5

使用如图 2 中所示的加热设备, 其中的碳质套管具有一层厚度为 $60\mu\text{m}$ 的 SiC 覆层, 将该套管在

14

1550°C 的温度下和在含有 $5\%\text{SiF}_4$ 的 H_2 气氛中保持 10 小时, 结果 SiC 覆层完全挥发掉。

实施例 7

所用的碳制套管在其内表面上具有一层由 CVD 法形成的, 厚度为 $50\mu\text{m}$ 的高纯碳化硅覆层, 将该套管在 1400°C 的温度下加热, 加热时所用气氛为 160 毫升/分钟的 SiF_4 和 10 升/分钟的 H_2 。将多孔玻璃初坯按 3 毫米/分钟的下移速度插入套管中。在该初坯沿着加热器的侧壁通过了该套管后, 将气氛改变为 10 升/分的 H_2 , 并将加热温度升高到 1650°C 。将初坯按 15 毫米/分的速度沿着加热器的侧壁重新通过加热器。

所获初坯相对于石英的折射率差值为 -0.33% 。用所获初坯拉制出一种直径为 $125\mu\text{m}$ 的单模光学纤维。所获光学纤维的残余水分含量为 0.02ppm , 并且没有观察到由于铜和铁等所引起的传输损耗的增加。

用同一个套管处理了 50 个初坯。虽然套管内壁的 SiC 覆层的厚度降低了 $5\mu\text{m}$, 但是没有发现传输损耗的增加。

对比例 6

重复实施例 7, 不同之处是所用碳质套管不具有高纯碳化硅的覆层。结果 SiF_4 透过所用套管的器壁严重地泄漏到套管外, 而在套管附近处的 HF 浓度增加到 1 至 5ppm 。所获初坯的水分含量为 1.5ppm 。

实施例 8

将一个多孔玻璃初坯置于石英套管中进行净化处理, 处理过程所用的温度为 1100°C , 所用气氛为 $\text{Cl}_2 / \text{H}_2 = 0.3 / 10$ (体积)。然后将净化后的初坯转移到一个其内表面具有一层用 CVD 法形成的厚度为 $50\mu\text{m}$ 的 SiC 覆层的套管中, 先在 1350°C 的温度下和在 $100\%\text{SiF}_4$ 的气氛中、然后在 1500°C 的温度下和在 $100\%\text{H}_2$ 的气氛中进行玻璃化处理。结果所获的切坯相对于石英的比折射率差值为 -0.68% 。

用所获初坯拉制出一种直径为 $125\mu\text{m}$ 的纯 SiO_2 芯体的单模光学纤维。这种光学纤维在波长为 $1.55\mu\text{m}$ 处的传输损耗为 0.23dB/km 。

实施例 9

使用如图 7 中所示的包含有碳质套管在内的设备。该套管在其内外两个表面上都有一层以 CVD

法形成的碳化硅层（纯度为 100%）。将玻璃初坯 21 插入前室 71 中，关闭顶盖，并用氮气来置换前室内部的的气体。然后将隔板 76 打开，并将初坯插入套管 23 中，最后将隔板关闭。按实施例 7 的方法对初坯进行掺氮处理。

当要把初坯从套管中取出时，可按下列步骤顺序进行：用 N_2 气置换套管内部的气体，打开隔板，把初坯提升到前室中，关闭隔板，然后打开顶盖并从前室中取出初坯。

曾在一个半月的时间内按上述程序处理了 70 个初坯。用所获初坯拉制出一批直径为 $125\mu m$ 的二氧化硅芯体单模光学纤维。这些光学纤维在波长等于 $1.55\mu m$ 的处的平均传输损耗为 0.180dB/km 。

对比例 7

使用如图 2 中所示的加热炉在一个月的时间内处理了 45 个初坯。所用的套管在其内外两个表面上皆带有一层用 CVD 法形成的厚度为 $50\mu m$ 的碳化硅覆层（纯度 100%）。初坯的处理是在含 SiF_4 的气氛中和在 1350°C 的温度下进行的。

用所获的每一个初坯拉制出一根二氧化硅芯体单模光学纤维。对由第 1 个初坯至第 30 个初坯所拉出的光学纤维进行测定的结果表明在波长等于 $1.55\mu m$ 处的平均传输损耗为 0.183dB/km 。对由第 31 个初坯至最末一个初坯所拉出的光学纤维进行测定，结果在波长等于 $1.55\mu m$ 的平均传输损耗要大些，约为 0.195dB/km 。

用原子吸收光谱测定了这些初坯中的钠含量。结果表明，在第 110 个初坯中的钠含量还小于 20ppb （重量），而在后来的初坯中的钠含量则为 150 至 200ppb （重量）。这可能是由于套管周围空气中的灰尘进入套管而引起的。

因此，如果使用带有前室的设备，就可以在一段相当长的时间内稳定地生产出较优质的初坯。

实施例 10

使用如图 2 所示的加热炉。加热炉中的套管在其内外两个表面上皆带有一层用 CVD 法形成的厚度各为 $50\mu m$ 的碳化硅覆层（纯度为 100%）。处理多孔玻璃时所用的温度为 1050°C ，所用气氛为 300 毫升/分的 $SiCl_4$ 和 10 升/分的 H_2 组成的混合气，初坯的下移速度为 10 毫米/分。当初坯沿着侧壁部分通过加热器，将气氛改变成 160 毫升

/分的 SiF_4 和 10 升/分的 H_2 ，并将温度升高到 1400°C 。然后再将初坯沿着加热器的侧壁部分通过加热器，移动速度为 3 毫米/分。最后将气氛改变为 10 升/分的 H_2 ，并将加热器温度升高至 1700°C 。这时将初坯按 20 毫米/分的速度移动以使其达到玻璃化。

所获的初坯对石英的比折射率差值为 -0.32% 。用这些初坯拉制出一种直径为 $125\mu m$ 的纯二氧化硅芯体单模光学纤维。这些光学纤维在波长等于 $1.55\mu m$ 处的传输损耗为 0.178dB/km 。

实施例 11

使用如实施例 10 中的设备，将一个其芯体为含有 $10\%G_2O_3$ 的二氧化硅，其表层为纯二氧化硅的玻璃初坯进行脱水和玻璃化的热处理。

用所获初坯拉制出直径为 $125\mu m$ 的光学纤维。这些光学纤维在波长等于 $1.3\mu m$ 处的传输损耗为 0.35dB/km 。

实施例 12

使用如图 3 所示的加热炉，在其中的套管 23 的外面插入了一个其表面带有碳化硅覆层（纯度为 100%）的碳管 31 作为保护元件。所说的覆层由 CVD 法形成，其厚度为 $50\mu m$ 。该碳管的杂质含量小于 15ppm （重量）。

分别以 160 毫升/分和 10 升/分的流量往套管中通入 SiF_4 和 H_2 。往套管与保护元件之间的环形空隙按 20 升/分的流量通入 N_2 气。将套管加热到 1400°C ，并使多孔初坯 21 以 3 毫米/分的下移速度沿着加热器 24 的侧壁通过，以对其进行掺氮处理。

然后将套管的温度升高到 1650°C 并同时通入套管中的气体改变为 10 升/分的 H_2 。通入环形空隙中的气体仍保持不变。将初坯按 15 毫米/分的下移速度再次沿着加热器的侧壁通过，以使该初坯玻璃化。

用所获初坯拉制出直径为 $125\mu m$ 的纯二氧化硅芯体的单模光学纤维。这些光学纤维在波长等于 $1.55\mu m$ 处的传输损耗为 0.178 至 0.181dB/km 。

实施例 13

使用如图 2 中所示的加热炉。炉中的套管在其内外两个表面上皆带有一层以 CVD 法形成的厚度各为 $50\mu m$ 的高纯碳化硅覆层（纯度为 100%）。与实施例 12 相同，这次实施例处理了 70 个初坯。

将每一个初坯都拉制成直径为 $125\mu\text{m}$ 的纯二氧化硅芯体单模光学纤维。这些光学纤维的传输损耗数值比较分散，波长等于 $1.55\mu\text{m}$ 处在 0.182 至 0.195dB/km 之间。

将所有实施例与对比例进行比较，可以看出，当根据本发明的方法，使用带有 SiC 覆层的套管时，可以稳定地制造出实际上不含水分和实际上不含杂质的用于拉制光学纤维的初坯。因而可以从这样的初坯拉制出具有较低传输损耗的光学纤维。

此外，与常规方法中石英制的套管相比，本发明中的套管在较低的温度下工作，因此不易破坏，这样本发明中的套管就可以经济地和稳定地使用一段很长的时间。

图 1

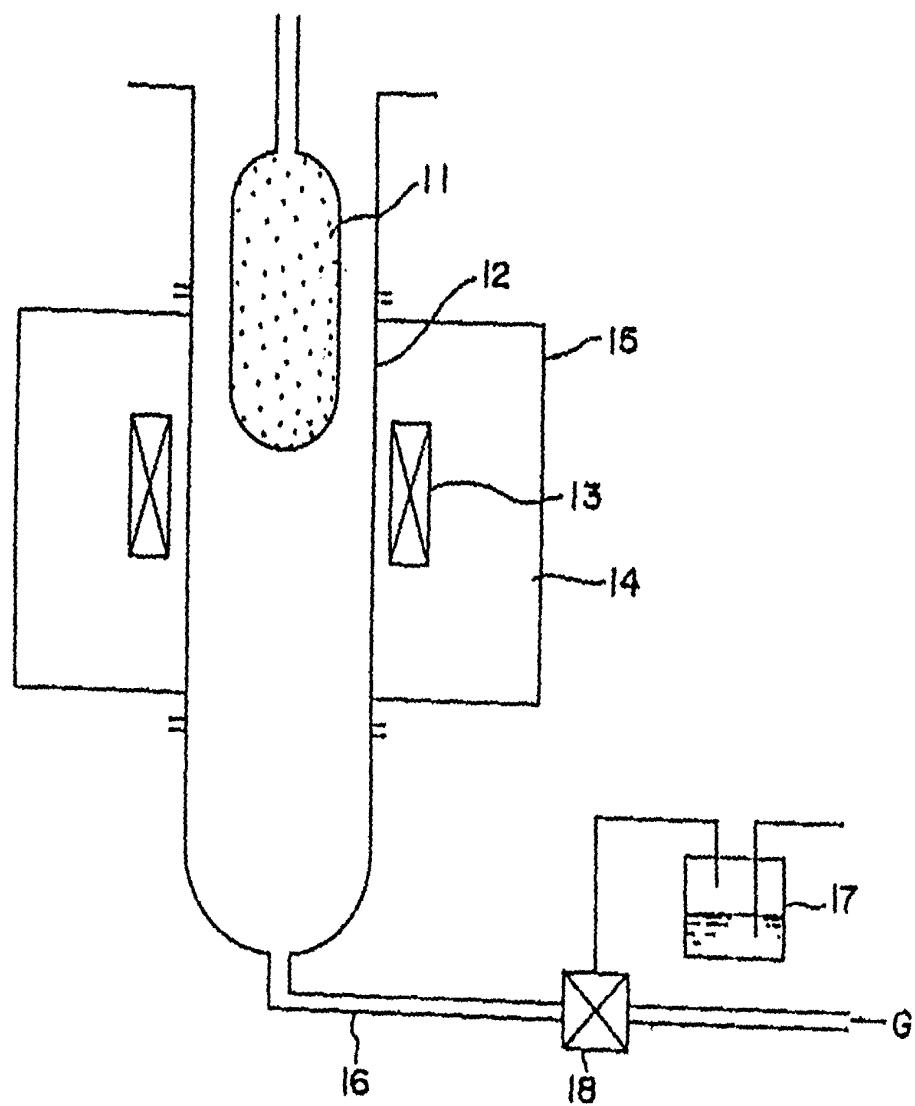


图 2

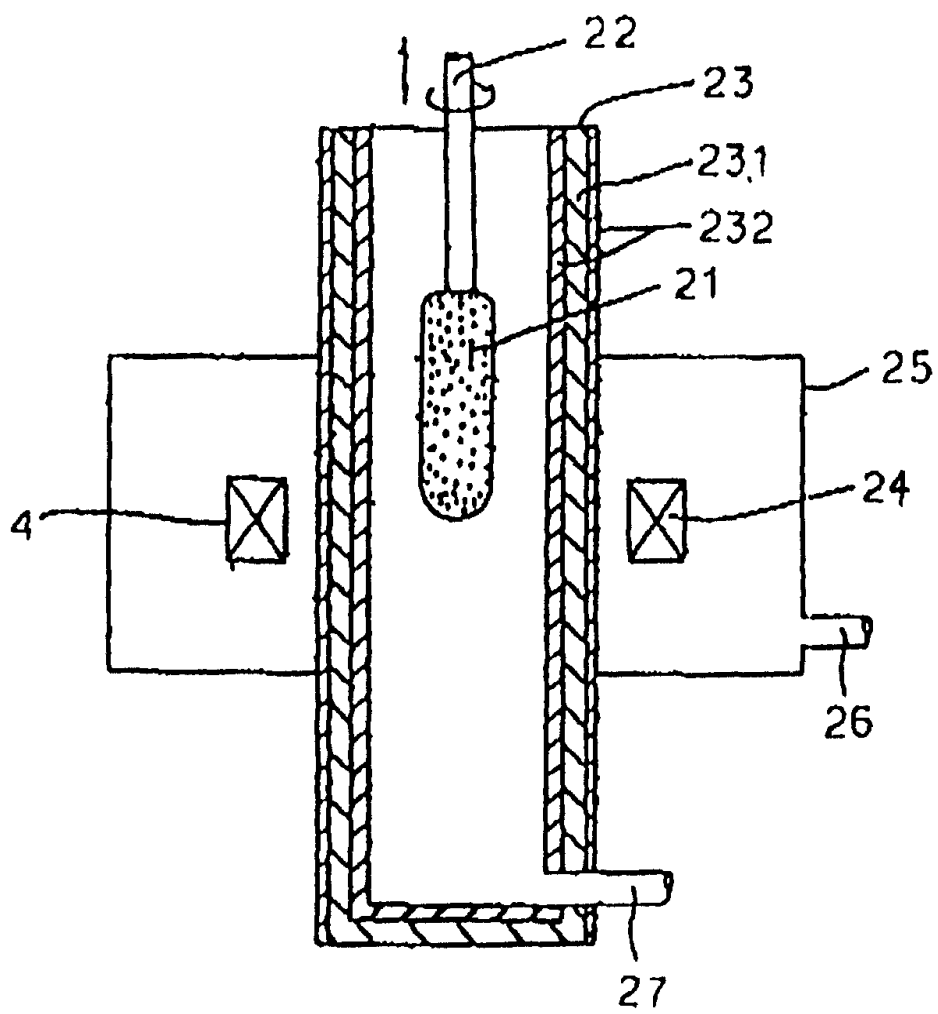


图 3

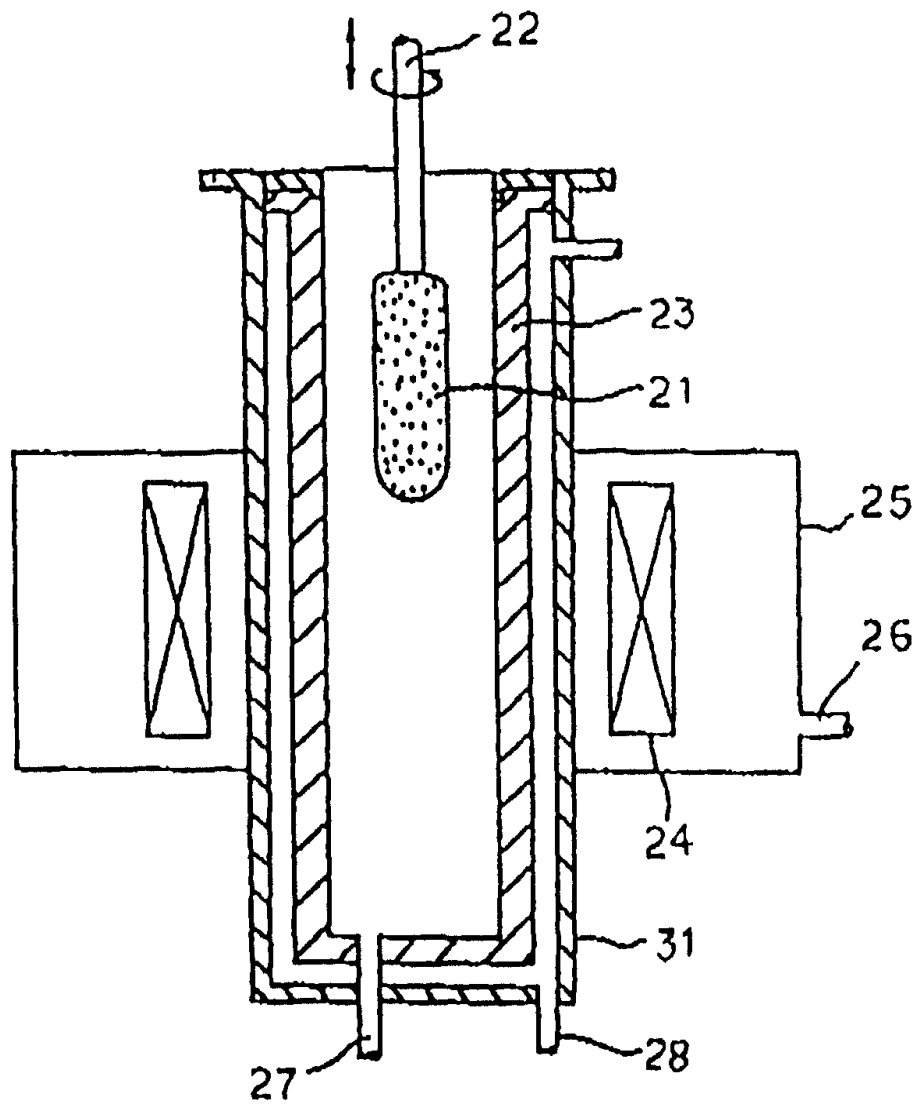


图 4

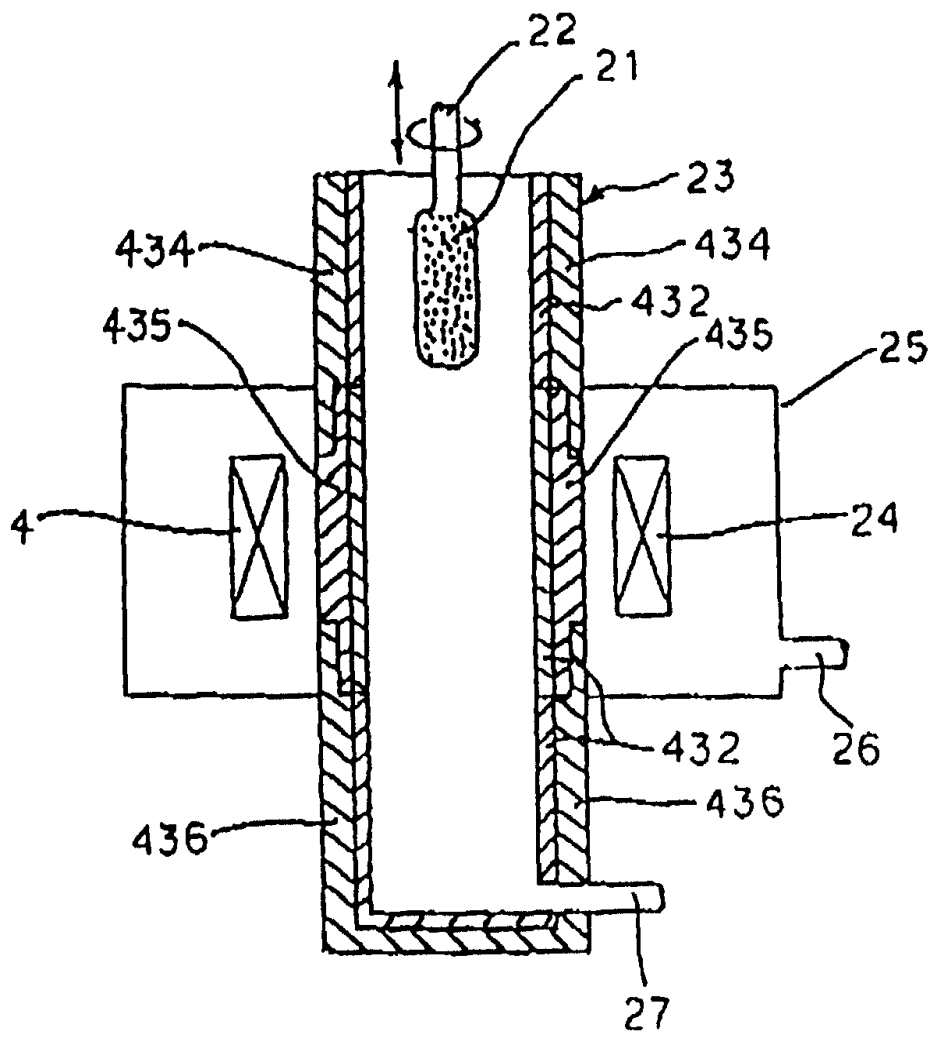


图 5

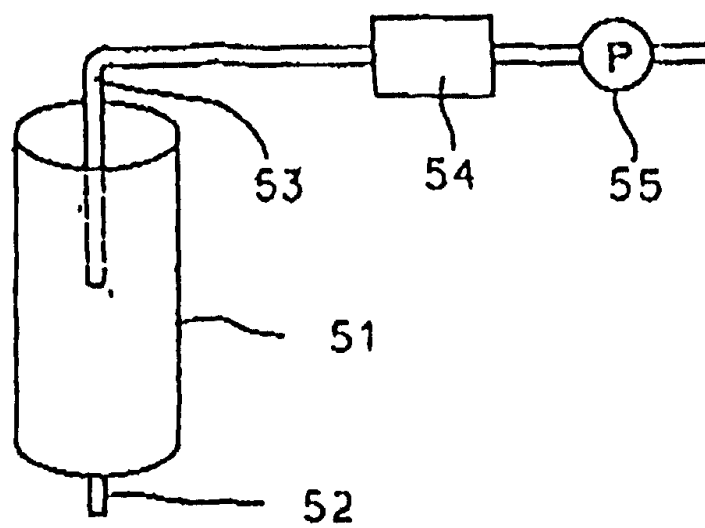


图 6

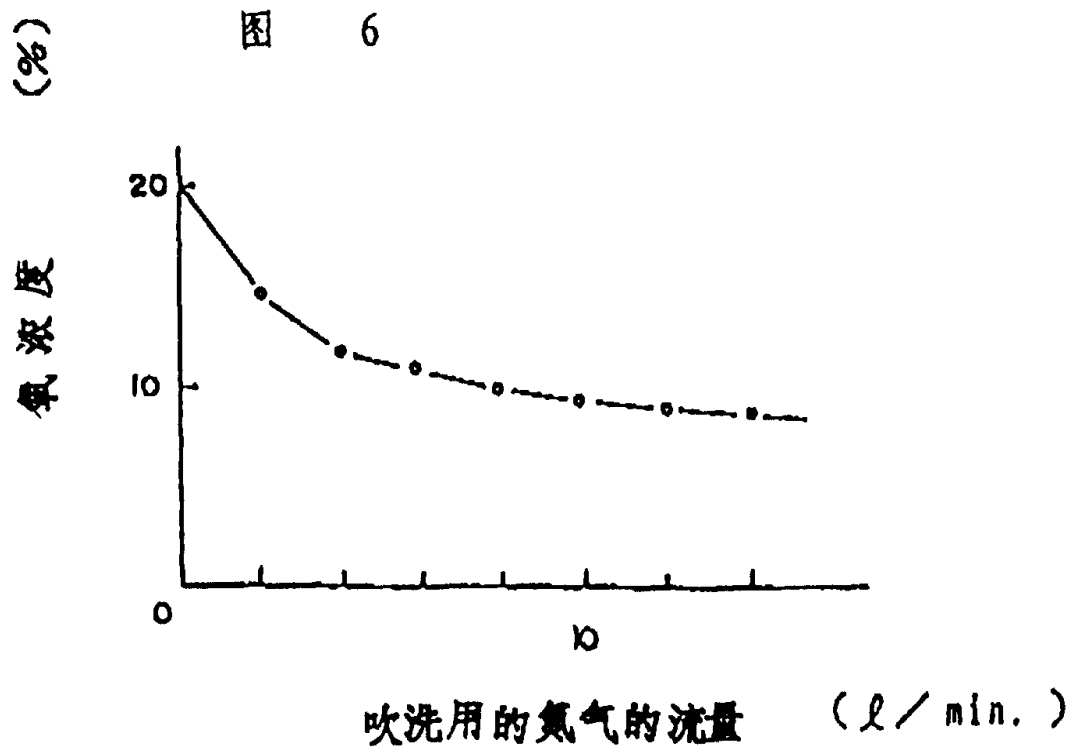


图 7

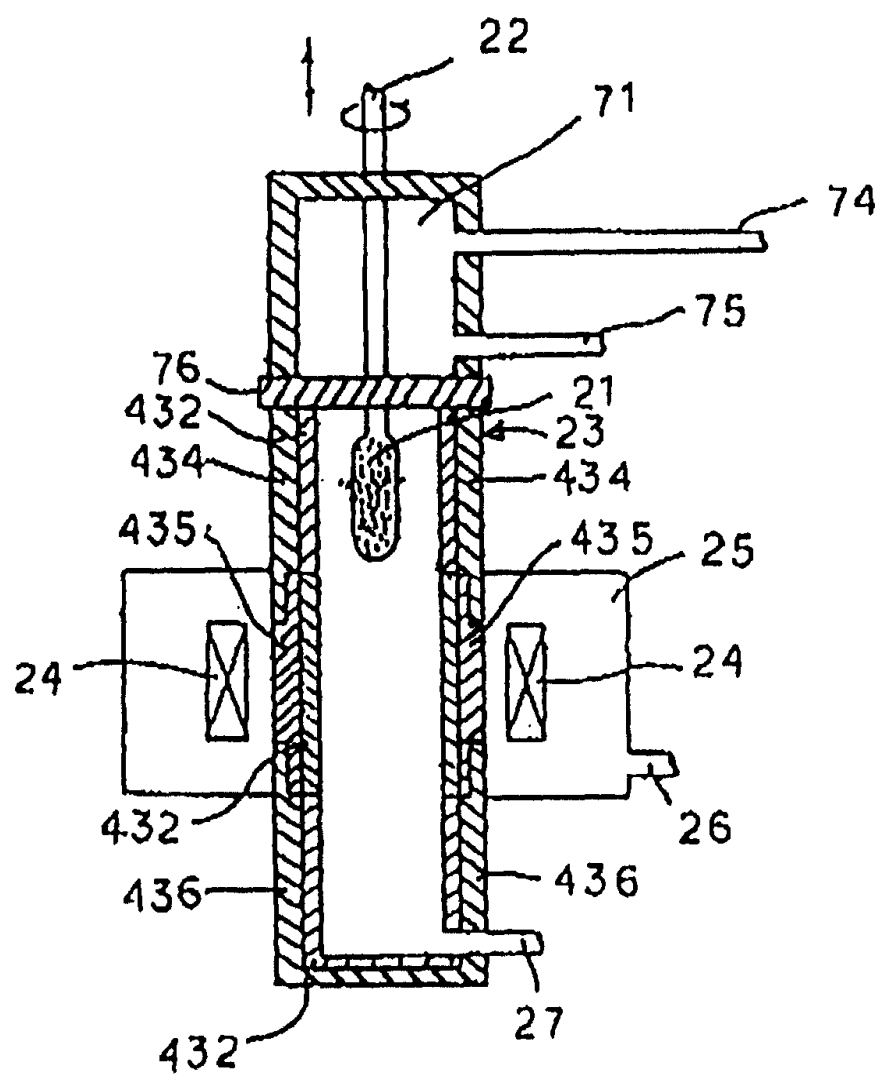


图 8

光学纤维的传输损耗

