



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104039725 B

(45)授权公告日 2019.06.25

(21)申请号 201380005282.8

彼得-弗朗茨·斯基巴

(22)申请日 2013.01.11

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104039725 A

代理人 郭国清 穆德骏

(43)申请公布日 2014.09.10

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
102012100233.9 2012.01.12 DE

C03C 3/064(2006.01)

C03C 3/066(2006.01)

C03C 3/068(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.11

C03C 3/078(2006.01)

C03C 3/083(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/050467 2013.01.11

C03C 3/085(2006.01)

C03C 3/087(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/104748 DE 2013.07.18

C03C 3/091(2006.01)

C03C 3/093(2006.01)

(73)专利权人 肖特公开股份有限公司
地址 德国美因兹

C03C 3/095(2006.01)

C03B 5/193(2006.01)

(72)发明人 西蒙·里特尔 乌韦·科尔伯格
斯蒂芬尼·汉森
托马斯·魏因格特纳
卡罗琳·德卢卡 托马斯·基施

(56)对比文件

CN 1340033 A,2002.03.13,

CN 1340034 A,2002.03.13,

审查员 张晓冬

权利要求书2页 说明书29页 附图6页

(54)发明名称

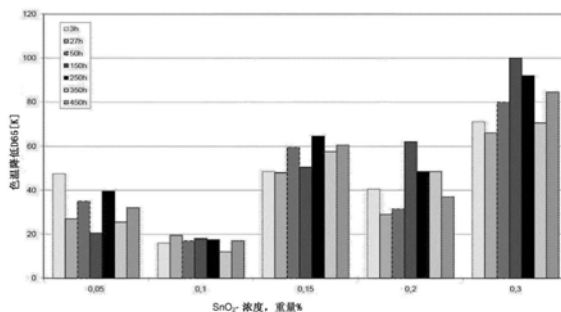
耐日晒性高的高透射玻璃、其用途及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及透明度高并且具有非常好耐日晒性的玻璃。通过制造方法以特别的程度促成了良好的耐日晒性。通过对氧化气体鼓泡的针对性使用降低了还原的多价离子物质的浓度。本发明还涉及一种制造根据本发明的玻璃的方法并且涉及其特别地作为光波导管中芯玻璃的用途。另外,本发明涉及包含根据本发明的玻璃作为芯玻璃以及包层玻璃的光波导管。

CN 104039725 B

几次测量的平均值



1. 一种具有改进的耐日晒性的纤维玻璃,其包含 SnO_2 并且在波长1050nm下具有 $\leq 1300\text{dB/km}$ 的衰减,其中所述纤维玻璃含有最多0.3重量%的 Al_2O_3 ,其中所述玻璃中含有含量为至少3重量%的 ZnO ,其中 CaO 存在的量是最多2重量%,并且其中所述纤维玻璃中含有最多15重量%的 B_2O_3 。

2. 根据权利要求1所述的纤维玻璃,其中其在波长1050nm下的所述衰减 $< 400\text{dB/km}$ 。

3. 根据权利要求1所述的纤维玻璃,其中其在波长1050nm下的所述衰减是400至 1300dB/km 。

4. 根据权利要求1所述的纤维玻璃,其中所述纤维玻璃包含含量为0至10ppm的 Fe^{2+} 和/或 Fe^{3+} 。

5. 根据权利要求1至4中的任一项所述的纤维玻璃,其中所述纤维玻璃含有浓度 $< 200\text{ppb}$ 的 MnO 。

6. 根据权利要求1至4中的任一项所述的纤维玻璃,其中所述纤维玻璃含有浓度为200至 500ppb 的 MnO 。

7. 根据权利要求1至4中的任一项所述的纤维玻璃,其中所述纤维玻璃不含 PbO 、 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。

8. 根据权利要求1至4中的任一项所述的纤维玻璃,其具有以下重量百分比组成:

	下限	上限
B_2O_3	0	15
SiO_2	23	62.1
Al_2O_3	0	0.3
Li_2O	0	10
Na_2O	0	18.5
K_2O	0	25.7
BaO	0	57.8
ZnO	3	40
La_2O_3	0	25
ZrO_2	0	10
HfO_2	0	14.2
SnO_2	>0	2
MgO	0	8
CaO	0	2
SrO	0	24.4
Ta_2O_5	0	22
Y_2O_3	0	11.9
Rb_2O	0	15
Cs_2O	0	21
GeO_2	0	7.5
F	0	2
$\Sigma \text{R}_2\text{O}$	5	20

$\Sigma \text{MgO}、\text{CaO}、\text{SrO}、\text{ZnO}$	20	42
--	----	----

9. 根据权利要求1至4中的任一项所述的纤维玻璃,其中 SiO_2 对 B_2O_3 为质量比大于5。
10. 根据权利要求1至4中的任一项所述的纤维玻璃,其中组分 $\text{MgO}、\text{CaO}、\text{BaO}、\text{SrO}、\text{La}_2\text{O}_3、\text{Ta}_2\text{O}_5、\text{ZrO}_2$ 和 HfO_2 的总含量是至少40重量%。
11. 根据权利要求1至4中的任一项所述的纤维玻璃,其基于锡的总含量,具有最多5%的 Sn^{2+} 份额。
12. 根据权利要求1至4中的任一项所述的纤维玻璃,其具有至少0.01且最多1重量%的 SnO_2 含量。
13. 一种制造根据权利要求1至12中的任一项所述的纤维玻璃的方法,其包括以下步骤:
- 在熔化容器中熔化玻璃混合物,
 - 在精炼容器中精炼熔体,
 - 任选地,在精炼工艺之后在调节容器中用氧化气体对所述熔体鼓泡。
14. 一种光纤,其包含根据权利要求1至12中的任一项所述的纤维玻璃作为芯玻璃,和包覆所述芯玻璃的包层玻璃。
15. 一种根据权利要求1至12中的任一项所述的纤维玻璃的用途,其被用作光纤中的芯玻璃。

耐日晒性高的高透射玻璃、其用途及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非常透明并且具有非常好耐日晒性的玻璃、其制造方法及其用途。优选地,将本发明的玻璃用作光纤中的芯玻璃。此外,本发明涉及包含包层玻璃和根据本发明的玻璃作为芯玻璃的光纤。本发明还涉及此类玻璃在成像、投影、电信、光通信工程、移动驱动器和激光技术以及光学元件或此类光学元件的预制件的领域中的用途。

背景技术

[0002] 光纤光缆正越来越多地用于以下领域中的光传输中:不同的技术和医学领域,例如通用工业工程、照明和交通工程、汽车;医学工程领域,例如牙科药物或内诊镜检查等。由玻璃制造的光纤光缆因其良好的耐热性和耐化学性而经常得到使用,其由一起放成纤维束的单纤维组成。如通常所知的,单光纤中的光是通过全内反射传输的。最常用的光纤是阶梯折射率纤维,其由芯玻璃的芯组成,其中芯玻璃特征在于在其横截面上具有恒定的折射率。由特征在于折射率低于芯玻璃的包层玻璃护层包围芯玻璃。在芯和包层玻璃之间的界面处发生全内反射。

[0003] 如通常所知的,可耦合到此类纤维中的光的量与纤维的数值孔径(NA)的平方和纤维芯的横截面成比例。NA对应于其中纤维可收到光的角范围的凹处。还将角范围规定为孔径角。

[0004] 除数值孔径以外,自然地,纤维中光的衰减起到显著的作用。因此,可仅使用具有低衰减的芯玻璃。融化此类芯玻璃的原料因纯度高而相对昂贵。这可能导致此类纤维或由此制造的光纤的制造成本高。此外,出于环境保护的原因,不应使用毒性组分例如PbO、CdO、As₂O₃、BeO、HgO、Tl₂O、ThO₂。

[0005] 除了在光纤光缆中传输的光的量之外,色偏低的光的传输经常起到显著的作用。由于纤维所含的芯玻璃的光谱透射依赖性,因此光源中耦合的颜色轨迹或多或少发生显著的色彩偏移。这通常导致发射光变黄。这会干扰其中中性色再现是至关重要的应用,例如在医学内诊镜检查中、在用于区分例如健康组织和恶性组织的图像的照相文件中,等。

[0006] 特别地,在移动应用中,纤维的可靠性具有重要性,即关于暴露于在约-50°C和110°C之间的温度变化的耐老化性、对机械应变尤其疲劳强度的耐受性,以及对环境影响和清洗程序的耐化学性。在这方面,尤其所述芯的耐气候性和所述芯对碱溶液的耐受性是重要的。纤维的致密性也是重要的,因为其对飞机或汽车的负载能力和燃料消耗具有直接的影响。阶梯折射率纤维的致密性主要取决于芯玻璃的致密性。

[0007] 通过所谓的双坩埚或棒管工艺从多组分玻璃制造光学阶梯折射率纤维。在每种情况下,将芯和包层玻璃加热至对应于在10⁵至10⁶dPas之间的粘度范围的温度,并从而抽拉成纤维。为了制造衰减低的稳定纤维,芯和包层玻璃的特征必须一方面在于在一系列特性例如粘度梯度、热膨胀系数、结晶倾向等方面彼此相容。另一方面,其必须特征在于具有高度的纯度,其如上文所说明的是通过使用纯原料并且最重要地通过制造工艺来保证。特别地,在芯和包层玻璃之间,在芯和包层玻璃之间的界面处,不能发生反应,例如扩散或结晶,其

将干扰纤维芯中引导光的全内反射,并从而提高衰减。此外,结晶会损害纤维的机械稳定性。此外,在玻璃制造期间用作精炼剂或作为污染物引入玻璃中的多价组分影响辐射源使用中光谱透射的变化。将这种效应称作日晒作用。

[0008] 此外,熔化集料具有重要性,因为其也可导致污染,并从而负面影响衰减和其它特征。以这种方式,从PT集料沉积铂可增大短波长范围中的衰减参数。相比之下,在石英集料中, SiO_2 集料的溶解度提高。玻璃中 SiO_2 和污染物(例如Fe)的沉积增加引起特征例如折射率或衰减率发生变化。这种初始化的更不稳定的熔化工艺阻碍了这些参数的调节。

[0009] 如之前所提及的,日晒作用是在被光例如UV光照射之后,在玻璃的不同波长范围内的透射率的降低。对玻璃的照射时间越长,这种效应的程度越高。对于光纤,必须保持尽可能低的日晒作用,因为其经常受到强烈的曝光。

[0010] 可通过将照射前后玻璃的透射彼此相比较来测量日晒作用。在此处使用与标准光类型D65相比的色温的降低来度量。

[0011] 标准光类型D65对应于普朗克辐射体(黑体)在温度6500K下的辐射分布。这或多或少对应于阴天的日光的辐射分布。

[0012] 由光纤的透射光谱计算色点和色温D65。首先,测量未受照射的光纤的光谱并且计算色温。在由光源照射之后,在芯玻璃中出现使UV和VIS范围内的透射衰减的色心和缺陷。计算未受照射和经过照射的光纤之间的色温差并且将其用作日晒作用的度量。

[0013] 玻璃在受到照射下,透射率也会降低。观察者实现了透射光的色觉的部分明显的偏移。对于普通的观察者,从150K的色温变化D65起,可注意到差异。

[0014] 实际上,光纤需要高色温以保证被照明的物体有良好的色彩再现性和因此纯的色彩印象。尤其地,用作光纤中芯玻璃的玻璃必须具有低衰减(单位为dB/km)。毕竟,必须以与尽可能低的吸收相关的方式在光纤中经相对长的距离传输光。

[0015] DE102 45 987B3描述了含铅芯玻璃,其特征在于低衰减和中性色透射,并且以使用环境友好的原料的方式制造。所述玻璃不含锡。在对这种玻璃在高温下进行锡精炼的情况下,在这种情况下是所需要的,在900至1100nm下的衰减将大幅提高。在这种玻璃的情况下,仅可在低波长下实现低衰减,在IR范围内,在约1050nm下将产生强的 Fe^{2+} 带。此外,推测玻璃因为使用了常见的精炼剂(氧化锑和砷)而显示高的日晒作用倾向。此外,由于毒性作用,因此不期望有这些精炼剂。

[0016] DE10 2007 063 463A1描述了光纤用芯玻璃。该申请中所述的玻璃必须在低温下精炼,这是因为,否则玻璃中的铂含量会变得过高。提出 As_2O_3 和 Sb_2O_3 作为优选的精炼剂。在使用这些精炼剂下,不能实现优异的耐日晒性。锡精炼不是推荐的选项。

[0017] DE3026605A1描述了耐久性良好的光学玻璃。然而,其使用大量的CaO和MgO。此外,使用 TiO_2 ,其影响玻璃尤其在UV范围内的衰减。因此,在此类玻璃中没有实现本发明的衰减参数,此外这也不是其预期应用所必需的,因为其旨在制造薄的玻璃层而非制造玻璃纤维。

[0018] JP2009-203083A描述了具有少量 SiO_2 的玻璃组合物。从而,不能获得必需的玻璃纤维耐化学性。此外,使用许多提高折射率的组分,其因总是存在的污染而阻止了良好的衰减。

[0019] JP2009-263141A教导了必须含有 TiO_2 并且用典型的精炼剂精炼的光学玻璃。从而不能获得根据本发明的衰减参数。明确地,在现有技术中,已知在不使用PbO的情况下而允

许合理的衰减的芯玻璃。但是这种衰减通常仅是指约400至800nm的波长范围。在IR波长范围中,还没有实现此类衰减。另外,在现有技术中,省去作为玻璃组分的PbO会使PbO介导的耐日晒性大幅降低。

发明内容

[0020] 本发明的目的在于提供耐日晒性高并且衰减率低的玻璃。应将所述玻璃用作光缆中的芯玻璃。此外,应将该玻璃制造成具有高纯度并且其应具有良好的耐受性特征,尤其是对碱性溶液的耐受性。对碱性溶液的耐受性对于玻璃在医学领域中的用途是重要的。在这些领域,经常将碱性溶液用作清洁剂。

[0021] 通过专利权利要求书的主题达到所述目的。

[0022] 通过包含SnO₂并且特征在于在波长1050nm下的衰减最多为1300dB/km的玻璃达到所述目的。优选实施方式特征在于,在所述波长下的衰减<1050dB/km、<900dB/km、<800dB/km或甚至<400dB/km。尤其在<1.65的折射率下可实现<400dB/km的参数。根据DIN58141-1测定衰减。在一些优选实施方式中,所述衰减是至少50dB/km或100dB/km。

[0023] 在近IR范围内的这种低衰减的原因是非常有利的Fe²⁺/Fe³⁺比,其优选地是尽可能低的数值。这是指优选地玻璃中含有比Fe²⁺更多的Fe³⁺。在玻璃中几乎不能测定这个有利的比率,因为含铁物是玻璃的杂质,其仅以极低的量存在并因此低于Fe²⁺和Fe³⁺的检测极限。因此,衰减是所有氧化态铁的浓度和Fe²⁺/Fe³⁺比的度量。

[0024] 不能防止少量的铁杂质。其由原料引入,而且由熔化集料的邻接材料引入。在优选实施方式中,在1050nm下的衰减仅<300dB/km、进一步优选地<250dB/km、进一步优选地<180dB/km、特别优选地<150dB/km。

[0025] 因此,在1050nm下的衰减是Fe²⁺在玻璃中的存在量的度量。到目前为止,已经试图经由选择特别纯的原料保证Fe²⁺含量的降低。但是这是极昂贵和费力的。在高温下最值得注意地产生了低价态的元素,并因此在铁的情况下是组分Fe²⁺。

[0026] 通过使用SnO₂精炼本发明的玻璃。与通常应用的用作精炼剂的砷和锑的氧化物相反,使用SnO₂几乎不会导致日晒作用。

[0027] 在精炼程序之后对本发明的玻璃进行鼓泡以将玻璃中所含的大量Fe²⁺转化成Fe³⁺。其原因在于,在较低温度下的精炼程序之后,Fe²⁺/Fe³⁺平衡再次向Fe³⁺方向偏移。仅在玻璃固化之后,平衡会被准冻结。因此根据本发明,在相对低温下对其进行鼓泡。

[0028] 根据本发明的玻璃包含含量优选为0至10ppm的Fe²⁺和/或Fe³⁺。进一步优选地,根据本发明的玻璃包含含量优选为至少0.1且优选最多10ppm (m/m) 的铁。在优选的实施方式中,铁含量为最多5ppm、进一步优选地最多3ppm、特别地最多2ppm。在这种情况下,该含量是指所有铁物质,因此特别地是Fe²⁺和Fe³⁺。除非另有规定,否则以ppm和ppb给出的信息总是指质量比。

[0029] 组分SnO₂允许省去常规的精炼剂As₂O₃和Sb₂O₃。因此,本发明的优选玻璃不含As₂O₃和/或Sb₂O₃。砷和锑除了其毒性作用之外还大幅增强了玻璃的日晒作用趋势。省去砷和锑会对根据本发明的玻璃在其日晒作用和环境友好性的优异性质方面作出贡献。

[0030] 日晒作用是由缺陷中心(尤其是色心)引起。SnO₂自身不会形成这样的中心并且显然也不会刺激其它组分形成这样的中心。因此,SnO₂不会促进导致缺陷中心的所谓次级反

应。在这方面,其没有活性。

[0031] 优选地,本发明的玻璃中的 SnO_2 含量是至少0.01重量%、进一步优选地至少0.03重量%、甚至进一步优选地至少0.04重量%。 SnO_2 用作精炼剂并且与其它精炼剂相比不导致或几乎不导致日晒作用。当该量过低时,则不能进行令人满意的精炼程序。当该量过高时,则 SnO_2 然而对日晒作用倾向具有负面影响。后者是由引入不期望的杂质例如氧化铁、由 SnO_2 和另外由这些杂质使氧化还原电势提高所引起。因此,玻璃中这种组分的含量优选地不应超过1重量%、进一步优选地0.8重量%、特别优选地0.4重量%的值。

[0032] 优选地,根据本发明的玻璃甚至在使用300W高压短弧氙灯照射几百小时之后仍显示衰减在 >400 至 1050nm 的整个波长范围内无变化至非常小地变化。同样在使用 1500Im 的输送光通量和/或300W高压短弧氙灯照射450小时之后,优选地,直径为 5mm 并且长度为 1000mm 的光纤在波长 1050nm 下的衰减低于 1300dB/km 、优选地甚至 1050dB/km 、进一步优选地低于 900dB/km 或低于 800dB/km ,尤其优选这种参数低于 400dB/km 。

[0033] 当在本说明书中提及所述玻璃不含一种组分或玻璃不含有特别组分时,则是指其仅允许这种组分作为杂质存在于玻璃中。这是指其不会以实质量添加。根据本发明,非实质量是低于 100ppm 、优选地低于 50ppm 、最优选地低于 10ppm 的量。

[0034] 优选地,本发明的玻璃是纤维玻璃、特别地光纤中的芯玻璃。优选地,因此所述玻璃具有纤维形式,即特别地具有至少 1m 的长度和优选地基本上圆形的横截面。

[0035] 用 SnO_2 精炼根据本发明的玻璃。 SnO_2 是释放氧的高温精炼剂,其为仅在较高温度的精炼工艺所需。因此,在精炼工艺期间的温度必须高于在使用砷或锑氧化物的精炼工艺期间的温度。然而,如上所述,较高温度的使得多价离子还原,例如还原成 Fe^{2+} 的铁。由原料或由熔化集料将这些离子引入玻璃中。甚至在使用高纯原料的情况下,仍存在 ppb 范围的杂质。

[0036] 使用 SnO_2 作为精炼剂并因此可能省去其它精炼剂例如 As_2O_3 和 Sb_2O_3 允许制造内部质量良好(气泡数目少)并特别地耐日晒性高的玻璃。

[0037] 基于标准光源D65,在所选的试验条件下照射之后,本发明的措施使得由日晒作用引起的玻璃色温降低少于 150K 。由根据DIN58141第2部分测量光谱透射的过程计算色温D65。所选试验条件是光源Zeiss Superlux301,发光体:Perkin Elmer300BF,光纤的尺寸是直径 5mm 和长度 1000mm ,在环境温度 23°C 下。

[0038] 在氧化铁存在下,高温精炼工艺对玻璃的衰减具有负面影响。特别地,在IR范围内使用的情况下,高份额的 Fe^{2+} 是不利的。 Fe^{2+} 会在约 1050nm 的波长下吸收并因此分别劣化纤维在近IR范围内的透射率和衰减。

[0039] 根据本发明,通过在精炼工艺之后用氧化气体对玻璃鼓泡以解决 Fe^{2+} 介导的问题。优选地,在最高 1550°C 、特别地最高 1480°C 的温度下进行鼓泡。对于一些玻璃,特别地具有超过 1.65 的高折射率的玻璃,应选择低于 1300°C 的温度作为防范措施。这是因为在最高纯度下不能获得那些增大折射率的组分。关于期望的效果,较高的温度会产生相反效果。优选地,氧化气体含有氧。优选地,氧化气体主要由氧组成。可选地,可以使用臭氧。

[0040] 根据本发明,不必要在精炼工艺期间进行鼓泡。毕竟将 SnO_2 用作化学精炼剂。优选地,因此在精炼工艺期间不进行鼓泡。

[0041] 在鼓泡步骤期间,有必要使玻璃的粘度处于适于鼓泡的范围内。因此,在进行鼓泡

的温度下,玻璃粘度应为 $10^{0.9}$ 至 $\leq 10^{2.2}$ dPas。特别地,在温度1300℃下,玻璃粘度最多是 10^2 dPas。

[0042] 以例示性方式,下表示出,对于三种根据本发明的玻璃(下述实施例玻璃7、8和21),当使用根据本发明的组合物时,与温度有关的玻璃粘度是如何变化的。

[0043]

实施例 7		实施例 8		实施例 21	
T (°C)	粘度对数[dPas]	T (°C)	粘度对数[dPas]	T (°C)	粘度对数[dPas]
1200	2.01	1200	2.18	1080	2.14
1300	1.51	1300	1.70	1100	1.95
1350	1.30	1350	1.50	1200	1.14
1400	1.10	1400	1.31	1240	0.86
1450	0.93	1450	1.14		

[0044] 优选地,在至少1000℃、优选地至少1100℃、更优选地1200℃、特别优选地至少1350℃的温度下进行鼓泡程序。优选地,该温度不应超过值1550℃、更优选地值1500℃、最优选地值1480℃、特别地1400℃。较高温度使得粘度较低,而且使得多价组分的平衡向着较低化合价偏移。在鼓泡程序期间当粘度过高时,则玻璃熔体中的气泡不能鼓泡或仅不良地鼓泡,并且这会导致不期望的泡沫形成。在粘度过低的情况下,熔体中气泡的停留时间也会过短。另外,形成过大的气泡并因此形成过小的气泡表面,其中这会导致氧交换过低。因为为了在熔体和气泡之间有效地交换气体,所以需要大的界面,不期望过大的气泡。根据本发明优选的气泡尺寸是在约10mm至约100mm的直径范围内。在气泡具有不完全是球形的形式的情况下,是指气泡的最小直径。

[0045] 根据本发明,借助于搅拌式粘度计测定玻璃和/或玻璃熔体的粘度。

[0046] 例如,在不连续集料中,最多对4L的熔体体积鼓泡优选至少20分钟。实际上,取决于各自的玻璃和杂质的量,在特殊情况下,较短的鼓泡时间也可能是足够的,但是在大多数情况下,仅在约20分钟之后实现衰减的可观的改进。因此,鼓泡时间优选为至少10分钟、进一步优选至少15分钟、更优选地至少20分钟、最优选地至少25分钟。

[0047] 在以500至1000g/分钟的容量连续熔化集料的情况下,本领域普通技术人员将知道多少鼓泡时间是为实现最适的衰减结果所需的。

[0048] 在这些低温下,氧化气体导致多价离子氧化。在铁的情况下, Fe^{2+} 将氧化成 Fe^{3+} 。因此,在约1050nm下的 Fe^{2+} 吸收将减少。因此,在约350nm下三价铁带将变得更强,但是由于较低的吸收系数,因此其为下限值,并且由于在350nm下的位置,因此其不会干扰这种用途。因此将通过在精炼步骤之后的鼓泡步骤再次平衡了在高的精炼温度下还原多价离子的缺点。虽然还有另外的鼓泡步骤,但对粘度的平衡调节导致玻璃在玻璃中所存在气泡方面具有非常好性质。

[0049] 在精炼步骤之后进行鼓泡步骤的情况下,在玻璃中实现了非常有利的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比和 Sn^{2+}/Sn^{4+} 比,这使得玻璃的衰减非常低。不能在分析上以令人满意的方式而仅尽最大的

努力测定这些比率(O. Corumluoglu等, "Determination of ferrous iron and total iron in glass by a colorimetric method" (通过比色法测定玻璃中的二价铁和总铁量), Glass Technol (玻璃技术), 1999, 40 (1), 24-8)。因此, 必须将衰减用作替代参数。

[0050] 在根据本发明的玻璃体系中, 在一方面 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比和 Sn^{2+}/Sn^{4+} 比与另一方面玻璃衰减之间良好的关联发挥主导作用。不能以分析方式定量本发明的铁物质。根据本发明, 调节 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比以实现根据本发明的衰减。此处详细描述其所需的措施。

[0051] 根据本发明, 在900nm和700nm (D900-D700) 下玻璃的衰减的差异优选低于500dB/km、进一步优选地低于400dB/km、特别优选地低于300dB/km。一些玻璃甚至实现低于150dB/km、进一步优选地低于100dB/km或低于50dB/km的参数。这种差异(相对值)是玻璃的良好IR质量的特征, 而无绝对测量值的由有时存在的偏移造成的误差。在整个受关注的波长范围内平坦的衰减曲线对于之后的使用是非常有利的。

[0052] 令人预料不到地, 可通过在精炼步骤之后鼓泡实现这种关于在IR范围内的衰减的强效性。

[0053] 优选地, 本发明的玻璃含有至少8重量%、进一步优选地至少23重量%、甚至进一步优选地至少24重量%、特别优选地至少25重量%或甚至26重量%的 SiO_2 。进一步优选地, 含有至少28.3重量%的 SiO_2 、特别优选地至少34重量%的 SiO_2 。在一些优选实施方式中, 所述玻璃甚至含有至少35重量%的 SiO_2 、进一步优选地至少42重量%的 SiO_2 。

[0054] SiO_2 是形成玻璃的物质。这种组分的量过低会得到不稳定的玻璃。特别地, 在 SiO_2 含量过低的情况下, 会损害耐化学性和特别地耐酸性。

[0055] 但是组分 SiO_2 会提高玻璃的加工温度。高的加工温度引起以下缺点: 非常热的熔体会更强地侵蚀其所接触的材料。因此, 所用材料显示较短的寿命。另外, 会将大量的杂质引入玻璃中, 这又可引起对透射率和因此衰减的不合期望的影响以及引起日晒作用。此外, SiO_2 份额过高则引起数值孔径(N_A)降低。因此加工温度不变得过高, 优选地, SiO_2 含量应限于最大量62.1重量%。进一步优选地, 根据本发明的玻璃中 SiO_2 的含量最多为55重量%, 特别优选地最多为53重量%。在特别优选的实施方式中, 所述玻璃包含最多51.8重量%的 SiO_2 , 甚至进一步优选地仅最多50重量%的 SiO_2 。在根据本发明玻璃的一个特别的实施方式中, 具有很有限的 SiO_2 量以实现高的折射率。这些玻璃包含最多35重量%、进一步优选地最多33重量%、甚至进一步优选地32重量%、特别优选最多31%的 SiO_2 。

[0056] 优选地, 根据本发明的玻璃含有最多10重量%、进一步优选地最多6重量%、甚至进一步优选地最多2.8重量%、特别优选地最多1.5重量%的 Al_2O_3 。 Al_2O_3 的含量使得硅酸基础基质的耐化学性提高。过高的 Al_2O_3 含量引起玻璃熔点大幅提高并因此可能引起制造工作增加。特别地, 在已经因其它形成玻璃的物质而具有足够耐化学性的玻璃的情况下, 根据本发明, Al_2O_3 含量优选地限于最多1重量%、进一步优选地最多0.5重量%、特别优选最多0.3重量%。在根据本发明的特别优选的实施方式中, Al_2O_3 可省去。

[0057] 也可以在根据本发明的玻璃中含有 B_2O_3 。在优选的实施方式中, 含有至少0.1重量%、进一步优选地0.5重量%、特别优选至少6重量%的 B_2O_3 。这种组分会降低玻璃粘度并因此降低熔化、精炼和加工温度。然而因为 B_2O_3 含量过高会降低耐化学性, 特别地关于含碱介质的耐化学性, 所以优选地, B_2O_3 含量最多为24重量%。所述玻璃中含有进一步优选地最多15重量%、进一步优选地最多5.1重量%或<5重量%、甚至进一步优选地最多4重量%、更

优选地3.5重量%、进一步优选地最多3重量%、特别优选地最多1.5重量%的 B_2O_3 。在一些优选的情况下,所述玻璃含有小于1重量%的 B_2O_3 。

[0058] 优选地,在所述玻璃中的 SiO_2 含量高于 B_2O_3 含量。由此可以实现足够的耐化学性。优选地, SiO_2 含量甚至应为 B_2O_3 含量的两倍那么多或更多。通过使用合适的组分 B_2O_3 和 SiO_2 的比率,尤其可调节所需的传导性,因此可在高频集料中加热所述玻璃。在含有 B_2O_3 的实施方式中, SiO_2 与 B_2O_3 的质量比优选地大于5、进一步优选地大于6、更优选地大于7、特别优选地大于8。然而,所述质量比不应过高,特别地,不应超过参量50、优选地40、进一步优选地30、特别优选地15。

[0059] 关于特定熔化集料, B_2O_3 显示侵蚀特性并因此在使用中需要特定的防范措施。因此,根据本发明,优选在不使用 B_2O_3 的情况下保证玻璃的所需粘度性质。因此,特别优选地,根据本发明的玻璃不含 B_2O_3 。

[0060] 优选地, SiO_2 、 Al_2O_3 和 B_2O_3 的总含量为最多70重量%、进一步优选地最多65重量%、更优选地最多60重量%、特别优选地最多50重量%或最多40重量%,因此仍有助于玻璃的良好可加工性,以及足够的耐化学性。出于这个目的,这些氧化物的总含量应为优选地至少25重量%、进一步优选地至少27重量%、更优选地至少30重量%、特别优选地至少40重量%、更优选地至少41重量%。

[0061] 为了改善耐化学性,可添加 Ta_2O_5 ,其量尤其为至少0.4重量%、进一步优选地至少1.2重量%、特别优选地至少3.5重量%。然而,这种组分的含量应优选地不超过22重量%、进一步优选地10重量%、更优选地9重量%、特别优选地7重量%、尤其优选地6重量%的值。

[0062] 本发明的玻璃优选地包含至少一种碱金属氧化物。碱金属氧化物充当网络改性剂并且为在常规槽体中在中温下制造玻璃所必需。优选地,使用至少0.1重量%、进一步优选地至少0.2重量%、更优选地至少5重量%、进一步优选地至少6重量%、特别优选地至少9重量%。碱金属氧化物是指Li、Na、K、Rb和Cs的氧化物。在进一步优选的实施方式中,碱金属氧化物仅包含Li、Na和K的氧化物。

[0063] 但是碱金属氧化物当以过高的量使用时会损害玻璃的耐化学性。另外,碱金属氧化物会提高膨胀系数,这在热成型的情况下会导致在玻璃中形成裂缝。因此,将本发明玻璃中碱金属氧化物的份额优选地限于最多20重量%、进一步优选地最多18重量%、更优选地最多15重量%、特别优选地最多10重量%、尤其优选地最多5重量%。

[0064] 优选地,使用碱金属氧化物 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 。也可以使用 Rb_2O 和/或 Cs_2O 。但是其份额优选地各自限于最多21重量%、优选地最多15重量%、特别地2重量%、优选地最多1.5重量%的量。优选地,根据本发明的玻璃包含 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的混合物并且不含其它碱金属氧化物。

[0065] 碱金属氧化物 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 彼此间的比率以及对包层玻璃中的碱金属氧化物的比率对于根据本发明的玻璃作为芯玻璃的用途是重要的。也就是说,在玻璃拉伸程序期间,出现大多数可动离子,因此主要是碱离子的相互扩散的过程。在一定程度上,期望这些过程,因为其会在芯玻璃和包层玻璃之间产生化学键并因此主要地保证纤维的稳定性。当这些过程变强时或当发生通过在芯玻璃或包层玻璃中耗尽或浓缩而促使形成晶体相的离子扩散时,这些扩散过程变得产生相反效果。因此,一方面,在芯玻璃和包层玻璃之间应存在浓度梯度,但是另一方面,其不应变得过高。

[0066] 优选地,Na₂O的含量是最多18.5重量%、进一步优选地最多15重量%、特别优选地最多14重量%、更优选地最多9重量%。这种组分的含量可为至少1重量%、优选地至少2重量%、进一步优选地至少4重量%、特别优选地至少5重量%。在一个实施方式中,所述玻璃甚至不含Na₂O。

[0067] K₂O含量可为最多25.7重量%。然而特别优选地,所述玻璃中K₂O份额低于Na₂O份额。K₂O的特别优选的含量为最多15重量%、进一步优选地最多12重量%、甚至进一步优选地最多6.5重量%、特别地最多3重量%或最多2重量%、特别优选地最多1重量%。优选地,这种组分的含量应为至少0.9重量%、进一步优选地至少2.9重量%、特别优选地至少%。但是特别的实施方式不含K₂O。

[0068] 还必须特别关注Li₂O的份额。锂离子是体系中最具移动性的组分且另外,特别地在作为成核剂的Al₂O₃和ZrO₂存在下会促使形成晶体相例如LiAlO₂。在许多玻璃中,ZrO₂是调节光学性质所绝对必需的。因为许多包层玻璃含有Al₂O₃,所以在每一芯玻璃中完全省去Li₂O看起来是自然的,以最小化在芯-包层界面处的结晶效应所导致的危险。然而,还有许多本身含有Li₂O的包层玻璃。

[0069] 当在芯玻璃中根本不含有Li₂O时,则在含有Li₂O的包层玻璃的情况下,Li₂O从包层玻璃扩散到芯玻璃中,其可负面影响芯-包层界面的光学品质。因此,本发明的玻璃优选含有Li₂O。

[0070] 因此可将本发明的玻璃与不同的包层玻璃组合和制造其多种不同的产品,在优选实施方式中,已经证明在根据本发明的玻璃中提供一定份额的Li₂O是有意义的。这个份额应足够高以抑制由从含有Li₂O的包层玻璃扩散到芯玻璃中所导致的负面效应,并且应足够低以防止在无Li₂O的含有Al₂O₃的包层玻璃中发生结晶效应。如发明人已经通过大量工作所发现的,通过一定份额的Li₂O可实现这个目的,所述份额优选为至少0.2重量%、进一步优选地至少0.4重量%或至少0.5至10重量%、进一步优选地0.8至5重量%或<3重量%、特别优选地0.6至2重量%,或甚至仅最多1重量%。

[0071] 优选地,本发明的玻璃含有ZnO,其含量为最多40重量%、特别地最多38重量%。ZnO充当网络改性剂并且另外用于调节玻璃的光学性质。特别优选地,其含量应限于最多28重量%、进一步优选地最多25重量%、进一步优选地最多24重量%、更优选地最多23重量%、特别优选地最多22重量%。优选地,所述玻璃中含有ZnO,其含量为至少0.05重量%、进一步优选地至少3重量%、特别优选地至少8重量%、至少10重量%或至少11重量%。其它实施方式在玻璃中含有大于12重量%、特别地至少13重量%、更优选地至少16重量%。特别优选的实施方式甚至含有至少20重量%。

[0072] 作为网络改性剂,与在所有温度下都会使粘度曲线发生或多或少恒定偏移的碱金属氧化物形成对比,ZnO在较高温度下引起大幅降低并且在较低温度下引起小幅降低或甚至提高。这是非常期望的特性,因为在尽可能低的温度下熔化和精炼期间,应主要是低粘度。这会最小化对槽体材料的侵蚀并且会防止例如从槽体设备溶解铂所造成的变黄。

[0073] 本发明的玻璃可以含有BaO。BaO的含量应最多为57.8重量%、进一步优选地最多42重量%、特别优选地最多30重量%、进一步优选地最多12.8重量%。在根据本发明的另一优选实施方式中,所述玻璃含有最多35重量%、进一步优选地最多34重量%、更优选地最多33重量%、特别优选地最多32重量%。在优选实施方式中,这种组分的含量是至少0.5重

量%、优选地至少0.8重量%、进一步优选地至少9重量%。一些优选实施方式含有至少5重量%、进一步优选地至少7重量%、更优选地至少9重量%、特别优选地至少11重量%的BaO。

[0074] 以与ZnO类似的方式,BaO提高玻璃的折射率并且因其高碱度而以与碱金属氧化物类似的方式促成酸性组分例如SiO₂和ZrO₂的溶解。然而,BaO的结晶倾向高于ZnO的结晶倾向,并因此BaO应仅以较小量使用。出于纯度和自吸收的原因,ZnO也是优选的。因此在一个特别的实施方式中,所述玻璃仅含有最多9.2重量%的BaO。

[0075] 此外,证明将在含有ZnO的实施方式中的BaO与ZnO的质量比调节至优选地至少0.01、进一步优选地至少0.2、更优选地至少0.3、特别优选地至少0.5有利于在高频集料中玻璃的可加工性。从而所述质量比应优选地不超过值22、进一步优选地3、特别优选地2.5。

[0076] BaO可以完全或部分被SrO取代。SrO的含量可为0至24.4重量%、优选地最多9重量%、特别优选地最多8重量%、尤其优选地最多6重量%、进一步优选地最多4重量%。然而,在用这种度量的情况下,在许多玻璃中未实现明显的优势并且SrO并没有以与BaO相同的程度提高折射率。因此,在优选实施方式中,其用量为最多1重量%、进一步优选地0.8重量%、特别优选地最多0.5重量%,进一步优选地根本不使用。

[0077] CaO和/或MgO也可以取代BaO的一部分,然而关于折射率、耐酸性和杂质,其更容易显示负面效应,因此优选地不使用CaO和/或MgO。

[0078] 在一些实施方式中,优选地,以0至8重量%、进一步优选地0重量%至6重量%和甚至进一步优选地0重量%至3重量%的含量含有MgO。CaO的存在量可为最多8重量%、优选地仅最多6重量%或最多3重量%和进一步优选地仅最多2或最多1重量%。特别优选地,根据本发明的玻璃不含选自CaO、MgO、BaO和SrO的碱土金属氧化物中的至少一种或多种。特别优选地,根据本发明的玻璃不含MgO,因为MgO可能显示与包层玻璃产生不期望的反应的倾向,这是由于与其它碱土金属氧化物相比,MgO有较高的离子迁移率,而这又会负面影响透射率。

[0079] 为了保持玻璃的良好性质,碱土金属氧化物的总和应优选地不超过42重量%、优选地35重量%的值。在一个优选实施方式中,碱土金属含量(RO)和ZnO的总和在18重量%和55重量%之间、特别优选地20重量%至53重量%和进一步优选地在21重量%至52重量%。这些组分的含量的进一步优选的范围是33至48重量%、33至46重量%、34至45重量%和35至44重量%。

[0080] 综上所述,关于碱土金属氧化物,可以说这取决于玻璃中的残余组分,哪种碱土金属氧化物应以什么量使用。

[0081] 由到现在为止所提及的组分定义基础玻璃体系。然而,为了实现高的折射率并同时实现良好的耐化学性和低的结晶倾向,这些组分通常是不足的并且必须使用其它辅助氧化物。在这种情况下,特别地,La₂O₃、ZrO₂和/或HfO₂是优选的。根据本发明还可添加Ta₂O₅。

[0082] 优选地,根据本发明的玻璃含有La₂O₃。这种组分会大幅提高玻璃的折射率。优选地,其是以0至16.5重量%、优选地1.6重量%至14.5重量%和进一步优选地4重量%至12重量%的份额使用。在优选实施方式中,这种组分的含量是至少5重量%、进一步优选地至少9重量%、更优选地至少10重量%或至少12重量%、甚至更优选地至少13重量%或至少14重量%。当少量使用La₂O₃时,则所实现的折射率提高就不太独特。当以过高的量使用这种组分时,则结晶倾向会大幅提高,因此玻璃不能再用于所有的纤维类型。另外,关于含有SiO₂的

耐火材料,La₂O₃极具侵蚀性。因此,根据本发明的La₂O₃的含量优选地限于最多25重量%、进一步优选地最多24重量%或最多23重量%、特别优选地最多21重量%。

[0083] 可以用当量的Lu₂O₃替代La₂O₃。然而因为这种氧化物含有多得多的杂质,所以通常将其省去。优选地,本发明的玻璃不含Sc₂O₃。另外,优选地,玻璃不含Gd₂O₃,因为这种组分在580nm处显示弱带。

[0084] 两种非常有帮助的用于调节高折射率并且实现良好耐化学性的组分是ZrO₂和HfO₂。0.01重量%或0.02重量%的最小HfO₂含量是优选的,因为HfO₂会抵消所述玻璃的已经少量的结晶倾向。为了实现高的折射率,ZrO₂与HfO₂的总和为1.4重量%的最小含量是优选的。优选地,ZrO₂的含量是0.1重量%至10重量%,和HfO₂的含量优选是0.03重量%至14.2重量%,其中进一步优选以下含量:1重量%至6.9重量%的ZrO₂、更优选地2.1重量%至6重量%和特别优选地0.04重量%至3重量%的HfO₂,特别地0.05重量%至1重量%。在一个特别优选的实施方式中,ZrO₂的含量是至少0.5重量%或至少1重量%、优选地至少3重量%;ZrO₂的含量应优选地不超过8或6重量%。此处令人预料不到地,虽然HfO₂的优选最小含量是小的,但是已经能看到对结晶倾向的积极作用。但是此刻,HfO₂的价格和纯度与ZrO₂相比仍不具有竞争性。因此,HfO₂的含量不应超过2重量%和特别地1.5重量%的值。

[0085] 根据本发明的玻璃可以含有最多7.5重量%的GeO₂。GeO₂是形成玻璃的良好物质并且特别地在IR范围内的透射率和/或衰减领域有高要求的情况下是有利的。优选地,其在玻璃中的含量为最多4重量%和进一步优选地最多3重量%。优选地,所述玻璃不含GeO₂。Ga₂O₃也是形成玻璃的良好物质并且在玻璃中的含量可为最多5重量%、优选地最多4重量%和特别优选地最多3重量%。然而,其它实施方式不含Ga₂O₃。

[0086] 此外,根据本发明的玻璃可以含有最多22重量%、优选地最多10重量%、进一步优选地最多9重量%、特别优选地最多8重量%、更优选地最多5重量%或最多4重量%的Ta₂O₅,其中最小含量优选为至少0.3重量%或至少0.5重量%。可将该氧化物用于调节光学性质。必须与其它高折射性氧化物(ZrO₂、La₂O₃、HfO₂)的相互作用中精确考虑:通过使用氧化物ZrO₂、La₂O₃和HfO₂是否没有更好地实现折射率提高。

[0087] 作为La₂O₃的替代物,还可以使用Y₂O₃。优选地,所述玻璃含有0至20重量%的Y₂O₃。然而,还由于经济原因,因此所述玻璃优选地不含Y₂O₃。优选地,Ta₂O₅和Y₂O₃的总含量最多为30重量%,以根据本发明调节光学性质。

[0088] 优选地,根据本发明的玻璃中氟和/或氟化物的含量是0重量%至3重量%、进一步优选地0重量%至2重量%。优选地,所述玻璃不含这种组分。

[0089] 根据本发明的玻璃中可以含有PbO,但是量仅为不高于30重量%、进一步优选地最多20重量%。优选地,PbO的用量为至少0.01重量%、进一步优选地至少0.1重量%。这种组分保护玻璃以免日晒作用。因为Pb可能对健康有害,特别优选地根据本发明的玻璃不含PbO。值得注意地,许多根据本发明的玻璃在不使用PbO的情况下实现了优异的耐日晒性。

[0090] 所述玻璃中可以含有P₂O₅。其会降低粘度。然而因为结晶稳定性和耐受性可能降低,所以P₂O₅的含量优选地限于最多6重量%和进一步优选地最多4重量%。另外,P₂O₅是提高日晒作用倾向的组分。特别优选地,由于强放热的间歇反应的危险、不期望的结晶产物的形成以及日晒作用倾向,因此根据本发明的玻璃也不含P₂O₅。

[0091] 着色杂质例如Cr₂O₃、NiO、CuO、CoO、Fe₂O₃和其它着色元素的含量应尽可能低。因

此,不应超过10ppm、优选地5ppm、进一步优选地3ppm、更优选地2ppm和特别优选地0.5ppm的上限。

[0092] 优选地,根据本发明的玻璃不含Bi的氧化物,因为其会导致玻璃因在近UV范围内自吸收而变黄。此外,在高温下 Bi_2O_3 容易还原成 Bi^0 ,其产生灰色遮蔽物。

[0093] 此外,根据本发明的玻璃优选地不含铂。优选地,根据本发明的玻璃中也不含有 Ag_2O 、 Au_2O_3 和 Tl_2O 。

[0094] 由于技术原因,因此本发明的玻璃可以含有少量MnO。MnO当少量使用时会改善色点偏移。MnO的量过高会导致日晒作用并且在照射之后通过光氧化成 Mn^{3+} 而在550nm处产生波带。因此,这种组分的含量最多为500ppb、优选地<250ppb、进一步优选地<150ppb。特别优选地,根据本发明的玻璃不含MnO。

[0095] 对于从根据本发明的玻璃制造的纤维,已知有两种应用。一方面,期望在整个光谱范围内的衰减尽可能低。在这种情况下,需要色温偏移尽可能低。这在当要传输尽可能高的光量的情况下是有意义的。另一方面,当用类似于日光的光照射物体时,需要尽可能中性的色温。在照射的情况下,这导致高的色温和负的色温偏移。

[0096] 元素锰以氧化态 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 存在于玻璃中。氧化态 Mn^{2+} 几乎是无色的并且不会在衰减谱中导致任何波带。在约550nm处,氧化态 Mn^{3+} 显示宽的吸收,这会产生微红色效果。然而连同 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 波带一起会得到中性色调。在约1700°C的高精炼温度下,几乎仅存在呈氧化态 Mn^{2+} 的锰(>99%)。通过用氧氧化或用强UV光照射,可以将 Mn^{2+} 转化成 Mn^{3+} 。

[0097] 为了得到尽可能低的衰减,必须防止玻璃含有可感知量的锰,因为不能避免上述反应。因此,对于本申请,应坚持<200ppb、优选地<100ppb和特别优选地<50ppb的锰含量。根据本发明的玻璃中MnO含量优选地<200ppb。

[0098] 为了获得具有高色彩中性的纤维,添加200至500ppb的量的锰可能是有用的。为了获得具有高色彩中性的纤维,根据本发明的玻璃中200至500ppb的MnO含量是优选的。可以通过用UV短暂照射以实现色心 Mn^{3+} 的活化。

[0099] 可以通过适当选择的被氧化锰污染的原料、通过添加作为单独组分的MnO或通过与锰合金化的熔化集料的结构元件以实现锰掺杂。优选地,可通过在特定限度内的结构元件的温度方案以控制锰的释放。

[0100] 在对锰含量高于500ppb的玻璃进行照射之前,其在550nm下的衰减<300dB/km。在照射几个小时之后,在约550nm处的波带上升至>300dB/km。在一种例示性方式中,图5示出锰含量比500ppm高得多以更明确地突出效果的玻璃。图5示出含有1.5ppm锰的实施例玻璃11的衰减谱,其已经在三小时之后示出在550nm下高于300dB/km的衰减。

[0101] 优选地,所述玻璃不含As和Sb,因为这些组分是毒理学上成问题的并因此通常是不被接受的。另外,这两种组分导致日晒作用。本发明的一个本质优势在于,可在不使用这些组分的情况下制造具有耐日晒性的玻璃。

[0102] 另外,所述玻璃优选地不含Nb和/或Ti,因为这些组分确实会部分提高关于日晒作用的稳定性,但是同时还会提高在短波长范围内的衰减。UV范围内的自吸收导致玻璃不期望地变黄。因为Ce在这方面示出与Ti类似的特性,所以还优选所述玻璃不含这种组分时。本发明的一个优势在于可省去日晒作用稳定剂Ti、Ce和Pb并且仍实现高的耐日晒性。优选地,根据本发明的玻璃不含本说明书中未提及的组分。特别地在 Nb_2O_5 的情况下,必须考虑到此

刻可得的纯度并不令人满意,并且还诱导了与包层玻璃的一部分的不期望的界面效应,这可导致衰减提高。因此,所述玻璃优选地不含有 Nb_2O_5 。

[0103] 优选的本发明玻璃具有以下重量百分比组成:

[0104]

	下限	上限
B_2O_3	0	24
SiO_2	23	62.1
Al_2O_3	0	10
Li_2O	0	10
Na_2O	0	18.5
K_2O	0	25.7
BaO	0	57.8
ZnO	0	40
La_2O_3	0	25
ZrO_2	0	10
HfO_2	0	14.2
SnO_2	>0	2

[0105]

MgO	0	8
CaO	0	8
SrO	0	24.4
Ta_2O_5	0	22
Y_2O_3	0	11.9
Rb_2O	0	15
Cs_2O	0	21
GeO_2	0	7.5
F	0	2
$\Sigma \text{R}_2\text{O}$	5	20
$\Sigma \text{MgO}、\text{CaO}、\text{SrO}、\text{ZnO}$	20	42

[0106] 特别优选的本发明玻璃具有以下重量百分比组成:

	下限	上限
B_2O_3	0	0
SiO_2	35	50
Al_2O_3	1	10
Li_2O	0	1
Na_2O	0	15
K_2O	0	15
[0107] BaO	20	30
ZnO	0	15
La_2O_3	0	10
ZrO_2	0.1	10
P_2O_5	0	6
HfO_2	0	0
SnO_2	>0	0.4
MgO	0	8
CaO	0	8
SrO	0	8
Y_2O_3	0	0
[0108] Rb_2O	0	0
Cs_2O	0	1
GeO_2	0	0
$\sum R_2O$	5	15
$\sum MgO、CaO、SrO$	0	8

[0109] 其它特别优选的本发明玻璃具有以下重量百分比组成：

	下限	上限
B_2O_3	0	1
SiO_2	42	53
Al_2O_3	0	1.5
Li_2O	0	3
Na_2O	0	14
K_2O	0	12
BaO	0	0.9
ZnO	16	38
La_2O_3	0	0
ZrO_2	0	2
HfO_2	0	0
SnO_2	>0	0.4
MgO	0	6
CaO	0	5
SrO	0	6
Y_2O_3	0	0
Rb_2O	0	0
Cs_2O	0	0
GeO_2	0	0
F	0	2
$\sum R_2O$	>2	

[0112] 其它特别优选的本发明玻璃具有以下重量百分比组成：

[0113]

	下限	上限
B_2O_3	6	24
SiO_2	25	55
Al_2O_3	0	0
Li_2O	0	10
Na_2O	0	14
K_2O	0	4.4

BaO	16	42
ZnO	3	40
La ₂ O ₃	0	0
ZrO ₂	0	1
HfO ₂	0	0
SnO ₂	>0	0.4
MgO	0	3
CaO	0	3
SrO	0	4
Y ₂ O ₃	0	0
Rb ₂ O	0	0
Cs ₂ O	0	0
GeO ₂	0	0
F	0	3

[0114] 根据本发明,具有以下重量百分比组成的玻璃是特别优选的:

[0115]

	下限	上限
B ₂ O ₃	0	5.1
SiO ₂	28.3	62.1
Al ₂ O ₃	0	0
Li ₂ O	0.08	9.9
Na ₂ O	0	18.5
K ₂ O	0	25.7
BaO	0.5	12.8
ZnO	13	37.2
La ₂ O ₃	1.6	14.5
ZrO ₂	2.1	9.8
HfO ₂	0.04	14.2
SnO ₂	>0	0.3
MgO	0	1.3
CaO	0	1.9
SrO	0	9
Y ₂ O ₃	0	0
Rb ₂ O	0	15
Cs ₂ O	0	21
GeO ₂	0	7.5

[0116] 其它特别优选的本发明玻璃具有以下重量百分比组成:

[0117]

	下限	上限

B ₂ O ₃	0	15
SiO ₂	34.5	51.8
Al ₂ O ₃	0.1	2.8

[0118]

Li ₂ O	0	0.2
Na ₂ O	2.7	8.9
K ₂ O	0.1	1.4
BaO	14.7	57.8
ZnO	0	17
La ₂ O ₃	0	16.4
ZrO ₂	0	6.9
HfO ₂	0	0
SnO ₂	>0	0.4
MgO	0	2.9
CaO	0	4.8
SrO	0	24.4
Y ₂ O ₃	0	11.9
Rb ₂ O	0	3.9
Cs ₂ O	0	5.8
GeO ₂	0	0

[0119] 在另外优选的实施方式中,根据本发明的玻璃具有以下重量百分比组成:

[0120]

	下限	上限
B ₂ O ₃	0.1	<5
SiO ₂	23	35
Al ₂ O ₃	0	1
Li ₂ O	0.2	4
Na ₂ O	0	<3
K ₂ O	0	3
BaO	5	35
ZnO	8	25

[0121]

La ₂ O ₃	10	25
ZrO ₂	0.5	9
HfO ₂	0.01	2
SnO ₂	0.01	2
CaO	0	3
SrO	0	1
Ta ₂ O ₅	0	22

[0122] 此处, R_2O 是所有碱金属氧化物的含量的总和。

[0123] 可以含有以下组分中的一种或多种: Cs_2O 、 Rb_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 和 WO_3 。

[0124] 在本文中不另外描述的情况下, 以下组分不应含于所述玻璃中或仅以作为不能避免的原料的杂质的浓度含于所述玻璃中: TiO_2 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Bi_2O_3 、 PbO 、 CdO 、 Tl_2O 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SO_3 、 SeO_2 、 TeO_2 、 BeO 、放射性元素和着色组分。特别地, 应省去 TiO_2 , 因为这种组分可导致在UV范围内的相当大的吸收。在优选实施方式中, 还省去组分 WO_3 。

[0125] 在根据本发明的玻璃中, 组分 TiO_2 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 和/或 Bi_2O_3 的含量最多可为0.5重量%、优选地最多0.3重量%和特别优选地最多0.2重量%。在一个优选实施方式中, 所述玻璃不含这些组分。

[0126] 优选地, 根据本发明的玻璃不含光学活性组分, 特别是 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 和/或 Ho_2O_3 。可使用 CeO_2 以进行稳定化以免发生日晒作用。然而, CeO_2 在UV范围内吸收, 因此优选的本发明玻璃不含有 CeO_2 。

[0127] 尤其对于折射率大于1.65的玻璃, 组分碱土金属氧化物、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 和 HfO_2 的总和的含量优选为至少40重量%、进一步优选地至少42重量%、更优选地至少50重量%和特别优选地至少55重量%的量。如果这些组分的含量过低, 那么通常不能获得优选的折射率。对于配制的条件是, 这个总和不应超过72重量%的值。

[0128] 所述玻璃还可包含氟和/或氟化物和/或氯和/或氯化物。氟化物的含量优选为最多0.6重量%、进一步优选地最多0.55重量%的量。所述玻璃中氯化物的含量可为最多0.2重量%、优选地最多0.15重量%。所述玻璃的特别的实施方式不含氟和/或氟化物和/或氯和/或氯化物。优选地, 本发明的玻璃是光纤中的芯玻璃。下文描述适于这种芯玻璃的包层玻璃。可用随后所述的方法获得本发明的玻璃。

[0129] 本发明还涉及一种在具有熔化部分、精炼部分和调节部分的熔化装置中制造根据本发明的玻璃的方法, 其包括以下步骤:

[0130] • 在熔化部分中熔化混合物,

[0131] • 在精炼部分中精炼熔体,

[0132] • 在精炼步骤之后在调节部分中用氧化气体对熔体鼓泡。

[0133] 在鼓泡步骤期间, 优选地, 将玻璃保持在 $10^{0.9}$ 至 $10^{2.2}$ dPas的粘度范围内。

[0134] 在根据本发明的方法中, 优选地, 在至少1600°C、进一步优选地至少1650°C和特别优选地至少1700°C的温度下进行精炼步骤。这些温度是必需的, 以使得精炼剂 SnO_2 可完全发挥作用。但是过高的温度会导致 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值较高, 因此还原形式的份额也较高。这种效果将随着使精炼温度的值优选地不超过2000°C、进一步优选地1900°C和特别优选地1800°C的措施而减小。

[0135] 在精炼步骤之后的鼓泡步骤的方法同玻璃熔炼工的专门知识相反, 根据所述专门知识, 在精炼过程之后, 不允许将气体引入熔体中, 原因是精炼步骤是从玻璃中除去气泡。因此, 直至今天为止, 已经假定在精炼之后鼓泡会产生相反的效果。现已显示, 用适当的进程管理的情况下, 甚至在可能降低玻璃的气泡品质的单独情况下, 产品应用仍未受损。从而, 可获得在日晒作用和衰减方面具有优异性质的玻璃。以前, 必须用砷或锑精炼应用于光纤中的玻璃。根据本发明的技术允许还将锡精炼用于这些玻璃。

[0136] 当在无鼓泡步骤的情况下实施所述制造方法时,则基于玻璃中的锡总量的份额,各玻璃的 Sn^{2+} 的份额 $>5\%$ 至 $<20\%$ 。鼓泡步骤实现根据本发明的在1050nm下的衰减,和基于锡总量, Sn^{2+} 含量 $<5\%$ 。取决于期望的应用,可用这种方式改进衰减。

[0137] 另外,鼓泡步骤从玻璃除去水。和 Fe^{2+} 一样,水在近IR内吸收。优选地,可以通过使用干燥气体的鼓泡步骤最小化这个波带。

[0138] 此外,鼓泡步骤引起对玻璃的另外的均化,从而使玻璃中的散射项更少并因此对透射率和衰减分别具有积极影响。因此这会使根据本发明的玻璃在整个IR波长范围内的衰减降低多达700dB/km,其特别有利于长光纤应用长度。

[0139] 根据本发明,不应在过高的温度下进行鼓泡步骤。因此,优选地,根据本发明,在低于1550°C、优选地低于1500°C、更优选地低于1480°C、进一步优选地低于1450°C、甚至进一步优选地1400°C和特别优选地低于1350°C的温度下进行鼓泡步骤。在过高的温度下,有可能不能实现鼓泡的目的,因为多价离子,特别是铁又被还原。但是鼓泡步骤的原因确切地是为了抵消这种现象。随着温度降低,粘度提高。因此,优选地,在鼓泡步骤期间的温度不应低于1000°C、优选地1200°C和进一步优选地1250°C的值。控制在鼓泡过程期间的熔体粘度是重要的。在鼓泡过程期间,所述熔体的粘度优选为至少 $10^{0.8}$ dPas和优选为最多 $10^{2.2}$ dPas。当粘度过低时,则可能形成泡沫。

[0140] 优选地,借助于石英管或底部鼓泡将氧化气体引入所述熔体中。

[0141] 可以借助于高频加热将玻璃混合物熔化。但是优选地,也可以在具有电极和/或燃烧器加热装置的强制冷却陶瓷槽体中熔化混合物。然而优选地,用高频加热精炼容器。优选地借助于电阻加热以操作调节容器。

[0142] 根据本发明,优选地,“高频加热”是指其中借助于交变电磁场的电感耦合加热待加热的混合物的方法。优选地,交变电磁场提供至少50kHz、进一步优选地至少100kHz的频率。优选地,所述频率是最多5MHz、进一步优选地最多3MHz和特别优选地最多1MHz。

[0143] 电磁场在导电性的、优选地经过预热的玻璃熔体中引起交流电,其因焦耳热而引起对熔体的直接加热。优选地,玻璃熔体在 $\geq 1200^\circ\text{C}$ 下的电导率应高于 $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在对根据本发明的组成范围考虑之下获得的玻璃熔体显示这样的导电率。

[0144] 因为用这种工艺直接在熔体中实现了能量引入,所以可从外面冷却熔化容器。这可特别地通过自由辐射、空气冷却或水冷来实现。

[0145] 熔化容器的器壁,优选金属器壁,优选地具有狭缝,以使得高频辐射可穿过。在器壁区域用优选的水冷的情况下,形成物质特定性材料的壳体,其中嵌埋所述熔体。因此可实现最高达3000°C的熔化温度。在坩埚壁上形成的壳层防止熔体与坩埚材料接触。因此,避免了除去坩埚材料和从坩埚引入材料。

[0146] 通过使用凝壳炉,可放弃对伸入熔体中的电极的常规使用,因此防止电极材料所带来的可能的杂质。

[0147] 优选地,精炼容器是由冷却剂冷却的侧壁和底部组成。其还优选地由金属或金属合金组成。在非着色性合金/金属的情况下,其可能没有经过涂布。优选的实施方式包括由铝或铝合金组成的容器壁。然而,另外的实施方式还为镍基合金、铜、黄铜、贵金属(例如Pt金属)或不锈钢和其混合物的容器,其在每种情况下都必须带有涂层以避免着色离子对熔体的污染。

[0148] 涂层可以由含氟塑料例如聚四氟乙烯或其它材料/氧化物例如 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 组成,其可靠地防止离子从容器的金属壁转移。优选地,在操作期间,通过高频交变电磁场感应加热熔体。通过电极导电加热也是可行的,但是仅在所允许熔化温度最大值下的电导率不足以对熔体进行直接高频加热时才使用。也可以以电气方式或以用化石燃料工作的燃烧器的形式,通过可选性辐射加热器进行加热。对于耦合坩埚内容物与交变电磁场的引发过程,优选使用采用化石燃料工作的燃烧器的形式的附加加热。

[0149] 熔化容器是具有强制冷却的凝壳炉或优选包括强制冷却的陶瓷槽体。

[0150] 同样根据本发明的是包含本发明玻璃作为芯玻璃并且用包层玻璃包覆的光纤。所述光纤优选是阶梯折射率纤维。为了保证纤维有足够的稳定性,所述芯玻璃应显示比所用包层玻璃的热膨胀系数高至少 1.5 至 $2.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 $\alpha_{(20/300^\circ\text{C})}$ 。

[0151] 包层玻璃的折射率低于芯玻璃的折射率,因此光会在芯和包层玻璃之间的界面处反射。优选地,芯玻璃的折射率是在 1.55 和 1.75 之间、特别是至少 1.65 。在特别优选的实施方式中,所述折射率是在 1.69 至 1.74 之间、特别优选地在 1.70 至 1.725 之间。优选地,包层玻璃的折射率是在 1.48 和 1.52 之间。

[0152] 根据本发明的玻璃的阿贝数 v_d 处于 42 至 60 、优选地 43 至 52 、进一步优选地 44 至 51 和特别优选地 45 至 50 的范围内。

[0153] 在光纤中适于与根据本发明的玻璃一起使用的包层玻璃的 SiO_2 含量优选 >60 重量%、进一步优选地 >65 重量%、特别优选至少 69 重量%。优选地,所述 SiO_2 含量是最多 75 重量%和特别优选地最多 73 重量%。在光纤中,包层玻璃包围根据本发明的玻璃。根据本发明的玻璃形成所谓的芯玻璃。因此,包层玻璃倾向性地比芯玻璃经受更强的环境影响。高的 SiO_2 含量赋予更好的耐化学性。因此,优选地,包层玻璃中这种组分的含量高于芯玻璃中这种组分的含量。

[0154] 此外,所述包层玻璃包含至少 5.5 重量%的碱金属氧化物。进一步优选地,所述包层玻璃的碱金属氧化物的含量是至少 7 重量%和特别优选地至少 8 重量%。在这种情况下,优选地,碱金属氧化物包含 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 。

[0155] 优选地, Na_2O 的含量是至少 0.5 重量%、进一步优选地至少 2 重量%。在所述包层玻璃的一个特别的实施方式中,该包层玻璃中含有至少 6 重量%的 Na_2O 。优选地, Na_2O 的含量是最多 15.5 重量%、进一步优选地最多 15 重量%。

[0156] 优选地, Li_2O 在所述玻璃中的存在份额是最多 0.7 重量%、进一步优选地最多 0.6 重量%。在优选实施方式中,所述玻璃不含 Li_2O 。

[0157] 优选地,所述包层玻璃的 K_2O 含量是至少 2 重量%、进一步优选地至少 2.5 重量%。 K_2O 含量是最多 8 重量%、优选地最多 7.5 重量%。在优选实施方式中,所述玻璃不含 K_2O 。除 Na_2O 和 K_2O 以外,优选的包层玻璃不含其它碱金属氧化物。

[0158] 此外,根据本发明的包层玻璃包含至少 0.5 重量%的选自 CaO 、 MgO 、 BaO 和 ZnO 以及其混合物的氧化物。进一步优选地,这些氧化物的总含量是至少 0.6 重量%。优选地,这些氧化物的总含量是最多 12 重量%、优选地最多 11 重量%、进一步优选地最多 5 重量%、特别优选地最多 2.5 重量%。优选地,所述包层玻璃确切地包含两种选自 CaO 、 MgO 、 BaO 和 ZnO 的氧化物。尤其优选地,所述包层玻璃仅包含一种选自 CaO 、 MgO 、 BaO 和 ZnO 的氧化物。

[0159] 此外,根据本发明的包层玻璃包含含量为至少 0.5 重量%、优选地 1 重量%的 Al_2O_3 ,

其中进一步优选地所述玻璃中含有至少2重量%的 Al_2O_3 。然而,所述包层玻璃包含最多7.5重量%、优选地最多7重量%、进一步优选地最多3重量%和甚至进一步优选地1重量%的 Al_2O_3 。

[0160] 此外,所述包层玻璃可以包含 B_2O_3 ,其中该包层玻璃中含有至少9重量%、优选地至少9.5重量%的 B_2O_3 。特别优选地,所述包层玻璃含有最多19重量%、特别优选地最多18.5重量%的 B_2O_3 。

[0161] 在优选实施方式中,与所述芯玻璃相比,所述包层玻璃包含更高含量的组分 B_2O_3 和 Al_2O_3 的总和。

[0162] 优选地,在所述包层玻璃中的 SiO_2 含量高于在芯玻璃中的 SiO_2 含量。此外,优选地,在包层玻璃中的 La_2O_3 含量比在芯玻璃中的 La_2O_3 含量低得多。芯中过高的 SiO_2 份额不再允许调节正用 La_2O_3 调节的相对高的折射率。此外,优选地,在包层玻璃中的 ZnO 含量比在芯玻璃中的 ZnO 含量低得多。其原因在于,优选地,芯玻璃的粘度低于包层玻璃的粘度。这改善纤维的拉伸性质。在优选实施方式中,包层玻璃中 ZnO 和 BaO 的含量的总和低于芯玻璃中的这种总和。

[0163] 所述包层玻璃可以含有 ZrO_2 ,其中包层玻璃中存在优选地最多0.04重量%、进一步优选地最多0.03重量%的 ZrO_2 。

[0164] 所述玻璃中可以含有含量为最多0.05重量%、优选地最多0.01重量%的 As_2O_3 。氧化砷会造成日晒作用。对于包层玻璃,良好衰减的重要程度并不像对于根据本发明的芯玻璃那样重要。然而,尤其优选地,所述包层玻璃不含 As_2O_3 ,因为砷具有毒性并因此应避免。 Sb_2O_3 也有相同的情况。

[0165] 此外,所述包层玻璃可以包含氟和/或氟化物和/或氯和/或氯化物。优选地,氟化物的含量是最多0.6重量%、进一步优选地最多0.55重量%。所述玻璃中可含有含量为最多0.2重量%、优选地最多0.15重量%的氯化物。所述包层玻璃的特别的实施方式不含氟和/或氟化物和/或氯和/或氯化物。

[0166] 下表示出可与根据本发明的玻璃一起使用的包层玻璃的一些优选组成。所述包层玻璃含有(基于氧化物的重量百分比):

[0167]

氧化物	第1组	第2组	第3组	第4组
SiO_2	70-78	63-75	75-85	62-70
Al_2O_3	5-10	1-7	1-5	1-10
B_2O_3	5-14	0-3	10-14	>15
Li_2O	无	0-1	0-3	<0.1
Na_2O	0-10	8-20	2-8	0-10
K_2O	0-10	0-6	0-1	0-10
MgO	0-1	0-5	无	0-5
CaO	0-2	1-9	无	0-5
SrO	0-1	无	无	0-5
BaO	0-1	0-5	无	0-5
F	0-1	0-1	无	0-1

[0168] 本领域普通技术人员因其在本领域的知识而还能够使用其它包层玻璃。然而,不可确定无疑地预见,即使存在必需的物理性质,包层玻璃是否在每种情况下都确实与所述芯玻璃相匹配并且产生良好的阶梯折射率纤维。因此合理的是,在每一单独情况下以实验方式对预期的匹配包层玻璃-芯玻璃进行适用性试验。

附图说明

[0169] 图1示出了玻璃中的 SnO_2 含量对耐日晒性的影响。该图仅示例已经进行以测定精炼剂关于耐日晒性的最适含量的许多实验和分析的选项。

[0170] 所示结果是几次测量的平均值。单一的柱示出在照射特定时间之后色温D65的以K计的降低程度。用300W高压短弧氙灯进行照射。可见日晒作用总是足够地低,以使色温降低从未达到极限150K。如上文所提及的,用肉眼可辨别从约150K开始的色温降低。所用玻璃具有以下组成,参见实施例玻璃8。

[0171] 更高的 SnO_2 量不会使耐日晒性进一步提高。而是,关于日晒作用特性存在最适值并且关于精炼效果也存在最适值。这两个最适值是不相同的,因此必须发现在良好的精炼工艺和较低的日晒作用之间的平均值。

[0172] 图2示出了不同玻璃的衰减谱。可见关于衰减,所述玻璃在两个范围内不同,即一方面在约400nm(蓝边)的小波长范围内,另一方面在约920nm至1100nm的范围内。

[0173] 可见含有PbO的常规芯玻璃确实具有良好的性质(玻璃B)。已经与铂组分接触的的玻璃显示在UV范围内的强吸收(玻璃A)。

[0174] 玻璃A和B是含铅玻璃纤维。在用 As_2O_3 精炼的情况下,其确实具有良好的IR衰减值。虽然如此,但是,当在由Quarzal盆、Pt精炼室和均化系统组成的常规槽体中制造(玻璃A),即这些玻璃在其制造期间与铂接触时,其在UV范围内显示高衰减值。

[0175] 玻璃B也是铅玻璃,其是在石英玻璃坩埚中制造的并因此与铂没有接触。

[0176] 玻璃C是无铅纤维玻璃,其是在常规槽体中熔化并用 As_2O_3 精炼的。 As_2O_3 在低于 SnO_2 的温度下精炼并且促进玻璃中的氧化还原比,因此也在IR范围内实现了良好的衰减值。然而,由于其所导致的毒性和日晒作用(此处没有示出),因此其是不被期望的。

[0177] 玻璃D也是无铅玻璃,其是在没有铂接触的石英玻璃坩埚中应用 Sb_2O_3 精炼制造的。这种玻璃在UV范围内以及在IR范围内的衰减值是非常好的。但是由于 Sb_2O_3 可证明地导致的毒性和日晒作用(此处没有示出),因此 Sb_2O_3 也是不期望的。

[0178] 实施例玻璃8是应用 SnO_2 精炼的根据本发明的玻璃。在精炼工艺之后用氧对其进行鼓泡。这种玻璃在UV范围内以及在IR范围内的衰减值都是非常好的。

[0179] 图3很好地示出了在精炼工艺之后的鼓泡程序的作用是如何强。可容易地看出,随着精炼温度的提高,衰减也会非常强地提高。但是根据本发明,其必须在高温下精炼。在精炼工艺之后进行鼓泡的情况下,衰减甚至以如此高的程度得到改进,以至于实现了比在低温下进行精炼工艺的情况下更好的值。

[0180] 图4:单一的柱示出 As_2O_3 和 Sb_2O_3 精炼玻璃在照射特定时间之后色温D65以K计的降低程度。用300W高压短弧氙灯进行照射。光纤长度是1m。已经在分别照射3小时(在 As_2O_3 精炼玻璃的情况下)之后和30小时(在 Sb_2O_3 精炼玻璃的情况下)之后,色温降低 $>150\text{K}$,并且在辐射时间长于3小时的情况下,所述效果增强至少两倍。

[0181] 图5示出了含锰玻璃(实施例11)在照射之前和之后的衰减谱。已经通过用300W高压短弧氙灯照射3小时诱导的在约550nm处的波带,使得在这个波长范围内的衰减提高至高于300dB/km。

[0182] 图6示出了实施例玻璃25的衰减谱。

具体实施方式

[0183] 实施例

[0184] 为了制造根据本发明的玻璃,在高频加热的凝壳炉中在1500-1580°C下放置并熔化源于常规原料的组合物,不考虑不可避免的杂质,熔化3小时的时间。将熔体加热至温度1550-1630°C,然后精炼45分钟。然后将温度降至1540°C并用氧鼓泡30分钟。然后在15-20分钟的过程将温度降至1450°C并浇铸玻璃。从660°C开始,以10K/小时的速率冷却玻璃块,直到其达到环境温度为止。

[0185] 将结果总结于表1中。以基于氧化物的重量百分比示出光学玻璃/芯玻璃的组成的详细信息并且进行分析。此外, n_d 是指折射率, v_d 是指阿贝数, P_g, F 是指波长 g 和 F 的相对分散分数(relative fraction of dispersion), $\alpha_{20/300}$ 是指根据ISO7991在范围20°C至300°C内的线性热膨胀系数, T_g 是指根据ISO7884的玻璃化转变温度,密度是根据与阿基米德原理一致的Buoyancy浮选法的密度,CR是指根据ISO/WD13384的耐气候性,FR是指根据肖特(SCHOTT)法的耐污染性并且AR是指根据ISO/DIN10629的耐碱性。

[0186] 表1

[0187]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	48,79	42,73	47,71	48,6	51,8	33	47,5	42,8	43,73	33,47	43,31
B ₂ O ₃					8	8			11,88	11,63	
Al ₂ O ₃	9	2							0,22	0,19	
P ₂ O ₅											
Li ₂ O			0,9			1,8	0,82	0,71	0		0,7
Na ₂ O	9	6	8,3	8,2	9	4	6,86	5,8	5,67	4,9	5,8
K ₂ O			5,8	9,1	3	1	6,48	3,7	0,66	0,57	3,7
CaO											
SrO											
BaO	20	28	0,8	0,8	22	22	0,9	9,2	29,95	40,24	9
ZnO	1	8	34,4	33	6	30	27,6	21,2	7,63		21,2
La ₂ O ₃	9	5					5,64	10,7		6,32	10,8
ZrO ₂	3	8	1,8				3,81	4,9		2,46	4,9
HfO ₂	0,06	0,17	0,04				0,08	0,6		0,05	0,59
SnO ₂	0,15	0,10	0,25	0,3	0,2	0,2	0,31	0,39	0,26	0,17	0,15
MnO											0,00015
总和	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
性质											
n _d	1,5828	1,6097	1,58	1,567	1,556	1,617	1,58825	1,62361	1,5830	1,6240	1,6234
v _d	51,6	53,0				52,4	51,06	49,9	58,7	56	50,2
PgF							0,5538	0,5557			
α _(20-300°C) [10 ⁻⁶ /K]	7,9	8,1					8,74	8,22	8,18	9,25	7,96
Tg [°C]	529	617					534	563	573	584	568
ρ [g/cm ³]	2,97	3,49					3,13	3,44	3,23	3,6	3,44
CR [级别]	1	1					1	1			
AR [级别]	1.0	1.0					1.0	1.0			
FR [级别]	0	0					0	0			
D (1050nm) [dB/km]*	-	-	-	-	-	-	180	117	250	300	

[0188] *未照射

[0189] 表1续

[0190]

实施例	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	50	45	44	31.07	30.98	24.26	25.75	29.6	27.90
B ₂ O ₃	1	6	1	2.37	2.42	4.52	3.24	3.50	3.50
Al ₂ O ₃	1	4	2						
P ₂ O ₅	0.1	4	2						
Li ₂ O	3	5		0.86	1.09	0.45	0.86	0.86	1.22
Na ₂ O	2	2	3	1.04	1.04				

[0191]

K ₂ O	2	2	7	1.55	1.55	0.28			
CaO	1	6	5						
SrO								0.01	0.02
BaO	9.9	6	8	22.32	17.96	34.13	23.16	16.30	23.20
ZnO	23	14	25	16.84	19.61		14.23	21.60	16.20
La ₂ O ₃	5	5		15.73	13.89	13.29	23.24	18.40	18.50
Ta ₂ O ₅				3.35	6.50	21.57	4.58	4.80	4.70
ZrO ₂	2	1	3	4.75	4.81	1.45	4.84	4.40	4.30
SnO ₂	0.10	0.10	0.12	0.12	0.15	0.07	0.10	0.14	0.21
HfO ₂						0.02	0.09	0.08	0.07
性质									
n _d	1.5739	1.5588	1.5869	1.68826	1.69171	1.7316 2	1.7333 9	1.7086 3	1.7201 9
v _d	53.03	55.63	51.29	48.23	47.06	45.35	46.93	48.02	47.19
PgF	0.5446	0.5436	0.5536	0.558	0.559	0.562	0.5591	0.5589	0.5591
α _(20-300℃) [10 ⁻⁶ /K]	7.0	7.9	7.7	未确定	未确定	8.4	7.71	6.60	7.51
Tg [°C]	541	429	561	未确定	未确定	665	631	611	597
ρ [g/cm ³]	3.15	2.8	3.11	4.04	4.03	4.18	4.40	4.22	4.28
CR [级别]						1			
AR [级别]						1.0			
FR [级别]						1			
D(1050nm) [dB/km]*									1052

[0192] *未照射

[0193] 表1续

[0194]

实施例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	28.10	27.80	27.70	28.10	28.20	29.80	28.80	29.10	29.10	29.30
B ₂ O ₃	3.00	3.30	3.40	3.30	3.40	3.50	2.40	1.02	3.30	3.30
Al ₂ O ₃									0.02	
P ₂ O ₅										
Li ₂ O	0.80	1.09	0.96	0.85	0.89	0.88	0.88	0.93	0.92	0.89
Na ₂ O										
K ₂ O										
CaO										
SrO	0.02	0.02	0.02	0.02		0.02	0.03	0.03		0.03
BaO	28.30	22.50	22.40	25.40	28.40	22.00	29.60	29.60	29.30	29.60
ZnO	12.50	17.10	17.60	14.90	13.70	17.80	13.10	13.90	12.40	13.00
La ₂ O ₃	18.20	15.30	17.60	18.20	16.30	18.40	18.70	19.00	18.50	18.60
Ta ₂ O ₅	4.60	8.30	5.70	4.70	4.60	2.90	1.90	1.80	1.80	0.67
ZrO ₂	4.20	4.20	4.30	4.20	4.20	4.30	4.30	4.40	4.30	4.30
SnO ₂	0.09	0.14	0.12	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.09	0.09
HfO ₂	0.07	0.06	0.07	0.07		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
性质										
n _d	1.7177	1.724 0	1.721 1	1.717 9	1.713 9	1.715 9	1.714 5	1.719 0	1.707 4	1.704 3
v _d	47.61	46.03	46.94	47.44	47.79	46.84	48.17	47.71	48.87	49.12
PgF	0.5593	0.560 0	0.557 7	0.559 1	0.565 3	0.559 1	0.557 6	0.558 7	0.556 7	0.556 9
$\alpha_{(20-300^{\circ}\text{C})}$ [10 ⁻⁶ /K]	7.79	7.23	7.44	7.49	7.74	7.12	7.98	7.99	7.85	7.9
Tg [°C]	624	602	613	623	612	600	631	646	618	610
ρ [g/cm ³]	4.33	4.32	4.30	4.30	4.28	4.18	4.29	4.34	4.22	4.19
CR [级别]	1	1			1		1			
AR [级别]	1.0	1.0			1.0		1.0			
FR [级别]	1	1			2		2			
D(1050nm) [dB/km]*	721	883	738	518	637	660	898	714	1238	1193

[0195] *未照射

[0196] 在表2中,列出两种具有其相应组成的包层玻璃(根据分析,基于氧化物的重量百分比)。此外,n_d是指折射率, $\alpha_{20/300}$ 是指根据ISO7991在范围20°C至300°C内的线性热膨胀系数,EW是指在粘度10^{7,6}dPas下的软化温度,S是指根据ISO12116的耐酸性,L是指根据DIN ISO695的耐碱性。

[0197] 表2

[0198]

实施例	A	B
包层玻璃的类型	第1组	第2组
SiO ₂	73,9	69,9

B ₂ O ₃	9,60	1,0
Na ₂ O	6,60	12,6
K ₂ O	2,56	3,2
MgO	0,01	2,7
CaO	0,63	5,1
BaO	0,04	2,1
Al ₂ O ₃	6,62	4,0
TiO ₂		0,1
F	0,08	0,2
Cl	0,18	
Fe ₂ O ₃	4,E-02	
Sb ₂ O ₃	<0,005	
As ₂ O ₃	<0,005	0,1
总和	100,26	101
<u>性质</u>		
n _d	1,49	1,514
α (20-300°C) [10 ⁻⁶ /K]	5,5	9,1
EW [°C]	790	720
S [级别]	1	1
L [级别]	2	2

[0199] 因为根据本发明的玻璃特别适合作为光纤用芯玻璃,即表1的所选芯玻璃与表2的所选包层玻璃,所以制造了直径为30 μ m、50 μ m和70 μ m的光纤,并且测定了其物理数据,示于表3中。

[0200] 根据既定的杆-管拉伸工艺,在根据现有技术具有圆柱形烘箱的常规的杆-管拉伸机上进行纤维制造。根据DIN58141第1部分测定纤维的衰减。 $\ddot{O}W$ 是开度角并且根据DIN5814-3测定, $\Delta\ddot{O}W$ 是1m长和3.8m长且平均50 μ m宽的纤维的开度角的差。

[0201] 在以标准的光D65(色温6504K)照射之后测定从纤维发射的光在通过特定纤维距离之后的色温[K]。将结果列于表3中。以dB km⁻¹表示在不同的光的波长下的衰减并且以度数表示开度角以及开度角的差。

[0202] 表3

[0203]

来自表 1 的芯玻璃实施例	19	20	21	22	23	24
来自表 2 的包层玻璃实施例	A	A	A	A	A	A
阶梯折射率纤维性质						
在 550 nm 下的衰减, Ø 50 µm, [dB/km]	287	292	215	240	401	339
在 610 nm 下的衰减, Ø 50 µm, [dB/km]	374	411	306	333	469	386
ÖW 1 m, Ø 50 µm [°]	117	103	121	122	123	122
ÖW 3.8 m, Ø 50 µm [°]	99	83	113	104	108	113
ÖW 在 1 m 和 3.8 m 之间, Ø 50 µm [°]	18	20	8	18	15	9

[0204] 表3续

来自表 1 的芯玻璃实施例	25	26	27	28	29	30	26
来自表 2 的包层玻璃实施例	A	A	A	A	A	A	B
阶梯折射率纤维性质							
在 550 nm 下的衰减, Ø 50µm, [dB/km]	200	274	206	276	264	244	420
在 610 nm 下的衰减, Ø 50µm, [dB/km]	275	373	313	357	424	393	490
ÖW 1 m, Ø 50 µm [°]	121	109	120	65	118	118	102
ÖW 3.8 m, Ø 50 µm [°]	113	100	113	54	114	112	84
ÖW 在 1 m 和 3.8 m 之间, Ø 50 µm [°]	8	9	7	9	4	6	18

[0206] 下表4示出根据本发明的措施对实施例玻璃8的多种变体的影响:

[0207] 表4

[0208]

实施 例 8						
变体	鼓泡	D (920 nm) [dB/km]	Δ (900-700 nm)	D 1050 nm [dB/km]	T 鼓泡 [°C]	t 鼓泡 [分钟]
a	是	158	32	170	1450	30
b	是	196	44	207	1430	30
c	是	339	132	368	1450	15
d	是	286	102	310	1450	30
e	是	206	54	238	1400	30
f	是	266	95	290	1450	30
g	是	225	61	245	1450	30
h	是	117	17	129	1440	30
i	是	116	19	125	1450	30
j	是	116	-5	118	1480	30
k	是	174	22	183	1450	30
l	是	208	48	222	1480	30
m	是	127	16	136	1480	30
n	否	801	338	864	-	-
o	否	663	255	714	-	-

[0209] 不同的衰减一方面是源于不同的精炼温度,另一方面源于原料是从不同的制造商购买的事实。从所有度量值都可见,鼓泡过程对衰减具有最强的影响。

[0210] 表5

[0211]

实施 例 7						
变体	鼓泡	D (920 nm) [dB/km]	Δ (900-700 nm)	D 1050 nm [dB/km]	T 鼓泡 [°C]	t 鼓泡 [分钟]
a	否	338	126	410	-	-
b	是	253	94	279	1460	30

[0212] 还对于实施例7,示出在鼓泡和衰减之间有明显的关系。

[0213] 下表6示出在样品中的 Sn^{2+} 含量和一方面精炼温度以及另一方面鼓泡之间的关系(量以重量%表示)。

[0214] 表6

	玻璃	LT* (°C)	鼓泡	Sn^g	Sn^{2+}	Sn^{2+}/Sn
	8	1700	是	0.1	0.005	5%
[0215]	8	1550	否	0.1	0.005	5%
	7	1800	否	0.11	0.010	10%
	8	1700	否	0.11	0.010	10%
	8	1710	否	0.11	0.014	13%

[0216] *精炼温度;^g Sn总量

[0217] 可见在高温下较大部分的锡以还原形式存在。因此 SnO_2 充当精炼剂,然而非常高的温度是必需的。该表示出在根据本发明在精炼步骤之后进行鼓泡的情况下, Sn^{2+} 含量降低。鼓泡过程的影响是特别明显的。 Sn^{2+} 与锡的总含量的比率与 Fe^{2+} 与铁的总含量的比率处于同一级别。

[0218] 测得值与高的测量误差相关。因此,根据本发明的玻璃的特征在于以dB/km表示的衰减。以上实施例示出,玻璃中的 Fe^{2+} 含量降低对衰减具有强的积极影响。这通过相对低的精炼温度来促进,所述相对低的精炼温度通过氧化和均化玻璃并且减少散射项的另外的 O_2 鼓泡,和通过使用高纯原料,而允许用 SnO_2 的精炼工艺。

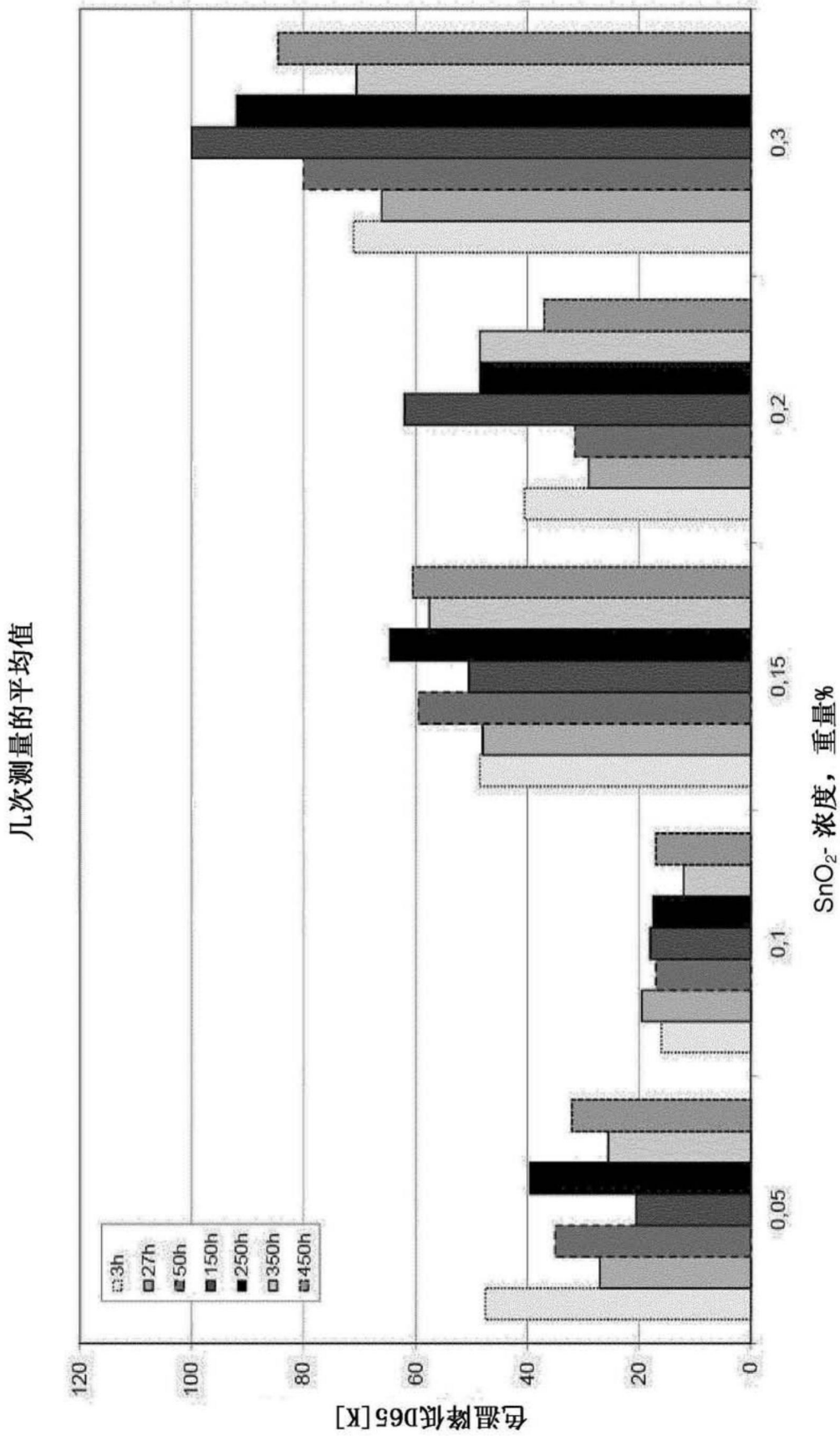


图1

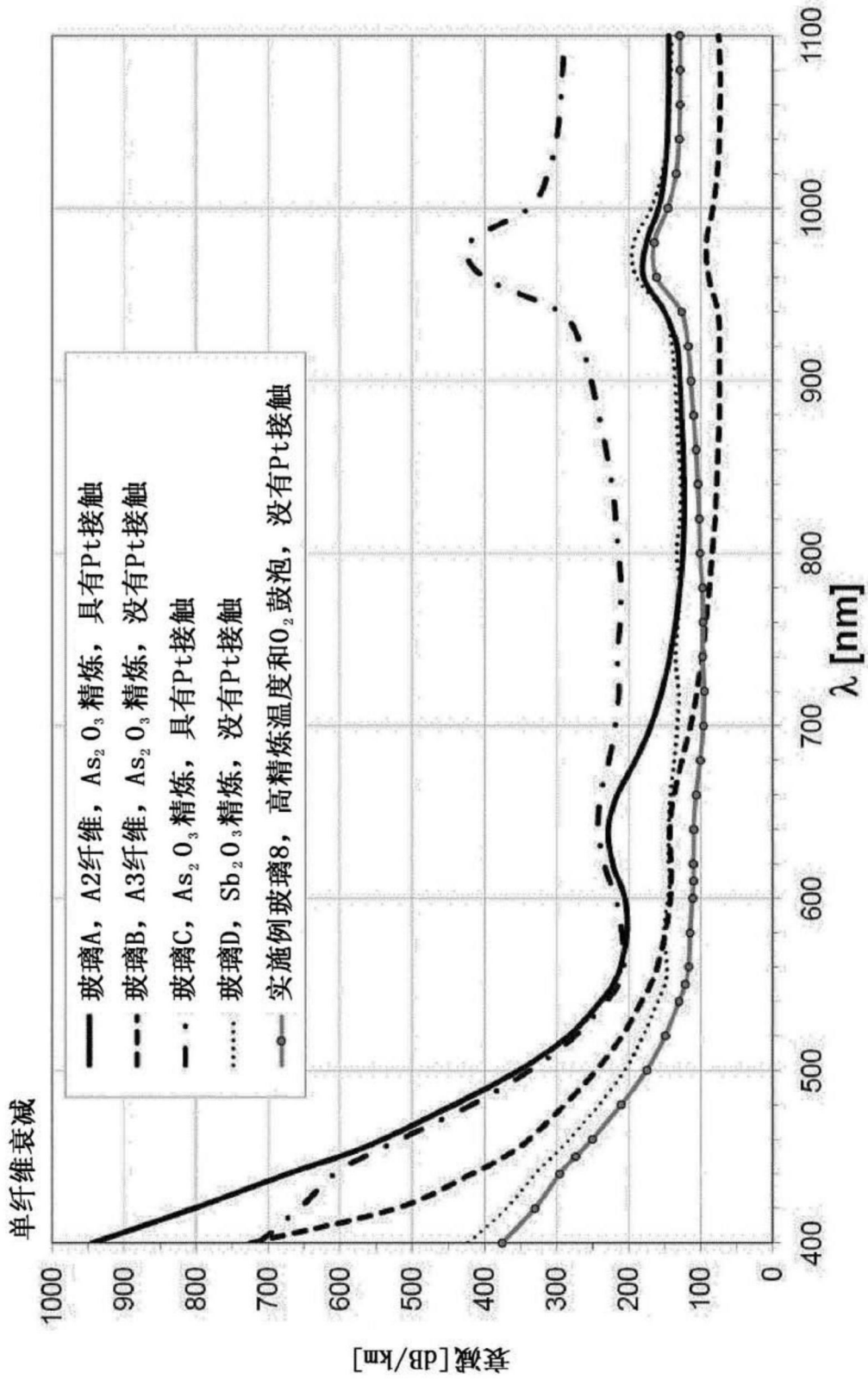


图2

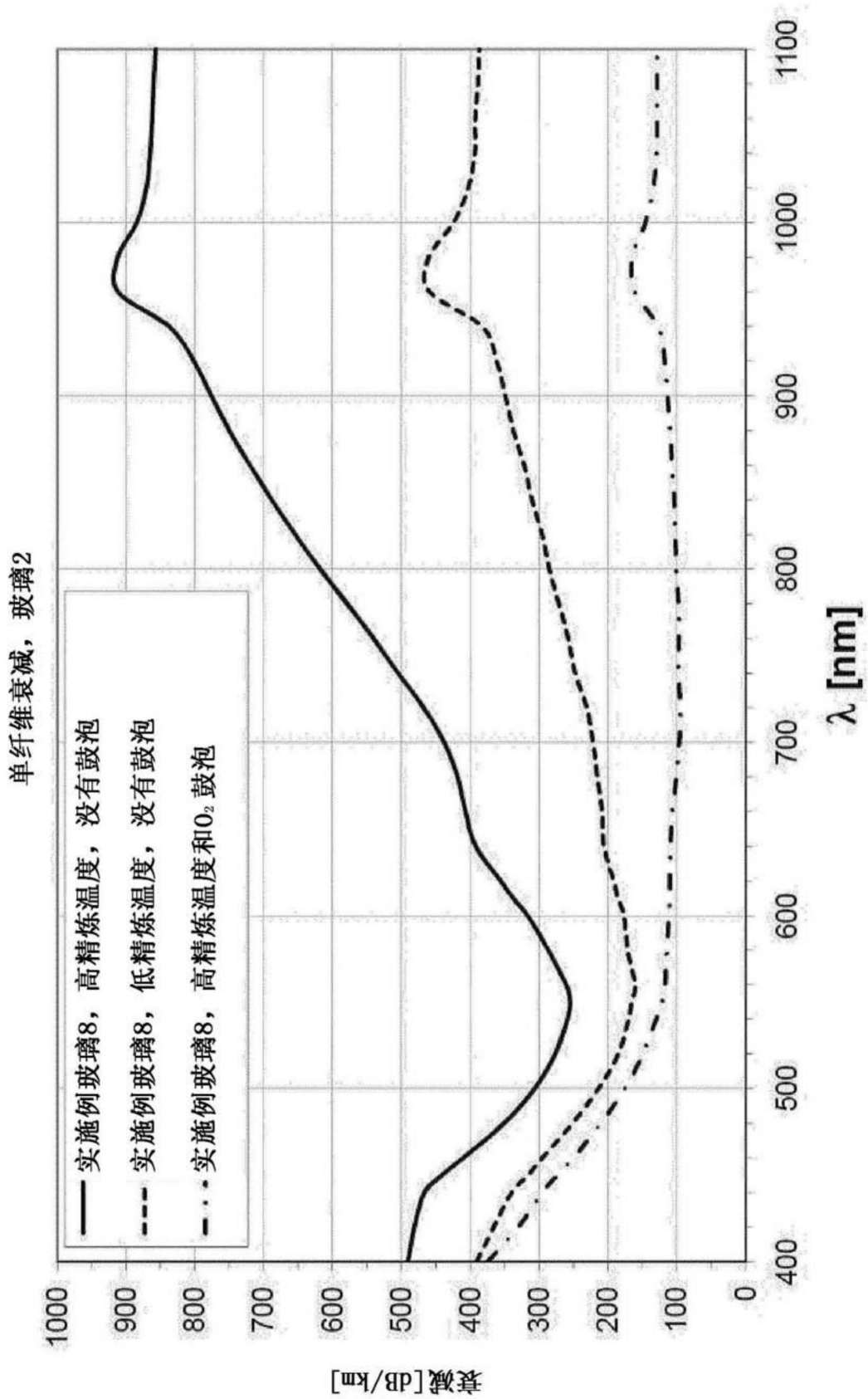


图3

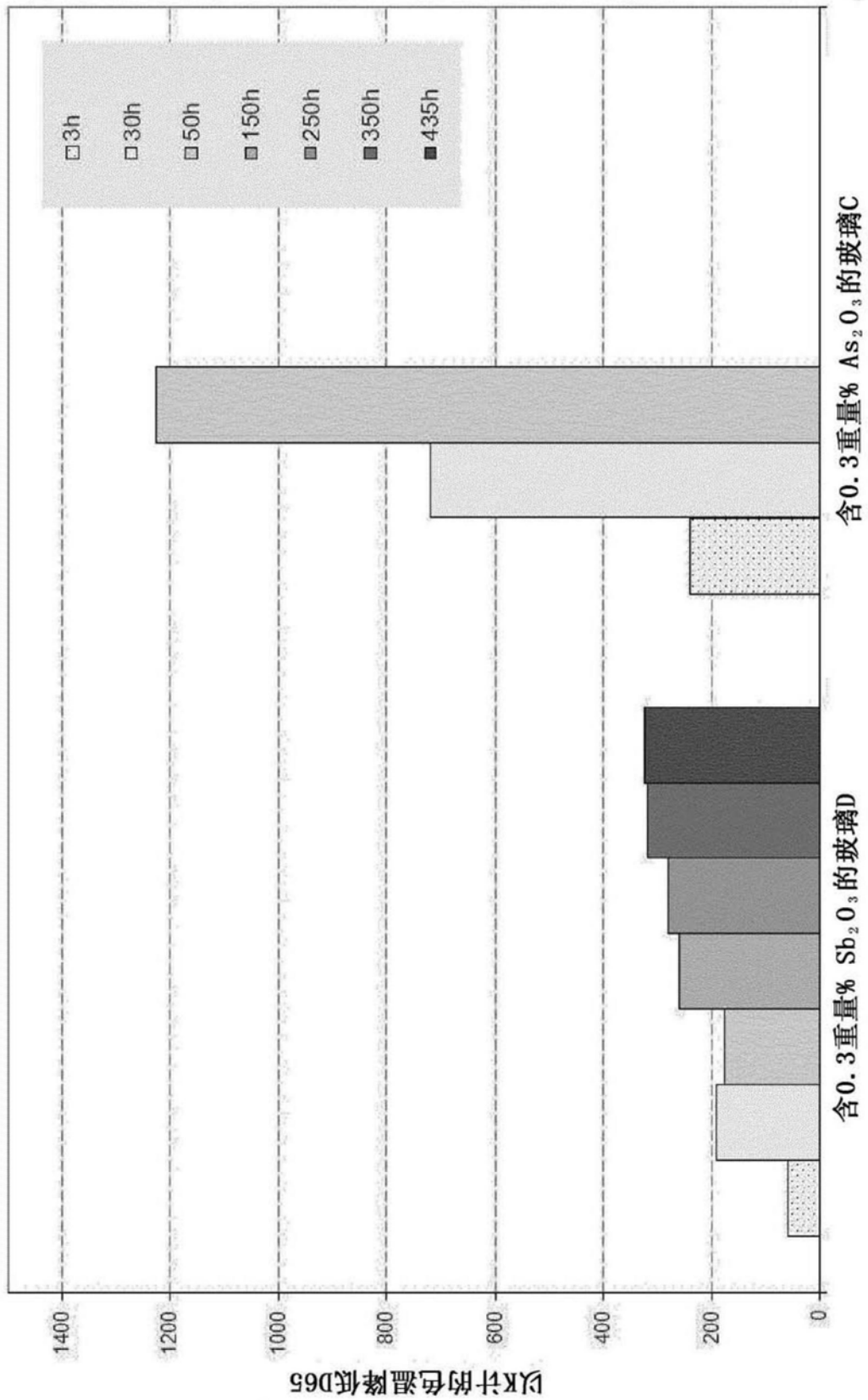


图4

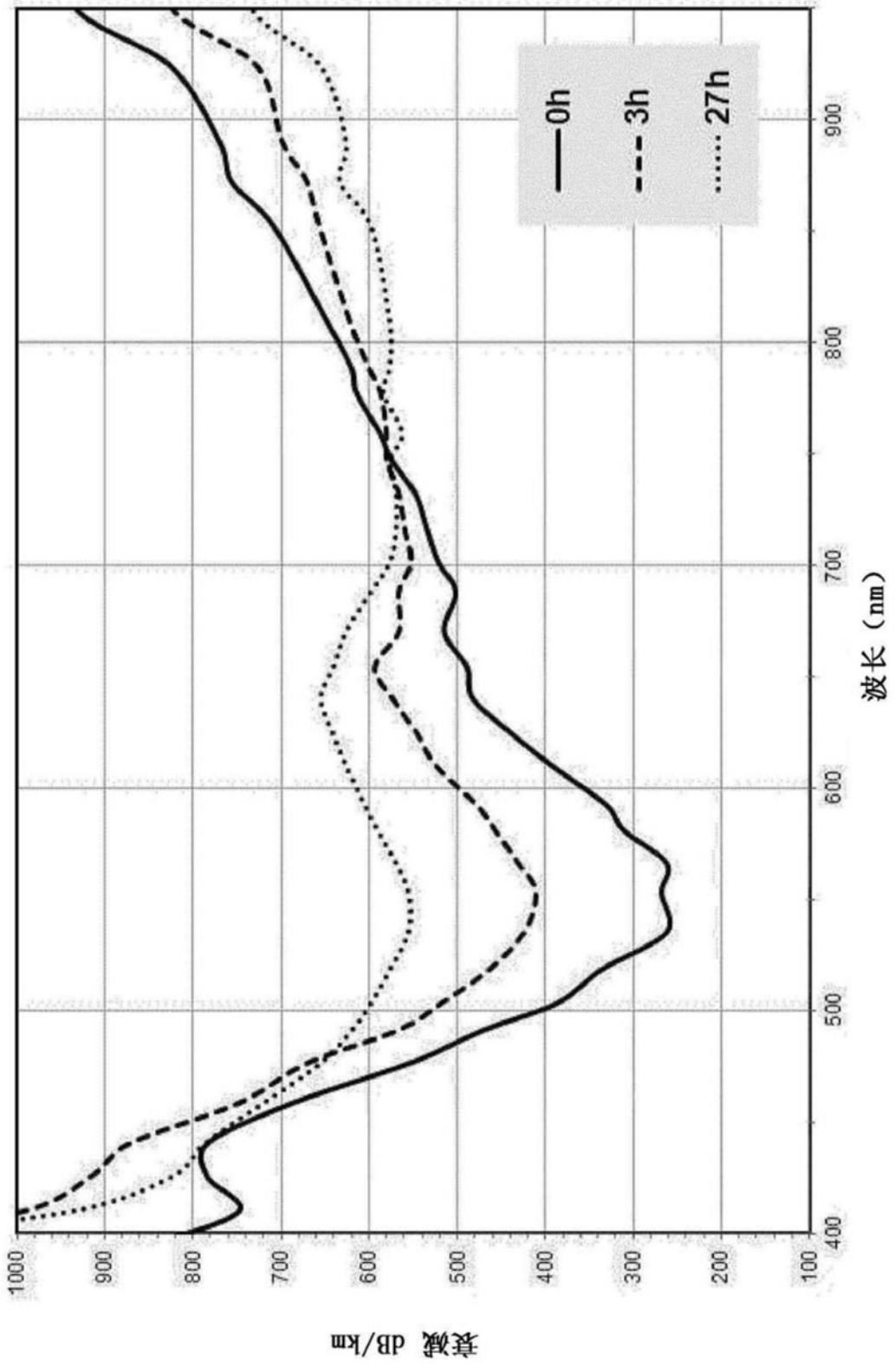


图5

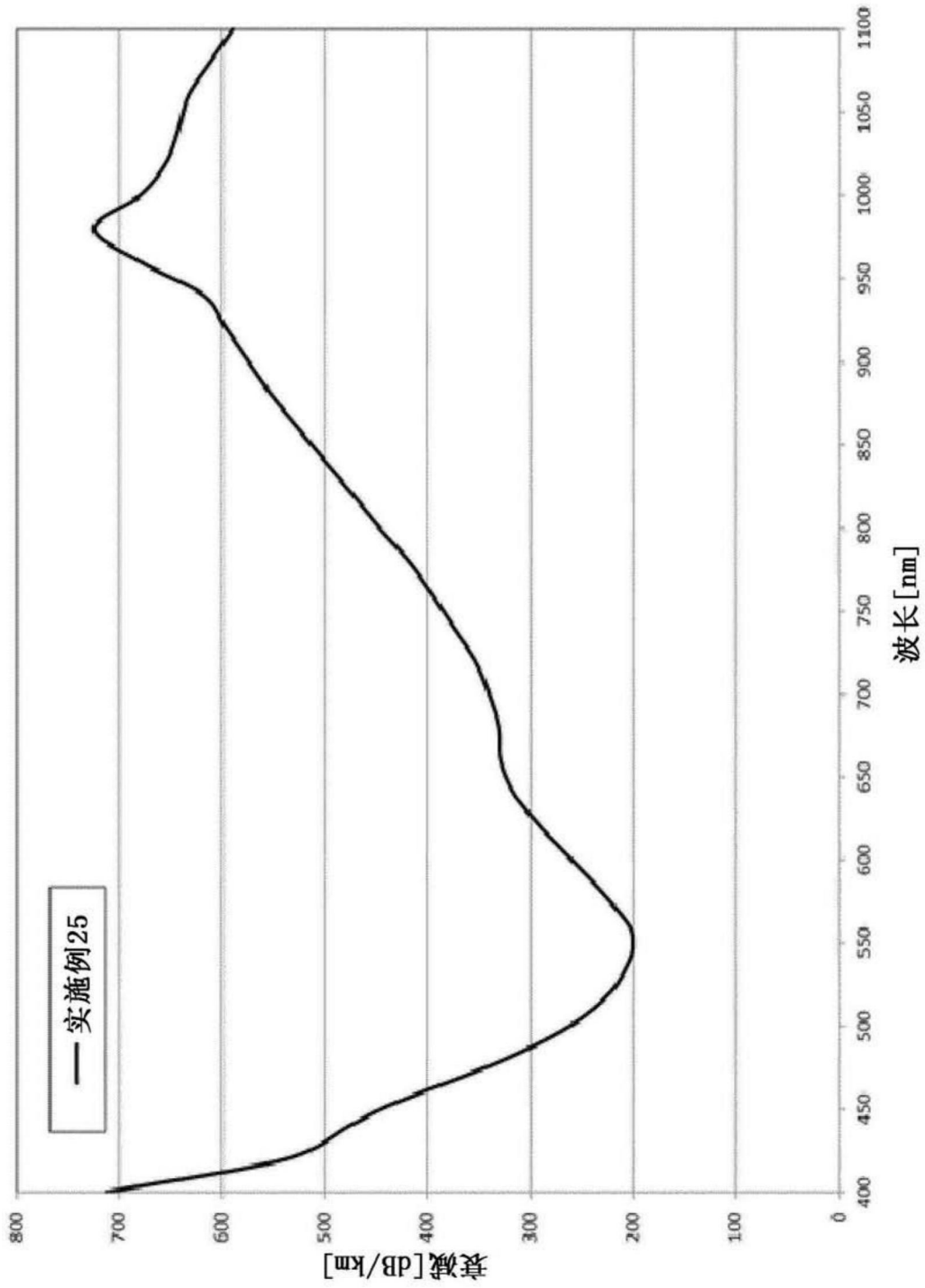


图6