



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3443/85

(51) Int.Cl.5

C 03 B 37/018

(22) Indleveringsdag: 29 jul 1985

(41) Alm. tilgængelig: 31 jan 1986

(44) Fremlagt: 11 maj 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 30 jul 1984 JP 157616/84

(71) Ansøger: \*Sumitomo Electric Industries Ltd.; No. 15, Katahama 5-chome; Higashi-ku; Osaka-shi; Osaka-fu, JP

(72) Opfinder: Michihisa \*Kyoto; JP, Minoru \*Watanabe; JP, Yoichi \*Ishiguro; JP

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af glasræmne til optiske fibre

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

3443-85

Fremgangsmåde til fremstilling af et glasræmne til en optisk fiber, hvor et glasræmateriale flammehydrolyseres til dannelse af fine glaspartikler, de fine glaspartikler afsættes på et udgangssubstrat til dannelse af et porøst ræmne, det porøse ræmne dehydratiseres i en atmosfære omfattende chlor eller en chlorholdig forbindelse, og det porøse ræmne sintres til dannelse af et transparent glasræmne, ved hvilken fremgangsmåde dehydratiseringstrinet eller dehydratiserings-/sintringstrinet udføres i et muffelrør fremstillet af et materiale, der indeholder:

(a) MgO og Na<sub>2</sub>O i en total mængde på ikke over 0,2 vægtprocent,

(b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i en mængde på ikke over 0,03 vægtprocent, og

(c) kobber i en mængde på ikke over 0,3 ppm,

idet der ud fra det fremstillede glasræmne fremstilles en optisk fiber, der indeholder færre urenheder og som har forbedret lystransmissionsdæmpning og mekanisk styrke.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et glasråemne til en optisk fiber. Mere specifikt angår opfindelsen en fremgangsmåde til fremstilling af et glasråemne til anvendelse ved fremstilling af en optisk fiber indeholdende færre urenheder og med forbedret lystransmissionsdæmpning og mekanisk styrke.

Metoder, der er egnede til masseproduktion af et glasråemne til anvendelse ved fremstilling af en optisk fiber, omfatter den aksiale dampfaseafsætningsmetode (i det følgende betegnet "VAD-metoden") og den ydre dampfaseafsætningsmetode (i det følgende betegnet "OVPD-metoden"). Disse afsætningsmetoder omfatter flammehydrolyse af et glasråmateriale såsom  $\text{SiCl}_4$ , der eventuelt indeholder et additiv (fx  $\text{GeO}_2$ ) i en oxyhydrogenflamme til dannelse af fine glaspartikler af rent kvarts ( $\text{SiO}_2$ ) eller kvarts indeholdende additivet, afsætning af fine glaspartikler på et udgangsemne til fremstilling af et porøst råemne bestående af en masse af fine glaspartikler (som også betegnes et "sodråemne" eller "sodmasse") efterfulgt af opvarmning og sintring af det porøse råemne ved en høj temperatur for at opnå et transparent råemne, dvs. et glasråemne.

Ved VAD-metoden afsættes de fine glaspartikler på det roterende udgangsemne parallelt med emnets rotationsakse for på den måde kontinuerligt at fremstille et massivt cylindrisk porøst råemne (jfr. USA-patentskrift nr. 4.135.901). Ved OVPD-metoden dannes flere lag af de fine glaspartikler på en roterende stav fremstillet af fx aluminiumoxid og kvartsglas fra en retning, der er vinkelret på stavens rotationsakse, til fremstilling af et cylindrisk porøst råemne omkring staven (jfr. USA-patentskrift nr. 3.711.262, nr. 3.737.292 og nr. 3.737.293). Det således fremstillede porøse råemne opvarmes og sintres ved høj temperatur i en atmosfære af inert gas såsom helium for at omdanne det til et transparent glasråemne.

Det kræves for en praktisk anvendt optisk fiber, at den har lav lystransmissionsdæmpning, og det er essentielt for den optiske fiber, at den har en total lystransmissionsdæmpning på ikke over 1 dB/km ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ , som

5 anvendes til optisk kommunikation over lange afstande. Med henblik herpå bør mængden af residualt vand i den optiske fiber, hvilket absorberer lys med en bølgelængde på 1,38  $\mu\text{m}$  og således påvirker lystransmission ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ , formindskes så meget som muligt. Fig. 1 viser

10 sammenhængen mellem mængden af residualt vand (ppm) i den optiske fiber og forøgelsen af lystransmissionsdæmpningen ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$  (dB/km). Som det kan ses i fig. 1 bør mængden af residualt vand være mindre end 0,3 ppm for at opnå en dæmpning på under 0,3 dB/km.

15 Eftersom den teoretiske nedre grænse for lystransmissionsdæmpning ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ , der kan tilskrives glasset selv, er 0,3-0,4 dB/km, andrager den totale dæmpning ved denne bølgelængde 0,6-0,7 dB/km.

Det er derfor nødvendigt at reducere den

20 lystransmissionsdæmpning, der kan tilskrives andre faktorer, især absorption på grund af urenheder såsom overgangsmetaller (fx kobber og jern), som inducerer stor dæmpning.

Tabel 1 viser mængder af grundstofurenheder, der forårsager

25 en lystransmissionsdæmpning på 20 dB/km ved en bølgelængde på 0,8  $\mu\text{m}$ .

Tabel 1

| Grundstof | Mængde (ppb) |
|-----------|--------------|
| V         | 19           |
| Cr        | 33           |
| Mn        | 833          |

3

|    |     |
|----|-----|
| Fe | 425 |
| Co | 816 |
| Ni | 712 |
| Cu | 9   |

5

Som det kan ses af tabel 1, er det nødvendigt at reducere mængden af urenheder til mindre end 1 ppb med henblik på at sænke lystransmissionsdæmpningen i den optiske fiber.

- Endvidere bør den optiske fiber, der anvendes til optisk telekommunikation over lang afstand, være en afgang fiber med forbedret mekanisk styrke. Med henblik på den mekaniske styrke er forurening af glasrømmet med alkaliske metalmaterialer såsom magnesiumoxid ikke at foretrække, eftersom sådanne materialer vil devitrificere glasrømmets overflade og nedsætte rømmets vandmodstandsdygtighed. Dette er klart ud fra den kendsgerning, at styrken af en optisk fiber af multikomponenttypen indeholdende en stor mængde alkalimetall falder med tiden, og faldet i styrken er mere alvorligt i en atmosfære indeholdende meget vand. Fx er trækstyrken ved brud af en optisk fiber af multikomponenttypen med en yderdiameter på 150  $\mu\text{m}$  3-5 kg, hvilket er mindre end halvdelen af trækstyrken for en optisk kvartsfiber (jfr. Noda et al., "Optical Fiber Transmission", 1981, s. 116, redigeret af Denshitsu-shin Gakkai).

Som diskuteret i det ovenstående skal følgende faktorer være opfyldt for at fremstille en optisk fiber, der skal anvendes ved telekommunikation over lang afstand ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$  og en lystransmissionsdæmpning på under 1 dB/km:

Til sænkning af lystransmissionsdæmpningen:

- 1) Mængden af residualt vand bør være mindre end 0,3 ppm.

- 2) Indholdet af overgangsmetaller såsom kobber og jern bør være mindre end 1 ppb.

Til forbedring af den mekaniske styrke:

- 3) Forurening af glasråemnets overflade med  
5 alkalimetaller såsom magnesium bør forhindres.

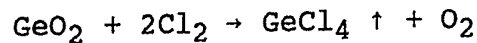
Selv om det har været omtalt, at faktorerne 1) og 2) nedsætter lystransmissionsdæmpningen, findes der ingen konventionel metode, der tilfredsstiller begge faktorerne 1) og 2). Langt mindre har der været foreslået nogen  
10 metode, der tilfredsstiller faktoren 3).

Ved fremgangsmåden til fremstilling af et glasråemne under anvendelse af flammehydrolyse til syntetisering af de fine glaspartikler er dehydratisering af sodråemnet nødvendig, eftersom en del uomsat vand til en vis grad forurener  
15 sodråemnet. Dehydratiseringen udføres før eller samtidig med sintringen af sodråemnet ved en høj temperatur i en atmosfære indeholdende chlor. Fx dehydratiseres og sintres et porøst råemne fremstillet ved OVPD-metoden samtidig ved gradvis indføring deraf fra den ene ende ind i en ovn, der  
20 har en heliumatmosfære indeholdende chlor, og som er holdt ved ca. 1500°C. En optisk fiber fremstillet ud fra det således dehydratiserede glasråemne har dæmpningskarakteristika som vist ved kurve A i fig. 2. Hvis der ikke er indeholdt chlor i dehydratiseringsatmosfæren, har  
25 en fremstillet optisk fiber dæmpningskarakteristika som vist ved kurve B i fig. 2 (jfr. USA-patentskrift nr. 3.993.454). Som det kan ses af fig. 2, forsvinder absorptionen ved en bølgelængde på 0,95  $\mu\text{m}$ , der skyldes residualt vand, når råemnet dehydratiseres i nærværelse af  
30 chlor. Dette betyder, at mængden af residualt vand er mindre end 1 ppm. Imidlertid viser der sig en bred absorption omkring en bølgelængde på 0,90  $\mu\text{m}$ , som kan skyldes divalente jern- eller kobberioner. En optisk fiber med en sådan bred absorption kan ikke forventes at have en

lystransmissionsdæmpning på mindre end 1 dB/km ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ .

Med henblik på at overvinde ulemperne ved den i USA-patentskrift nr. 3.993.454 beskrevne metode, beskriver USA-patentskrift nr. 4.165.223 en fremgangsmåde til dehydratisering af sodråemnet, idet der sker undertrykkelse af forureningen med urenheder. Ved denne metode dehydratiseres og sintres et hult cylindrisk porøst råemne fremstillet ved OVPD-metoden ved at lade en inert gas indeholdende chlor strømme gennem hulheden i det hule cylindriske råemne og samtidig lade en inert gas strømme hen over råemnets ydre overflade. Ved at lade den inerte gas strømme hen over den ydre overflade forhindres det, at urenheder, der er til stede på ovnvæggen, især dem, der danner chlorider såsom  $\text{FeCl}_2$  og  $\text{CuCl}_2$ , trænger ind i sodråemnet.

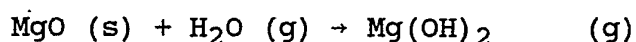
I et sodråemne indeholdende  $\text{GeO}_2$ , reagerer  $\text{GeO}_2$  imidlertid med chlor på følgende måde:



og dannet  $\text{GeCl}_4$  spredes, således at fordelingen af  $\text{GeO}_2$  kan variere. For at forhindre den ovennævnte reaktion af  $\text{GeO}_2$  med chlor, tilsættes der oxygen på baggrund af den ovenstående reaktions ligevægt. Ansøgerne har fundet, at når oxygen tilsættes i en mængde, der er større end 40 volumenprocent regnet på basis af den sintrende gas-atmosfære, dannes der mange bobler i glasråemnet. Hvis der endvidere anvendes chlor i en mængde på 2 volumenprocent eller derover regnet på basis af volumenet af den sintrende gasatmosfære, dannes der også mange bobler. Hvis glasråemnet bare indeholder én boble, kan der ikke fremstilles nogen praktisk anvendelig optisk fiber ud fra et sådant glasråemne. Det har også ved den ovennævnte fremgangsmåde vist sig, at dannet  $\text{GeCl}_4$  igen akkumuleres i

glasråemnet og ændrer fordelingen af  $\text{GeO}_2$  i fiberens længderetning.

I den atmosfære, der omgiver det porøse råemnes ydre overflade, er chlor endvidere næppe til stede i form af  
5 aktivt chlor, men er til stede i form af hydrogenchlorid. Der er derfor betydelige mængder vanddamp til stede i sintringsatmosfæren, hvilket reagerer med en alkalisk komponent såsom  $\text{MgO}$  ifølge følgende reaktionsligning:



- 10 hvor (s) og (g) betegner henholdsvis faste og gasformige tilstande. Det således dannede  $\text{Mg(OH)}_2$  klæber til det porøse råemnes ydre overflade og omdannes til  $\text{MgO}$  og genindeholdes i råemnets perifere del. Når en optisk fiber, der er fremstillet ud fra det  $\text{MgO}$ -holdige råemne, udsættes  
15 for en fugtholdig atmosfære, reagerer  $\text{MgO}$  på fiberoverfladen med vand til dannelse af  $\text{Mg(OH)}_2$ , som siver ud fra fiberen og efterlader mikrodefekter i fiberoverfladen. Sådanne defekter har tendens til at nedsætte fiberens mekaniske styrke. Denne mekanisme  
20 bekræftes af det faktum, at overfladen af det transparente glasråemne devitrificeres, når det sintres i et muffelrør fremstillet af visse materialer, og at det devitrificeres kraftigere i et muffelrør, der er fremstillet af et materiale indeholdende en større mængde  $\text{MgO}$ .
- 25 Hvis det porøse råemnes ydre periferi endvidere er omgivet af den inerte gasatmosfære, er det ikke tilstrækkeligt dehydratiseret, og mængden af residualt vand kan ikke sænkes til 0,3 ppm eller derunder.

- De ovenstående metoder bruges til porøse råemner  
30 fremstillet ved OVPD-metoden, og kan ikke bruges til de massive cylindriske porøse råemner fremstillet ved VAD-metoden.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af et glasråemne til en optisk fiber, ved hvilken fremgangsmåde forurening med urenheder nedsættes stærkt, og mængden af residualt vand sænkes til 0,3 ppm eller derunder under dehydratisering og sintring af det porøse råemne.

Formålet opfyldes ved en fremgangsmåde ifølge opfindelsen til fremstilling af et glasråemne til en optisk fiber, hvor et glasråmateriale flammehydrolyseres til dannelse af fine glaspartikler, de fine glaspartikler afsættes ved VAD-metoden på et udgangssubstrat til dannelse af et porøst råemne, det porøse råemne dehydratiseres i en atmosfære omfattende chlor eller en chlorholdig forbindelse, og det porøse råemne sintres til dannelse af et transparent glasråemne, og hvor dehydratiseringstrinet eller dehydratiserings-/sintringstrinet udføres i et muffelrør fremstillet af et materiale, der indeholder et eller flere af stofferne  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$  eller kobber, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at muffelrørets materiale indeholder

- (a)  $MgO$  og  $Na_2O$  i en total mængde på ikke over 0,2 vægtprocent,
  - (b)  $Fe_2O_3$  i en mængde på ikke over 0,03 vægtprocent, og
  - (c) kobber i en mængde på ikke over 0,3 ppm,
- og at muffelrøret før anvendelse forvarmes i en atmosfære omfattende chlor.

Ved denne fremgangsmåde kan dehydratisering og sintring af det porøse råemne udføres samtidigt i det samme muffelrør.

Fig. 1 er en graf, der viser sammenhængen mellem mængden af residualt vand i en optisk fiber og forøgelsen af lystransmissionsdæmpning ved en bølgelængde på  $1,30 \mu m$ .



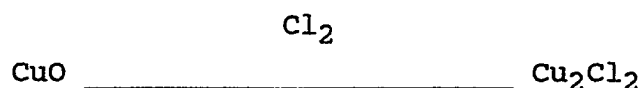
Fig. 2 er en graf, der viser lystransmissionsdæmpning ved forskellige bølgelængder.

Fig. 3 viser strømningshastigheder for helium og chlor.

Fig. 4 og fig. 5 viser skematisk apparater anvendt i  
5 eksemplerne.

Det porøse råemne dehydratiseres i en ovn indeholdende en atmosfære, der omfatter en inert gas og chlor eller en chlorholdig forbindelse (fx  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , etc.), fortrinsvis chlor, i en mængde på 0,05-2 volumenprocent. Muffelrøret  
10 adskiller ovnens varmeelement, fx en carbonvarmer, og sintringsatmosfæren for at forhindre råemnet i at blive forurennet med urenheder fra varmeelementet og/eller et isoleringsmateriale. Hvad angår et aluminiumoxidmuffelrør, fordampes alkaliske komponenter (fx magnesium, kalium,  
15 natrium, etc.), hvoraf der med vilje er tilsat mindre mængder til aluminiumoxid for at forøge dets tæthed, ved en høj temperatur og klæbes til det porøse råemnes overflade til dannelse af et cristobalitlag. Som diskuteret ovenfor trænger chlor endvidere ind i råemnet.

20 For at løse det ovennævnte problem i forbindelse med aluminiumoxidmuffelrøret har det været foreslået at anvende et kvartsmuffelrør. Hvis der imidlertid er indeholdt kobber i kvartsmuffelrøret, reagerer dette let med chlor eller den chlorholdige forbindelse i overensstemmelse med følgende  
25 kemiske ligning:



og det dannede let flygtige chlorid trænger ind i det  
30 porøse råemne og nedsætter den fremstillede optiske fibers lystransmissionsegenskaber. Eftersom kobber endvidere diffunderer i kvartsglas ved høj temperatur, afgives det fra muffelrørvæggen og inkorporeres i glasråemnet.

Selv om en optisk fiber fremstillet ud fra et glasråemne, der er opvarmet i et aluminiumoxidmuffelrør, har en absorption på grund af alkalimetallurenheder eller jern, har det på den anden side ingen absorption, der skyldes kobber.

5 Dette skyldes, at aluminiumoxidmuffelrøret er fremstillet ved opvarmning af materialet ved en høj temperatur på ca. 2100°C, således at kobberet elimineres i form af CuO med et højt damptryk.

Følgende eksperimenter er udført med henblik på at bestemme

10 maksimumsmængder af urenheder, der kan indeholdes i aluminiumoxid- eller kvartsmuffelrøret, ved hvilke urenhederne ikke i det væsentlige er indeholdt i det porøse råemne under dehydratisering og sintring.

#### Aluminiumoxidmuffelrør

15 Ti porøse råemner, der hver omfatter en kernedel fremstillet af SiO<sub>2</sub> indeholdende 10 vægtprocent GeO<sub>2</sub> og en perifer del fremstillet af rent SiO<sub>2</sub>, blev fremstillet ved VAD-metoden under samme betingelser. Hvert porøst råemne blev opvarmet fra 800°C til 1600°C ved en hastighed på

20 3,3°C/minut i et aluminiumoxidmuffelrør (nr. 1-9) eller et magnesiumoxidmuffelrør (nr. 10) med de i tabel 2 viste sammensætninger, hvilket rør omgav en heliumatmosfære indeholdende 2 volumenprocent chlor, til dannelse af et transparent glasråemne. Derefter blev glasråemnet trukket

25 ved 1900°C til fremstilling af en optisk fiber med en diameter på 125 µm.

Tabel 2

---

| Komponent  |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 30 (vægt%) | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 |

---

|    |                                |       |        | 10   |       |       |
|----|--------------------------------|-------|--------|------|-------|-------|
|    | AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 99,8  | 99,8   | 99,5 | 99,7  | 99,5  |
|    | SiO <sub>2</sub>               | 0,007 | 0,020  | -    | 0,050 | 0,070 |
|    | MgO                            | 0,500 | 0,080  | 0,20 | -     | 0,220 |
|    | CaO                            | 0,030 | 0,020  | -    | -     | 0,030 |
| 5  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,025 | 0,005  | -    | 0,10  | 0,04  |
|    | Na <sub>2</sub> O              | 0,005 | 0,008  | -    | 0,20  | <0,01 |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -     | <0,003 | -    | -     | -     |
|    | TiO <sub>2</sub>               | 0,004 | 0,02   | -    | -     | -     |
|    | K <sub>2</sub> O               | -     | -      | -    | 0,05  | <0,01 |
| 10 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,009 | -      | -    | -     | -     |
|    | MnO                            | 0,001 | -      | -    | -     | -     |

Tabel 2 fortsat

| Komponent |                                |       |       |       |       |        |
|-----------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 15        | (vægt%)                        | Nr. 6 | Nr. 7 | Nr. 8 | Nr. 9 | Nr. 10 |
|           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 99,5  | 99,64 | 99,0  | 99,0  | -      |
|           | SiO <sub>2</sub>               | 0,20  | 0,070 | 0,1   | 0,002 | -      |
|           | MgO                            | 0,05  | 0,15  | 0,6   | 0,9   | 99,8   |
| 20        | CaO                            | 0,03  | 0,08  | 0,4   | 0,001 | -      |
|           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,02  | 0,01  | 0,02  | 0,003 | -      |
|           | Na <sub>2</sub> O              | -     | 0,05  | 0,05  | 0,002 | -      |
|           | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -     | -     | -     | -     | -      |
|           | TiO <sub>2</sub>               | -     | -     | -     | -     | -      |
| 25        | K <sub>2</sub> O               | -     | -     | -     | -     | -      |
|           | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -     | -     | -     | -     | -      |
|           | MnO                            | -     | -     | -     | -     | -      |

De fremstillede glasråemners udseende var som følger:

- 30 Ved anvendelse af muffelrør nr. 10 var råemnets overflade alvorligt devitrificeret således, at det havde et

devitrificeret lag med en tykkelse på 3 mm. Ved anvendelse af muffelrør nr. 8 og nr. 9 havde hvert glasråemne et devitrificeret lag med en tykkelse på ca. 1 mm. Ved anvendelse af muffelrør nr. 3, 4 og 5 blev der endvidere  
5 dannet et let afskalleligt hvidt overfladelag, der ved røntgendiffraktion af dets pulver viste sig at bestå af cristobalit. Ved anvendelse af muffelrør nr. 1, 2, 6 og 7 havde glasråemnerne derimod intet afskalleligt overfladelag.

10 Ud fra de ovenstående resultater konkluderes det, at:

- 1) når MgO-indholdet er over 0,6 vægtprocent, devitrificeres glasråemnet alvorligt,
- 2) når den totale mængde af MgO og Na<sub>2</sub>O er over 0,2 vægtprocent, devitrificeres glasråemnets overflade og  
15 skaller af, hvorfor
- 3) den totale mængde af MgO og Na<sub>2</sub>O ikke bør være over 0,2 vægtprocent for at forhindre devitrificering af glasråemnet.

Endvidere knækker det devitrificerede glasråemne under  
20 trækning til fremstilling af en optisk fiber, hvilket resulterer i dårligt udbytte og nedsætning af den fremstillede optiske fibers mekaniske styrke.

De fremstillede optiske fibres dæmpningsegenskaber blev undersøgt, og det viste sig, at alle de optiske fibre  
25 indeholdt residualt vand i en mængde på 0,05-0,3 ppm. Analyse af den bølgelængde, ved hvilken lysabsorptionen på grund af urenheder forekom, afslørede, at ved anvendelse af muffelrør nr. 4, blev der observeret en bred absorption, og ved anvendelse af muffelrør nr. 5, blev der observeret en  
30 svag absorption på grund af urenheder, medens der ikke blev observeret nogen absorption ved anvendelse af de andre muffelrør.

Ud fra de ovenstående resultater er det blevet fundet, at:

- 1) når mængden af  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  er over 0,1 vægtprocent, er den til sidst vundne optiske fiber alvorligt forurennet med jern,
- 2) når indholdet er 0,04 vægtprocent, er den optiske fiber svagt forurennet med jern, og
- 3) når indholdet er 0,025 vægtprocent eller derunder, er den optiske fiber ikke forurennet med jern.

Aluminiumoxidmuffelrøret bør derfor indeholde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i en mængde på ikke over 0,03 vægtprocent, fortrinsvis ikke over 0,025 vægtprocent, for at forhindre den optiske fiber i at blive forurennet med jern.

#### Kvartsmuffelrør

Kvartsmuffelrør er meget renere end aluminiumoxidmuffelrør. Mængden af  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , der er til stede i den største mængde blandt urenhederne, er højst ca. 50 ppm. Imidlertid forurener kobber, der til stede i en mængde på ikke over 0,5 ppm, det porøse råemne under sintringstrinet, og den optiske fiber fremstillet ud fra et sådant glasråemne har dæpningsforøgelse på grund af kobber.

På samme måde som for aluminiumoxidmuffelrøret, men under anvendelse af følgende fire kvartsmuffelrør (nr. 11-14), der hver indeholdt urenheder som vist i tabel 3, blev 4 porøse råemner dehydratiseret til fremstilling af transparente glasråemner, ud fra hvilke der blev fremstillet optiske fibre.

Tabel 3

| Urenhed (ppm) | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | Cu  | B   |
|---------------|-------------------------|-------------------------|----------------|-----------------------|----------------------|-----|-----|
| Nr. 11        | 60                      | 4                       | 5              | 4                     | 3                    | 0,5 | 0,3 |
| Nr. 12        | 50                      | 2                       | 3              | 3                     | 2                    | 0,1 | 0,1 |

|        |    |   |   |   |   |     |     |
|--------|----|---|---|---|---|-----|-----|
| Nr. 13 | 40 | 2 | 2 | 2 | 1 | 0,1 | 0,1 |
| Nr. 14 | 50 | 2 | 3 | 3 | 2 | 0,2 | 0,1 |

---

- Dæmpningskarakteristika for de fremstillede optiske fibre blev undersøgt, og det blev fundet, at en fiber fremstillet ud fra glasråemnet dehydratiseret i muffelrør nr. 11 havde samme dæmpningskarakteristika som vist i fig. 2 som kurve A og en absorptionstop ved en bølgelængde på  $1,0 \mu\text{m}$  på grund af  $\text{Cu}^{2+}$ . I den optiske fiber fremstillet ud fra glasråemnet dehydratiseret i muffelrør nr. 14, blev der observeret en svag absorption på grund af kobber. Fibrene fremstillet ud fra glasråemnerne dehydratiseret i muffelrør nr. 12 og 13, var imidlertid ikke forurenede med kobber.

- Ud fra de ovenstående resultater konkluderes det, at til fremstilling af en optisk fiber med en lav lystransmissionsdæmpning, bør mængden af kobber, der er indeholdt i kvartsmuffelrøret, ikke være over 0,3 ppm, fortrinsvis ikke over 0,1 ppm.

#### Optimale dehydratiseringsbetingelser

- Et porøst råemne omfattende en karnedel fremstillet af 90 vægtprocent  $\text{SiO}_2$  og 10 vægtprocent  $\text{GeO}_2$  og en kappedel fremstillet af rent  $\text{SiO}_2$  og med et kerne/kappediameterforhold på  $50 \mu\text{m}/125 \mu\text{m}$  blev dehydratiseret og sintret ved gradvist at indføre det fra dets ene ende og ved en sænkningshastighed på 12 cm/time i en heliumatmosfære indeholdende chlor, som var indeholdt i muffelrør nr. 13 og blev holdt ved  $1.650^\circ\text{C}$ .

- I det ovenstående dehydratiseringstrin blev strømningshastighederne af helium og chlor varieret som vist i fig. 3. I fig. 3 betegner (x) betingelser, under hvilke der blev dannet bobler i hele råemnet, og ( $\Delta$ ) betegner betingelser, under hvilke der blev dannet bobler i

en del af råemnet. (□) betegner betingelser, under hvilke der blev fremstillet et transparent glasråemne, men hvor en optisk fiber fremstillet ud fra dette glasråemne indeholdt over 0,3 ppm residualt vand, således at det havde en

5 dæmpning på 1 dB/km eller derover ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ . (o) betegner betingelser, under hvilke der blev fremstillet et transparent glasråemne, og hvor en optisk fiber fremstillet ud fra dette glasråemne indeholdt 0,3 ppm eller derunder residualt vand, således at det havde en

10 dæmpning på fra 0,35 til 0,8 dB/km ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ .

Ud fra de ovenstående resultater kan det konkluderes, at til fremstilling af en optisk fiber med tilstrækkelig lav lystransmissionsdæmpning ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ , er

15 strømningshastighedsforholdet mellem chlor og helium ( $\text{Cl}_2/\text{He}$ ) fortrinsvis fra 0,005 til 0,02 svarende til et område mellem linjerne A og B.

USA-patentskrift nr. 4.338.111 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af et glasråemne til en optisk fiber

20 omfattende først dehydratisering af et porøst råemne og derefter sintring af det i en ren heliumatmosfære for at gøre det transparent. Ved denne metode bør det anvendte muffelrør også være fremstillet af et materiale, der har den ovenfor beskrevne renhed, eftersom dehydratiseringen

25 udføres ved en høj temperatur på 1100-1400°C.

I de ovenstående diskussioner anvendes der et muffelrør fremstillet af aluminiumoxid eller kvarts, selv om der kan anvendes et muffelrør fremstillet af andre materialer såsom SiC og mullit, der indeholder urenheder i de ovenfor

30 beskrevne intervaller.

Foropvarmning af muffelrøret før brug i en atmosfære indeholdende chlor forhindrer, at tåge eller støv, der kan indeholde kobber, jern og/eller alkalimetallforbindelser, klæber til dets væg.

Den foreliggende opfindelse vil i det følgende blive nærmere forklaret i detaljer ved de følgende eksempler, i hvilke der blev anvendt de i fig. 4 og 5 viste apparater.

Fig. 4 viser skematisk et apparat, der blev anvendt i eksemplerne 1 og 6 og sammenligningseksemplerne 1 og 3, hvor henvisningstallene 1, 2, 3, 4, 5, 6 og 7 henholdsvis betegner et porøst råemne, en bærestav, der kan sænkes under rotation, et muffelrør, et ovnhaus, et varmeelement, et indløb for gasatmosfærer og et udløb.

Fig. 5 viser skematisk et apparat, der blev anvendt i eksemplerne 2-5 og sammenligningseksempel 2, hvor henvisningstallene betegner de samme dele som i fig. 4.

#### EKSEMPEL 1

Ved VAD-metoden blev der ved justering af betingelserne fremstillet et cylindrisk porøst råemne med en kernedel fremstillet af 94 vægtprocent  $\text{SiO}_2$  og 6 vægtprocent  $\text{GeO}_2$  og en kappedel fremstillet af rent siliciumoxid således, at der blev opnået et kerne/kappe-forhold på  $10 \mu\text{m}/125 \mu\text{m}$ .

I et muffelrør svarende til muffelrør nr. 1 i tabel 2 med en indre diameter på 175 mm og en længde på 1 m blev det således fremstillede porøse råemne 1 indført fra dets ene ende med en hastighed på 2 mm/minut. Muffelrøret 3 blev opvarmet til  $1650^\circ\text{C}$  ved hjælp af varmeelementet 4, og chlor og helium blev ledt til ved hastigheder på henholdsvis 150 ml/minut og 15 l/minut. Det fremstillede transparente glasråemne med en diameter på 6 cm, en længde på 25 cm og en vægt på 1,5 kg blev i en ovn holdt ved  $2000^\circ\text{C}$  trukket til fremstilling af en optisk fiber med en kerner diameter på  $10 \mu\text{m}$  og en kappediameter på  $125 \mu\text{m}$ , som blev overtrukket med et overtræksmateriale for at få en overtrukket optisk fiber med en yderdiameter på 0,9 mm.



Den optiske fiber havde en lystransmissionsdæmpning på 0,35-0,7 dB/km ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$  og indeholdt residualt vand i en mængde på under 0,2 ppm. Endvidere blev der ikke observeret nogen absorption, der skyldtes urenheder.

## SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1

På samme måde som i eksempel 1, men under tilledning af chlor med en hastighed på 70 ml/minut, blev der dannet et glasråemne, og der blev fremstillet en optisk fiber. Den optiske fibers lystransmissionsdæmpning var fra 0,9 til 1,2 dB/km ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$  og indeholdt residualt vand i en mængde på under 0,5 ppm. Der blev endvidere ikke observeret nogen absorption, der skyldtes urenheder.

## EKSEMPEL 2

Ved OVPD-metoden blev fine glaspartikler af 85 vægtprocent  $\text{SiO}_2$  og 15 vægtprocent  $\text{GeO}_2$  afsat på en aluminiumoxiddorn med en diameter på 6 mm og en længde på 50 cm for at opnå en soddiameter på 25 mm, hvorefter der blev afsat fine glaspartikler af rent siliciumdioxid for at opnå en diameter på 50 mm. Derefter blev dornen fjernet, hvilket gav et hult cylindrisk porøst råemne.

Det porøse råemne blev anbragt i et muffelrør svarende til muffelrør nr. 2 i tabel 2 anbragt i apparatet ifølge fig. 5 og opvarmet til 800°C. Det blev derefter opvarmet til 1600°C ved en hastighed på 3,3°C/minut under tilledning af chlor og helium ved hastigheder på henholdsvis 100 ml/minut og 10 l/minut til dannelse af et dehydratiseret transparent glasråemne.

Det således fremstillede hule glasrøemne blev trukket i en ovn under sammenfald af den centrale hule del til dannelse af en optisk fiber med et kerne/kappe-forhold på  $50\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$ .

- 5 Den optiske fibers lystransmissionsdæmpning var fra 0,45 til 0,8 dB/km ved en bølgelængde på  $1,30\text{ }\mu\text{m}$  og indeholdt residualt vand i en mængde på under 0,1 ppm.

#### EKSEMPEL 3

- 10 På samme måde som i eksempel 2 med undtagelse af, at tilledning af chlor blev standset, når temperaturen blev hævet til  $1250^{\circ}\text{C}$ , blev der dannet et glasrøemne, og der blev fremstillet en optisk fiber. Fiberens egenskaber var i det væsentlige de samme som i eksempel 2.

#### EKSEMPEL 4

- 15 På samme måde som i eksempel 2, men under yderligere tilledning af chlor og helium gennem det porøse røemnes hule del ved hastigheder på henholdsvis 10 ml/minut og 100 ml/minut, blev der dannet et glasrøemne, og der blev fremstillet en optisk fiber. Kernen delens  $\text{GeO}_2$ -indhold, der  
20 svarede til en kerne på  $5\text{ }\mu\text{m}$  i diameter ved fremstilling i form af en optisk fiber, blev reduceret til 13 vægtprocent ved bortdampning. Andre fiberegenskaber var i det væsentlige de samme som i eksempel 2.

#### EKSEMPEL 5

- 25 På samme måde som i eksempel 4, men under yderligere tilledning af oxygen ved en hastighed på 20 ml/minut gennem det porøse røemnes hule del, blev der dannet et glasrøemne, og der blev fremstillet en optisk fiber. Ifølge denne

fremgangsmåde blev  $\text{GeO}_2$  ikke dampet bort. Andre fiberegenskaber var i det væsentlige de samme som i eksempel 3.

#### SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 2

- 5 På samme måde som i eksempel 3, men under anvendelse af muffelrør nr. 4 i tabel 2, blev der dannet et glasråemne, og der blev fremstillet en optisk fiber. Den optiske fibers lystransmissionsdæmpning var så høj som 2-5 dB/km ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ . Selv om mængden af residualt vand  
10 var 0,1 ppm, blev der observeret absorption på grund af jern, hvilket øgede dæmpningen ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ .

#### EKSEMPEL 6

- På samme måde som i eksempel 1, men under anvendelse af  
15 kvartsmuffelrør nr. 13 i tabel 3, blev der dannet et glasråemne, og der blev fremstillet en optisk fiber. Den optiske fibers lystransmissionsdæmpning var så høj som 0,3 dB/km ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ . Selv om mængden af residualt vand var 0,1 ppm, blev der observeret absorp-  
20 tion, der skyldtes kobber, hvilket forøgede dæmpningen ved en bølgelængde på 1,30  $\mu\text{m}$ .

#### PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et glasråemne til en optisk fiber, hvor et glasråmateriale flammehydrolyseres  
25 til dannelse af fine glaspartikler, de fine glaspartikler afsættes ved VAD-metoden på et udgangssubstrat til dannelse af et porøst råemne, det porøse råemne dehydratiseres i en atmosfære omfattende chlor eller en chlorholdig for-  
bindelse, og det porøse råemne sintres til dannelse af et  
30 transparent glasråemne, og hvor dehydratiseringstrinet

- eller dehydratiserings-/sintringstrinet udføres i et muffelrør fremstillet af et materiale, der indeholder et eller flere af stofferne  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$  eller kobber k e n d e t e g n e t ved, at muffelrørets materiale
- 5 indeholder
- (a)  $MgO$  og  $Na_2O$  i en total mængde på ikke over 0,2 vægtprocent,
- (b)  $Fe_2O_3$  i en mængde på ikke over 0,03 vægtprocent, og
- (c) kobber i en mængde på ikke over 0,3 ppm,
- 10 og at muffelrøret før anvendelse forvarmes i en atmosfære omfattende chlor.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at dehydratiserings- og/eller sintringsatmosfæren indeholder 0,05-2 volumenprocent chlor
- 15 eller chlorholdig forbindelse.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at dehydratiserings- og/eller sintringsatmosfæren indeholder chlor.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
- 20 k e n d e t e g n e t ved, at dehydratiseringen og sintringen af det porøse råemne udføres samtidigt.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at muffelrørets materiale hovedsageligt består af aluminiumoxid.
- 25 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at muffelrørets materiale hovedsageligt består af kvarts.

Fig. 1

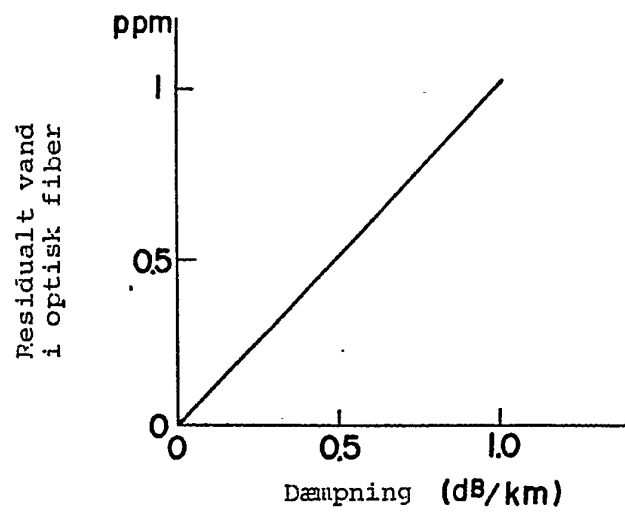


Fig. 3

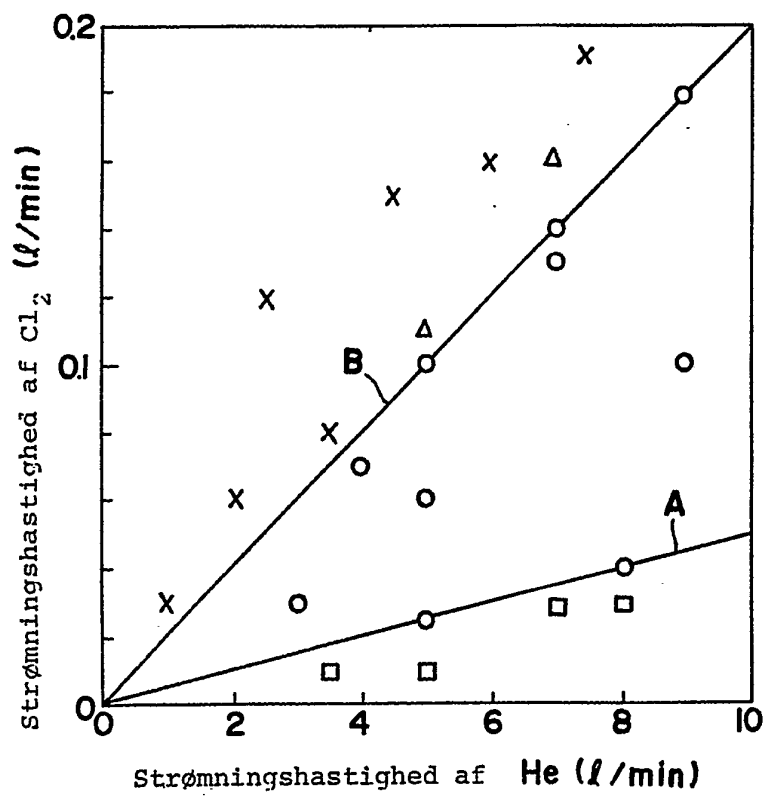


Fig. 2

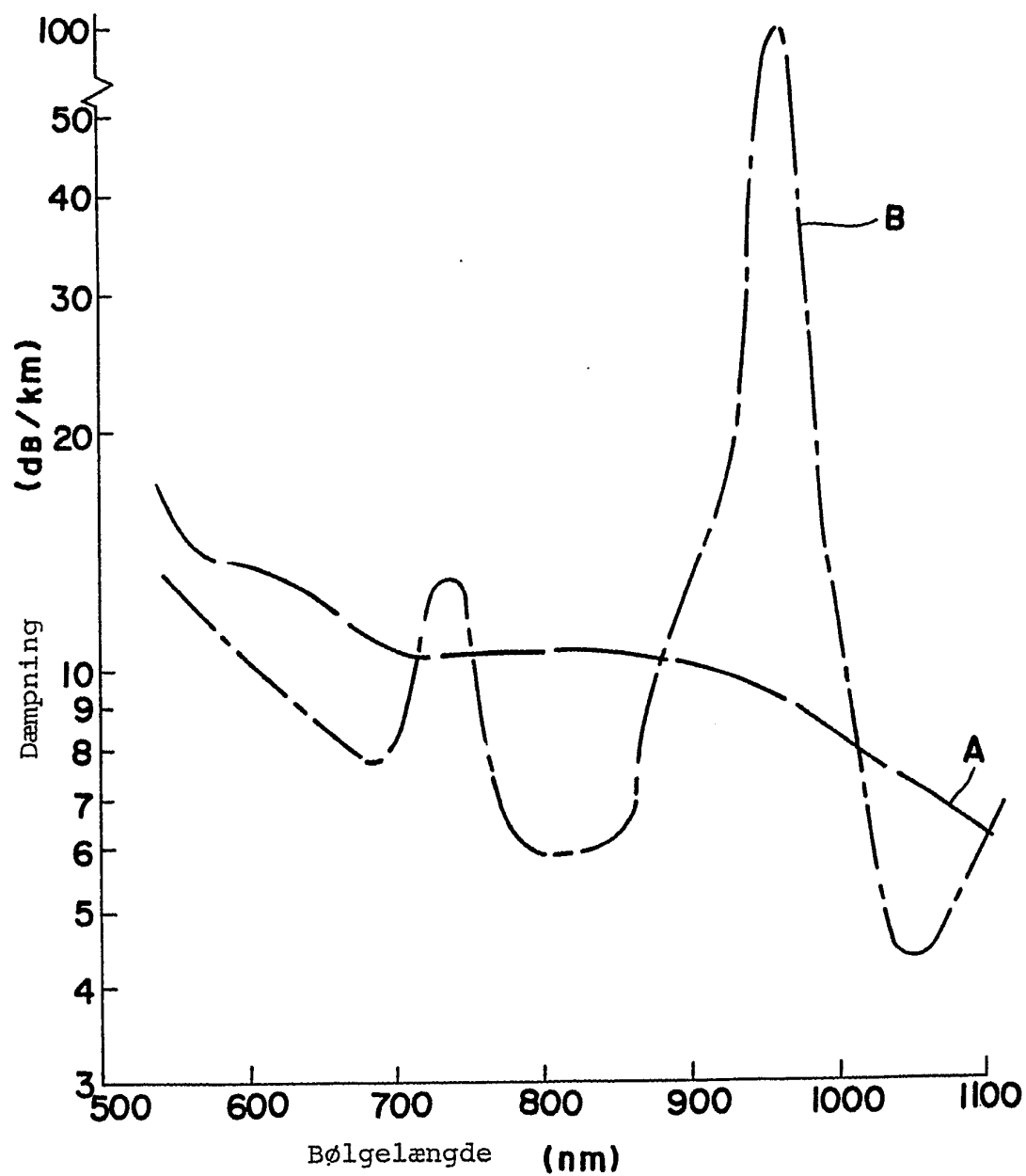


Fig. 4

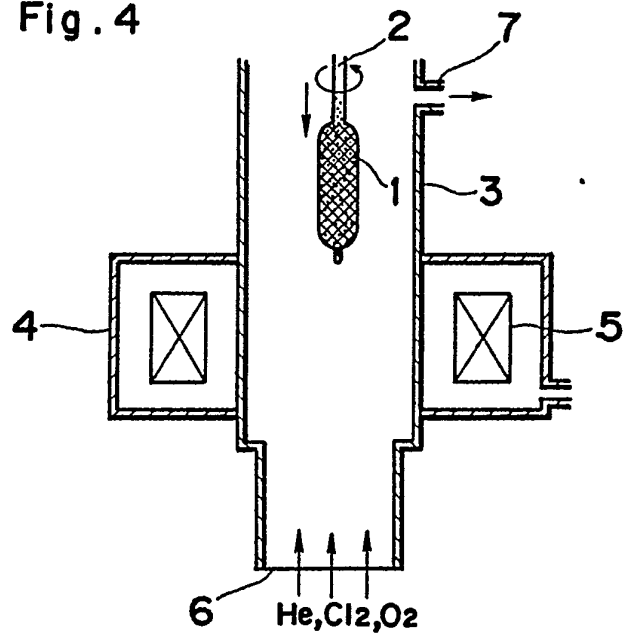


Fig. 5

