СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1194266 A

(51) 4 C 03 B 37/018

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНАЯ 13 ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА 13

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 2499558/29-33
(22) 04.07.77
(31) 78866/76; 132170/76
(32) 05.07.76; 01.11.76
(33) JP
(46) 23.11.85. Бюл. № 43
(71) Фудзицу Лимитед (JP)
(72) Такеси Акамацу и Кодзи Окамура (JP)
(53) 666.189(088.8)
(56) Патент ФРГ № 3262341, кл. 32 в 13/00, опублик. 1975.

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВКИ ДЛЯ ВЫТЯГИВАНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА путем осаждения слоя легированного SiO_2 на внутренней поверхности кварцевой трубки из газовой фазы окислением кислородом $SiCl_4$ с добавкой по крайней мере одного соединения из группы $GeCl_4 PCl_3$ с использованием Ar в качестве газа-носителя и последующим нагреванием для остекловывания осажденного слоя, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения качества получаемого волокна путем увеличения толщины осажденного слоя, остекловывание ведут с одновременным пропусканием через трубку гелия со скоростью 500-1500 $см^3$/мин.

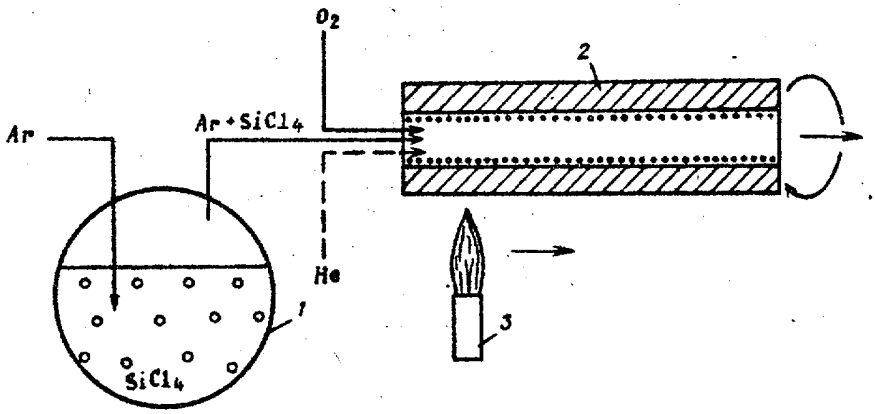
2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что осаждение ведут при следующих скоростях подачи реагентов, $см^3$/мин:

$SiCl_4$ + Ar	300
$GeCl_4$ + Ar	200
O_2	500
He	1500

3. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что осаждение ведут при следующих скоростях подачи реагентов, $см^3$/мин:

$SiCl_4$ + Ar	300
$GeCl_4$ + Ar	350
PCl_3 + Ar	30
O_2	1000
He	500

Приоритет по пунктам:
05.07.76 по пп. 1 и 2;
01.11.76 по п. 3.



(19) SU (11) 1194266 A

Изобретение относится к способу получения оптического волокна с низкой потерей передачи, предназначенного для применения в системе оптической связи.

Целью изобретения является повышение качества получаемого волокна путем увеличения толщины осажденного слоя.

На чертеже представлена схема осуществления способа химического осаждения из газовой фазы.

Генератор 1 газа содержит первый исходный материал в виде жидкого четыреххлористого кремния ($SiCl_4$). В генераторе 1 производится продувка газом-носителем – аргоном для уноса газа из жидкости. Количество унесенного газа определяется давлением паров жидкости при температуре жидкости и расходом газа-носителя. Аргон, несущий газообразный исходный материал, подается по трубопроводу в трубчатый реактор 2. Реактор представляет собой трубку из кварцевого стекла, которая используется как слой стеклянного покрытия в предварительно отформованной прутковой заготовке. Предварительно отформованная прутковая заготовка состоит из двуокиси кремния и по крайней мере из одной из присадок для регулирования показателя преломления кремниевого стекла. Второй исходный материал в газовой фазе, который изменяется в присадке, например четыреххлористый германий, подается вместе с первым исходным материалом в газовой фазе из отдельного генератора газа, содержащего второй материал в жидкой фазе (не показан). Это производится продувкой газа-носителя, аргона, как в генераторе 1. Кроме того, в реактор 2 в качестве газообразного реагента подается газ кислород (O_2). В некоторых случаях также газообразные исходные материалы могут вырабатываться в генераторе газа, где содержится жидкая смесь исходных материалов, продувкой газа-носителя.

Реактор 2 установлен на станке, применяемом в производстве стеклянных изделий, для вращения с заданной скоростью. При вращении реактора его наружная поверхность частично нагревается горелкой 3, например кислородно-водородной, которая перемещается в осевом направлении вдоль трубчатого реактора. Таким образом, локальная зона нагрева поверхности реактора перемещается по спирали по окружности реактора и по его длине.

Исходные материалы, поданные в трубчатый реактор, взаимодействуют с поданным кислородом, образуя мельчайшие частицы стекла, состоящие из основного стекломатериала SiO_2 и присадки GeO_2, когда реактор нагревается описанным образом. Частицы образовавшегося стекла затем осаждаются на внутренней стенке реактора. Толщина слоя нагара на единицу площади внутренней поверхности, в основном, зависит от общего расхода потока газов, проходящих через реактор на единицу поперечного сечения проходного канала в реакторе, и от общего расхода потока газообразных исходных материалов и газов-носителей на единицу площади поперечного сечения проходного канала в реакторе. То есть, если расход потока увеличивается при сохранении расхода на постоянной величине, то количество образующихся окислов в виде стекла также увеличивается, а следовательно, увеличивается и толщина слоя. Если расход увеличивается при увеличении подачи кислорода, но при сохранении расхода на постоянной величине, зона осаждения образующегося стекла распространяется вперед, так что толщина слоя уменьшается.

Осажденный слой нагревается до 1900–2000°С пламенем горелки, которая перемещается к месту, где осаждается нагар, а затем расплавляется с образованием стекла. Полученный слой стекла имеет уменьшенную толщину сравнительно со слоем нагара. Степень нагрева перемещающимся пламенем зависит от давления газа (кислорода – водорода) и скорости перемещения пламени. Если скорость перемещения увеличивается при постоянном давлении газа, то тепловая энергия, сообщаемая локальной зоне реактора, уменьшается. Если давление газа увеличивается при постоянной скорости перемещения, то тепловая энергия, сообщаемая локальной зоне реактора, увеличивается.

Если тепловая энергия, сообщаемая локальной зоне реактора чрезмерно высокая, то стекло реактора, не-

посредственно подверженное действию пламени, размягчается до того, как будет закончено расплавление стекла в реакторе. Результатом этого явится деформация реактора и/или попадание газов, содержащихся в пламени, в стекло реактора, что нежелательно для трубчатого реактора, который применяется как слой стеклянного покрытия на предварительно отформованной прутковой заготовке.

Если тепловая энергия лишь незначительно превышает требуемую, но достаточна для окисления исходных газообразных материалов, то не происходит полного остекловывания осажденного нагара. Поэтому давление газа пламени и скорость перемещения горелки должны устанавливаться таким образом, чтобы тепловая энергия, сообщаемая реактору из кварцевого стекла, была достаточной для осуществления полного остекловывания осажденного слоя, в случае полного окисления, без какого-либо повреждения реактора.

Предлагаемый способ заключается в продувке газа-носителя через исходные материалы в жидкой фазе для перевода исходных материалов в газовую фазу, подаче исходных материалов в газовой фазе с газом-носителем в трубчатый реактор из кварцевого стекла, подаче кислорода как газа-реагента в реактор, нагреве реактора в локальной зоне, причем эта зона смещается в сторону выходного конца реактора вдоль длины реактора, благодаря чему происходит взаимодействие исходных материалов в газовой фазе с кислородом для образования нагара, осажденного в виде слоя на внутренней поверхности реактора, и остекловывание полученного слоя нагара расплавлением нагара. Инертный газ, который легко растворяется в расплавленном стекле, независимо от газа-носителя подается в реактор.

В табл. 1 приводятся условия реакции, применяемые при химическом осаждении из газовой фазы по известным (контрольные примеры 1 и 3) и предлагаемому (пример 2) способам.

Таблица 1

Показатели	Пример		
	1	2	3
Расход газообразных исходных материалов, $SiCl_4$, $см^3$/мин	60	300	300
Расход смеси газообразных исходных материалов, содержащей исходный материал, $CeCl_4$ и газ-носитель Ar, $см^3$/мин	40	200	200
Расход газа-реагента O_2, $см^3$/мин	1000	500	2000
Расход редкого газа He, $см^3$/мин	0	1500	0
Скорость перемещения пламени горелки, см/мин	5	5	5
Толщина слоя стеклянного сердечника, полученного при каждом перемещении пламени, мкм	10	50	50
Качество слоя стеклянного сердечника	Высокое (без пустот)	Высокое (без пустот)	Низкое (с пустотами)

В контрольном примере 1 в качестве реактора применяется трубка из кварцевого стекла длиной 40 см и наружным диаметром 20 см, и на внутренней поверхности реактора образован слой стеклянного сердечника высокого качества.

В примере 2 применяется трубчатый реактор того же типа и тех же размеров, и на внутренней поверхности реактора перемещением пламени с такой же скоростью перемещения, как и в контрольном примере 1, получен слой стеклянного сердечника высокого качества.

В контрольном примере 3 использован трубчатый реактор того же типа и тех же размеров, что и в контрольном примере 1, и слой стеклянного сердечника более низкого качества, но такой же толщины, получен на внутренней поверхности реактора при каждом перемещении пламени с аналогичной скоростью перемещения.

В примере 2 гелий вводится в реактор 2 как показано на чертеже штриховой линией. Условия реакции в контрольном примере 1 такие, что каждый слой стеклянного сердечника имеет как можно большую толщину при условии, что полученный слой высокого качества. Однако толщина слоя стеклянного сердечника, получаемого при каждом перемещении пламени в контрольном примере 1, составляет всего 10 μм.

Условия реакции в примере 2 такие, что каждый слой стеклянного сердечника имеет как можно большую толщину при условии, что получаемый слой высокого качества. Слой стеклянного сердечника, получаемого при каждом перемещении пламени, имеет в пять раз большую толщину, чем в контрольном примере 1. Как видно из сравнения контрольного примера 1 с примером 2, контрольный пример 1 обеспечивает получение стеклянного сердечника высокого качества благодаря тому, что расход смеси газообразных исходных материалов, содержащей $SiCl_4$, $GeCl_4$ и газ-носитель Ar, и расход всех газов ограничиваются 1100 см^3/мин. В этом случае осажденный нагар, состоящий из окислов SiO_2, и GeO_2, имеет всего одну пятую толщины в примере 1, поэтому каждый слой стеклянного сердечника имеет небольшую толщину.

При осуществлении контрольного примера 3 усилия направлены на обеспечение осажденного нагара такой же толщины, как и примере 2. В контрольном примере 1 используют смесь исходных материалов в газовой фазе, содержащую $SiCl_4$, $GeCl_4$ и газ-носитель Ar, при том же расходе, что и в примере 2, тогда как расход всех газов поддерживается равным 2500 см^3/мин в примере 2.

В контрольном примере 3 слой стеклянного сердечника, полученный при остекловывании осажденного нагара, имеет так много пустот, что стеклянный сердечник непригоден для применения в эффективной оптической связи.

Превосходство изобретения над известным способом становится очевидным из сравнения контрольного примера 1 с примером 2. Однако для понимания особенностей изобретения целесообразно провести сравнение с контрольным примером 3. В примере 2 и контрольном примере 3 скорости перемещения пламени, толщина слоев осажденного нагара и толщина слоев стеклянного сердечника одинаковы. Однако стеклянный сердечник по примеру 2 не имеет пустот, тогда как стеклянный сердечник по контрольному примеру 3 имеет множество пустот.

Такая разница вызвана следующим. В контрольном примере 3 кислород подается при расходе 2000 см^3/мин, тогда как в примере 2 расход, равный 2000 см^3/мин, состоит из кислорода, подаваемого в количестве 500 см^3/мин, и гелия, подаваемого в количестве 1500 см^3/мин. Подача кислорода в количестве 500 см^3/мин стехиометрически достаточна для взаимодействия со смесью исходных материалов в газовой фазе, содержащей газноситель при величине расхода 500 см^3/мин. Однако в контрольном примере 3 расход кислорода превышает 500 см^3/мин на 1500 см^3/мин. Эта избыточная подача кислорода используется для предупреждения увеличения толщины осажденного нагара. Согласно примеру 2 вместо избыточной подачи кислорода используется подача

гелия при таком же расходе. Это означает, что в случае контрольного примера 3 внутренние пространства в слое осажденного нагара заняты кислородом и газообразными продуктами окисления такими, как хлор, CO_2, в то время как в примере 2 такие пространства главным образом заняты гелием.

Гелий легко распространяется в стекле без какого-либо взаимодействия с ним, когда нагар расплавляется для остекловывания, и растворение гелия в стекле не ухудшает оптических характеристик стекла. В связи с этим становится понятным, что гелий, занимающий большую часть внутренних пространств в слое осажденного нагара, растворяется и, следовательно, исчезает во время стеклования осажденного нагара. В результате этого внутренние пространства, которые переходили бы в пустоты в расплавленном стекле при известном способе, сокращаются. Сокращенные внутренние пространства слоя осажденного нагара не заполняются небольшим количеством нерастворяющихся газов-реагентов, но заполняются главным образом гелием до тех пор, пока внутренние пространства не будут закрыты. Поэтому во время остекловывания газы-реагенты вытесняются из внутреннего пространства слоя осажденного нагара и, следовательно, слой осажденного нагара переходит в слой расплавленного стекла, не имеющего пустот.

При осуществлении предлагаемого способа вместо гелия могут быть использованы другие редкие газы, которые легко растворяются в расплавленном стекле и не взаимодействуют с ним, например аргон.

Аргон обычно используется как газноситель для уноса газообразных исходных материалов, таких как $SiCl_4$ и $GeCl_4$. Использование для образования атмосферы вместо гелия газноситель аргон неправильно. Кроме того, указанная подача гелия не представляется необходимой в случае, если подача гелия используется как подача газа-носителя.

Газ-носитель расходуют только в количестве, необходимом для образования газообразных исходных материалов до их подачи в реактор. Поэтому для обеспечения в реакторе атмосферы, которая образована главным образом гелием или аргоном, в результате чего пропорция газов-реагентов таких, как кислород или хлор, во внутренних пространствах слоя осажденного нагара уменьшается, необходимо применять раздельную подачу гелия или аргона, независимо от подачи газа-носителя.

В примере 4 по предлагаемому способу смесь газов-реагентов, содержащая исходные материалы с газами-носителями и кислородом, вводится вместе с гелием в реактор из кварцевого стекла, имеющий наружный диаметр 20 мм и длину 40 см, для осуществления реакции в газовой фазе и остекловывания полученного продукта, как в примере 2.

В табл. 2 приведены вводимые газы и их расходы подачи.

Таблица 2

Газы	Расходы подачи, $см^3$/мин	Примечания
He	500	
O_2	1000	
$SiCl_4$+Ar	300	Величины при 30°C
$GeCl_4$+Ar	350	
PCl_3+Ar	30	

Каждый исходный материал в газовой фазе выработан в отдельном генераторе газа путем продувки газа-носителя Ar через генератор, содержащий исходный материал в жидкой фазе. После загрузки реактора газом этот реактор нагревается с помощью кислородно-водородной горелки при скорости перемещения пламени горелки 5 см/мин так, как в примере 2. В результате этого толщина каждого слоя стекла, получаемого при каждом перемещении пламени, составляет примерно 40 мкм. Перемещение пламени повторено 50 раз, а затем трубчатый реактор со слоем стеклянного сердечника в нем сплющен для получения твер-

дой предварительно отформованной прутковой заготовки. В этой прутковой заготовке твердый стеклянный сердечник имеет диаметр 10 мм. Прутковая заготовка нагрета и вытянута для получения оптического волокна. Полученное волокно имеет длину примерно 10 км, наружный диаметр 125 мкм и диаметр сердечника 62,5 мкм. Численная апертура волокна 0,20.

Стеклянный сердечник волокна состоит примерно из 10% GeO_2, образовавшегося из $GeCl_4$, примерно из 1% P_2O_5, образовавшегося из PCl_3, и 89% SiO_2, образовавшегося из $SiCl_4$. Во время перемещения пламени не происходит никакой деформации трубчатого реактора из кварцевого стекла. Кроме того, в полученном стеклянном сердечнике отсутствуют пустоты. В примере 4 CeO_2 – первая присадка, которая добавляется в SiO_2 для повышения показателя преломления SiO_2, тогда как P_2O_5 является второй присадкой, которая добавляется в SiO_2 для снижения температуры остекловывания SiO_2.

По сравнению с контрольным примером 1 (табл. 1) толщина полученного слоя стеклянного сердечника без пустот в примере 4 в четыре раза больше. Это преимущество изобретения является результатом совмещенного применения второй присадки, предназначенной для снижения температуры остекловывания двуокиси кремния, и создания атмосферы гелия, в которой производится химическое осаждение из газовой фазы.

В примере 4 температура остекловывания слоя осажденного нагара снижена примерно до 1400°С, что усиливает эффект гелия вследствие того, что применены уменьшенный расход подачи гелия (500 $см^3$/мин) и увеличенный расход подачи кислорода (100 $см^3$/мин) сравнительно с примером 2.

Слой нагара по предлагаемому способу имеет значительно увеличенную толщину, по сравнению с известным способом. Поэтому можно применять предлагаемый способ вместо известного, при котором при каждом перемещении пламени происходят процесс образования нагара и процесс образования стекла. При предлагаемом способе на первой стадии осуществляется только процесс образования нагара посредством повторного перемещения пламени для получения множества слоев нагара, и на второй стадии, слой нагара, доведенный до заданной толщины, например 1–1,5 мм, нагревается так, что происходит остекловывание этого нагара. Таким образом, снижается себестоимость производства по сравнению с известным способом.

Приведенные примеры изобретения относятся только к способу образования слоя стеклянного сердечника на внутренней поверхности трубчатого реактора, используемого как стеклянное покрытие после сплющивания. Однако изобретение может быть использовано для получения стеклянного покрытия, которое охватывает пруток твердого стеклянного сердечника, чтобы таким образом получить предварительно отформованную прутковую заготовку без какого-либо расплющивания.

Составитель О. Самохина
Редактор О. Юрковецкая Техред А.Бабинец Корректор М. Демчик

Заказ 7330/62 Тираж 456 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4