

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 01125

(54) Fibres de verre optique et procédé pour leur obtention.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 03 B 37/075; C 03 C 3/30; G 02 B 5/14.

(22) Date de dépôt..... 22 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 28 janvier 1980, n° 8002834.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : PILKINGTON BROTHERS LTD, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de : Charles Raymond Bamford, James Robert Mellor et Bernard Parker.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

La présente invention concerne les fibres de verre optique et les procédés pour leur obtention.

Les fibres optiques devant servir dans des réseaux de communication doivent présenter un niveau faible d'absorption ou d'affaiblissement des signaux lumineux qu'elles transmettent, ceci afin de maintenir au minimum le nombre de répéteurs de signal requis dans une ligne de transmission. Par contrôle du processus de fabrication opéré avec soin de façon à éliminer les impuretés, il est possible de ramener la cons-
10 tante d'affaiblissement à 10 dB par kilomètre ou moins, mais on constate alors que l'affaiblissement dû à des centres de couleur engendrés dans la fibre au cours de son étirage peut devenir important avec certains types de fibre de verre optique à haute teneur en silice. L'apparition de tels centres de
15 couleur lors de l'étirage de fibres à partir de silice vitreuse a été commentée par P. Kaiser dans le Journal of American Optical Society, 64, 475 (1974). La longueur d'onde principale de la bande d'absorption due aux centres de couleur est de 630 nm. Les fibres optiques sont généralement étirées à par-
20 tir de préformes, c'est-à-dire de barres de verre comportant une région extérieure, ou gaine, à indice de réfraction plus faible que celui de la région intérieure, ou coeur. En étirant des fibres à partir de préformes réalisées en une composition de verre à haute teneur en silice par le procédé décrit dans
25 le brevet GB 1 527 436, selon lequel le coeur du verre est modifié par addition d'un oxyde de métal alcalin qui augmente son indice de réfraction, la demanderesse a constaté la présence dans les fibres d'une nette bande d'absorption optique centrée sur une longueur d'onde de 510 nm, que l'on ne cons-
30 tate pas en soumettant les préformes à des mesures d'affaiblissement optique et qui disparaît lorsqu'on chauffe les fibres à 500°C environ. Ce maximum d'absorption à 510 nm peut aller jusqu'à 250 dB/km et la bande d'absorption peut être assez large pour que l'affaiblissement atteigne, dans l'intervalle
35 de longueurs d'onde normalement adopté dans les réseaux de communication à fibres optiques -allant de 800 à 900 nm- une valeur de 20 dB/km.

Par contre, les compositions de verre à haute teneur en silice préparées par la technique dite de dépôt de vapeurs

chimiques, ainsi que certaines autres compositions de verre à haute teneur en silice servant aussi à l'étirage de fibres optiques et comportant des additifs tels que GeO_2 et P_2O_5 destinés à relever l'indice de réfraction du coeur du verre, ne
5 semblent pas sujettes à l'apparition de centres de couleur due à l'étirage.

On sait que des centres de couleur apparaissent aussi dans le verre par suite de l'action de radiations ionisantes sur le verre et l'on a incorporé de l'oxyde de cérium, à rai-
10 son de 1 à 2% en poids, à des verres servant, par exemple à réaliser des fonds de tube cathodique afin de supprimer l'apparition de centres de couleur sous l'effet de radiations.

De plus, B.D. Evans et G.H. Sigal Jnr. suggèrent, dans IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. NS-22, n° 6, décembre 1975, pages 2462 à 2467, qu'il devrait être possible de réduire la sensibilité de fibres optiques à des radiations ionisantes, et d'améliorer la vitesse à laquelle de la transparence de telles fibres réapparaît à la disparition de la radiation, en utilisant des fibres en verres à base de silicates comportant du cérium, bien que les fibres connues, en verre aux silicates additionné de cérium, citées dans leur article, qui comportent 0,2% à 1,2% Ce, se soient révélées présenter des pertes intrinsèques (affaiblissements) de grandeur assez forte. Dans l'intervalle de longueurs d'onde opératoires de 800 à 900 nm, la demanderesse a constaté que l'
25 affaiblissement dû à l'incorporation de cérium à ces doses dépasse celui qui découlerait, en l'absence de cérium, de la présence de centres de couleur due à l'étirage.

Le brevet GB 816 412 décrit l'incorporation de cérium
30 en proportion plus faible, en moyenne inférieure à 10^{-3} , à du verre par ailleurs constitué de silice pure, opérée afin que le verre conserve sa transparence initiale dans le spectre visible et soit exempt de radioactivité induite après avoir été soumis à l'action de radiations électromagnétiques ou de
35 particules élémentaires, le verre étant destiné, par exemple, à la fabrication soit d'ampoules pour liquides irradiés, soit de glaces transparentes ou d'ensembles optiques devant servir à l'examen d'articles susceptibles d'émettre des radiations électromagnétiques ou des particules élémentaires. Toutefois,

il est dit que ce verre présente une bande d'absorption d'ultraviolets atteignant un maximum à 3 200 Å (320 nm). Aux fins citées dans le brevet GB 816 412, il semble improbable qu'un empiètement de cette bande sur le spectre visible soulève des 5 difficultés. Par contre, dans un réseau de communication à fibres optiques, attendu que la longueur de trajet type est d'un kilomètre ou plus, l'affaiblissement résultant risquerait d'être important.

L'invention ne concerne pas principalement la suppression 10 de centres de couleur dus à des radiations, mais a pour objet de supprimer l'apparition de centres de couleur lors de l'étirage dans des fibres étirées à partir de verres à haute teneur en silice sujets à cette apparition, c'est-à-dire des verres contenant au moins 85 moles % de SiO_2 et notamment ceux qu'on 15 a additionnés d'oxydes de métaux alcalins pour élever l'indice de réfraction du coeur du verre, afin de permettre l'obtention de fibres de verre optique à niveaux d'affaiblissement intrinsèque particulièrement faibles.

Selon la présente invention, dans un procédé de formation 20 d'une fibre optique à partir d'un verre à teneur en silice élevée, d'au moins 85 moles %, et sujet à l'apparition de centres de couleur lors de sa transformation par étirage en fibres, on supprime ou l'on réduit l'affaiblissement dû à l'apparition de ces centres de couleur à l'étirage en incorporant 25 1 à 100 parties par million d'oxyde de cérium au verre à partir duquel la fibre est étirée, dans des conditions oxydantes telles qu'une proportion notable du cérium contenu dans le verre de la fibre soit sous forme d'ions cériques et que la fibre présente un affaiblissement total ne dépassant pas 20 30 dB/km dans l'intervalle de longueurs d'onde de 800 à 900 nm. De préférence, la proportion d'oxyde de cérium incorporé au verre servant à façonner la fibre et les conditions d'incorporation sont telles que le verre contienne 1 à 50 parties par million, en poids, d'ions cériques.

35 La demanderesse a découvert qu'en assurant la présence d'une proportion notable du cérium sous forme cérique, on peut supprimer ou réduire l'apparition de centres de couleur à l'étirage moyennant une addition de cérium que l'on rend assez faible, à savoir de 1 à 100 parties par million, pour

éviter d'introduire, aux longueurs d'onde opératoires, un affaiblissement inadmissible dû au cérium même. Avec ce taux d'addition de cérium, la fibre demeure sujette à l'apparition de centres de couleur sous l'effet de radiations, bien que la
5 vitesse à laquelle elle reprend alors son état initial soit plus grande que pour une fibre exempte de cérium ayant par ailleurs la même composition.

Dans le cas préféré, la proportion totale de cérium incorporée au verre servant à façonner la fibre est de 3 à 50
10 parties par million.

Un procédé connu de fabrication de fibres optiques, décrit dans le brevet GB 1 527 436, comprend les opérations consistant à fondre un lot de constituants vitrifiables pour former un verre aux silicates susceptible de séparation de phase
15 et à étirer ou mouler une barre en ce verre ; à provoquer une séparation de phases silicates/non-silicates dans la barre de verre ; à éliminer par lessivage la phase non-silicates pour qu'il subsiste une barre poreuse ; à garnir les pores de la barre d'un additif de nature à élever l'indice de réfraction du verre ; à éliminer par dissolution l'additif d'
20 une région extérieure de la barre poreuse ; à provoquer par chauffage l'effondrement de la barre poreuse pour obtenir une préforme en verre à haute teneur en silice comportant une région intérieure à indice de réfraction supérieur ; et à
25 étirer une fibre optique à partir de la préforme. Ce procédé est particulièrement indiqué pour mettre en oeuvre la présente invention en procédant de façon à introduire un composé de cérium dans le verre avant de provoquer l'effondrement de la barre poreuse, les conditions opératoires étant telles que,
30 dans la préforme et dans la fibre, une proportion notable du cérium, se chiffrant par 1 à 50 parties par million du poids du verre, soit sous forme d'ions cériques.

Selon un mode de mise en oeuvre de l'invention par ce procédé, on introduit le composé de cérium dans le lot de
35 constituants et l'on opère la fusion et l'étirage ou le moulage de la barre dans des conditions oxydantes pour faire en sorte qu'une proportion notable du cérium présent dans la barre de verre soit sous forme d'ions cériques. Le lessivage de la barre de verre élimine du verre une forte proportion du

cérium, mais en laisse subsister une quantité faible dans la préforme, de sorte que la quantité de cérium incorporée au lot de constituants doit être nettement supérieure à celle requise dans la fibre. Par exemple, le composé de cérium peut
5 être introduit dans le lot de constituants de façon que le verre aux silicates susceptible de séparation de phases contienne 0,1 à 1% et, mieux, 0,1 à 0,5% en poids de CeO_2 . De telles proportions sont plus faciles à ajuster, ce qui permet de faire plus aisément en sorte d'assurer la présence dans la
10 fibre des faibles quantités requises.

Selon une variante de mise en oeuvre par le même procédé d'ensemble, on introduit le composé de cérium avec l'additif dans la barre poreuse et l'on provoque l'effondrement de cette barre dans des conditions oxydantes pour faire en sorte qu'une
15 proportion notable du cérium soit sous forme d'ions cériques. Selon cette variante, le composé de cérium peut être un sel céreux qui subit pendant l'effondrement de la barre une oxydation donnant les ions cériques et, dans un cas préféré, l'additif est du nitrate de caesium et le composé de cérium,
20 du nitrate céreux, ces deux composés étant appliqués sur la barre poreuse dans la même solution aqueuse. Ainsi, la quantité faible souhaitée de cérium peut être introduite dans la barre poreuse d'une manière facile à régler et est mise à l'état cérique dans la préforme.

25 L'invention couvre encore une fibre en verre optique étirée à partir d'un verre contenant au moins 85 moles % de silice et 1 à 50 parties par million en poids d'ions cériques, les caractéristiques d'affaiblissement de la fibre étant telles que la courbe d'affaiblissement tracée en fonction de la
30 longueur d'onde ne présente pas de crêtes dues à l'apparition de centres de couleur à l'étirage et que l'affaiblissement dans l'intervalle de longueurs d'onde de 800 à 900 nm ne dépasse pas 20 dB/km. De préférence, le total de cérium (ions céreux et ions cériques) présent dans la fibre est de 3 à 50
35 parties par million (ppm) du poids du verre.

Il semble que l'on puisse appliquer avantageusement la présente invention par incorporation de cérium -à une dose inférieure à celle susceptible d'aggraver le problème en augmentant l'affaiblissement au lieu de le réduire par suppres-

- sion des centres de couleur- à du verre à haute teneur en silice dans tous les cas où les fibres étirées à partir de préformes en ce verre s'avèrent par ailleurs présenter une crête d'absorption due à l'apparition de centres de couleur.
- 5 Les ions cériques ont pour effet de supprimer ou de ramener à un niveau admissible l'affaiblissement qui apparaît à la longueur d'onde opératoire. La demanderesse présume que, dans les verres sujets à l'apparition, à l'étirage, de centres de couleur, le mécanisme d'apparition du défaut peut être en
- 10 rapport avec la présence de certains dopes ou additifs utilisés pour relever l'indice de réfraction du coeur du verre, tels qu'oxydes de métaux alcalins et, notamment, oxyde de caesium. L'invention est donc applicable à l'étirage de fibres optiques à partir de verres à haute teneur en silice parmi
- 15 lesquels figurent, outre ceux fabriqués par les procédés décrits dans le brevet GB 1 527 436, des verres comportant au moins 85 moles % de silice et comportant des additions d'oxydes de métaux alcalin de l'ordre de 5 à 15 moles % (en poids) ou plus, destinées à relever l'indice de réfraction.
- 20 La demanderesse a constaté que la mesure de la teneur totale en cérium des fibres s'avère difficile aux doses utilisées, normalement inférieures à 50 ppm, mais que des proportions de cérium qui, apparemment, ne dépassent pas 4 ppm peuvent être efficaces pour supprimer complètement ou partiellement la bande d'absorption due à l'apparition de centres de
- 25 couleur à l'étirage.
- La proportion d'oxydes de cérium présents dans un verre s'exprime normalement, en analyse chimique, en dioxyde de cérium mais, attendu que dans le cas présent la matière active
- 30 est l'ion cérique, cette proportion est ici exprimée en cérium. Dans la plupart des cas, certains ions céreux subsistent, car il est difficile de les faire passer en totalité à l'état cérique. La mesure du rapport ions cériques/ions céreux est aussi difficile et sujette à erreur, en particulier pour les
- 35 teneurs très faibles. Le rapport ions cériques/ions céreux de la fibre dépend des pressions partielles effectives d'oxygène appliquées pendant la fabrication de la préforme et pendant l'étirage de la fibre. L'efficacité avec laquelle de très faibles quantités de cérium suppriment l'absorption due à

l'apparition de centres de couleur à l'étirage indique que, dans les fibres, le cérium est entièrement ou presque entièrement sous forme d'ions cériques. L'analyse indique qu'un taux de 1 à 50 ppm d'ions cériques est adéquate pour supprimer ou réduire la crête d'absorption due aux centres de couleur apparus à l'étirage.

Au cas où l'on incorpore le cérium aux constituants de départ servant à former le verre aux silicates (généralement borosilicates) susceptible de séparation de phases à partir duquel on étire ou l'on moule les barres qui sont converties par séparation de phases, lessivage, garnissage des pores et effondrement en les préformes à partir desquelles on étire les fibres optiques, l'addition de dioxyde de cérium aux constituants de départ allant jusqu'à 1% en poids, il subsiste toujours quelques parties par million de cérium dans la préforme finie, bien que la majeure partie du cérium soit éliminée par les opérations de séparation de phases et de lessivage. La concentration en cérium des préformes est typiquement inférieure au centième de la quantité de cérium présente dans le verre borosilicique de départ. En général, on peut obtenir de bons résultats en ajoutant 0,1 à 0,5% de CeO_2 aux constituants de départ. La proportion de CeO_2 peut dépasser 0,5% et l'on a obtenu des résultats acceptables en incorporant jusqu'à 1% de CeO_2 , sous réserve qu'il faut avoir soin d'éviter une addition de CeO_2 suffisante pour des difficultés apparaissant à la fusion ou pour que du fait de la teneur résiduelle de la fibre finale en cérium, l'affaiblissement vienne à dépasser 30 dB/km dans l'intervalle de longueurs d'onde de 800 à 900 nm.

Il s'avère satisfaisant d'ajouter environ 0,5% de dioxyde de cérium car, avec ce taux d'addition, le verre peut être affiné au point de répondre aux normes très rigoureuses à respecter et les préformes complètement traitées ont une concentration adéquate en ions cériques.

Il est essentiel d'opérer la fusion du verre dans des conditions oxydantes pour faire en sorte que le cérium présent dans le verre soit en proportion notable à l'état cérique. Autrement dit, il faut choisir les agents d'affinage de façon que le cérium présent dans le bain ne subisse aucun effet ré-

ducteur. On a en effet constaté que si l'on ajoute, par exemple, comme agent d'affinage As_2O_3 qui exerce un effet réducteur sur le cérium, on n'obtient pas la suppression de la crête présente dans la courbe d'absorption du fait des centres de couleur apparus pendant l'étirage, parce que le cérium est présent surtout sous forme d'ions céreux.

Des analyses comparées de verres fondus, l'un dans des conditions réductrices en présence de 0,8% d' As_2O_3 et l'autre, dans des conditions oxydantes ont révélé les distributions approximatives suivantes d'ions cérriques et céreux.

Conditions	% Ce^{3+}	% Ce^{4+}
Réductrices :		
présence d' As_2O_3	100	0
Oxydantes	75	25

Ces résultats confirment que, dans des conditions réductrices, on obtient un verre où le cérium est présent surtout à l'état céreux. Avec des conditions oxydantes, la proportion d'ions cérriques présents dans les barres peut être d'environ 25%, mais dans les fibres cette proportion est généralement beaucoup plus forte, comme indiqué plus haut.

Si l'on procède selon la variante précitée, consistant à incorporer le composé de cérium avec l'additif à la barre poreuse et à provoquer l'effondrement de la barre dans des conditions oxydantes, on ajoute normalement un sel ou des sels de cérium solubles à l'additif ou aux additifs incorporés aux barres poreuses pour provoquer une modification de l'indice de réfraction dans la préforme en verre solide. Si l'additif est, par exemple, ajouté sous forme de solution de nitrate de caesium, c'est du nitrate céreux que l'on ajoute à la solution d'additif parce qu'il n'est pas possible d'ajouter un sel cérrique ; en effet, la demanderesse a constaté que les seuls sels cérriques solubles stables sont des sels doubles, tels qu'ammonionitrate cérrique, qui ne sont pas stables en présence d'un additif tel que nitrate de caesium. On constate qu'en ajoutant un sel de cérium soluble dans la solution d'additif utilisée et en adoptant des conditions fortement oxydantes pendant l'opération d'effondrement, on assure la présence dans la fibre, à l'état étiré à partir de la préforme, d'une quantité de cérium à l'état cérrique suffisante pour supprimer,

dans la courbe d'affaiblissement, toutes crêtes qui y figure-
raient normalement du fait de la présence de centres de cou-
leur apparus à l'étirage. Il importe de s'assurer que la quan-
tité totale de cérium incorporée à la solution d'additif ne
5 confère pas à la fibre étirée un affaiblissement inadmissible,
soit par suite d'absorption par un excès de cérium (plus de
100 ppm), soit du fait d'une diffusion de la lumière provo-
quée par des particules de CeO_2 qui n'ont pu se dissoudre com-
plètement, même pendant l'étirage de la fibre. Il s'avère que
10 l'addition, par exemple, de 10 à 15 g de nitrate céreux à
1 500 ml de solution aqueuse contenant 1 500 g de nitrate de
caesium assure dans la fibre étirée une concentration effec-
tive en cérium à l'état cérique de 1 à 20 ppm. Il est difficil-
le de fixer des limites basses, car les quantités nécessai-
15 res varient dans une certaine mesure avec la nature de la so-
lution d'additif mise en oeuvre. Par exemple, la concentra-
tion de la solution de nitrate de caesium varie selon la modi-
fication d'indice de réfraction requise, ce qui retentit sur
la concentration en nitrate céreux nécessaire.

20 On va maintenant décrire l'invention plus en détail en
se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une représentation graphique comparée
de l'affaiblissement en fonction de la longueur d'onde de la
lumière transmise pour une fibre optique selon l'invention et
25 pour une autre fibre par ailleurs analogue, mais ne contenant
pas de cérium ;

- la figure 2 représente une courbe analogue pour une
autre fibre selon l'invention ;

- la figure 3 est une représentation analogue de courbes
30 obtenues par extrapolation pour des verres contenant du cé-
rium, avant transformation par étirage en fibres.

EXEMPLE I

Pour déterminer l'effet exercé sur l'affaiblissement de
la fibre finie en ajoutant du cérium aux constituants de dé-
35 part de manière à provoquer l'apparition d'une proportion no-
table d'ions cériques, on a préparé dans des conditions oxy-
dantes une série de bains de verre aux borosilicates suscep-
tibles de séparation de phases ayant la composition de base
suivante , en moles % :

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

5 On a ajouté le cérium aux constituants de départ sous forme d'ammonionitrate cérique en faisant varier le taux d'addition de façon à obtenir de 0,1 à 1,0% en poids de CeO_2 dans les barres en verre borosilicique coulées à partir des bains. On transforme ces barres en préformes convenant pour l'étirage

10 de fibres optiques par le procédé décrit dans le brevet GB 1 527 436, c'est-à-dire en provoquant une séparation de phases, en éliminant par lessivage la phase non silicique, en garnissant les pores de la barre avec un additif (oxyde de caesium) de nature à relever l'indice de réfraction, en élimi-

15 nant par dissolution l'additif d'une région extérieure de la barre poreuse et en provoquant par chauffage l'effondrement de cette barre pour obtenir la préforme.

La manière de procédé concrète a consisté à soumettre les barres moulées, d'un diamètre de 10 mm, à un traitement thermique

20 à 550°C pendant 2 heures pour provoquer la séparation de phases, après quoi on fait subir à chaque barre une attaque dans HF à 5% pendant 10 secondes, puis un lavage à l'eau de 30 secondes.

On lessive les barres à 95°C avec HCl 3N contenant 20%

25 en poids de NH_4Cl pendant plus de 30 heures, pour éliminer la phase borates.

On lave la matière lessivée à l'eau désionisée. On incorpore ensuite l'additif comme suit : on plonge les barres poreuses obtenues en procédant comme indiqué ci-dessus, pendant

30 plus de quatre heures et à 95°C, dans une solution aqueuse de CsNO_3 ayant une concentration en CsNO_3 de 1 500 g/ 1 000 ml de solution. On établit une région extérieure à indice de réfraction moindre, constituant une gaine optique, en plongeant les barres dans de l'eau à 0°C pour éliminer par dissolution

35 le nitrate de caesium précipité des pores de cette région extérieure. On sèche ensuite les barres sous vide à 0°C, puis on les met par consolidation à l'état de préformes en les portant à une température (d'environ 800°C) provoquant leur effondrement, sous pression d'oxygène (approximativement 20 kPa) afin

d'établir des conditions oxydantes en vue de l'obtention d'une proportion notable d'ions cériques dans le verre des préformes.

On mesure la quantité de cérium, exprimée en cérium, 5 présente dans une partie de chaque préforme. A partir du reste de la préforme, on étire une fibre dont on mesure l'affaiblissement spectral dans l'intervalle de longueurs d'ondes allant de 400 à 1 050 nm.

Le tableau I résume les résultats d'analyse obtenus tant 10 sur la barre borosilicique initiale que sur la préforme, ainsi que les données sur l'affaiblissement spectral de la fibre associée.

TABLEAU I

15	Bar- re N°	Teneur en CeO ₂ du verre boro- silicique (%)	Teneur en Ce de la préforme (ppm)	Affaiblissement de la fibre en dB/km aux longueurs d'onde spécifiées en nm				
				500	600	700	800	900
20	1	0,3	8	33	19	14	11	9
	2	0,5	4	32	16	11	8	7
	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
25	6	0,75	19	31	17	15	16	12

La figure 1 indique une courbe type d'affaiblissement spectral pour des fibres contenant du cérium (courbe B). Le degré de modification assuré par l'addition de cérium ressort d'une comparaison de la courbe B avec la courbe A, correspon- 30 dant à une préforme exempte de cérium. Toutefois, il faut -on l'a dit- qu'une proportion notable du cérium soit à l'état cérique. Si le cérium est en prédominance à l'état céreux, ce qui est le cas lorsqu'on ajoute, avec le cérium, 0,8% d'oxyde d'arsenic au verre borosilicique, on n'obtient pas la suppres- 35 sion des centres de couleur engendrés à l'étirage.

EXEMPLE II

Pour démontrer les résultats obtenus en ajoutant du cé- rium à l'étape de garnissage des pores, on prépare comme suit une série de barres poreuses, en procédant comme décrit dans 40 l'exemple I. On fond un verre ayant en moles %, la composition

de base indiquée dans l'exemple I et on l'agite pour obtenir un bain homogène à partir duquel on étire des barres d'un diamètre de 10 mm.

On soumet les barres étirées à un traitement thermique 5 à 550°C pendant deux heures pour provoquer une séparation de phases, puis on fait subir à chaque barre une attaque de 10 secondes dans HF à 5%; suivie d'un lavage à l'eau de 30 secondes. On lessive les barres, on les lave et on leur incorpore de l'additif comme dans l'exemple I, sauf que la solution de CsNO_3 contient aussi du nitrate cérique ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) aux doses indiquées dans le tableau II ci-dessous. Pour constituer la gaine, sécher les barres et les consolider afin d'obtenir les préformes, on procède encore comme dans l'exemple I.

On étire alors une fibre à partir de chaque préforme consolidée et l'on mesure l'affaiblissement spectral dans l'intervalle de longueurs d'onde de 400 à 1 050 nm. On détermine aussi par analyse chimique la concentration totale de Ce. L'affaiblissement est dans tous les cas inférieur à 20 dB/km dans l'intervalle de 800 à 900 nm et la crête d'absorption se trouve sensiblement supprimée. Le tableau II ci-dessous résume les données sur l'affaiblissement spectral et donne, pour les préformes, la teneur en Ce en ppm.

TABLEAU II

25	Bar- re N°	Poids de nitrate céreux (g)	Teneur en cérium de la pré- forme (ppm)	Affaiblissement de la fibre en dB/km aux longueurs d'onde spécifiées en nm				
				500	600	700	800	900
30	7	10	94	78	30	18	13	10
	8	15	105	-	-	27	18	15
	9	15	73	-	52	31	19	16

EXEMPLE III

On procède encore comme dans l'exemple I pour une nouvelle série de barres, en incorporant dans tous les cas 0,5% en poids de CeO_2 aux constituants de départ. On mesure les teneurs en Ce du coeur et de la gaine de chaque barre, avant étirage ; ces teneurs sont portées dans le tableau III ci-dessous. Dans tous les cas, il y a suppression de la crête et de la bande d'absorption qui devraient apparaître en l'absence

d'ions cériques.

TABLEAU III

Barre N°	Teneur en Ce (ppm)		Affaiblissement (dB/km) à 900 nm
	Coeur	Gaine	
5	10	4	6
	11	13	5
	12	16	7
	13	12	5
	14	12	27
			12

10 La figure 2 indique la courbe d'affaiblissement obtenue.

Pour démontrer combien il importe de conserver à la fibre une teneur totale en cérium faible, on prépare une barre borosilicique de 1 m de long ayant la même composition de base que les barres en verre susceptible de séparation de phases selon les exemples ci-dessus et comportant 0,5% de CeO_2 , et l'on mesure l'affaiblissement subi par la lumière transmise à travers la barre pour diverses longueurs d'onde. Selon la loi de Beer, l'absorption de lumière par un verre dépend, pour une épaisseur donnée de la couche traversée, de la teneur molaire en colorant de cette couche. Partant de ce principe, on a exprimé les résultats des mesures opérées sur la barre en dB/km pour des teneurs en cérium de 10 et de 100 ppm. L'affaiblissement intrinsèque dû au cérium est indiqué par les courbes portées sur la figure 3. Pour un total de cérium de 100 ppm (courbe C), l'affaiblissement à 850nm dû au cérium est de 10 dB/km, ce qui montre qu'une teneur totale en cérium de 100 ppm doit être considérée comme une limite haute pour que la fibre ait le faible affaiblissement souhaité. Avec 10 ppm de cérium (courbe D), l'affaiblissement dû au cérium à 850 nm n'est que de 1 dB/km.

Il va sans dire que la composition de la préforme complètement traitée et de la fibre étirée à partir de la préforme diffère complètement de celle de la barre en verre borosilicique initiale. La préforme comporte au moins 85 moles % de SiO_2 . Toutefois, on peut s'attendre à ce que l'affaiblissement spectral dû au cérium, qui est à raison d'au moins 50% à l'état cérique pour éviter ou limiter l'apparition de centres de couleur pendant l'étirage des fibres, soit du même ordre dans la préforme que dans la barre borosilicique. Il est donc

évident qu'il faut éviter des teneurs en cérium dépassant 100 ppm.

Bien que l'invention n'ait pas pour but de rendre les fibres moins sujettes à l'apparition de centres de couleur
5 sous l'effet de radiations ionisantes, on constate que les fibres selon l'invention ayant subi l'effet de telles radiations reviennent en fait à l'état initial beaucoup plus vite que des fibres analogues exemptes de cérium.

REVENDECATIONS

1. Procédé de formation de fibre optique à partir d'un verre à haute teneur en silice, contenant au moins 85 moles % de SiO_2 , et sujet à l'apparition de centres de couleur lors de sa transformation en fibres par étirage, caractérisé en ce qu'un supprime ou réduit l'affaiblissement dû à l'apparition de ces centres de couleur à l'étirage en incorporant 1 à 100 parties par million d'oxyde de cérium au verre à partir duquel la fibre est étirée, en opérant dans des conditions oxydantes
10 telles qu'une proportion notable du cérium présent dans le verre de la fibre soit sous forme d'ions cériques et que la fibre ait un affaiblissement total ne dépassant pas 20 dB/km dans l'intervalle de longueurs d'onde allant de 800 à 900 nm.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion d'oxyde de cérium incorporée au verre servant à façonner la fibre, et les conditions d'incorporation, sont telles que le verre contienne 1 à 50 parties par million en poids d'ions cériques.
15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la proportion totale de cérium incorporé au verre servant à former la fibre est de 3 à 50 parties par million.
20

4. Procédé de formation de fibre optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les opérations consistant à fondre un lot de constituants vitrifiables pour obtenir un verre aux silicates susceptible de séparation de phases et à étirer ou mouler une barre en ce verre ; à provoquer la séparation des phases silicates et non-silicates dans la barre de verre ; à éliminer par lessivage la phase non-silicates pour qu'il subsiste une barre poreuse ; à garnir les pores de la barre d'un additif de nature à augmenter l'indice de réfraction du verre ; à éliminer par dissolution l'additif d'une région extérieure de la barre poreuse ; à provoquer par chauffage l'effondrement de la barre poreuse pour obtenir une préforme en verre à haute teneur en silice comportant une région intérieure à indice de réfraction plus élevé ;
25
30 et à étirer une fibre optique à partir de la préforme ; caractérisé en ce qu'on introduit un composé de cérium dans le verre avant de provoquer l'effondrement de la barre poreuse, les conditions opératoires étant telles que, dans la préforme et

dans la fibre, une proportion notable du cérium, se chiffrant par 1 à 50 parties par million du poids du verre, soit sous forme d'ions cériques.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on introduit le composé de cérium dans le lot de constituants et l'on opère la fusion et l'étirage ou le moulage de la barre dans des conditions oxydantes pour faire en sorte qu'une proportion notable du cérium présent dans la barre de verre soit sous forme d'ions cériques.

10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on introduit le composé de cérium dans le lot de constituants de façon que le verre aux silicates susceptible de séparation de phases contienne 0,1 à 1% en poids de CeO_2 .

15 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on introduit le composé de cérium dans le lot de constituants de façon que le verre aux silicates susceptible de séparation de phases contienne 0,1 à 0,5% de CeO_2 .

20 8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on introduit le composé de cérium avec l'additif dans la barre poreuse et l'on provoque l'effondrement de la barre poreuse dans des conditions oxydantes pour faire en sorte qu'une proportion notable du cérium soit sous forme d'ions cériques.

25 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé de cérium est un sel céreux qui est oxydé pendant l'effondrement de la barre pour donner les ions cériques.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'additif est du nitrate de caesium et le composé de cérium, du nitrate céreux, l'un et l'autre étant appliqués sur la barre poreuse dans la même solution aqueuse.

30 11. Fibre en verre optique étirée à partir d'un verre contenant au moins 85 moles % de silice, caractérisée en ce qu'elle contient aussi 1 à 50 parties par million en poids d'ions cériques, les caractéristiques d'affaiblissement de la fibre étant telles que la courbe d'affaiblissement en fonction de la longueur d'onde ne présente pas de crêtes due à l'apparition de centres de couleur à l'étirage et que l'affaiblissement dans l'intervalle de longueurs d'onde allant de 800 à 900 nm ne dépasse pas 20 dB/km.

12. Fibre en verre optique selon la revendication 11, ca-

ractérisée en ce que sa teneur totale en cérium (ions céreux et ions cériques) est de 3 à 50 parties par million du poids du verre.

13. Fibre en verre optique caractérisée en ce qu'elle
5 a été formée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

1/2

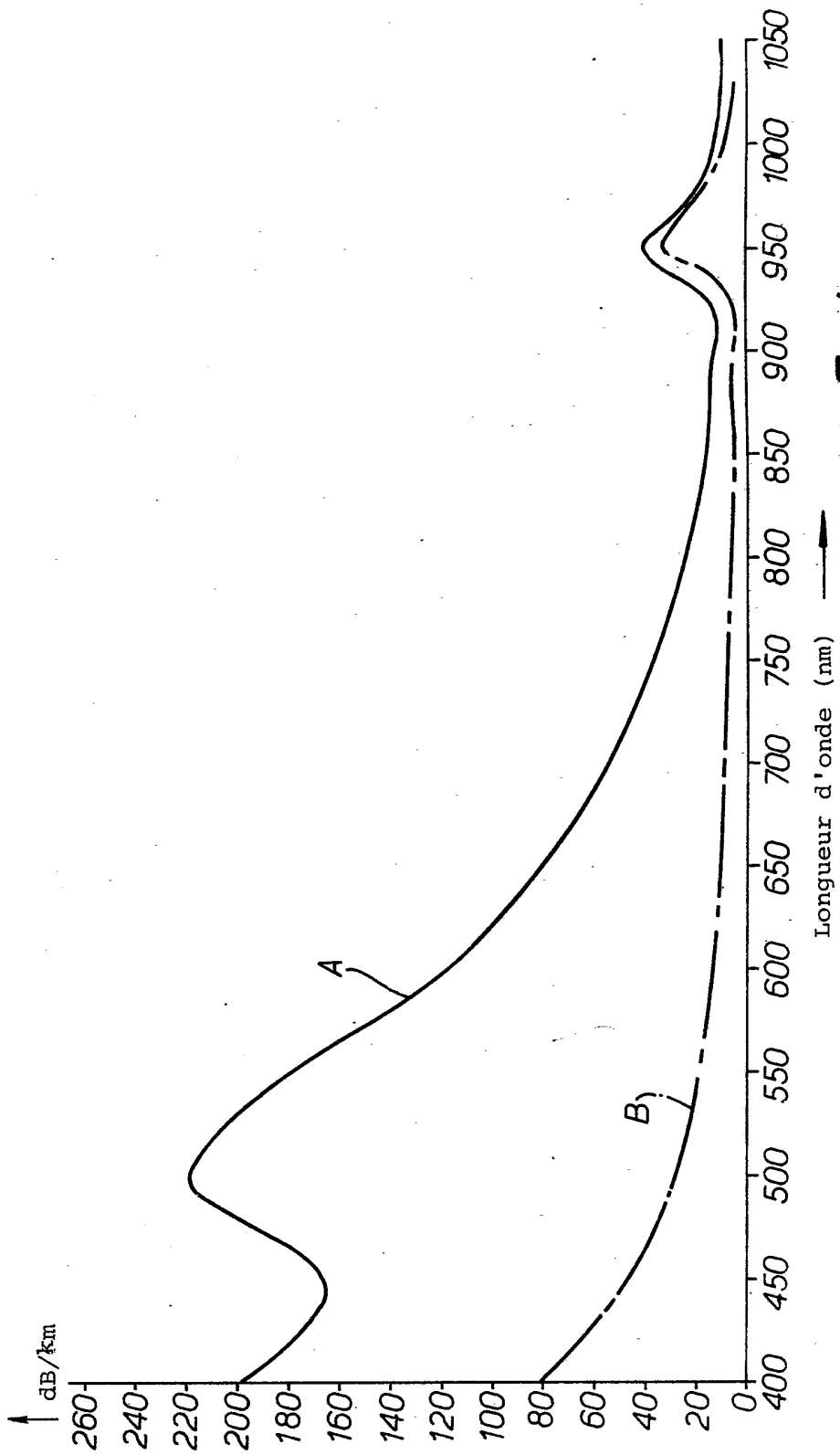
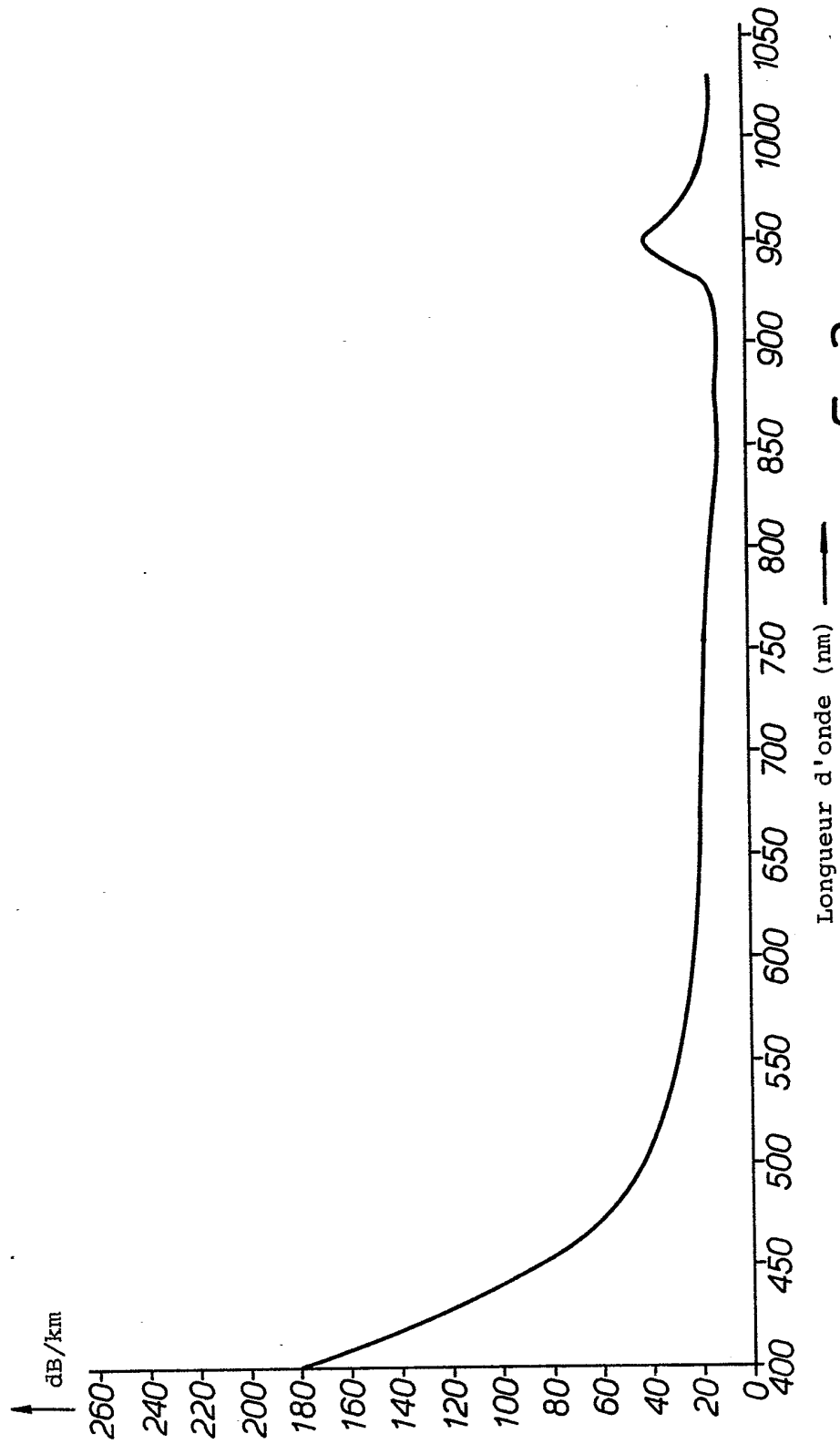


FIG. 1.

2/3



Longueur d'onde (nm) ———

FIG. 2.

