



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243697

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 03 C 13/04

(22) Přihlášeno 01 10 84
(21) PV 7452-84

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 07 87

(75)

Autor vynálezu

FANDERLIK IVAN ing. CSc., HRADEC KRÁLOVĚ

(54) Sklo s vysokým indexem lomu a vysokého spektrálního
prostupu vhodné zejména pro výrobu optických vláken

Sklo s vysokým indexem lomu, vysokým spektrálním průstupem ve funkční oblasti 430 až 900 nm a požadovanou délkovou teplotní roztažností vzhledem k obalovému sklu a zátavu do rámečku ze slitiny železa Fe, niklu Ni, chromu Cr, je určeno zejména pro výrobu optických vláken a následně k výrobě destiček z vláknové optiky.

Sklo obsahuje v hmotnostní koncentraci 10 až 14,5 % oxidu křemičitého SiO_2 , 0,1 až 0,3 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 16 až 17,5 % oxidu lantanitého La_2O_3 , 18 až 12,5 % oxidu boritého B_2O_3 , 26 až 27 % oxidu barytého BaO , 16 až 18 % oxidu titanitého TiO_2 , 6 až 9 % oxidu strontnatého SrO , 0,1 až 3 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 .

Jsou kladeny vysoké požadavky na čistotu surovin, kterými jsou uvedené oxidy vnášeny do skla. Je definována přítomnost příměsí železa Fe v surovinách.

Vynález se týká složení skla s vysokým indexem lomu, vysokým spektrálním prostupem ve funkční oblasti 430 až 900 nm, vhodného zejména k výrobě optických vláken. Optická vlákna se skládají z jádrového a obalového skla.

Stavením těchto vláken vznikají destičky z vláknové optiky, které se obvykle zatajují do kovového rámečku. Vhodným kovovým rámečkem je slitina ze soustavy železa Fe, niklu Ni a chromu Cr, která vykazuje součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$20-300\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 10^6 = 8,5\text{ K}^{-1}.$$

Sklo pro tyto účely musí vykazovat tak vysoký index lomu, aby po potažení obalovým sklem vykazovalo vytažené vlákno co nejvyšší číselnou aperturu $A = 1,0$. Současně musí, vzhledem k použití, vykazovat zejména pro oblast vlnových délek 430 až 900 nm co nejvyšší prostup záření při tloušťce 5 mm minimálně 80 %, dále musí vykazovat vhodnou teplotní roztažnost pro zátav do kovového rámečku. Používané obalové sklo má v tomto případě součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$20-300\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 10^6 = 8,3\text{ K}^{-1}.$$

Jádrová skla pro uvedené použití jsou uvedena v patentu NSR č. 1 596 948. Sklo obsahuje v hmotnostní koncentraci 5 až 15 % oxidu křemičitého SiO_2 , 7 až 15 % oxidu boritého B_2O_3 , 0 až 4 % oxidu vápenatého CaO , 22 až 30 % oxidu barnatého BaO , 2 až 5 % oxidu tantaličného Ta_2O_5 , 18 až 29 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 8 až 14 % oxidu titaničitého TiO_2 , 2 až 9 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , 0 až 4 % oxidu draselného K_2O , 0 až 4 % oxidu sodného Na_2O , 0 až 4 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 0 až 1 % oxidu lithného Li_2O .

Součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$425\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 10^6 = 9,33\text{ až }9,54,$$

index lomu $n_d = 1,772\text{ až }1,88$.

Australský patent č. 56 990/69 uvádí sklo složení ve hmotnostní koncentraci 19 až 22 % oxidu boritého B_2O_3 , 34 až 38 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 2 až 5 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 6 až 9 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , 8 až 15 % oxidu niobičného Nb_2O_5 , 4 až 12 % oxidu tantaličného Ta_2O_5 , 8 až 20 % oxidu thoričitého ThO_2 , méně než 6 % oxidu barnatého BaO , méně než 3 % oxidu titaničitého TiO_2 .

Součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$425\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 10^6 = 6,94\text{ až }7,26\text{ K}^{-1}.$$

$n_d = 1,85\text{ až }1,91$.

Australský patent č. 17 343/67 udává sklo složení ve hmotnostní koncentraci 35 až 62 % oxidu germaničitého GeO_2 , 10 až 30 % oxidu barnatého BaO , 0 až 25 % oxidu titaničitého TiO_2 , 0 až 15 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 0 až 10 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , 0 až 5 % oxidu tantaličného Ta_2O_5 , 5 až 15 % oxidu zinečnatého ZnO .

Součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$425\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 10^6 = 6,8\text{ až }7,8\text{ K}^{-1};$$

$n_d = 1,81\text{ až }1,90$.

Sovětský patent č. 192 374 uvádí sklo složení ve hmotnostní koncentraci 22 až 30 % oxidu křemičitého SiO_2 , 30 až 33 % oxidu olovnatého PbO , 7 až 19 % oxidu barnatého BaO , 4 až 12 % oxidu kademnatého CdO , 2 až 9 % oxidu zinečnatého ZnO , 3 až 5 % oxidu titaničitýho TiO_2 , 2 až 4 % oxidu boritého B_2O_3 , 3 až 4 % oxidu draselného K_2O , méně než 3 % oxidu vápenatého CaO a oxidu strontnatého SrO , méně než 6 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , méně než 1 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 0,3 % oxidu arzenitého As_2O_3 , 3 až 7 % oxidu lanthanitého La_2O_3 .

$$n_d = 1,725 \text{ až } 1,739.$$

Francouzský patent č. 1 555 790 udává sklo složení ve hmotnostní koncentraci 5 až 30 % oxidu křemičitého SiO_2 , 7 až 25 % oxidu boritého B_2O_3 , 5 až 15 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 2 až 20 % oxidu titaničitého TiO_2 , 15 až 45 % oxidu barnatého BaO , 0 až 15 % oxidu vápenatého CaO , 0 až 15 % oxidu strontnatého SrO , 0 až 12 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 0 až 12 % oxidu tantalického Ta_2O_5 , 0 až 8 % oxidu thoričitého ThO_2 , 0 až 8 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 .

Součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$300 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot 10^6 = 8,8 \text{ K}^{-1};$$

$$n_d = 1,80.$$

Anglický patent č. 1 027 958 uvádí sklo složení ve hmotnostní koncentraci 25 až 40 % oxidu křemičitého SiO_2 , 0 až 30 % oxidu boritého B_2O_3 , 15 až 45 % oxidu barnatého BaO , 5 až 40 % oxidu niobičného Nb_2O_5 , 0 až 15 % oxidu vápenatého CaO a oxidu strontnatého SrO , 0 až 10 % oxidu zinečnatého ZnO a oxidu kademnatého CdO , 0 až 5 % oxidu sodného Na_2O a oxidu draselného K_2O , a oxidu lithného Li_2O , 0 až 36 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 0 až 5 % oxidu titaničitého TiO_2 a oxidu zirkoničitého ZrO_2 a oxidu hafničitého HfO_2 a oxidu thoričitého ThO_2 , 20 až 40 % oxidu niobičného Nb_2O_5 .

$$n_d = 1,68 \text{ až } 1,81.$$

Patent NSR č. 1 496 524 udává sklo složení v hmotnostní koncentraci 5 až 40 % oxidu niobičného Nb_2O_5 , 25 až 40 % oxidu křemičitého SiO_2 , 15 až 45 % oxidu barnatého BaO , 0 až 36 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 0 až 15 % oxidu vápenatého CaO , 0 až 15 % oxidu strontnatého SrO , 0 až 10 % oxidu zinečnatého ZnO , 0 až 10 % oxidu kademnatého CdO , 0 až 5 % oxidu sodného Na_2O , 0 až 5 % oxidu draselného K_2O , 0 až 5 % oxidu lithného Li_2O , suma Nb_2O_5 a Ta_2O_5 do 90 %, suma SiO_2 a B_2O_3 do 70 %.

$$n_d = 1,68 \text{ až } 1,81.$$

Patent NDR č. 84 899 uvádí sklo složení v hmotnostní koncentraci 0 až 20 % oxidu křemičitého SiO_2 , 0 až 30 % oxidu boritého B_2O_3 , 0 až 15 % oxidu germaničitého GeO_2 , 15 až 30 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 0 až 10 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , 0 až 25 % oxidu tantalického Ta_2O_5 , 0 až 25 % oxidu niobičného Nb_2O_5 , 0 až 5 % oxidu titaničitého TiO_2 , 5 až 25 % oxidu barnatého BaO , 5 až 25 % oxidu vápenatého CaO , 0 až 5 % oxidu hlinitého Al_2O_3 .

Součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$0-300 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot 10^6 = 6,8 \text{ K}^{-1};$$

$$n_d = 1,805.$$

Patent SSSR č. 451 646 udává sklo složení v hmotnostní koncentraci 10 až 19 % oxidu křemičitého SiO_2 , 9 až 14 % oxidu boritého B_2O_3 , 16 až 23 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 8 až 14 % oxidu titaničitého TiO_2 , 24 až 33 % oxidu barnatého BaO , 1 až 6 % oxidu zirkoničitého

ZrO_2 , 1 až 11 % oxidu niobičného Nb_2O_5 , 1 až 11 % oxidu tantaličného Ta_2O_5 , 0,5 až 10 % oxidu germaničitého GeO_2 , 1 až 12 % oxidu kadmennatého CdO , 0,3 až 3 % oxidu arzenitého As_2O_3 .

$$n_d = 1,81.$$

Patent USA č. 3 879 207 uvádí sklo složené v hmotnostní koncentraci 4 až 16 % oxidu boritého B_2O_3 , 10 až 20 % oxidu křemičitého SiO_2 , 1 až 4 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 31 až 35 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 12 až 16 % oxidu barnatého BaO , 2 až 6 % oxidu zinečnatého ZnO , 4 až 8 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , 5 až 13 % oxidu niobičného Nb_2O_5 , 2 až 10 % oxidu tantaličného Ta_2O_5 .

Součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$30-300^\circ\text{C} \cdot 10^6 = 7,20 \text{ až } 7,24 \text{ K}^{-1}$$

$$n_d = 1,802 \text{ až } 1,808.$$

Uvedená skla nezajišťují požadované hodnoty součinitele délkové teplotní roztažnosti pro zátav s kovovým rámečkem, jehož

$$20-300^\circ\text{C} \cdot 10^6 = 8,5 \text{ K}^{-1}$$

a současně požadované hodnoty indexu lomu. Ve většině případů se neuvádí spektrální prostup. Vnesením oxidů tantaličného Ta_2O_5 , oxidu niobičného Nb_2O_5 , oxidu thoričitého ThO_2 , oxidu germaničitého GeO_2 a oxidu hafničitého HfO_2 se jejich výroba stává příliš nákladná, přičemž vnášené oxidy olovnatý PbO a kadmennatý CdO vzhledem k finálnímu zpracování skel, nejsou zcela vhodné.

Uvedené nevýhody se odstraní u skla složení podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje v hmotnostní koncentraci 10 až 14,5 % oxidu křemičitého SiO_2 , 0,1 až 0,3 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 16 až 17,5 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 11 až 12,5 % oxidu boritého B_2O_3 , 26 až 27 % oxidu barnatého BaO , 16 až 18 % oxidu titaničitého TiO_2 , 6 až 9 % oxidu strontnatého SrO , 0,1 až 3 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 .

Suroviny, jimiž se uvedené oxidy do skla vnášejí, mohou obsahovat jednotlivě v hmotnostní koncentraci železa Fe maximálně mletý křemen 0,0001 %, hydroxid hlinitý 0,002 %, oxid lanthanitý 0,003 %, kyselina boritá 0,00006 %, dusičnan barnatý 0,00006 %, oxid titaničitý 0,003 %, dusičnan strontnatý 0,00006 %, oxid zirkoničitý 0,002 %.

Sklo podle vynálezu splňuje, oproti známým sklům souhrnně všechny požadavky kladené na jeho vlastnosti a tím se zvyšuje jeho funkční i užitná hodnota. Je vhodné vzhledem k vysokému indexu lomu a vysokému spektrálnímu prostupu především pro výrobu optických vláken.

Příkladné provedení skla podle vynálezu je popsáno dále.

Sklo obsahuje v hmotnostní koncentraci 14,2 % oxidu křemičitého SiO_2 , 0,3 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 17,4 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 12,4 % oxidu boritého B_2O_3 , 27,0 % oxidu barnatého BaO , 17,5 % oxidu titaničitého TiO_2 , 8,7 % oxidu strontnatého SrO , 2,5 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 .

Spektrální prostup skla v ultrafialové a viditelné oblasti spektra významně ovlivňují nečistoty, tvořící příměsi použitých surovin, zejména barvicí ionty železa Fe . Je tedy nutné k vnášení oxidů do skla použít surovin definované čistoty, podle vynálezu.

Aby uvedené nečistoty neznečistily sklo při přípravě vsázky a v průběhu tavení, je

nutné vyloučit kontaminaci s prachovými nečistotami přítomnými v ovzduší, míchat kmen v nekovových konteinerech, nakládat kmen do pánvičky nekovovou lopatkou. Sklo je nutné tavit v pánvičce zhotovené z velmi čisté platiny Pt, stejně tak homogenizaci skla provádět vrtulovým míchadlem zhotoveným z velmi čisté platiny Pt.

Pro tavení skla je nutné vyčlenit platinovou pánvičku včetně vrtulového míchadla a netavit v ní sklo jiného chemického složení. Sklo je taveno při teplotě 1 250 °C, lití skla do bloku se provede při teplotě 950 °C.

Sklo podle vynálezu vykazuje index lomu $n_e = 1,82741$,

$$n_d = 1,82144,$$

$$\text{střední disperze } n_F - n_C = 0,02568,$$

$$n_F - n_C = 0,02529,$$

součinitel délkové teplotní roztažnosti α

$$20-300\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 10^6 = 8,5\text{ K}^{-1},$$

prostup záření pro vlnovou délku 430 nm při tloušťce 5 mm je 82 % a pro vlnovou délku 900 nm je 87 %. Při použití obalového skla s indexem lomu $n_g = 1,52$ je číselná apertura $A = 1,014$. Sklo nekrytalizuje při zahřívání po dobu 4 h v rozmezí teplot 709 až 972 °C.

Sklo podle vynálezu lze kromě výroby optických vláken a destiček pro vláknovou optiku použít i v klasické optice, pro výrobu speciálních optoelektronických prvků, apod.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Sklo s vysokým indexem lomu a vysokého spektrálního prostupu vhodné zejména pro výrobu optických vláken, vyznačující se tím, že obsahuje v hmotnostní koncentraci 10 až 14,5 % oxidu křemičitého SiO_2 , 0,1 až 0,3 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 16 až 17,5 % oxidu lanthanitého La_2O_3 , 11 až 12,5 % oxidu boritého B_2O_3 , 26 až 27 % oxidu barnatého BaO , 16 až 18 % oxidu titaničitého TiO_2 , 6 až 9 % oxidu strontnatého SrO , 0,1 až 3 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , přičemž suroviny, jimiž se uvedené oxidy vnášejí do skla, mohou obsahovat jednotlivě v hmotnostní koncentraci železa Fe maximálně do 0,0001 % mletý křemen, 0,002 % hydroxid hlinitý, 0,003 % oxid lanthanitý, 0,00006 % kyselina boritá, 0,00006 % dusičnan barnatý, 0,003 % oxid titaničitý, 0,00006 % dusičnan strontnatý, 0,002 % oxid zirkoničitý.