

**OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA**

PRACE ONPMP

**PROBLEMY MATERIAŁOWE
W TECHNOLOGII WYTWARZANIA
WŁÓKIEN OPTYCZNYCH
DO ŚWIATŁOWODÓW**

1978

Zeszyt 17

OSRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓLPRZEWODNIKOWYCH

Longin KOCISZEWSKI

**PROBLEMY MATERIAŁOWE
W TECHNOLOGII WYTWARZANIA
WŁÓKIEN OPTYCZNYCH
DO ŚWIATŁOWODÓW**

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław JAKOWLEW

Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł DRZEWIECKI

Redaktorzy Działowi:

Jan BEKISZ

Bohdan CISZEWSKI

Zenon HORUBAŁA

Andrzej HRUBAN

Czesław JAWORSKI

Edward SZABELSKI

Andrzej TACZANOWSKI

Władysław WŁOSIŃSKI

Sekretarz Redakcji: Katarzyna ADAMIAK-LENARTOWICZ

Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

tel. 43-74-61, 43-54-24

WSTĘP

Problematyka przewodów światła, zwanych potocznie światłowodami, a włączana do działu optyki, nie jest zjawiskiem nowym. Już dawno interesowano się zagadnieniem przewodzenia światła, a w wielu przypadkach badania były uwiecznione powo-
dzeniem i sukcesami praktycznymi.

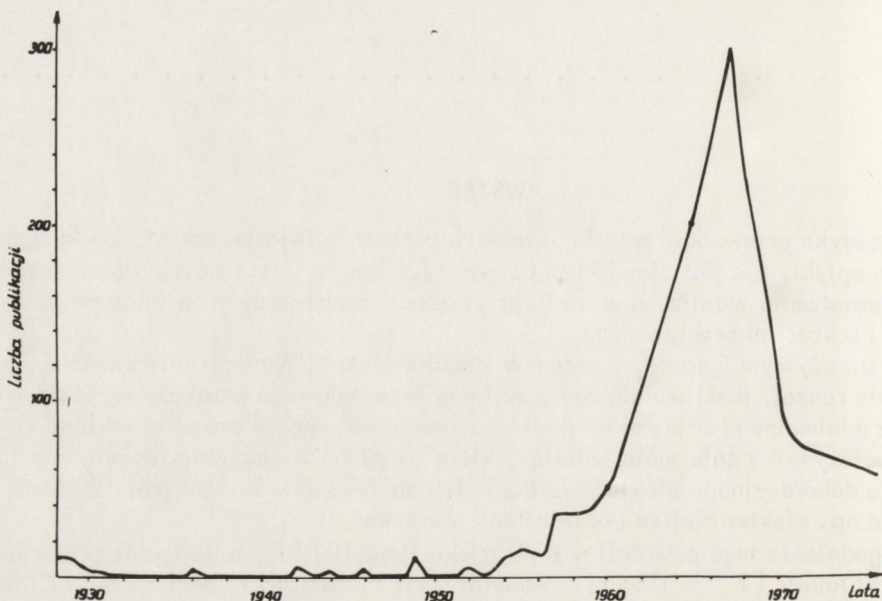
Już w starożytnym Egipcie, a potem w średniowiecznej Wenecji interesowano się, intuicyjnie raczej, możliwością wykorzystania przewodowego przekazywania strumienia światła z minimalnymi stratami na skutek rozproszenia. Stosowano nitki szklane /o wyższym współczynniku załamania światła/, które wtapiano w naczynia szklane w celu uzyskania dekoracyjnego efektu świetlnego lub zanurzano w wodzie pręty szklane, uzyskując np. efektywniejsze podświetlenie fontanny.

Do zagadnienia tego powrócił w XVII wieku Tyndall [1], a następnie prace kontynuował Quinck [2] w 1866 r., Eichenwalde [3] w 1909 r. oraz Kosma i Clatzel w 1911 r. Pierwszy patent w tej dziedzinie przyznano w 1913 r., a jego autorami byli Linding i l'Abbe [4]. Ogółem do 1930 r. ukazało się 9 prac traktujących o możliwości przekazywania strumienia światła na odległość przez odpowiedni przewód. Graficzną ilustrację wzrostu zainteresowania problematyką przewodzenia światła przedstawiono na rys. 1.

W Polsce nieliczne badania szczegółowe są prowadzone dopiero od kilku lat. Ukazały się wiodące publikacje A. Smolińskiego [5] i H. Paszkowskiego [6]. W ostatnim okresie nastąpiła integracja planu poczynań organizacyjnych i badawczych, zmierzająca do zniwelowania opóźnień i każde usiłowanie w tym względzie /zarówno naukowe, jak i praktyczne/ powinno budzić zainteresowanie. Powstała potrzeba kompleksowej oceny problemu opanowania techniki wytwarzania przewodów odpowiedniej jakości, w tym również zagadnień materiałów szklanych.

Prace na ten temat są również prowadzone w Ośrodku Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Półprzewodnikowych w Warszawie, a niniejsza praca jest rekapitulacją stanu opanowania zagadnienia oraz zawiera ocenę napotkanych problemów.

Autor mając wieloletnie doświadczenie w zakresie badania parametrów optycznych tworzyw szklanych, szklanoceramicznych i ceramicznych [6] - [11], tudzież w projektowaniu technologii szklarskich [12] - [19] /m.in. włókien konwencjonalnych/, na tle własnych doświadczeń, często sugerujących odmienny od przedstawionego w literaturze pogląd na kierunki rozwoju tej nowej dziedziny materiałowej przeanalizował tendencje światowe w tej dziedzinie.



Rys. 1. Ilość publikacji o optyce włóknistej, wydawanych w latach 1930-1970

1. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA I ZAKRES ZASTOSOWANIA TECHNIKI PRZEWODZENIA ŚWIATŁA

Przewodzenie światła na duże odległości może nastąpić również za pomocą odpowiednich przewodów. Zakres najbardziej interesujących długości przesyłanych fal wynosi od $0,4 \div 1,5 \mu\text{m}$.

Podstawowe zagadnienie materiałowe polega na obraniu metody syntezy szkła oraz sposobów jego przetwarzania na włókna optyczne światłowodowe, z których zestawia się przewody światła.

Przewodzenie takie powinno przede wszystkim spełniać warunek najmniejszych strat energii, fali wchodzącej i to nie tylko na odcinkach przesyłowych prostych, ale i zakrzywionych. Ten ostatni warunek powinien być spełniony również wtedy, kiedy istnieje nawet znaczne zakrzywienie przewodu.

W niektórych przypadkach /np. w urządzeniach zwanych noktowizorami/ konstrukcja takiego przewodu musi także powodować wzmocnienie fali świetlnej. Przewód światła może być tak skonstruowany, że umożliwia nie tylko przesyłanie fali świetlnej, ale także obrazu, jak to ma miejsce w urządzeniach endoskopowych [20]. Konieczne jest tu zastosowanie nie tylko materiałów o specjalnych właściwościach, ale również wytworzenie odpowiedniej tekstury samego przewodu światła. To samo dotyczy przewodu, którym przesyła się fale świetlną monochromatyczną /tzw. przewodów jednomodowych/. Trzeba sobie również zdawać sprawę, że przewód światła, aby spełniał należycie swoje zadanie, musi mieć możliwie optymalne warunki do przyjmowania /akceptacji/ i przekazywania sygnału, a więc możliwości współpracy ze źródłem promieniowania z jednej strony i z następnym ogniwem przewodu /lub bez-

pośrednio z odbiornikiem światła, którym może być oko ludzkie bądź odpowiednie urządzenie, np. aparat fotograficzny, dioda elektroluminescencyjna itp. - z drugiej.

W technice przewodów światła niezmiernie ważne są urządzenia zasilające, najczęściej lasery, urządzenia łącznikowe kabli bądź urządzenia odbierające sygnał. Jednak to ostatnie zagadnienie znajduje się najczęściej poza strefą bezpośrednich zainteresowań autora i dlatego będzie ono poruszane tylko wtedy, gdy to będzie konieczne do zilustrowania całości kształtu zagadnień, szczególnie w aspekcie materiałów i metod ich przeróbki.

Podstawowym zagadnieniem w technologii wytwarzania przewodów światła są właściwości materiałów i metody ich przetwarzania na elementy urządzeń.

Główną właściwością materiału na przewody światła jest jego przezroczystość dla promieniowania, określona pojęciami transmisji, bądź tłumienności. Jest to, mówiąc ogólnie, ilość energii wejściowej, jaka pozostała po przejściu przez przewód o odpowiedniej długości /najczęściej 1 km/. Określa się ją w decybelach /dB/ wg następującego wzoru:

$$\text{tłumienność włókna dB/km} = -10 \log \frac{J}{J_0}$$

gdzie: J - energia promieni wychodzących z włókna po przebyciu drogi 1 km

J_0 - energia promieni wchodzących do włókna.

Niekiedy stratę energii promieni świetlnych określa się jako transmisję i wyraża w procentach wg wzoru:

$$T\% = \frac{J \cdot 100}{J_0}$$

Wzajemne proporcje tych wartości zilustrowane dla odcinka 1 km, przedstawiono w tabl. 1.

Tablica 1

Współzależność pomiędzy określeniami zdolności przewodzenia fal świetlnych przez przewód światła o długości 1 km [1]

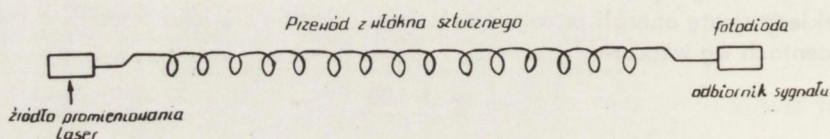
Tłumienność dB/km	Transmisja %/km
1	79,3
2	62,9
5	31,7
10	10,0
20	1,0
50	1×10^{-3}
100	1×10^{-8}
1000	1×10^{-98}

Należy sobie zdawać sprawę, że powyższe wartości wynikają równocześnie z kilku właściwości włókna, a mianowicie: /1/ przezroczystości materiału włókna, /2/ konstrukcji włókna, /3/ wad strukturalnych włókna: /a/ związanych z naturą materiału, /b/ wtórnych, wywołanych podczas procesu wytwarzania.

Stopień opanowania sposobu eliminacji tych wad jest obecnie dość wysoki i pozwala na wytwarzanie przewodów światła o strumieniu poniżej 5 dB/km, a niemiecka firma Siemens AG wytworzyła w skali laboratoryjnej materiał o tłumienności 1,35 dB/km [21]. Podobny, chociaż nieco gorszy materiał, o tłumienności 5 dB/km, wytworzono w Instytucie AEC Telefunken w Ulm dla fal o zakresie $0,8 \div 0,9 \mu\text{m}$. Były to włókna ze szkła krzemionkowego [8].

Przezroczystość materiału zależy przede wszystkim od jego składu chemicznego. Do tej pory najniższą tłumienność wykazuje stopiony kwarc /SiO₂/ tzw. szkło krzemionkowe. Wytworzenie takiego włókna pozwala na konstruowanie kabli-przewodów światła dla wielorakich zastosowań, których ilość stale wzrasta.

Podstawowe zainteresowanie budzi jednak zastosowanie przewodów światła w telekomunikacji. Należy spodziewać się uzyskania znacznych korzyści przy przekazywaniu sygnałów dźwiękowych i wizualnych /schemat takiego urządzenia przedstawiono na rys. 2/.



Rys. 2. Schemat urządzenia światłowodowego

Podstawową częścią urządzenia jest element szklany w postaci przewodu z wiązki włókien szklanych, dzięki któremu możliwe jest przesyłanie impulsu fali z zakresu światła widzanego bądź bliskiej podczerwieni drogą o dowolnym kształcie.

Pomimo, że źródła światła, detektory, łączniki i złącza należą do zasadniczych elementów systemów komunikacji, to włókno optyczne pozostało tym podstawowym elementem, który limituje postęp w tej dziedzinie. I z chwilą, gdy koszt włókna stanie się konkurencyjny w stosunku do istniejących kabli koncentrycznych, zastosowanie przewodów światła powinno przyjąć się w systemach, które muszą dobrze pracować, w obszarach wysokonapięciowych lub w osprzęcie łączącym odległe czujniki z centralnymi jednostkami sterującymi, czy to wewnątrz obudów komputerów, czy też przy łączeniu komputerów z urządzeniami peryferyjnymi w środowiskach elektromagnetycznie zaszumionych. Nawet już teraz przewody światła są lepsze od tradycyjnych systemów transmisji metalowymi kablami koncentrycznymi, zwłaszcza w zastosowaniach wymagających wysokich parametrów technicznych. Dla przykładu, dostępny obecnie kabel koncentryczny ma w systemie transmisji z szybkością 100 Mbit/s straty rzędu 30 dB/km, podczas gdy włókno optyczne o współczynniku ciążym przy tej samej szybkości daje straty rzędu 5 dB/km. Niski poziom strat włókien optycznych przy szerszym pasmie przenoszenia oraz ich lekkość czynią je idealnymi dla połączeń komunikacyjnych, podczas

gdy zatłoczone kanały kablowe z miedzi stanowią już problem. Niższa tłumienność sygnału pozwala na przesłanie go do dalszego punktu zanim będzie konieczne poddanie tego sygnału przetwarzaniu.

Nasylenie sieci telefonicznej, szczególnie w centrach miejskich, pojawienie się nowych środków komunikacyjnych, takich jak wizjofony, stosowanie w coraz większym stopniu szybkiego przekazywania danych zwiększają zainteresowanie przekazywaniem informacji drogą optyczną, co wiąże się z nadzieją, że pozwoli to na "odetkanie" w krótkim czasie miejskich central telefonicznych, a w przyszłości na dużo większą zdolność w przekazywaniu telefonicznym, telewizyjnym, wizjofonicznym, obróbce informacji itp. Wreszcie możliwość zastąpienia drutów z miedzi, tzn. z metalu, o który w krajach uprzemysłowionych jest coraz trudniej, przez szkło czy krzemiany o wysokiej czystości, które mogą być otrzymywane nawet z piasku, jest niezwykle frapujące dla wielu krajów.

Produkowane obecnie włókna są poddawane badaniom eksploatacyjnym, które pozwalają na ustalenie sposobu produkcji w funkcji potrzeb komunikacyjnych. W niedalekiej przyszłości włókna optyczne będą stosowane do połączeń central telefonicznych w środowisku miejskim, z wykorzystaniem istniejących przewodów podziemnych, z częstotliwością zgodną z obowiązującą /8 Mbit/s/. Prototypy tych urządzeń zdały już egzamin i na istniejącym poziomie technicznym włókno optyczne oparte na krzemianach jest poważnym konkurentem przewodów miedzianych /już obecnie można przeprowadzić 10 razy więcej linii telefonicznych we włóknie optycznym aniżeli stosując kabel miedziany/.

Gdy lasery oparte na półprzewodnikach będą na odpowiednim poziomie bądź gdy uzyska się bardziej zintegrowane lasery na bazie szkła neodymowego, będzie można myśleć o wielkich możliwościach tego typu połączeń /100 Mbit/s/ - i wtedy będzie można przeprowadzić 1200 rozmów telefonicznych jednym włóknem. Włókno optyczne posiada poza tym kilka cech dających przewagę nad przewodem miedzianym: posiadają lepsze przenoszenie, można też zastosować to samo włókno dla różnych natężeń przepływu /2, 8, 34, a nawet 140 Mbit/s/. W USA, w Japonii, Anglii oraz we Francji są prowadzone bardzo intensywne prace nad otrzymywaniem odpowiedniego taniego, dobrej jakości włókna. Prace takie rozpoczęto również i w naszym kraju.

Zdawać sobie trzeba sprawę, że częstotliwość światła widzialnego wynosi od ok. 10^{14} do ok. 10^{15} Hz czyli kilkaset trylionów drgań na sekundę. Jeśli założymy pasmo modułacyjne ok. 10% częstotliwości fal, to otrzymamy olbrzymie dla dzisiejszej techniki szerokości pasm $10^4 \div 10^5$ GHz [23] .

Firma Bell udowodniła w 1976 r., że telefoniczny przewód doświadczalny, zainstalowany w Atlancie, o długości 10,9 km/z 18 połączeniami na trasie/ i grubości 10 mm, składający się ze 114 włókien, pracując z szybkością 44,7 Mbit/s, mógł przenieść równocześnie 46 tys. rozmów telefonicznych. Francja planuje pełne przeprowadzenie rządowej sieci telefonicznej opartej na przewodach świetlnych w połowie lat dziewięćdziesiątych.

Ze względu na małe rozmiary, lekkość i uwolnienie się od interferencji [24] włókna optyczne znajdują coraz częściej zastosowanie. Roczne światowe zapotrzebowanie, wyrażające się obecnie wartością 4,5 mln dolarów, ma wzrosnąć w 1980 r. do 119 mln dolarów, a w 1990 r. do 1,58 mld dolarów. W samych Stanach Zjednoczonych rynek systemów optyki włóknowej wzrosł z nieco ponad miliona dolarów w 1975 r. do 64 mln w 1980 r. i 833 mln w 1990 r.

Przewidywany podział głównych rynków cywilnych przedstawia się następująco:	
komunikacja techniczno-handlowa /pocztowa/	74%
komputery przemysłowo-handlowe	17%
sterowanie procesami produkcyjnymi	7%
zastosowania specjalne i inne	2%

Przypuszcza się, że jednym z powodów wstrzymujących szybszy rozwój systemów tego typu jest obecnie wysoki koszt produkcji /1,5 ÷ 6 dolarów za metr przewodu/; przewiduje się jednak, że w miarę wzrostu produkcji ceny już niedługo spadną do ok. 95 centów za metr. Należy zaznaczyć, że już obecnie cena metra przewodu świetlnego w niewielkim tylko stopniu przewyższa cenę przewodu miedzianego, co przy uwzględnieniu faktu, że cena miedzi ma tendencję wzrostową, a cena przewodów świetlnych – zniżkową, wydaje się preferować raczej te ostatnie.

Pomijając jednak cenę i kłopoty ze źródłami zasilania i złączami – przewody światła przewyższają systemy konwencjonalne przede wszystkim ze względu na mniejszą wagę /99% mniej przy tej samej wydajności/. Przewiduje się, że 1 g szkła w światłowodzie zastąpi 40 kg miedzi, co przy uwzględnieniu szczególnej zasobności Polski w piaski szklarskie oraz poziomu naszego przemysłu szklarskiego ma istotne znaczenie.

Tymczasem obecny stan badań nad technologią wytwarzania przewodów światła jest w naszym kraju niezadawalający. Dla porównania w tabl. 2 przedstawiono historię i stan rozwoju techniki przewodów światła w Anglii. Trzeba sobie przy tym zdać sprawę, że badania w Anglii pozostają w tyle za badaniami prowadzonymi w St. Zjednoczonych czy Republice Federalnej Niemiec, co częściowo wynika z przytoczonych wyżej danych.

Tablica 2

Ważniejsze osiągnięcia w zakresie światłowodów uzyskane w W. Brytanii w latach 1968-1973 [27], [29]

Data	Rodzaj osiągnięcia	Grupa badawcza
maj 1968	transmisja sygnału TV analogowego przy użyciu wiązki torów szklanych	STL
lipiec 1968	transmisja PCM mowy przy użyciu toru wielomodowego	SRDE
kwiecień 1970	transmisja PCM o przepływności 75 Mbit/s torem jednomodowym	STL
lipiec 1970	transmisja danych przy użyciu wiązki torów światłowodowych	MFAS/RAE
maj 1971	transmisja PCM sygnału TV kolorowej o przepływności 120 Mbit/s torem jednomodowym	STL/BBC
listopad 1972	transmisja PCM o przepływności 1 Gbit/S przy zastosowaniu lasera w temperaturze pokojowej	STL

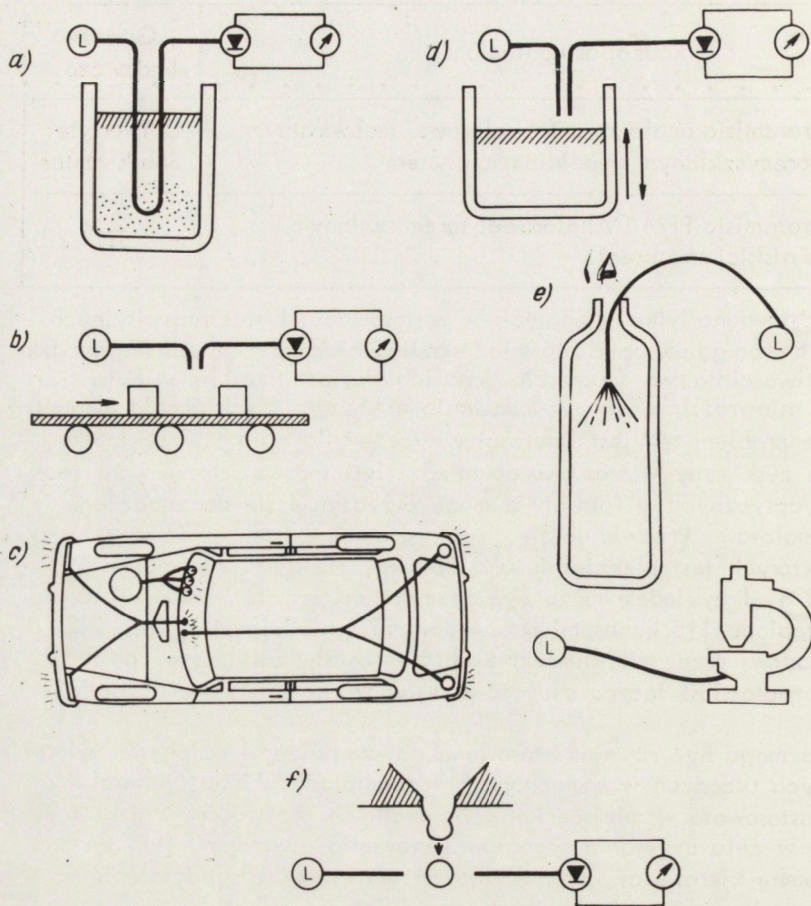
Data	Rodzaj osiągnięcia	Grupa badawcza
luty 1973	transmisja analogowa TV kolorowej małosiatnym torem szklanym wypełnionym płynem	Uniwersytet Southampton
wrzesień 1973	transmisja PPM TV kolorowej torem szklanym o niskiej stratności	STL

W tablicy 2 przedstawiono tylko osiągnięcia w zastosowaniach teletransmisyjnych. Dla całości obrazu trzeba go uzupełnić również możliwościami innych zastosowań. Dla ilustracji tych możliwości na rys. 3 przedstawiono ich graficzne zestawienie.

Brak przesłuchu, niewrażliwość na wyładowania nuklearne i zakłócenia magnetyczne powodują, że problem ten jest interesujący także dla wojska. Przykładem może być fakt, że zysk masy w stosunku do miedzi jest sprawą istotną i że zastosowanie włókien optycznych w lotnictwie może przyczynić się do znacznego obniżenia wagi samolotów. Przewiduje się, że w samolocie bojowym można by przewody miedziane, których jest przeciętnie ok. 250 kg, zastąpić przewodami światła o masie 25 g. Przykładem może być amerykański samolot A-7, w którym 13 przewodów zastąpiono 115 kanałami przewodowymi, składającymi się z 302 oddzielnych przewodów; przewody miedziane, które zostały zastąpione, posiadały długość ok. 2 km, natomiast łączna długość przewodów światła wynosi zaledwie 60 m [25].

Przewody światła mogą być również stosowane do sygnalizacji działania świateł pozycyjnych i innych urządzeń w samochodach i samolotach. Firma General Motors Engineering zastosowała w miejsce konwencjonalnych przewodów wiązki z przewodów światła w celu uzyskania sygnałów sterowania pojazdem. Taki system wbudowany w kolumnę kierownicy, sygnalizuje np. skręt pojazdu, działanie świateł hamowania, włączanie świateł głównych, działanie migaczy itp. Po przejściu stadium eksperymentalnego powinien otworzyć ogromny rynek zbytu dla przewodów światła. [26].

W 1976 roku zastosowano na pokładzie amerykańskiej łodzi podwodnej "Little Rock" próbne połączenie sonarowe za pomocą przewodów światła. Na tej samej łodzi od 1973 r. pracuje system telefoniczny na takich samych przewodach.



Rys. 3. Zastosowanie przewodów światła w technice:

- a/ pomiar poziomu w zbiornikach ciał sypkich; b/ rejestracja w transporcie taśmowym;
 c/ urządzenia sygnalizacyjne w pojazdach samochodowych; d/ rejestracja poziomu płynów w zbiornikach; e/ urządzenie oświetlające; f/ rejestracja i sterowanie wypływu kropeł stopionego szkła z urządzeń topliwych

2. MECHANIZM PRZEWODZENIA ŚWIATŁA W ASPEKTCIE WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁOWYCH

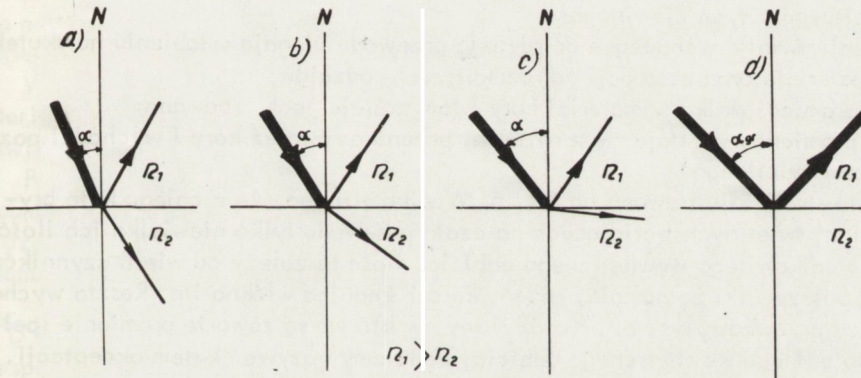
Przewodzenie światła na duże odległości, włączając tu również zakrzywienie drogi, jest możliwe tylko dzięki wykorzystaniu zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia promieni. Zjawisko takie może powstać jedynie przy przechodzeniu promienia z ośrodka optycznie gęstszego do ośrodka optycznie rzadszego tj. o mniejszym współczynniku załamania światła.

Promień światła przy przechodzeniu z ośrodka optycznie rzadszego do ośrodka optycznie gęstszego zbliża się do normalnej. Odwrotnie jeśli światło przechodzi z ośrodka

optycznie gęstszego do ośrodka optycznie rzadszego, wówczas promień oddala się od normalnej. Oczywiście w tym przypadku istnieje taki kąt padania, zwany kątem granicznym α_{gr} . Kąt graniczny od $\frac{\pi}{2}$, przy którym kąt załamania α_2 jest równy $\frac{\pi}{2}$ to znaczy, że wówczas promień załamany biegnie równoległe do granicy ośrodków. Doświadczenie uczy, że przy kątach padania $\alpha_1 > \alpha_{gr}$ promienia załamane nie obserwujemy. Kąt α_{gr} nazywamy kątem granicznym. Wielkość kąta granicznego określa warunek $\alpha_2 = \frac{\pi}{2}$. Skąd na podstawie prawa załamania otrzymujemy stosunek wartości współczynnika załamania ośrodka optycznego rzadszego do wartości współczynnika załamania ośrodka optycznego gęstszego równy $\sin \alpha_{gr} = \frac{n_2}{n_1}$.

Równanie to może być spełnione przez rzeczywiste wartości kąta granicznego α_{gr} tylko wtedy, gdy $n_2 \leq n_1$. Z tego warunku wynika, jak stwierdzono powyżej, że całkowite wewnętrzne odbicie może mieć miejsce tylko przy przechodzeniu światła z ośrodka optycznie gęstszego do ośrodka optycznie rzadszego. Przy przechodzeniu światła z ośrodka optycznie rzadszego do ośrodka optycznie gęstszego całkowite wewnętrzne odbicie nie zachodzi. Całkowite odbicie wewnętrzne możemy obserwować np. przy przechodzeniu światła ze szkła do powietrza, natomiast odbicie takie nie zachodzi, jeżeli światło przechodzi z powietrza do szkła.

W miarę zbliżania się kąta padania do kąta granicznego zmniejsza się natężenie promienia załamane, natomiast natężenie promieniowania odbitego rośnie.



Rys. 4. Zmiana natężenia promienia odbitego na granicy ośrodków o różnej gęstości optycznej: α_{gr} - kąt graniczny

Na rysunku 4 zilustrowano przypadek załamania światła przy różnych kątach padania α_1 podczas przechodzenia z ośrodka optycznie gęstszego do ośrodka optycznie rzadszego. Natężenie światła zobrazowano grubością linii wyobrażającą promienie.

Na rysunku 4a widzimy przypadek, kiedy światło pada pod małym kątem α_1 . W tym przypadku natężenie promienia odbitego jest małe, a promienia załamane duże. W miarę wzrastania kąta padania α_1 natężenie światła promienia załamane maleje /rys. 4b/. Przy kącie padania bardzo zbliżonym do granicznego /rys. 4c/ natężenie promienia załamane, ślizgającego się wzdłuż granicy ośrodków, bardzo silnie się zmniejsza, a natężenie promieniowania odbitego staje się zbliżone do natężenia promieniowania padającego. Przy dalszym powiększaniu kąta padania / α_{gr} / promienia załamane już nie obserwujemy /rys. 4d/ i występuje całkowite wewnętrzne odbicie. Na podstawie tego można stwierdzić, że kąt graniczny jest zależny od proporcji współczynników załamania światła dwóch ośrodków i że wzajemne proporcje tych właściwości limitują stopień doskonałości przewodzenia promienia świetlnego przez włókno optyczne. Warunkiem podstawowym jest więc istnienie warstwy wewnętrznej przewodu o wyższym współczynniku załamania światła i warstwy zewnętrznej o niższym współczynniku załamania światła. Najczęściej jest to włókno z materiału optycznie możliwie najbardziej przezroczystego, pokrytego warstwą materiału o odpowiednio niższym współczynniku załamania światła.

Warstwę wewnętrzną włókna proponuje się nazwać rdzeniem, natomiast warstwę zewnętrzną korą. Odnosi się to do pojedynczego włókna. Natomiast przy rozpatrywaniu wiązki włókien tworzących przewód świetlny występuje jeszcze pojęcie płaszczka, jako izolacji zewnętrznej, osłaniającej wiązkę przewodów od uszkodzeń mechanicznych.

Trzeba jednak zauważyć, że przedstawiona powyżej sytuacja jest wyidealizowana i znacznie uproszczona. W rzeczywistości obserwuje się liczne komplikacje, które powodują, że promień świetlny ulega różnym deformacjom, prowadzącym do jego osłabienia.

Najważniejszymi z tych zjawisk są:

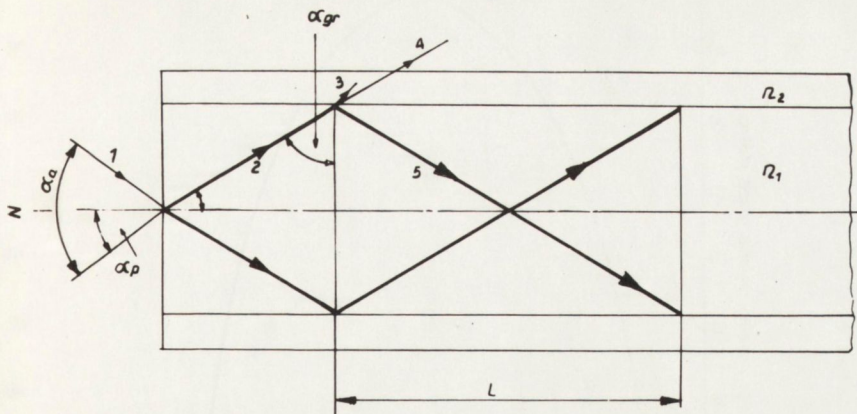
- /1/ promienie światła wchodzące do rdzenia przewodu ulegają osłabieniu na skutek dyspersji w materiale oraz absorpcji najrozmaitszych rodzajów;
- /2/ część promieni wnika w materiał kory i tam zostaje zaabsorbowana;
- /3/ część promieni wydostaje się z rdzenia, przenika również korę i wychodzi poza układ przewodu świetlnego.

Wszystkie te straty zilustrowano na rys. 5. Wynika z niego, że z całego kąta bryłowego promieni świetlnych trafiających na czoło przewodu tylko niewielka ich ilość spełnia prawo całkowitego wewnętrznego odbicia. Ilość ta zależy od wielu czynników, takich jak współczynniki załamania, rdzeń, kora i średnica włókna itp. Reszta wychodzi poza układ przewodu /rys. 6/. Kąt bryłowy, w którym są zawarte promienie spełniające prawo pełnego wewnętrznego odbicia, będziemy nazywać kątem akceptacji.

Wartość liczbowa sinusa połowy kąta akceptacji α_a jest określana nazwą apertury numerycznej NA /rys. 5/:

$$NA = n_o \sin \left| \frac{\alpha_a}{2} \right| = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$

gdzie: n_o - współczynnik załamania środowiska, w jakim znajduje się włókno /np. powietrze o współczynniku załamania równym 1/



Rys. 5. Zmiany rozchodzenia się promienia światła we włóknie optycznym: 1 - promień padający na czoło włókna, 2 - promień graniczny, 3 - promień pochłonięty przez materiał kory, 4 - promień wychodzący poza włókno optyczne; α_{gr} - kąt graniczny, α_a - kąt akceptacji

Dla przykładu dla kąta akceptacji równego 80° - apertura numeryczna wynosi 0,6428. Zwykle wartość tę podaje się z dokładnością do drugiego znaku po przecinku.

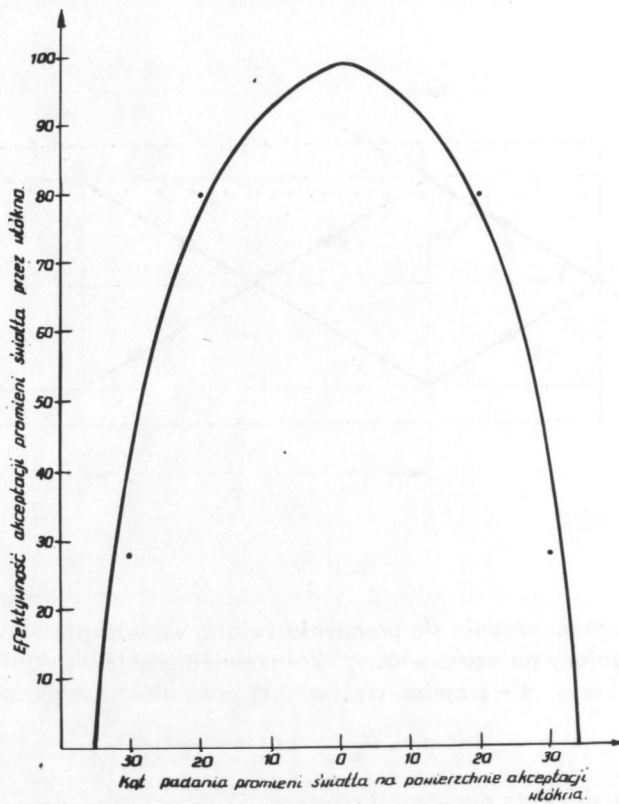
Apertura numeryczna określa maksymalny kąt pomiędzy promieniem padającym a normalną, poniżej którego promień świetlny wchodzący we włókno może być przez niego przewodzony na zasadzie zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia.

Wielkość kąta akceptacji zależy od wartości współczynników załamania światła materiału, z którego jest wykonany rdzeń oraz od różnicy współczynników załamania światła materiału rdzenia i kory.

Poniżej na rys. 7 i 8 oraz w tabl. 3 i 4 podano kilka ilościowych współzależności pomiędzy wielkością kąta akceptacji a wartością współczynnika załamania światła dla rdzenia i kory. Wyliczenia przeprowadzono dla szkła optycznego o współczynniku załamania światła $n_D = 1,517$ oraz dla szkła krzemionkowego o współczynniku załamania

$n_D = 1,4600$. Wyliczono zmiany wielkości kąta akceptacji w zależności od różnicy współczynników załamania światła rdzenia kory. Widać tu wyraźnie, że wraz z obniżeniem się współczynnika załamania światła materiału rdzenia maleje kąt akceptacji. Tak więc z ogólnej energii strumienia światła tylko niewielka ilość ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu. Jednocześnie /rys. 9/ skraca się droga promienia w rdzeniu w wyniku tego, iż kierunek promienia coraz bardziej zbliża się do równoległej do osi włókna. Zmniejsza się więc straty energii na skutek absorpcji materiału rdzenia oraz absorpcji materiału kory.

Stąd wynika wniosek, że współczynnik załamania światła materiału rdzenia powinien być możliwie najniższy, przy jednoczesnej możliwie najmniejszej różnicy współczynników załamania światła pomiędzy materiałem rdzenia i kory.

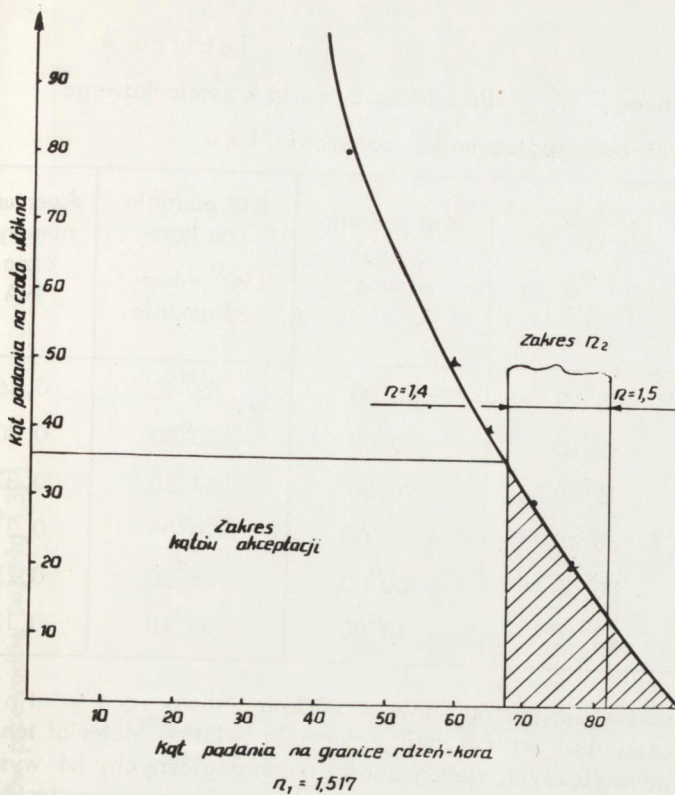


Rys. 6. Efektywność przewodzenia fal światła przez włókno optyczne w zależności od kąta padania na czoło włókna w zakresie kątów akceptacji

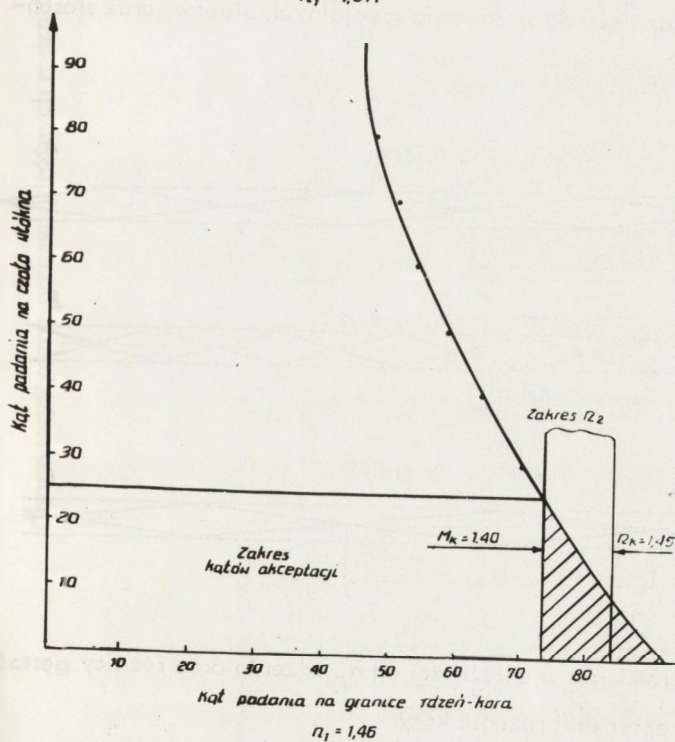
Tablica 3

Zmiana wartości kąta granicznego / α_{gr} / dla włókna ze szkła optycznego / $n_D = 1,517$ / w zależności od współczynnika załamania kory

Lp.	n_2 kory	$\frac{n_2}{n_1}$	$\alpha_{gr} = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$	Kąt padania na czoło włókna	Kąt padania na korę 90° - kąt załamania	Apertura numeryczna NA
1	1,40	0,923	67°30	60°00	55°00	0,44
2	1,42	0,937	69°30	50°00	59°40	0,39
3	1,44	0,950	71°30	40°00	64°50	0,36
4	1,46	0,964	74°30	30°00	70°40	0,30
5	1,48	0,976	77°30	20°00	76°50	0,24
6	1,50	0,990	82°00	10°00	83°20	0,17



Rys. 7. Zmiana wielkości kąta akceptacji w zależności od różnicy n_D rdzenia i kory



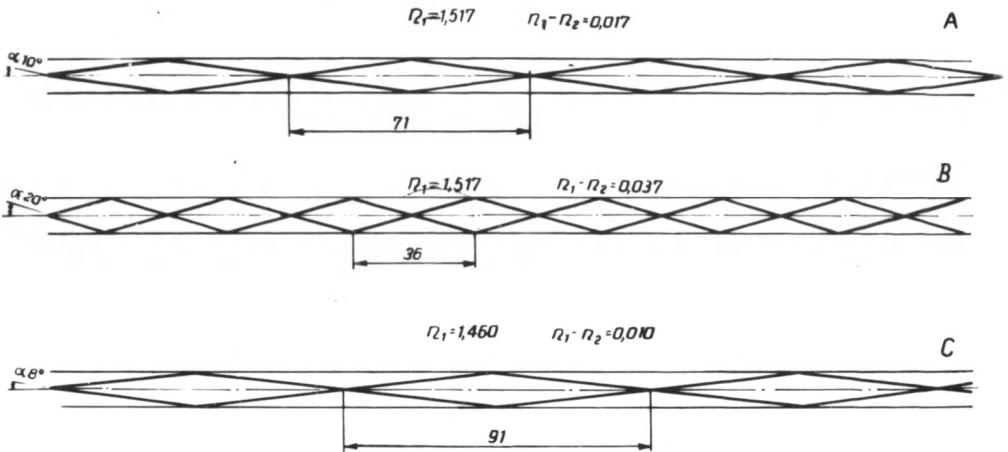
Rys. 8. Zmiana wielkości kąta akceptacji w zależności od różnicy n_D rdzenia i kory

Tablica 4

Zmiana wartości kąta granicznego / α_{gr} / dla włókna ze szkła krzemionkowego / $n_o = 1,460$ / w zależności od współczynnika załamania kory

Lp.	n_2 kory	$\frac{n_2}{n_1}$	α_{gr} $\sin \alpha_{gr} = \frac{n_2}{n_1}$	Kąt padania na czoło włókna	Kąt padania na korę 90° - kąt załamania	Apertura numery- czna NA
1	1,40	0,957	$73^\circ 10'$	$60^\circ 00'$	$53^\circ 40'$	0,46
2	1,41	0,966	$75^\circ 10'$	$50^\circ 00'$	$58^\circ 30'$	0,40
3	1,42	0,972	$76^\circ 20'$	$40^\circ 00'$	$64^\circ 20'$	0,37
4	1,43	0,980	$78^\circ 40'$	$30^\circ 00'$	$70^\circ 00'$	0,31
5	1,44	0,987	$80^\circ 50'$	$20^\circ 00'$	$76^\circ 30'$	0,25
6	1,45	0,994	$83^\circ 40'$	$10^\circ 00'$	$83^\circ 10'$	0,17

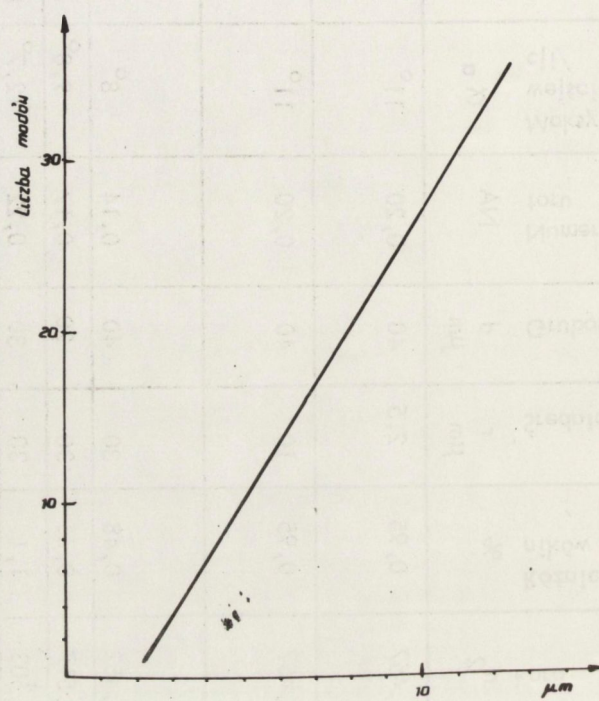
Zrozumiałe staje się teraz powszechne stosowanie na włókna przewodzące światło szkła krzemionkowego, posiadającego niski współczynnik załamania światła. Materiał ten jest powszechnie stosowany mimo licznych niedogodności technologicznych, jak wysoka temperatura topliwości zmuszająca do stosowania specjalnych pieców oraz stosunkowo duża kruchość włókna.



Rys. 9. Zmiana przebiegu promienia w zależności od n_D rdzenia oraz różnicy gęstości optycznej rdzenia kory

Charakterystyczne parametry różnych rodzajów przewodów światła [30]

Przewód szklany R - rdzeń K - kora	Współczynnik załamania		Różnica współczynników %	Średnica rdzenia r μm	Grubość kory p μm	Numer apertury NA	Maksymalny kąt wejścia/akceptacji α_a	Kąt graniczny α_{gr}	Liczba modów N	Dyspersja modów na km t_{ns}
	rdzeń n_1	kora n_2								
R: $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$ K: SiO_2	1,471	1,457	0,95	2,5	40	0,20	11°	7,9°	1	0
R: $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$ K: SiO_2	1,471	1,457	0,95	10	40	0,20	11°	7,9°	27	46
R: SiO_2										
K: Borokrzemowe	1,457	1,452	0,48	30	40	0,14	8°	5,6°	120	23
Szkiełto borokrzemowe	1,527	1,517	0,65	30	20	0,17	9,8°	6,5°	200	32
Szkiełto sodowo-wapniowe	1,52	1,503	1,1	30	30	0,22	12,7°	8,5°	300	60
R: szkło ołowiane K: ołów+borokrzemowe	1,62	1,58	2,5	40	20	0,36	21,1°	12,9°	1400	135
Tor gradientowy	1,562 / Os/ /Oś/	1,540 / peryf./	1,4	100	-	0,26	15°	9,6°	2000	1
R: szkło ołowiane K: borokrzemowe	1,62	1,52	6,1	50	4	0,56	34°	20,4°	5300	324



Rys. 10. Zależność wzrostu ilości modów światła od zmiany średnicy włókna optycznego

Dążeniem więc pozostaje opracowanie takiego materiału na włókna przewodzące światło, który przy mniejszym współczynniku załamania światła miałby niższą temperaturę topliwości, ułatwiającą znacznie operację wyciągania włókna.

Zwrócić należy uwagę na dane zawarte w tabl. 5, w której podane są cechy charakterystyczne włókien optycznych o różnych współczynnikach załamania. Widać, że proporcjonalnie do zwiększenia się wartości współczynnika załamania światła, rdzenia oraz zwiększenia się różnicy współczynników załamania rdzenia i kory zwiększa się liczba modów promieni przesuniętych w fazie lub częstotliwości, co znacznie utrudnia w niektórych przypadkach modulację sygnałów telekomunikacyjnych. Wadę tę eliminuje się w znacznym stopniu stosując na materiał trudne w obróbce szkło kwarcowe oraz jako źródło zasilenia silne monochromatyczne światło lasera o bardzo małym kącie bryłowym.

Duży wpływ na doskonałość przewodzenia fal świetlnych można wywołać przez zmniejszenie średnicy włókna. Zmniejsza się tu przede wszystkim liczbę przenoszenia modów. Współzależności te zilustrowano na rys. 10.

Stosowanie materiału rdzenia o wyższym współczynniku załamania światła, przy jednoczesnym zwiększeniu różnicy współczynnika załamania światła i średnicy włókna, nieuchronnie prowadzi do gwałtownego wzrostu liczby przenoszonych modów.

Z danych zestawionych w tabl. 5 widać, że przy zwiększeniu rdzenia z 1,47 do 1,62, przy jednoczesnym wzroście różnicy współczynników załamania światła rdzenia, kory z 1 do 6% oraz średnicy włókna z 10 do 50 μm , liczba przenoszonych modów wzrasta z 27 do 5300.

3. ZJAWISKA STRUKTURALNE I TEKSTURALNE W PRZEWODACH ŚWIATŁA

Z przedstawionych wyżej rozważań wynika, że podstawową rolę w nadawaniu włóknu przewodzącemu światło określonej efektywności mają takie zjawiska, jak grubość włókier, jakość warstwy granicznej w układzie kora-rdzeń oraz ułożenie włókien w przewodzie. Jest to pojęcie struktury, która może być:

cienkowłóknowa	\varnothing włókna < 10 μm
średniowłóknowa	\varnothing włókna 10-50 μm
grubowłóknowa	\varnothing włókna > 50 μm

Wzajemne proporcje optyczne pomiędzy rdzeniem i korą mogą układać się również w różny sposób, tzn. mogą mieć różne własności. Zwykle można je określić w procentach względnych w stosunku do współczynnika załamania światła kory:

$$\Delta = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1} \right) \cdot 100$$

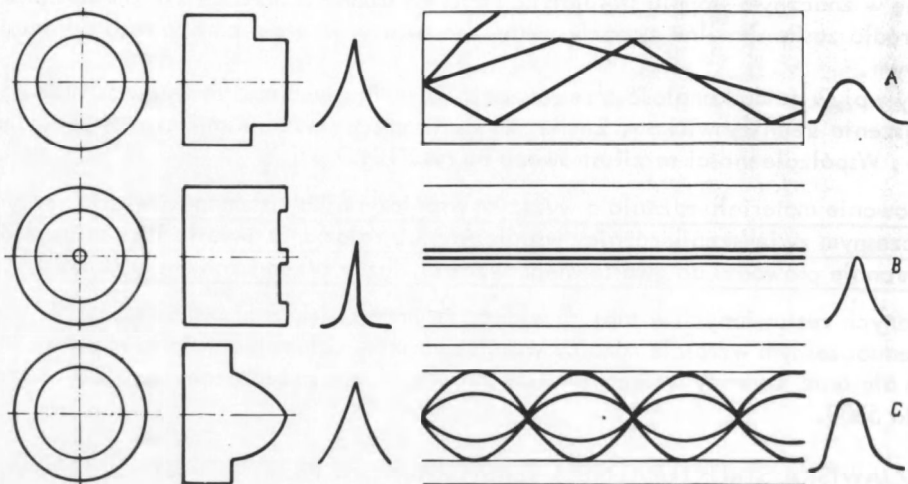
Zgodnie z uzyskanymi z wzoru wartościami liczbowymi można wydzielić następujące rodzaje struktur:

słabkontrastowa	$\Delta < 1\%$
średnioktrastowa	$\Delta = 1-5\%$
kontrastowa	$\Delta > 5\%$,

a także wyróżnić włókno o kontraście włókno-kora stopniowym lub bezstopniowym. Przewody światła mogą wreszcie składać się z mniejszej lub większej ilości włókien. Jest to więc tekstura jedno- lub wielowłóknowa. Włókna mogą być ułożone w przewodzie bezładnie lub wg określonego uporządkowania i określonej symetrii; mamy więc

do czynienia z pojęciem tekstury przewodu, która może być jedno- lub wielowłódknowa, bezładna lub uporządkowana [32]. W tym ostatnim przypadku używa się również określenia wiązki zintegrowanej lub koherentnej.

Powyższe określenia mają znaczenie nie tylko klasyfikacyjne, ale i użytkowe, bowiem każde określone zastosowanie będzie preferowało jako optymalne przewody światła o określonej strukturze i teksturze, które to parametry limitują określoną symetrię i efektywność promieni świetlnych /wpływ struktury na deformację sygnału fali zilustrowano na rys. 11/.



Rys. 11. Deformacja sygnału modulowanego na fali światła, biegnącej przez włókna optyczne o różnej strukturze

A - włókno o strukturze kontrastowej, B - włókno optyczne jednomodowe, C- włókno o strukturze słabokontrastowej

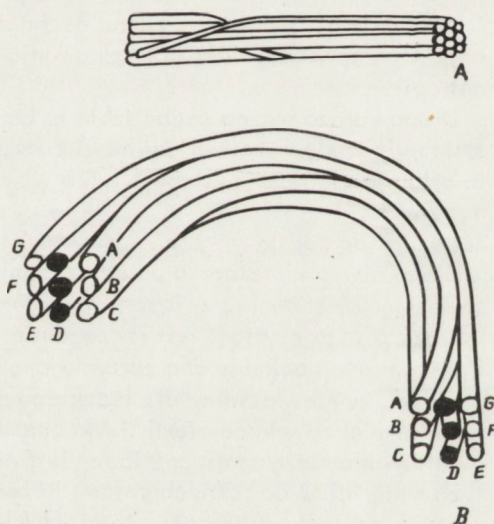
Biorąc pod uwagę to kryterium włókna dzielimy na jednomodowe, wielomodowe o skokowym współczynniku na granicy rdzeń-kora lub wielomodowe o współczynniku ciągłym /rys. 11/. Tylko dwa ostatnie są powszechne. Włókna jednomodowe /rys. 11b/ mogą przewodzić sygnały optyczne przy bardzo małych stratach w ekstremalnie szerokim paśmie przenoszenia, jednak tego typu włókna są jeszcze w stadium prób. Z dwóch pozostałych, najtańsze włókno o skokowym współczynniku /rys. 11a/ zawiera szklany rdzeń o jednolitym współczynniku załamania otoczony korą o niższym współczynniku załamania. Bardziej kosztowne włókno o współczynniku ciągłym ma rdzeń o takim współczynniku załamania światła, który posiada charakter promieniowo-symetryczny i w przybliżeniu paraboliczny - największy w środku rdzenia i malejący aż do zrownania się ze współczynnikami załamania kory rdzenia /rys. 11c/.

W obu rodzajach włókien o stałym i skokowym współczynniku sygnał świetlny jest przenoszony przez dużą liczbę modów, z której każdy ma charakterystyczną prędkość i czas propagacji. Włókna o ciągłym współczynniku posiadają szerokie pasmo przenoszenia, wynikające z możliwości minimalizacji różnic opóźnień propagacji pomiędzy różnymi modami. Jak wykazuje praktyka, dostępne w handlu włókna o współczynniku

skokowym mogą przenosić dane o wielkości do 50 Mbit/km, zaś włókna o ciągłym współczynniku dane do 500 Mbit/s. Włókna jednomodowe, które znajdują się jeszcze w stadium eksperymentów, są zdolne do jeszcze większej wydajności, mogą zapewnić przenoszenie danych w zakresie większym niż kilka GBitów.

Tak jak w przewodnikach elektrycznych, właściwości sygnałów transmisyjnych w falowodach optycznych podaje się jako zależność tłumienności w funkcji częstotliwości. Powyższa funkcja przenoszenia zależy od tłumienności włókna /pochłanianie i rozpraszanie/ i rozproszenia sygnału /rozrzut impulsów/, przy czym oba parametry zależą częściowo od materiałów z jakich wykonano włókno /pochłanianie widma w części zbliżonej do podczerwieni jest np. spowodowane głównie przez pasma oscylacyjne rodników OH, których druga harmoniczna posiada amplitudę drgań w paśmie 0,93 μm /. Z drugiej strony, rozpraszanie Rayleigha wynikające z fluktuacji termicznej atomów składnika, jest podstawowym mechanizmem rozpraszania.

Krzywe tłumienności widma odzwierciedlają wpływy wszystkich tych parametrów, przy czym szerokość widma źródła światła i rozproszenie związane z materiałem włókna determinują rozrzut impulsów /włókno optyczne o długości 1 km sterowane diodą elektroluminescencyjną o szerokości widma 50 nm daje np. rozrzut impulsów w przybliżeniu równy 3 ns. Dla diod laserowych mających szerokości widma około 2,5 nm rozrzut impulsów spada do około 0,3 ns [29].



Rys. 12. Tekstura wiązki włókien optycznych
A - tekstura bezładna, B - tekstura uporządkowana

Z analizy kształtu sygnału, postaci fali świetlnej, wynika, że najmniejsze jej zniekształcenie zachodzi w przewodzie o strukturze cienkowłóknowej lub w przewodzie o strukturze słabokontrowej pomiędzy rdzeniem a korą. Przewody takie nazywamy również bezstopniowymi lub typu Selfoc.

Przewody światła, które mają przenieść stosunkowo dużo światła na krótkiej drodze muszą posiadać strukturę średnio- lub grubowłóknową i być wykonane z materiału, który

posiada stosunkowo duży współczynnik załamania światła. W ten sposób zwiększa się kąt akceptacji wejścia promieni, które mogą wnikać w powierzchnię końową włókna.

Trzeba także zwrócić uwagę na fakt, że wiązka przewodów światła, jeśli ma służyć do przenoszenia obrazu, musi posiadać uporządkowaną teksturę /zob. rys. 12/.

4. WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE MATERIAŁÓW DO WYTWARZANIA WŁÓKIEN OPTYCZNYCH NA PRZEWODY ŚWIATŁA

Podstawowym warunkiem, który umożliwia zastosowanie materiału do wytwarzania włókien optycznych, jest posiadanie przez niego przezroczystości oraz takich własności fizykochemicznych, które pozwalają na uformowanie z niego włókna.

Materiały stosowane do wytwarzania włókien na przewody światła mają najczęściej strukturę typu szkła^{x/}. Pod tym pojęciem należy rozumieć wszystkie bezpostaciowe ciała otrzymywane drogą przechodzenia roztworów, niezależnie od ich składu chemicznego, zakresu temperatur krzepnięcia i mające w wyniku stopniowego zwiększania lepkości własności mechaniczne ciał stałych, przy czym proces przejścia ze stanu ciekłego w stan szklisty może być odwracalny [33].

Z definicji wynika, że stan szklisty jest stanem fizycznym nie związanym z chemicznym układem substancji szklistej. W naszej pracy rozpatrywać będziemy jednoskładnikowe szkła krzemionkowe, wieloskładnikowe szkła krzemianowe oraz szkłopodobne substancje organiczne cechujące się dużą przezroczystością.

Najbardziej charakterystyczną cechą szkła jest wysoki stopień bezpostaciowości, czyli stan znacznego nieuporządkowania elementarnych cząstek zwany stanem dużej entropii.

Drugą bardzo ważną cechą szkła to bardzo duża izotropowość właściwości, nie zmieniająca się w zależności od kierunku badania oraz brak dwójtomności, przy czym to ostatnie zjawisko występuje tylko wówczas, gdy szkło nie posiada naprężeń wewnętrznych.

Jednak do podstawowych właściwości szkła, należy możliwość wytwarzania z niego włókien o wysokim stopniu przepuszczania promieni świetlnych /wysokiej przezroczystości/, co jest m. in. związane ze zmienną lepkością szkła funkcji temperatury.

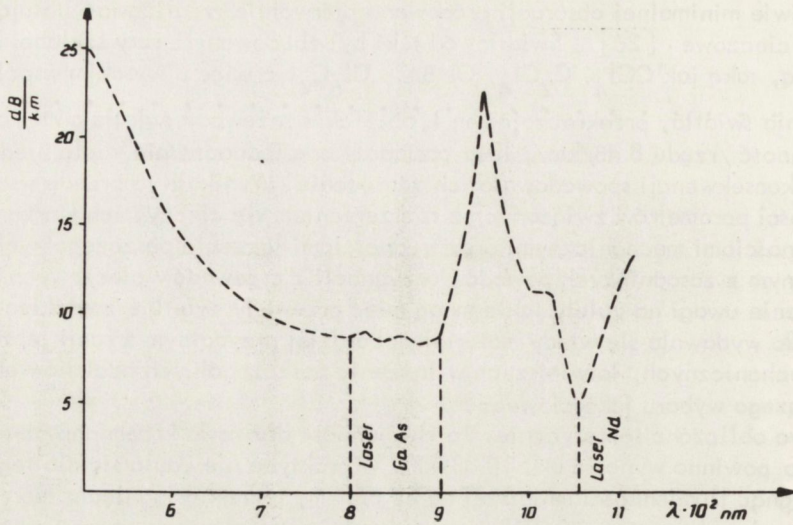
Duża przezroczystość jest szczególnie interesująca dla fal świetlnych w zakresie 0,4-1,5 μm ; obejmuje ona zarówno część widzialną widma świetlnego /0,4-0,7 μm / jak i zakres niewidzialny dla ludzkiego oka, tj. podczerwieni. Poznanie współzależności pomiędzy własnościami fizykochemicznymi szkieł a ich przezroczystością dla fal świetlnych o różnych długościach jest niezmiernie ważne dla świadomego stosowania tych materiałów do różnych celów. Różne bowiem dziedziny wymagają zastosowania różnych zakresów przezroczystości włókien.

Teoretycznie wydaje się, że jest możliwe opracowanie materiałów szklanych pozwalających na uformowanie włókna, którego tłumienność nie przekracza 1 dB na długości 1 km. Oznacza to, że energia fali wchodzącej do włókna zostaje na tym odcinku osłabiona tylko o ok. 20%.

^{x/} Z ostatnich komunikatów w literaturze wynika, że istnieje możliwość wytwarzania włókien z jodku talu lub bromojodku talu o niezwykle niskim tłumieniu /0,01 dB/km/. Electronics nr 9, 1977

Ideę możliwie minimalnej absorpcji próbowano pierwotnie zrealizować stosując światłowody cieczowe [26]. Światłowód taki był zbudowany z rury szklanej wypełnionej cieczą, taką jak CCl_4 , C_2Cl_4 , Cl_3BrC , Cl_6C_4 , a więc o wysokim współczynniku załamania światła, przekraczającym 1,55. Takie przewody światła miały bardzo małą tłumienność /rzędu 8 dB/km/, lecz posiadały one jednocześnie wiele niedogodności, co w konsekwencji spowodowało ich zarzucenie. Wynikało to przede wszystkim z niestabilności parametrów związanych z rozszerzaniem się cieczy, ich starzeniem, słabymi własnościami mechanicznymi oraz trudnościami łączenia poszczególnych odcinków. Jednym z zasadniczych powodów rezygnacji z przewodów cieczowych było także zwrócenie uwagi na zalety, jakie mogą mieć przewody świetlne z włókien sztucznych. Szkło wydawało się wtedy materiałem bardziej przydatnym z racji lepszych własności mechanicznych, łatwiejszych w łączeniu poszczególnych odcinków oraz z racji większego wyboru jakościowego.

Początkowo obliczono teoretycznie, że tłumienność dla szkła krzemianowo-sodowo-wapniowego powinna wynosić ok. 10 dB/km. W praktyce nie udało się dla tego typu włókien osiągnąć tłumienności mniejszej od 30 dB/km, jednak osiągnięcia teoretyczne, doświadczalne i praktyczne pozwoliły na uzyskanie materiałów szklanych, z których wytwarzano włókna o tłumienności rzędu kilku dB/km. Uzyskano to eliminując liczne zjawiska ujemne, takie jak występowanie naprężeń heterogenicznych, zjawisk odszklenia, obcych wtrąceń, pęcherzyków, niejednorodności wielkości średnic włókien oraz przez dobieranie odpowiedniego układu chemicznego składników głównych posiadających minimalne ilości zanieczyszczeń. Ten ostatni wzgląd ma szczególne znaczenie, bowiem zanieczyszczenia wywołują ilościowo największe zmiany w przewodzeniu fal świetlnych /szczególnie duży wpływ mają tu pierwiastki metali przejściowych, takich jak Fe, Cu, Ni, Cl, Co, Mo, V, Ti itp./. Duży wpływ na zmniejszenie efektywności przewodzenia światła wywiera również zawartość grupy hydroksylowej. Niektóre pierwiastki mogą mieć niekiedy nie tylko niekorzystny wpływ ilościowy, ale również jakościowy. Wywołują one bowiem pewien szczególny próg absorpcji, co powoduje kłopoty wówczas, kiedy pasmo to leży w tym samym zakresie, co maksimum energetyczne źródła zasilającego /np. laser/. Optymalną efektywność przewodu światła można niekiedy uzyskać nie tylko przez stosowanie super czystych materiałów, ale również przez umiejętność właściwego zastosowania odpowiednich źródeł zasilania. Przy dobieraniu źródła zasilania trzeba zwracać uwagę na rozkład energetyczny wydzielanego widma i odpowiednie jego dopasowanie do właściwości włókna, aby w zakresie maksimum energetycznym widma źródła zasilania pokrywało się z minimum absorpcji włókna. Przypadek taki zilustrowano na rys. 13 dla włókna krzemionkowego, opracowanego w AEG Telefunken i posiadającego tłumienność 5,4 dB/km w paśmie 1,06 μm oraz 8 dB dla pasma 0,8÷0,9 μm . Z przedstawionych danych wynika, że stosowanie źródeł zasilania przewodu światła o innych długościach fali niż 0,8÷0,9 lub 1,06 μm byłoby w tym przypadku wysoce nieoptymalne. Jednocześnie widać, że włókno przewodzące fale w zakresie 1,06 μm ma mniejszą tłumienność, ale również węższy jej zakres. Podobny wpływ mogą posiadać również inne wymienione pierwiastki. Każdy z nich wpływa jednak z różną intensywnością i wytwarza widmo pochłaniania z jednym lub więcej charakterystycznych maksimów. W tabelicy 6 porównano jakościowy i ilościowy wpływ zawartości niektórych ważniejszych pierwiastków na absorpcję przez szkło fal świetlnych o różnych długościach. Założono tu jednocześnie, że parametrem porównywalnym jest taka ilość zanieczyszczeń, która powoduje wzrost tłumienności o 20 dB/km w zakresie maksimum absorpcji.



Rys. 13. Zmiana tłumienności we włóknie krzemionkowym fal świetlnych o różnych długościach

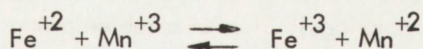
Tablica 6

Wpływ zawartości zanieczyszczeń na tłumienność włókna szklanego

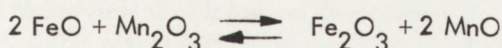
Lp.	Charakterystyka jonu	Maksimum pasma absorpcji μm	Stężenie ppm
1	V^{+++}	0,47	18
2	Mn^{++}	0,500	18
3	Ni^{+++}	0,650	4
4	Cr^{++}	0,675	8
5	Cu^{++}	0,800	9
6	Fe^{++}	1,100	8

Sytuację komplikuje fakt, że pierwiastki te mogą występować w szkłe w postaci jonów o różnym stopniu utlenienia, ponieważ są to przeważnie pierwiastki o zmiennej wartościowości. Zmienną wartościowość posiadają zwłaszcza jony Cr, Mn, Fe. Podczas topienia szkła może zmieniać się stopień utleniania jonu w zależności od wielu warunków /temperatura, czas topienia, atmosfera otoczenia, skład chemiczny masy szklanej, stężenie jonu, współobecność innych zanieczyszczeń o zmiennym

stopniu utlenienia lub o innym większym lub mniejszym powinowactwie do tlenu/. Tlenki te mogą stać się bądź reduktorami, bądź utleniaczami podstawowego zanieczyszczenia. Przykładowo reakcje można przedstawić schematycznie w postaci jonowej, np:



lub w postaci tlenkowej



Na podstawie prac badawczych W.A. Weyla, uzupełnionych ostatnio w zakresie V_2O_5 przez J. Kocika, można sporządzić szereg tlenków metali według wielkości ciśnienia cząstkowego /proporcjonalnego/ tlenu. W szeregu tym tlenki o większym stopniu utlenienia utleniają tlenki o mniejszym stopniu utlenienia, znajdujące się niżej. I odwrotnie - każdy tlenek o mniejszym stopniu utlenienia jest reduktorem dla tlenku o większym stopniu utlenienia znajdującym się w tym szeregu wyżej. To wzajemne działanie utleniające lub redukcyjne wykazanych tlenków jest w zasadzie tym większe, im są one bardziej oddalone od siebie w szeregu^x.

Stwierdzenie to ma duże znaczenie dla praktyki optymalizacji wytapiania masy szklanej. Wynika stąd, że tlenek chromowy jest najsilniejszym utleniaczem ze wszystkich wymienionych tlenków, co jest szczególnie ważne w odniesieniu do możliwości stabilizacji stopnia utlenienia tlenków żelaza. To samo dotyczy tlenku manganu, który również intensywnie może utleniać związki żelaza. Tlenki arsenu i antymonu są natomiast utleniaczami tylko dla tlenku żelazowego. Znajomość tego faktu jest przydatna również dla lepszego poznania procesów syntezy szkła. Są jednak wyjątki od tej reguły. I tak Weyl podaje np., że w szklach zawierających tlenki manganu i tlenek cerowy - Ce_2O_3 będzie redukował Mn_2O_3 zgodnie z podanym zestawieniem, tylko wówczas, kiedy ilość Mn_2O_3 w masie szklanej będzie większa. Przy małych ilościach Mn_2O_3 zachodzi odwrotne zjawisko i tlenek cerowy będzie utleniał MnO do Mn_2O_3 . Zjawisko to wykorzystuje się niekiedy do intensyfikacji działania utleniającego Mn_2O_3 na związki żelaza dwuwartościowego.

Niezależnie od podanych wyżej danych należy zdawać sobie sprawę, że o stopniu przezroczystości szkła decyduje w równie dużym stopniu skład chemiczny składników podstawowych w szkło. Decyduje tu przede wszystkim kwasowość lub zasadowość szkła. W szklach kwaśnych /np. krzemionkowych, borokrzemowych, fosforowych itp./ równowaga ilościowego stosunku tlenków określonego metalu tworzącego zanieczyszczenie o wyższym stopniu utlenienia, przesuwają się zdecydowanie w stronę jonu o niższej wartościowości, czyli tlenku o niższym stopniu utlenienia mającego charakter tlenku zasadowego. I tak np. $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$, $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ itp. Tlenek zasadowy tworzy w szklach kwaśnych sole kwasu krzemowego - krzemiany. W szklach zasadowych, słabiej na ogół solwujących, tlenki o wyższym stopniu utlenienia /jony o wyższej wartościowości/ wykazują większą trwałość. Występują one jako tlenki kwaśne /reszty kwasowe/ tworząc z tlenkami alkalicznymi związki

^{x/} Ułożony przez W. A. Weyla i J. Kocika szereg wygląda następująco:
 CrO_3 , MnO_2 , CeO_2 , V_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Fe_2O_3 , SnO_2 .

typu ferrytów $R_2O \cdot Fe_2O_3$. W szklach kwaśnych struktura jest silniejsza, a w zasadowych osłabiona. Zanieczyszczenia mogą zajmować położenie w węzłach struktury lub położenie międzywęzłowe /funkcja międzywęzłowa/, zależnie od zmian kwasowości lub zasadowości masy szklanej. Stopień osłabienia przezroczystości szkła intensyfikuje się, kiedy zanieczyszczenia zajmują położenie częściowo międzywęzłowe częściowo węzłowe. Powoduje to tworzenie się tlenków tego samego rodzaju, jonów o różnej wartościowości, nadających masie szkła intensywność barwy lub odcienia.

Warto zanotować fakt, że przy jednakowym składzie molowym szkła potasowe wykazują większą zasadowość niż szkła sodowe. Tłumaczy się to tym, że tlenek potasowy może tworzyć krzemiany z większą ilością cząstek krzemionki /np. $K_2O \cdot 4 SiO_2$ / natomiast tlenek sodowy tworzy przeważnie krzemiany podwójne / $Na_2O \cdot 2 SiO_2$ /.

A więc tlenek potasowy wiąże większą ilość krzemionki, pozostawiając jej mniej, rozpuszczonej w stanie wolnym, w masie szklanej i nadającej szkłu odczyn kwaśny. Dlatego w przypadku występowania zanieczyszczeń składnikiem o zmiennym stopniu utlenienia /np. w szklach potasowych/ znacznie większa jego ilość pozostanie na wyższym stopniu utlenienia niż w szklach sodowych, co oczywiście powoduje różnicę przezroczystości masy szklanej potasowej i sodowej, z czym należy się poważnie liczyć w praktyce wytapiania szkieł do wytwarzania włókien na przewody światła.

Dość znaczną rolę ma tu również współczynnik załamania światła szkła. Jego zmniejszenie powoduje, że szkło staje się bardziej przezroczyste dla fal długich. Powoduje to więc zmianę kształtu krzywej absorpcji.

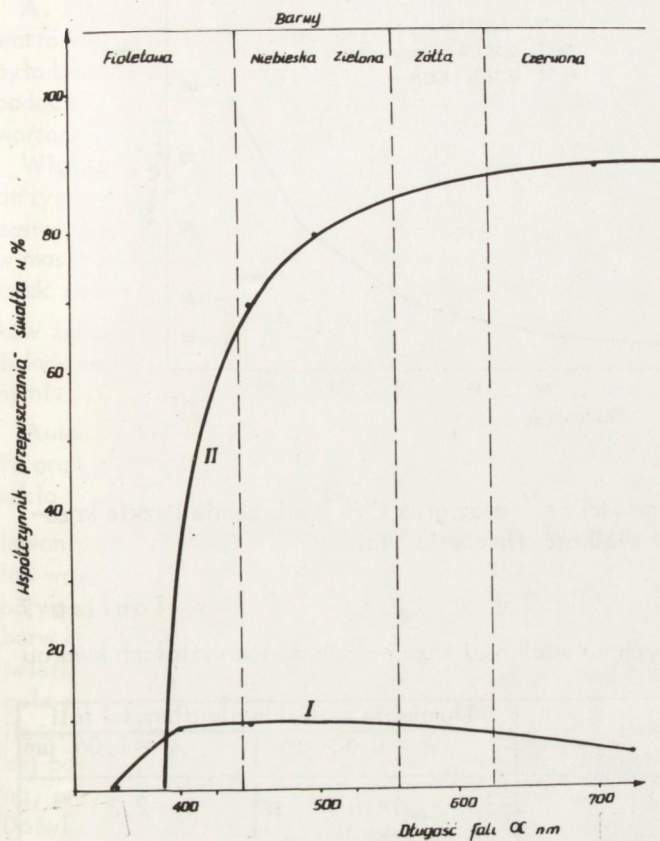
Na podstawie tej charakterystyki można stwierdzić, że komplikacje wynikają głównie z faktu, iż zanieczyszczenia mogą mieć rozmaity wpływ ilościowy w zależności od stopnia utleniania, w jakiej występują w szkłe. Pierwiastek żelaza Fe może np. występować albo jako tylko Fe^{++} lub jako tylko jon Fe^{+++} . Najczęściej zaś występuje w postaci mieszanin obydwu tych jonów. Podobnie sytuacja wygląda w przypadku pierwiastka Mn /maganu/, który może występować w postaci Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} i Mn^{+7} . I tu również zwykle występują mieszaniny tych jonów w różnych proporcjach ilościowych.

Występowanie powyższych zjawisk chemicznych bardzo utrudnia stabilizację właściwości oraz proces technologiczny wytwarzania szkła o stabilnych własnościach, a jest to zagadnienie o tyle istotne, że niekiedy zanieczyszczenie w ilości kilku ppm zwiększa tłumienie włókna o 20 dB/km. Szczególnie niebezpieczna jest tu zawartość żelaza w postaci Fe^{+2} . Jon ten wybitnie zwiększa tłumienie /ok. 10 razy bardziej intensywnie niż jon żelaza Fe^{+3} /. Pasma absorpcji wywołane zawartością tego jonu leżą w zakresie zarówno pasma widzialnego /ok. 0,5 μm , jak i bliskiej podczerwieni 1,1 μm /.

Na rysunku 14 przedstawiono zmianę intensywności pochłaniania szkła zawierającego zanieczyszczenie przez jednakową ilość żelaza w postaci różnego stopnia utlenienia. Ilościowe zależności pomiędzy wielkością tłumienia a ilością zanieczyszczeń ukazano na rys. 15. Ustalono je dla monokryształów kwarcu i szkła krzemionkowego, stąd ich przydatność dla szkła w ogóle jest bardzo duża ze względu na bliską analogię [28].

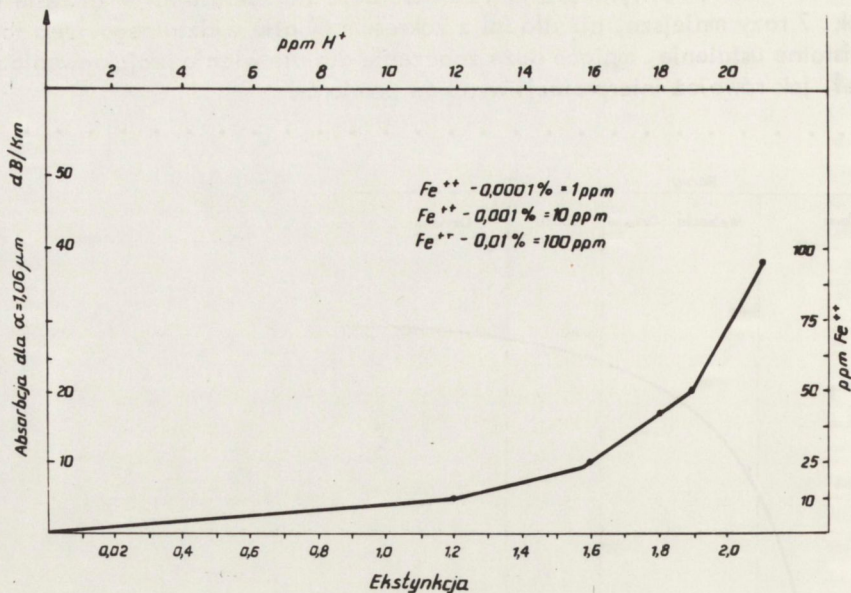
Z danych przedstawionych na rys. 15 wynika, że nie można osiągnąć tłumienności mniejszej niż 10 dB bez zmniejszenia ilości zanieczyszczeń jonami Fe^{+2} poniżej 30 ppm. Przy czym autorzy badali tłumienie fal świetlnych dla monokryształów kwarcu w różnych warunkach i uzyskali tu dość podstawowe ustalenia, które

przedstawiono w tabl. 7. Wynika z niej, że absorpcja dla zakresu fal w zakresie 1,06 μm jest ok. 7 razy mniejsza, niż dla fal z zakresem światła widzialnego. Jest to niezwykle istotne ustalenie, mające duże znaczenie dla ułatwienia projektowania syntezy szkieł, jak również interpretacji wyników pomiarów.



Rys. 14. Wpływ stopnia utlenienia związków żelaza w szkłe na jego przepuszczalność dla fal świetlnych I - żelazo występuje jako Fe⁺², II - żelazo występuje jako Fe⁺³

Zanieczyszczenia występujące w surowcach szklarskich mają decydujący wpływ na przezroczystość włókien optycznych i wydaje się konieczne zwrócić uwagę na szczególne właściwości niektórych z nich. Wśród tych zanieczyszczeń najczęściej występują związki żelaza, tytanu i manganu. Kolejność ta została ustalona wg malejącej szkodliwości, a także powszechności występowania w surowcach szklarskich. Ich rola i znaczenie zostały bardziej szczegółowo scharakteryzowane poniżej.



Rys. 15. Wpływ ilościowy zawartości Fe^{+2} oraz grup OH^{-1} w krzemie i szkłe krzemionkowym na wielkość tłumienia fal

Tablica 7

Wpływ warunków technologicznych na wielkości tłumienia w monokrystalach kwarcu

Lp.	Charakterystyka obróbki	Tłumienie w dB/km dla długości fali	
		$\lambda = 0,63 \mu\text{m}$	$\lambda = 1,06 \mu\text{m}$
1	topiony kwarc /supersil/	14,0 /dane przybliżone/	2,3
2	syntetyczny α - kwarc hodowany w osłonie z Ag	70	10
3	syntetyczny α - kwarc hodowany w stalowym autoklawie bez osłony	300	41

4.1. Związki żelaza

Związki żelaza należą do najbardziej pospolitych zanieczyszczeń surowców szklarskich. Ich właściwości barwienia szkła są znane od początków wytwarzania tego materiału.

Poznanie wpływu związków żelaza na barwienie szkła jest niezbędne przy opracowywaniu sposobów zabezpieczenia się przed obniżeniem przez te związki przezroczystości włókien szklanych. Ma to duże znaczenie dla praktyki przemysłowej i dlatego temu zagadnieniu poświęca się wielką ilość prac teoretycznych i doświadczalnych,

co znajduje odbicie w licznej i obszernej literaturze naukowej i praktycznej. Obecnie zagadnienie to nabrało szczególnego znaczenia dla teorii i praktyki syntezy szkielek dla celów wytwarzania włókien optycznych.

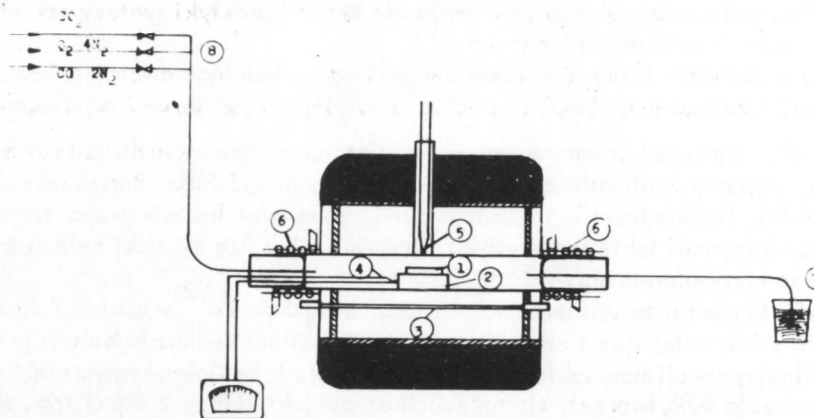
Żelazo może w zasadzie tworzyć w szkłe związki odpowiadające dwom tlenkom: żelazowemu FeO i żelazawemu Fe_2O_3 , w których występuje jon dwu- i trójwartościowy.

A. Kraft [39] otrzymał krzemian sodowy zawierający tylko związki żelaza trójwartościowego, stopiony w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 1,5 MPa. Barwa szkła była brunatnożółta. Doświadczenie to zostało powtórzone wielokrotnie przez innych badaczy, którzy otrzymali takie same wyniki. Przyjęto więc, że związki żelaza trójwartościowego są chromoforem barwy żółtej.

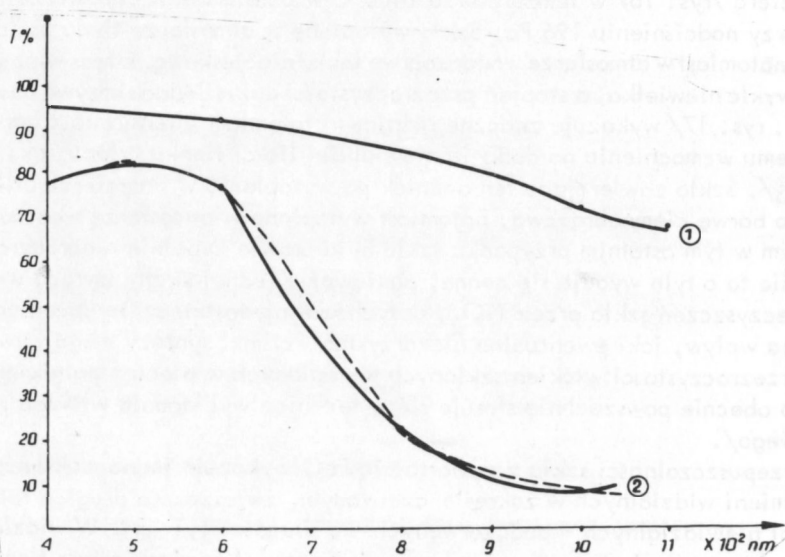
Większą trudność nastęrcza ustalenie właściwości związków Fe^{2+} w szkłe. Podczas otrzymywania w szkłe całej ilości zawartego żelaza w postaci dwuwartościowej przez zastosowanie silnej redukcji masy szklanej A. Kraft stwierdził, że ilekroć zawartość FeO w masie przekraczała 80%, tworzyły się natychmiast związki żelaza z siarki /np. siarczek żelazowy FeS , który barwi szkło na brunatno/. Szkła zawierające 60-80% związków żelaza dwuwartościowego Fe^{2+} miały zabarwienie niebieskie. Wyniki tych doświadczeń pokrywają się z wynikami prac licznych uczonych i obserwacjami praktycznymi.

Autor niniejszego opracowania prowadził badania nad poznaniem wpływu zawartości Fe oraz stopnia jego utlenienia na barwę szkła sodowo-wapniowego. Fe dodawano do szkła w postaci Fe_2O_3 w jednakowej ilości. Szkła takie wytapiano w piecu z kontrolowaną atmosferą /rys. 16/ w temperaturze 1400°C w czasie 2 h w atmosferze tlenu lub wodoru przy nadciśnieniu 196 Pa. Szkło wytopione w atmosferze tlenu posiadało barwę żółtą, natomiast w atmosferze wodoru barwę lekko niebieskawą. Intensywność tych barw była zwykle niewielka, a stopień przezroczystości duży. Jednak krzywe absorpcji światła /zob. rys. 17/ wykazuje znaczne różnice. Natomiast intensywność barwy ulegała znacznemu wzmocnieniu po dodaniu niewielkiej ilości tlenku tytanu /ok. 10% ilości Fe_2O_3 /. Szkło zawierające ten dodatek po wytopieniu w atmosferze utleniającej posiadało barwę ciemnobrązową, natomiast wytopione w atmosferze wodoru - czarną, przy czym w tym ostatnim przypadku szkło było prawie zupełnie nieprzezroczyste. Doświadczenie to o tyle wydaje się cenne, ponieważ z jednej strony zwraca uwagę na rolę zanieczyszczeń szkła przez TiO_2 , dotychczas niedostatecznie docenianą, a z drugiej - na wpływ, jaki ewentualne niekorzystne warunki syntezy mogą wywierać na stopień przezroczystości włókien szklanych wytapianych w piecu z palnikiem wodorowym /co obecnie powszechnie stosuje się w technice wyciągania włókien ze szkła krzemionkowego/.

Krzywa przepuszczalności szkła z zawartością FeO wykazuje jedno maksimum pochłaniania promieni widzialnych w zakresie czerwonym, zwłaszcza o drugich falach, oraz promieni niewidzialnych - podczerwonych - o długości 1,1 μm . W widzialnej części widma krzywa ta jest podobna do krzywej dla szkielek zawierających tlenek miedziowy i wykazuje największą przepuszczalność w zakresie 0,4-0,5 μm czyli promieni niebieskich. Należy podkreślić, że ogólna pochłaniania światła przez szkło zawierające FeO jest wielokrotnie większa, niż w szkłe zawierającym tę samą ilość Fe_2O_3 . Szkło z FeO pochłania silnie promienie podczerwone /najbardziej ze wszystkich barwnych szkielek/, natomiast szkło z Fe_2O_3 nie pochłania ich wcale /porównanie intensywność absorbowania światła przedstawiają krzywe na rys. 17/.

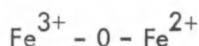


Rys. 16. Schemat pieca z regulowaną atmosferą do wytopiania szkła:
 1 - badana próbka, 2 - podstawa próbki, 3 - elementy grzejne pieca /sility/, 4 - termopara pomiarowa, 5 - termopara układu sterowania pieca, 6 - chłodzenie rury, 7 - zamknięcie hydrauliczne, 8 - kolektor dożowania gazów



Rys. 17. Zmiana przepuszczalności szkła sodowo-wapniowego wytopianego w różnych atmosferach
 1 - szkło wytopiane w atmosferze utleniającej, 2 - szkło wytopiane w atmosferze redukcyjnej

Ponieważ szkła topione w normalnych warunkach zawierają żelazo pod postacią obu związków /tzn. FeO i Fe_2O_3 / obie krzywe absorpcji nakładają się, część promieni dopełnia się i szkło przybiera wypadkową barwę zieloną. Ogólna przepuszczalność światła zmniejsza się. Atomy żelaza mają skłonność do tworzenia różnego rodzaju podwójnych związków i złożonych kompleksów, zmieniając charakter barwy. Najogólniej zielony chromofor szkła można sobie przedstawić jako jon międzywęzłowy w postaci:



Stopień zabarwienia szkła i obniżenie jego przezroczystości jest różny i zależy od ilościowego stosunku $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$. Równowaga tego stosunku jest chwiejna i zależy od wielu czynników. J.J. Kitajogrodzki [40] podaje, że szkło sodowo-wapniowe zawierające 23% FeO i 77% Fe_2O_3 ma barwę zieloną, 39% FeO i 61% Fe_2O_3 - niebieskawozieloną, a zawierające 64% FeO i 36% Fe_2O_3 zielonkawoniebieską lub prawie niebieską. Problemem tym zajmowali się także A. Biskay [41], H.E. Simpcon [43] N. Berer i H. Scheffer [44].

Na zmianę ilościowego stosunku FeO i Fe_2O_3 w szkłe wpływają następujące czynniki: stężenie barwnika, atmosfera i temperatura topienia, jak również czas przebywania masy w wysokich temperaturach oraz chemiczny skład szkła. Zależność stosunku FeO i Fe_2O_3 od stężenia barwnika jest zrozumiała, gdyż rozcieńczenie zanieczyszczenia musi wskutek solwatacji spowodować zmiany w grupie chromoforu. Przy większej ilości żelaza w masie szklanej pełni ono bowiem w większym stopniu rolę jonu węzłowego, wskutek czego barwa pogłębia się na bardziej jaskrawożółtozieloną. Należy wziąć również pod uwagę fakt podany przez N.E. Densena i W.S. Turnera [45], że przy małej ilości związków żelaza w szkłe - Fe_2O_3 ulega silnej dysocjacji do FeO . Ma to szczególne znaczenie przy rozpatrywaniu niewielkich ilości Fe_2O_3 , które zwykle występują jako naturalne zanieczyszczenie surowców głównie kwarcowych. Zapobieganie temu zjawisku polega bądź na utworzeniu odpowiednich warunków topienia, bądź przez stosowanie atmosfery utleniającej, bądź przez stworzenie warunków utleniających wewnątrz masy szklanej przez dodawanie odpowiednich dodatków utleniających. Najczęściej istnieje konieczność stosowania obydwu tych zabiegów naraz.

Przy rozpatrywaniu wpływu chemicznego składu szkła na równowagę stosunku $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ zwracano już wyżej uwagę na rolę zasadowości szkła. Uzupełnić tu należy, że w szklach zasadowych w rodzaju $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ zwiększa się pochłanianie widzialnych promieni krótkich w zakresie fioletowym, co wobec amfoterycznego charakteru Fe_2O_3 i zdolności tworzenia w zasadowym środowisku ujemnie naładowanych jonów Fe_2O_3 tłumaczy się tworzeniem związków w rodzaju $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Zasadowość szkła wpływa silniej na odcień barwy przy małym stężeniu barwnika w szkłe. N.E. Deussen i W.S. Turner [46] ustalili, że zwiększenie zasadowości szkła powoduje zmniejszenie we wszystkich przypadkach ilości FeO na korzyść Fe_2O_3 przy czym K_2O działa tu skuteczniej niż Na_2O . Stąd szkła potasowe przy tej samej ilości związków żelaza wykazują mniejszą ogólną pochłanianie światła, są więc jaśniejsze i słabiej zabarwione niż szkła sodowe.

Wśród tlenków grupy RO obserwuje się, że obecność MgO w szkłe może przyczynić się do uzyskania barwy bardziej niebieskiej /wpływ jonów FeO/ niż szkła, w których występują tlenki CaO, PbO, BaO itp. Tlenek glinowy przesuwą równowagę w stronę Fe_2O_3 podobnie jak tlenek barowy.

Interesujący wpływ wywierają chlorowce, które z jonami żelaza tworzą w temperaturach topienia masy szklanej częściowo związki lotne, częściowo zaś kompleksy bezbarwne, co powoduje większą przezroczystość masy szklanej. Szczególnie skuteczne są związki fluoru, np. fluorek wapniowy CaF_2 . W praktyce znany jest fakt, że szkła ze związkami fluoru /przy tej samej zawartości żelaza w masie szklanej są słabiej zabarwione, niż szkła przezroczyste/.

Wpływ temperatury na równowagę stosunku $FeO : Fe_2O_3$ badali m. in. R. Ruer i M. Nakomato [47] oraz W. Krings i H. Schackman [48] potwierdzając dawno znany z praktyki fakt, że wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się dysocjacja Fe_2O_3

i równowaga przesuwają się w kierunku FeO a szkło staje się bardziej niebieskie i ciemniejsze. Ponieważ przemiany te w całej masie zachodzą dość wolno, niewątpliwie staje się wpływ czasu przechowywania masy szklanej w wysokich temperaturach. Tymi okolicznościami można tłumaczyć fakt, że szkło wytopione w wannie zmianowej będzie miało bardziej niebieski i będzie mniej przezroczyste niż stopione w piecu donicowym, w którym masa szklana przebywa znacznie krócej w wysokich temperaturach.

Wpływ na równowagę stosunku $FeO : Fe_2O_3$ wywiera atmosfera panująca w piecu i wewnątrz masy. Wpływ ten badali: P. Csaki, A. Dietzel i W. Stegmaier [49], Jebesen-Marwedel i A. Becker [50], H. Kuhl, Rudow i A. Weyl [51]. Tylko dzięki zdecydowanie utleniającym warunkom topienia, tj. zarówno utleniającej atmosferze w przestrzeni ogniowej jak i obecności w zestawie silnie utleniających środków /np. saletry i arseniku lub MnO_2 albo CrO_3 / można przesunąć równowagę stosunku jonów żelaza w kierunku Fe^{+3} i otrzymać szkło bardziej przezroczyste.

W praktyce jest jednak trudno uzyskać powtarzalne warunki wytapiania szkła i ten sam stopień przezroczystości. Przy wytapianiu szkła o dużej przezroczystości jest pożądane każdorazowe przestrzeganie podstawowych zasad, takich jak obecność w masie K_2O lub BaO w ilości co najmniej 3-4%. Należy również koniecznie dodać środki utleniające oraz topić szkło w niezbyt wysokich temperaturach. Jest także pożądane dodanie do zestawu 2-3% fluorku wapniowego.

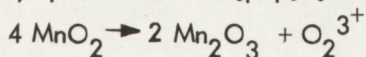
Wydaje się ponadto, że na poziom równowagi tlenków żelazowego i żelazawego duży wpływ wywiera rodzaj materiału, z którego jest wykonane naczynie topliwe.

Badania T. Baaka i E.G. Hornyka [52] wskazują, że stosunek $FeO : Fe_2O_3$ w szkłe wytapianym w tyglach platynowych jest zawsze mniejszy, niż w analogicznych tyglach ceramicznych. Wynikałoby z tego, że platyna pasywuje dysocjację termiczną Fe_2O_3 na FeO.

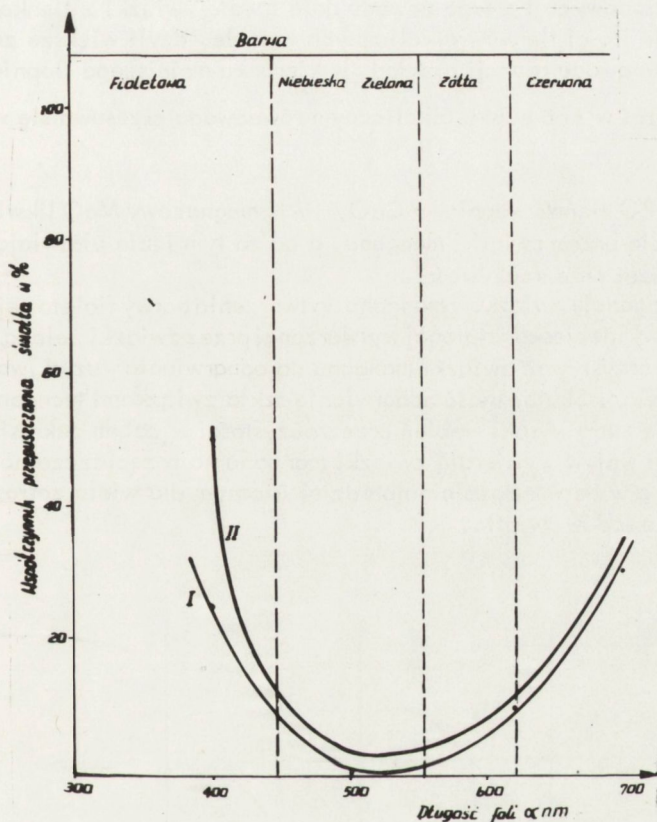
4.2. Związki manganu

Zanieczyszczenie surowców szklarskich związkami manganu jest równie powszechne, jak zanieczyszczenie związkami żelaza. Ilościowa ich zawartość jest jednak przeważnie dużo mniejsza. Najpowszechniejszym zanieczyszczeniem surowców szklarskich jest piroluzyt / MnO_2 /.

Związki manganu są związkami słabo barwiącymi szkło. Barwniki manganowe należą do grupy związków o zmiennym stopniu utleniania. W temperaturach topienia ulegają one rozkładowi /redukcji/. Piroluzyt przechodzi następującą reakcję

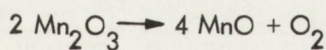


i właśnie tlenek manganowy $\text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{Mn}^{3+}$ tworzy w szkłe podwójne krzemiany pochłaniające określone promienie świetlne, co powoduje zabarwienie szkła /na rys. 18 pokazano krzywe absorpcji szkieleł manganowych/.



Rys. 18. Krzywe absorpcji promieni świetlnych w szkłe zawierającym związki manganu: I - szkło zawierające mangan jako Mn^{3+} , II - szkło zawierające mangan jako Mn^{4+}

Jednak redukcja Mn_2O_3 może przebiegać dalej:



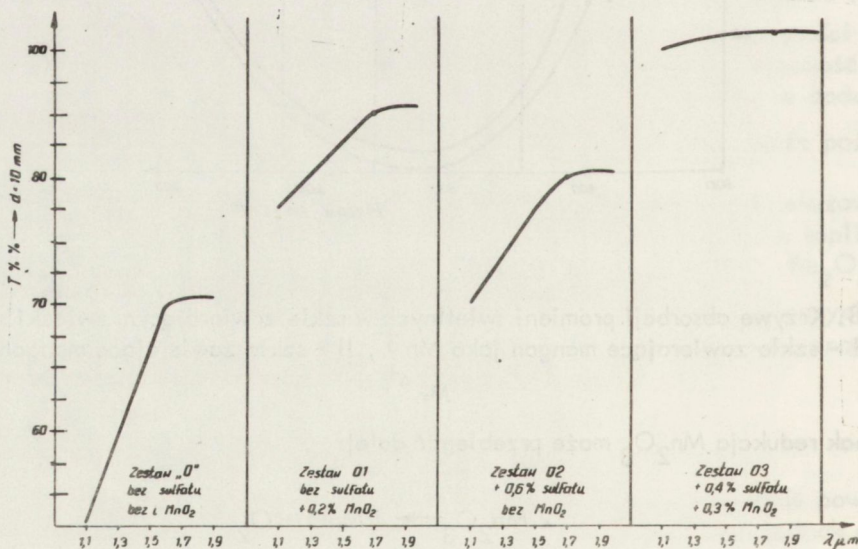
Ponieważ powstający tlenek manganowy MnO / Mn^{2+} / powoduje tylko słabe żółte zabarwienie szkła, fioletowe zabarwienie szkła po zejściu tej reakcji znika. Zresztą równowagę $MnO : Mn_2O_3$ ustala się najczęściej w proporcji zbliżonej do 1:10.

Małe cząsteczkowe /porcjalne/ ciśnienie tlenu, czyli redukująca atmosfera topienia, a ponadto wysoka temperatura oraz większa kwasowość szkła sprzyjają dalszemu rozkładowi związków manganu i powstaniu szkła bezbarwnego.

Odwrotnie - duże cząsteczkowe ciśnienie tlenu, niższa temperatura topienia oraz większa ilość alkaliów utrwalają barwę fioletową. Związki manganu o wyższym stopniu utlenienia mają bowiem charakter związków kwaśnych, tymczasem MnO ma charakter związków zasadowych i z tego powodu daje trwałe związki z tlenkami kwaśnymi. A więc zmniejszenie ilości tlenków alkalicznych w szkłe, czyli większe zakwaszenie szkła, przesuwa równowagę reakcji rozkładu w kierunku mniejszego stopnia utlenienia /do $MnO - Mn^{2+}$ /, zaś w środowisku alkalicznym równowaga przesuwa się w kierunku Mn_2O_3 / Mn^{3+} /.

Z tlenków grupy RO tlenek wapniowy CaO , jak i magnezowy MgO likwidują tendencję zabarwienia szkła przez związki manganu, a co za tym idzie ułatwiają otrzymywanie szkła o większej przezroczystości.

Wykorzystując tendencję związków manganu do tworzenia barwy fioletowej, która jest dopełniająca do barwy niebiesko-zielonej wytwarzanej przez związki żelaza, w wielu przypadkach można wykorzystywać związki manganu do odbarwiania /uzyskiwania większej przezroczystości szkła/. Skuteczność odbarwiania szkła związkami manganu jest o tyle duża, że szkła takie mają wysoki stopień przezroczystości w całym zakresie widma. Szczególnie dodatni wpływ wywierają związki manganu na przepuszczalność szkła w zakresie $1,1 \mu m$, a więc w zakresie najbardziej istotnym dla wielu zastosowań szkła do wytwarzania przewodów światła.



Rys. 19. Wpływ zawartości MnO_2 i Na_2SO_4 na przezroczystość szkła

Baaania autora w zakresie wpływu MnO_2 na przepuszczalność światła przez szkło sodowo-wapniowe zostały zilustrowane na rys. 19. Widać tu, że stosując odpowiednią MnO_2 i odpowiednie warunki wytapiania można otrzymać szkło o bardzo wysokim stopniu przezroczystości, zbliżone do idealnego.

4.3. Związki tytanu i ceru

Ze względu na duże podobieństwo niektórych cech związki te mogą być traktowane wspólnie.

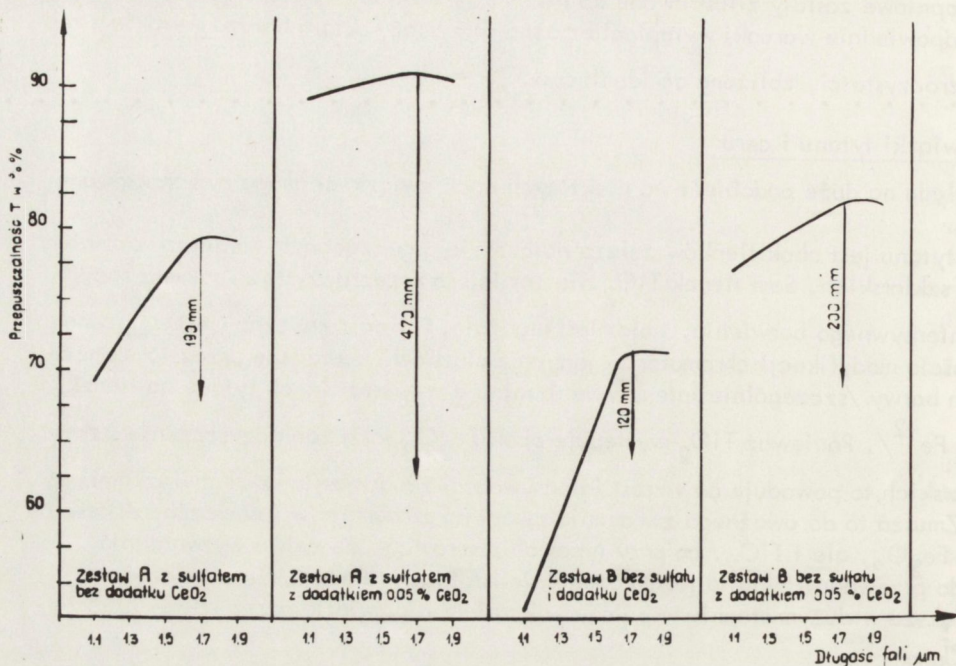
Tlenek tytanu jest obok tlenków żelaza najbardziej powszechnym zanieczyszczeniem surowców szklarskich. Sam tlenek TiO_2 nie zmniejsza przezroczystości szkła z racji niezbyt intensywnego barwienia, natomiast jego rola, i to dość znaczna, jest związana ze zdolnością modyfikacji chromoforów innych związków i skuteczne przez to wzmacnianie ich barwy /szczególnie intensywne działanie wywiera tlenek tytanu na tlenek żelazowy Fe^{+2} /. Ponieważ TiO_2 występuje obok Fe_2O_3 jako zanieczyszczenie surowców szklarskich, to powoduje on wzrost intensywności zabarwienia szkła związkami żelaza. Zmusza to do uważnego zwracania uwagi na zawartość w surowcach szklarskich nie tylko Fe_2O_3 , ale i TiO_2 , co przy typowaniu surowców do celów wytwarzania włókien do przewodów światła jest szczególnie istotne. Należy także pamiętać, że TiO_2 zwiększa w dużym stopniu współczynnik załamania światła przez szkło, a także jego twardość.

Interesujący wpływ na własności szkła posiada także tlenek cerowy CeO_2 . Związki ceru są barwnikami bardzo słabymi i w związku z tym nie wywierają szkodliwego wpływu na przezroczystość szkła. Nawet przy dużym stężeniu CeO_2 w szkłe jest ono prawie bezbarwne i przepuszcza wszystkie promienie widzialne i podczerwone.

Jakkolwiek do zestawu dodaje się tlenku cerowego CeO_2 , jednak w czasie topienia ulega on częściowo lub całkowicie dysocjacji i tworzy tlenek cerowy Ce_2O_3 . W masie szklanej mogą więc występować jony Ce^{4+} i Ce^{3+} w funkcji węzłowej i międzywęzłowej. Chromoforem słabej barwy żółtej jest jon Ce^{4+} w funkcji węzłowej.

Równowaga stosunku ilościowego jonów Ce^{4+} i Ce^{3+} zależy od stężenia barwnika w masie szklanej, od temperatury topienia, atmosfery i czasu topienia. Interesujący wpływ posiada tlenek ceru na związku żelaza. CeO_2 jest silnym utleniaczem dla tlenku żelazowego i likwiduje w sposób radykalny niekorzystny wpływ tego ostatniego na zmniejszenie przezroczystości szkła.

Autar przeprowadził w tym względzie doświadczenie wpływu CeO_2 na zwiększenie stopnia przezroczystości szkieł sodowo-wapniowych [42] /dane z badań przedstawiono na rys. 20/. Wynika z nich, że bardzo małe ilości CeO_2 powodują duży wzrost przezroczystości szkła. Działając więc one intensywniej niż inne tlenki w tym również tlenki manganu.



Rys. 20. Wpływ zawartości CeO_2 i NaSO_4 na przezroczystość szkła

4.4. Związki chromu

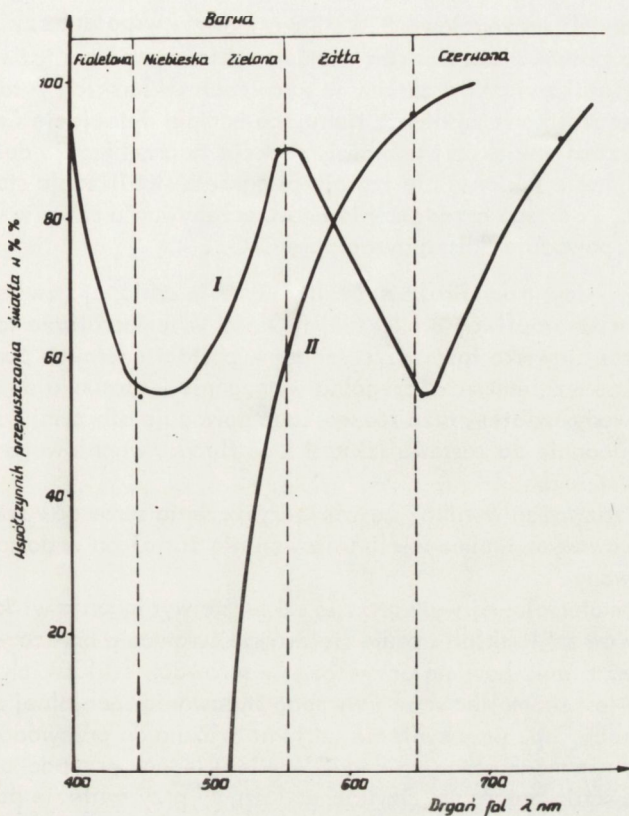
Związki chromu dość często występują jako zanieczyszczenia surowców szklarskich i powodują dość intensywne zabarwienie szkła w zakresie pasma widzialnego. Już tysięczne części procenta zanieczyszczeń związkami chromu powodują wyraźne zabarwienie szkła na kolor zielony.

Barwy szkieł chromowych badali szczegółowo W.A. Weyl i E. Thumen [53]. Podana przez W.W. Wargina [54] krzywa przepuszczalności światła dla szkła zawierającego Cr_2O_3 wykazuje w widzialnej części widma dwa wierzchołki absorpcji prawie jednakowej wysokości w paśmie $0,41 \mu\text{m}$ /barwa niebieska/ i w paśmie ok. $0,65 \mu\text{m}$ /krótsze promienie czerwone/ oraz największą przepuszczalność światła w paśmie $0,35 \mu\text{m}$ /w zakresie dłuższych promieni zielonych i żółto-zielonych/, a także przepuszczalność w zakresie długich promieni czerwonych. W związku z tym szkła zawierające Cr_2O_3 mają barwę jasnozieloną. Promieni podczerwonych szkła te nie pochłaniają.

Krzywe przepuszczalności szkła zawierającego związki chromu przedstawiono na rys. 21. Jeśli występują one w postaci CrO_3 / Cr^{+5} / wznosi się ono w paśmie ok.

$0,52 \mu\text{m}$ wykazując całkowitą pochłaniania promieni krótkich, fioletowych, niebieskich i niebiesko-zielonych. Przepuszczalne są natomiast częściowo promienie zielone i żółte oraz całkowicie promienie pomarańczowe i czerwone. W zależności jednak od chemicznego składu szkła wznosząca się stroma linia pochłanianego obszaru przesuw

się nieco, tak że barwa szkieł zawierających CrO_3 może być cytrynowo-żółta, albo pomarańczowa, a nawet czerwona. Promieni podczerwonych szkła te nie pochłaniają wcale.



Rys. 21. Krzywe przepuszczalności światła dla szkła zawierającego związki chromu: I - szkło zawierające Cr_2O_3 , II - szkło zawierające CrO_3

Szkła, w których związki jonów Cr^{3+} i Cr^{6+} występują łącznie, mają krzywą przepuszczalności światła wypadkową z obu opisanych krzywych i w zależności od stosunku ilościowego obu rodzajów związków szkła mają barwę zieloną o odcieniu mniej lub bardziej żółtawym. Trwałość odpowiednich jonów Cr zależy od składu chemicznego szkła. Mniejsza zawartość tlenków alkalicznych, a większa ilość tlenków kwaśnych /zwłaszcza B_2O_3 / sprzyja powstawaniu Cr^{3+} .

Wiele związków o zmiennej wartościowości - to silne reduktory w stosunku do Cr^{6+} /najsilniejszy z nich to tlenek żelazowy FeO /. W związku z tym łatwo jest utlenić za pomocą CrO_3 związki żelaza, natomiast dość trudno utrzymać w szkłe związki chromu na wyższych stopniach utlenienia. Główną rolę odgrywa tu skład chemiczny szkła. Szkło powinno zawierać większą ilość tlenków alkalicznych /zwłaszcza K_2O

oraz PbO , które są przyczyną jego słabszej struktury, sprzyjającej stabilizacji jonu CrO_4^{-2} . W szklach sodowo-wapniowych nie udaje się otrzymać więcej niż 60% całej ilości chromu w masie szklanej w postaci związków CrO_3 i w tych warunkach szkła te mają zabarwienie cytrynowo-żółte.

Wzrost temperatury topienia powoduje przesunięcie równowagi Cr_2O_3 i CrO_3 w stronę jonu Cr^{3+} , co zbadali szczegółowo P.W. Bukarinowa i współautorzy [55].

Na równowagę stosunku obu tlenków w masie szklanej wpływa też stężenie barwnika. Przy dużej zawartości związków chromu w surowcach szklarskich w topiącej się masie powstaje duże cząstkowe ciśnienie tlenu, co hamuje dysocjację CrO_3 . Ponieważ w szklach, zwłaszcza o większej lepkości, reakcje te przebiegają dość wolno, często więc w stopionej masie szklanej nie zostaje osiągnięta stabilizacja stosunku związków Cr_2O_3 oraz CrO_3 i dlatego przedłużenie czasu przebywania szkła w wysokich temperaturach topienia powoduje dalszą dysocjację CrO_3 .

Tlenek chromowy jest trudno rozpuszczalny w masie szklanej, zwłaszcza, że zwykle stosuje się szkła trudnotopliwe, o większej lepkości w temperaturze topienia. Często występuje wówczas zjawisko fazy rozproszonej w postaci czarnych punkcików, co jest niedopuszczalne ze względu na szczególne wymagania w stosunku do szkła przeznaczonego na przewody światła /faza rozproszona powoduje olbrzymi wzrost tłumienności/. Zapobiega temu dodanie do zestawu szklarskiego fluorku wapniowego CaF_2 w ilości 2-3%.

Z powyższych rozważań wynika, że zanieczyszczenia surowców szklarskich są problemem skomplikowanym i mimo wielu usiłowań nie został on w dostatecznej mierze poznany i opanowany.

W technologii materiałowej wytwarzania szkieł do wyciągania włókien na przewody światła do zestawów szklarskich stosuje się zwykle surowce o bardzo wysokiej czystości. Jest to sposób kosztowny, bowiem oczyszczanie surowców szklarskich od zanieczyszczeń barwiących jest skomplikowane i wymaga stosowania specjalnej aparatury. W niektórych przypadkach, np. przy syntezie szkła na włókna do przewodów światła na cele telekomunikacji, nie można tego uniknąć. W wielu jednak przypadkach umiejętność świadomego sterowania procesami fizykochemicznymi przy syntezie pozwoliłoby na eliminację tych procesów. Chodzi tu głównie o te zastosowania, gdzie przewody świetlne nie muszą być długie. Takie rozwiązanie techniczne być może pozwoliłoby na uproszczenie procesu technologicznego, co powinno przynieść zarówno obniżenie kosztów takich przewodów świetlnych, jak również ich szybsze upowszechnienie w praktyce użytkowej.

5. RODZAJE MATERIAŁÓW STOSOWANYCH DO WYTWARZANIA WŁÓKIEN OPTYCZNYCH

Na obecnym etapie rozwoju techniki opracowano kilka rodzajów szkieł służących do wyciągania włókien optycznych na przewody światła. Wszystkie te materiały mają swoje wady i zalety i jak dotychczas nie wynaleziono takiego szkła, które pozwoliłoby na optymalizację technologii przy jednoczesnej możliwości otrzymywania włókien o najwyższej jakości. Przy czym uwaga ta dotyczy przede wszystkim własności optycznych /przewodzenia światła/ oraz własności mechanicznych /wytrzymałość na rozciąganie oraz wytrzymałość na zginanie/. Różne materiały posiadają te cechy w różnym stopniu doskonałości i w zależności od tego posiadają różne przeznaczenie.

W chwili obecnej znane są włókna do przewodów światlnych wytwarzane ze szkieleń nieograniczonych syntetyzowanych z kwarcu lub krzemianów oraz włókna wytwarzane

z materiałów organicznych - tworzyw sztucznych. Są to dwa podstawowe typy materiałów, z których każdy ma co najmniej kilka rodzajów, niekiedy dość znacznie różniących się od siebie w sensie właściwości fizykochemicznych.

Poniżej przeprowadzono próbę klasyfikacji i charakterystyki tych materiałów w celu utworzenia aktualnego obrazu asortymentu materiałowego do wytwarzania włókien do przewodów świetlnych:

5.1. Szkła nieorganiczne

5.1.1. szkła krzemionkowe

5.1.2. szkła fosforo-krzemianowe

5.1.3. szkła barowo-krzemianowe

5.1.4. szkła fluorowo-krzemianowe

5.2. Organiczne materiały szklopodobne

5.2.1. polistyren

5.2.2. polimetakrylan metylu.

5.1. Szkła nieorganiczne

Szkło nieorganiczne wytwarza się za pomocą stopienia w wysokich temperaturach surowców wyjściowych. Zwykle posiadają one postać proszków, z których przez działanie wysokich temperatur łatwiej następuje synteza szkła.

Szkła te mogą być jednoskładnikowe lub wieloskładnikowe, przy czym podstawowym składnikiem jest zawsze kwarc. Minerale ten zostaje przetopiony na szkło bądź w formie jednoskładnikowej, bądź zostaje zmieszany z innymi składnikami w rozmaitych proporcjach, które umożliwiają pod działaniem wysokich temperatur syntezę szkła.

Osobne zagadnienie stanowi sposób wytwarzania kory. Może mieć ona charakter szklisty, uzyskiwany przez nałożenie warstwy szkła o różnym współczynniku załamania światła lub, co z powodzeniem zostało ostatnio przeprowadzone w St. Zjednoczonych, postać rdzeni szklanych pokrytych następnie przezroczystym materiałem organicznym typu poliocetan winylu lub metakrylanu. Ten ostatni sposób jest znacznie łatwiejszy i jeśli praktyka nie wykaże występowania wad /np. w wyniku działania czasu i atmosfery/byłoby to znaczne uproszczenie technologii wytwarzania przewodów światła.

5.1.1. Szkła krzemionkowe

Podstawowym surowcem do produkcji tego rodzaju szkła jest kwarc, a zwłaszcza jego najpowszechniejsza odmiana α - kwarc. Odmiana ta krystalizuje w układzie jednoskośnym i posiada temperaturę topnienia 1713°C . Współczynnik załamania światła n_D wynosi 1,54. Kwarc jest jednym z najpospolitszych minerałów w skorupie ziemskiej i występuje zazwyczaj w postaci piasków lub jako główny składnik większości skał. Rzadziej występuje w postaci różnej wielkości monokryształów, zwanych powszechnie kryształami górskimi /wielkości 1 m/, które występują jako złoża eksploatowane w Brazylii, ZSRR i na Madagaskarze.

W Polsce brak poważniejszych złóż kryształu górskiego. Niewielkie złoża występują w Łomnicy i Karpnikach k/Jeleniej Góry, koło Strzegomia, Szklarskiej Poręby a przede wszystkim w Jegłowie koło Strzelina.

W kamieniołomie ogniotrwałego łupku kwarcytowego w Jegłowej k/Strzelina i w najbliższej okolicy są znane przestrzenie wśród skał wypełnione białym kaolinem, a niekiedy także dobrze wykształconymi kryształami kwarcu górskiego. Osobniki te

wyjątkowo osiągają wielkość do 20 cm i grubość 3-4 cm. Na ogół jednak są znacznie mniejsze i często splekane /w tabl. 8 podano skład chemiczny kwarcu z Jegłowej, kwarcu brazylijskiego oraz kwarcu rosyjskiego z Uralu/.

Tablica 8

Porównanie składu chemicznego kryształu górskiego

Lp.	Cznaczany składnik	Zawartość składnika %% wag.		
		Jegłowa	Brazylia	Ural
1	SiO ₂	99,7	98,85	99,96
2	Fe ₂ O ₃	0,03	0,016	0,002
3	TiO ₂	0,02	0,013	brak danych
4	Al ₂ O ₃	0,07	1,40	0,02
5	CaO	0,11	0,03	0,003
6	MgO	ślady	0,03	ślady

Tablica 9

Wyniki analiz chemicznych próbek kwarcu

Lp.	Oznaczony składnik	Zawartość składnika ppm ^{x/}	
		Oleszna Podgórska	Brazylia
1	Fe	0,80	6,00
2	Ti	0,24	0,27
3	Mn	0,03	0,08
4	Cr	0,13	0,60
5	Al	500,00	1,40
6	Cu	0,02	0,13
7	Ni	-	-
8	Co	0,01	-

^{x/} Analizy wykonano w Zakładzie Z-2 Ośrodka Naukowo-Produkcyjnego Materiałów Półprzewodnikowych.

Skład chemiczny kryształu górskiego z Jegłowej wykazuje największą ilość zanieczyszczeń związkami żelaza i tytanu, jednak trzeba zauważyć, że analizowano próbkę nieuszlachetnianą.

Porównanie analizy próbek kwarcu krajowego z Olesznej na Dolnym Śląsku po jego wstępnym uszlachetnieniu wykazuje, że istnieje możliwość uzyskania z krajowych złóż surowca o mniejszej ilości zanieczyszczeń niż występujące w kwarcu brazylijskim /w tabl. 9 podano porównanie wyników analizy chemicznej./

Z danych zestawionych w tabl. 9 wynika, że istnieje możliwość uzyskania z krajowych złóż, po odpowiednim uszlachetnieniu, surowca kwarcowego o bardzo małej ilości zanieczyszczeń, co może pomóc w rozwinięciu produkcji szkła na włókna do produkcji przewodów światła.

Surowcem, który jest również bardzo przydatny w produkcji szkła na włókna optyczne, jest bezpostaciowy SiO_2 , który można uzyskać przy wytwarzaniu półprzewodnikowego krzemu. Surowiec ten uzyskuje się za pomocą przeróbki materiału wyjściowego, tzn. ciekłego SiCl_4 , z którego można otrzymać na drodze hydrolizy w tlenie $-\text{SiO}_2$. Jest to surowiec, który zawiera minimalną zawartość żelaza, nie przekraczającą zwykle 10^{-4} ppm. Jego wadą jest bardzo drobne uziarnienie, które powoduje dość duże trudności w uzyskaniu klarownego szkła krzemionkowego.

Pierwszym etapem przy wytwarzaniu włókna optycznego jest produkcja szkła krzemionkowego. Jest to zabieg dość specjalny ze względu na wysoką temperaturę topienia kwarcu.

Najbardziej znane są trzy metody topienia szkła krzemionkowego:

/1/ metoda elektro-oporowa za pomocą łuku elektrycznego umieszczonego wewnątrz topionego kwarcu,

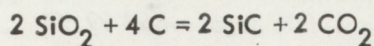
/2/ metoda tygłowa - topienie w tygłach grafitowych, ogrzewanych prądem dużej częstotliwości w podciśnieniu,

/3/ metoda wodorowa - przez stapianie proszku kwarcowego w zawieszynie w płomieniu spalanego wodoru, skierowanego na obracający się walec, do którego przylegają kropelki topniejącego kwarcu tak, że tworzy się warstwa plastycznego szkła krzemionkowego.

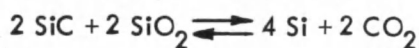
W przemyśle krajowym jak dotąd stosuje się tylko pierwszą i drugą metodę. Do topienia używa się tu rozdrobnionego do odpowiedniej granulacji i odpowiednio wysuszonego kwarcu zawierającego nie więcej niż 0,5% Al_2O_3 i 0,02% Fe_2O_3 . Zanieczyszczenia występujące w większej ilości powodują krystalizację stopionej masy.

Rozdrobniony kwarc wsypuje się do pieca aż do całkowitego napełnienia. W piecu są umieszczone elektrody grafitowe, które zostają obsypane kwarcem. Następnie elektrody zasila się prądem o maksymalnym natężeniu 1800 A i napięciu 36 V. Temperatura na powierzchni elektrody osiąga 2000°C . Po włączeniu prądu elektroda szybko ogrzewa się i przy temperaturze powyżej 1700°C topią się przylegające do niej warstwy kwarcu, co powoduje topienie następnych. W ten sposób po pewnym czasie tworzy się wokół elektrody blok plastyczny /o dużej lepkości/ szkła krzemionkowego. Blok ten o masie dochodzącej niekiedy do 50 kg otacza gorący kwarc stanowiący izolację cieplną.

Pomiędzy elektrodą grafitową a stopionym kwarcem wytwarza się przestrzeń gazowa. Wypełniona CO_2 , który powstaje wskutek reakcji krzemionki z węglem



Elektroda pokrywa się węglikiem krzemu, który reaguje z krzemionką



wskutek czego elektroda niszczy się.

Utworzona wokół elektrody przestrzeń gazowa umożliwia po przerwaniu prądu łatwe jej wyjęcie z bloku stopionego kwarcu. Następnie wyjmuje się z pieca blok stopionego szkła kwarcowego i kształtuje go za pomocą wylączarki hydraulicznej albo nadaje kształt rury.

Przy wyjmowaniu elektrody duża prędkość gazów utworzonych wokół niej powoduje wybuchowe ich wydostawanie się z pieca, co zmusza do zastosowania ostrożności. Zużycie energii elektrycznej wynosi 1,8–2,0 kWh/kg stopionego szkła.

Otrzymane w ten sposób szkło jest nieprzejryste wskutek obecności w nim drobnych pęcherzyków powietrza /mikropiana/.

Przezroczyste szkło krzemionkowe otrzymuje się przez topienie metodą tyglową rozdrobionego do uziarnienia 3÷8 mm czystego kryształu górskiego. Podciśnienie wytwarzane podczas topienia umożliwia usunięcie powietrza z topiącej się masy.

Szkło krzemionkowe ma wiele interesujących właściwości, z których najważniejsze to bardzo wysoka przezroczystość oraz niski współczynnik załamania światła $n_D = 1,461$. Tak niskiego współczynnika załamania światła nie posiada żadne z powszechnie stosowanych szkieł. Dużą zaletą tego szkła jest ponadto bardzo niski współczynnik rozszerzalności termicznej, który w zakresie od -100 do $+200^\circ\text{C}$ wynosi praktycznie zero $/0,4 \times 10^{-7}/$. Jest to więc materiał o bardzo dużej stabilności termicznej^{x/}.

Szkło krzemionkowe po ogrzaniu mięknie i daje się formować. Ponieważ jednak posiada bardzo dużą lepkość, proces formowania /w tym również włókna optycznego/ jest utrudniony.

W konwencjonalnych procesach wyciągania włókien, np. tekstylnych, szkło w pojemniku ogrzewa się do temperatury, w której osiąga ono lepkość ok. 100 Pa.s.

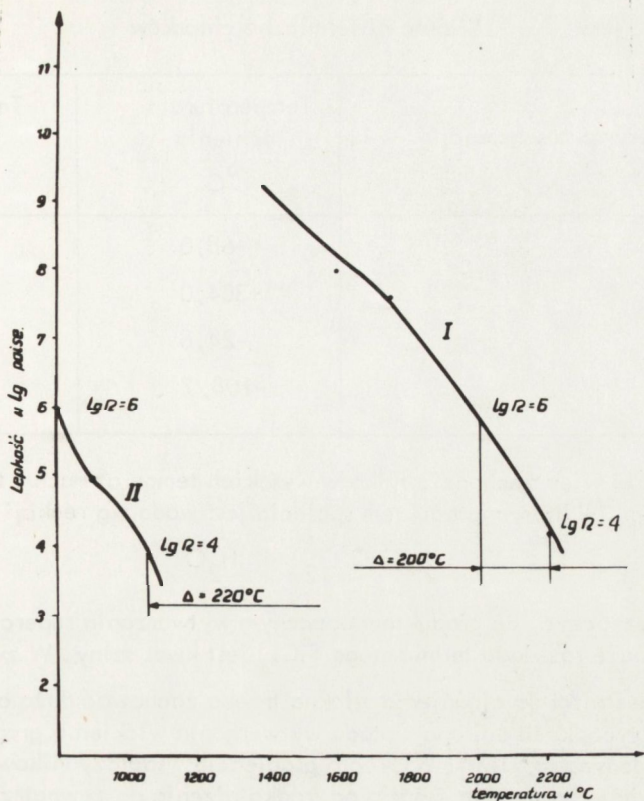
W szkiełach krzemionkowych tak małą lepkość jest bardzo trudno osiągnąć.

Na rysunku 22 przedstawiono porównanie zmian lepkości szkła krzemionkowego i konwencjonalnego szkła sodowo-wapniowego. Wynika z niego, że szkło krzemionkowe osiąga lepkość 10^3 Pa.s. dopiero w temperaturze powyżej 2000°C . Dla porównania przedstawiono krzywą zmian lepkości szkła sodowo-wapniowego. Wynika z niej, że szkło sodowo-wapniowe przy ogrzewaniu osiąga lepkość szkła krzemionkowego w znacznie niższych temperaturach. Natomiast jest interesujące, że kąt nachylenia krzywej zmiany lepkości w funkcji temperatury jest dla obydwu szkieł podobny. Podobny jest również interwał temperatur, w których te zmiany zachodzą.

Jak już wspomniano, szkło krzemionkowe do wyciągania włókien optycznych wytwarza się przez stopienie w palniku tlenowodorowym drobnoziarnistej sproszkowanej krzemionki, powstałej w wyniku rozkładu SiCl_4 . Podstawową zaletą tej substancji jest jej

niespotykana czystość pod względem zawartości podstawowych zanieczyszczeń. Wynika to z faktu, że SiCl_4 i FeCl_3 posiadają skrajnie różne właściwości termiczne, a zatem łatwo się od siebie oddzielają.

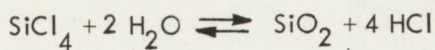
^{x/} Firma General Electric opracowała szkło krzemionkowe typu 151, którego przepuszczalność promieniowania widzialnego wynosi 99,9%



Rys. 22. Lepkość szkieł w różnych temperaturach: I - szkło krzemionkowe
II - szkło sodowo-wapniowe

Nieco bardziej skomplikowana jest sytuacja z tytanem: podstawowe właściwości tego surowca przedstawiono w tabl. 10. Wynika z nich, że również SiCl_4 jest łatwo oddestylować od pozostałych zanieczyszczeń. Niską temperaturą wrzenia SiCl_4 wykorzystuje się do nanoszenia warstwy na rurę ze szkła krzemionkowego o odpowiednim współczynniku załamania światła. Rurę taką formuje się metodami konwencjonalnymi, a przez jej ogrzanie i wpuszczenie do środka SiCl_4 osadza się warstwa superczystego szkła. Następnie rurę obrabia się termicznie i wyciąga z niej nici. Takie operacje mogą przebiegać tylko w specjalnych piecach umożliwiającym osiągnięcie wysokich temperatur /powyżej 2000°C /. Piece takie są już produkowane i znajdują się w sprzedaży.

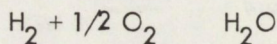
Podczas ogrzewania SiCl_4 zachodzi reakcja:



Własności termiczne chlorków

Lp.	Charakterystyka substancji	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C
1	SiCl ₄	-68,0	+57,0
2	FeCl ₃	+304,0	+319,0
3	TiCl ₄	-24,8	+136,0
4	BCl ₃	-108,7	+90,0

Reakcja taka może więc zachodzić tylko w wysokich temperaturach i tylko w palniku tlenowo-wodorowym, w którym produktem spalania jest woda wg reakcji

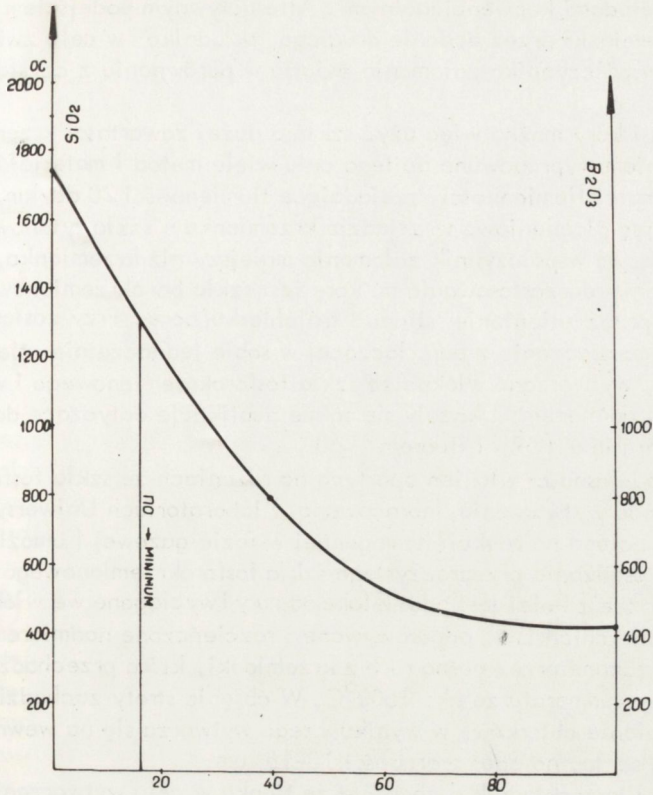


Należy jeszcze zaznaczyć, że produktem ubocznym wytwarzania superczystego szkła kwarcowego na drodze rozkładu termicznego SiCl₄ jest kwas solny. W związku z tym przy preparatyce kształtki do ciągnięcia włókna trzeba zachować dużą ostrożność.

W niektórych przypadkach opisana metoda wytwarzania włókien o gradiencie współczynnikowym jest jedyną możliwą. Włókna o gradiencie współczynnikowym posiadają malejący współczynnik załamania światła od środka rdzenia do zewnątrz, jak również nie posiadają kontrastu współczynników załamania światła przy przejściu na granicy rdzenia i kory. Komponowanie włókien o gradiencie współczynnikowym jest możliwe dzięki osadzaniu jednocześnie par SiCl₄ i BCl₃.

Związki boru są jedynymi, które potrafią spowodować obniżenie współczynnika załamania światła w szkłe krzemionkowym oraz obniżają jego temperaturę topności. Maksymalne obniżenie współczynnika załamania światła osiąga się przy zawartości w szkłe 16% B₂O₃.

Układ SiO₂ - B₂O₃ zilustrowano na rys. 23.



Rys. 23. Temperatura rozptywu szkieł borowo-krzemianowych

5.1.2. Szkła fosforo-krzemianowe

Gdy Kao i Hackham w klasycznej publikacji z 1966 r. [58] zaproponowali użycie dwuwarstwowych włókien optycznych jako linii przesyłowych na długie odległości, znano tylko jeden materiał posiadający odpowiednio wysoką transmisję, a mianowicie syntetycznie wytworzoną krzemionkę, otrzymywaną na skalę przemysłową przez hydrolizę płomieniową lub przez utlenianie plazmowe czterochlorku krzemu. Posiada ona tłumienność przesyłania mniejszą niż 5 dB/km.

Istnieją dwie przyczyny, dla których stosuje się krzemionkę w bardzo czystej postaci. Pierwsza z nich to fakt, że materiał wyjściowy tzn. czterochlorek krzemu, jest cieczą dającą się łatwo oczyścić przy zastosowaniu konwencjonalnych technik, takich jak destylacja frakcyjna i można w ten sposób usunąć towarzyszące związki stanowiące zanieczyszczenia /pierwiastki metali przejściowych/. Drugą przyczyną to fakt, że szkło jest formowane bezpośrednio i nie wymaga dalszej obróbki w zbiornikach, co mogłoby spowodować wprowadzenie zanieczyszczeń. Jednakże dla uformowania dogodnego typu struktury transmisyjnej jest niezbędny drugi materiał, posiadający inny współczynnik załamania światła i mieszający się w dostatecznym stopniu z krzemionką

tak, aby było można wyciągać włókna. Nie jest łatwo wykonać szkła o wyjątkowo niskich tłumiennościach metodami konwencjonalnymi. Alternatywnym podejściem jest modyfikacja własności krzemionki przez dodanie drugiego składnika w celu zwiększenia lub zmniejszenia współczynnika załamania światła w porównaniu z czystą krzemionką.

Do wytworzenia rdzenia i kory można więc użyć szkła o dużej zawartości krzemionki i krzemionkę. Z powodzeniem wypróbowano do tego celu wiele metod i materiałów. I tak, pierwsze włókno o małej tłumienności, posiadające tłumienności 20 dB/km, wyprodukowano przez hydrolizę płomieniową w układzie krzemionka - szkło tytanowe. Innym zestawem, posiadającym współczynnik załamania mniejszy niż krzemionka, a a więc zestawem odpowiednim do zastosowania na korę jest szkło borokrzemionowe początkowo otrzymywane przez utlenianie silanu i trójchlorku boru. Przy zastosowaniu technologii chemicznego osadzania z par, łączącej w sobie jednocześnie utlenianie i stapianie składników, wytworzono włókna ze szkła fosforokrzemianowego i włókna z krzemionki dotowanej germanem. Ukazały się także publikacje dotyczące dotowania krzemionki tlenkiem glinu [59] i fluorem [60].

Poniżej opisano zarówno własności włókien opartych na rdzeniach ze szkła fosforokrzemianowego, jak i metoda wytwarzania, opracowaną w laboratoriach Uniwersytetu Southampton. Technika ta polega na reakcji homogennej w fazie gazowej i umożliwia uzyskanie dużej prędkości osadzania przezroczystego szkła fosforokrzemianowego na wewnętrznej stronie rury, które z kolei jest oddzielane od rury i wyciągane we włókna.

Substraty wyjściowe, lotne chlorki, są odparowywane i rozcieńczone nadmiarem tlenu, a następnie przepuszczane przez nośną rurę z krzemionki, która przechodzi przez krótką strefę gorącą o temperaturze ok. 1500°C. W obrębie strefy zachodzi jednocześnie utlenianie i stapianie chlorków, w wyniku czego wytwarza się na wewnętrznych ściankach warstwa szkła, na ogół o grubości 10-15 μm.

Aby dodać do krzemionki inny składnik o charakterze tlenku w celu wytworzenia szkła binarnego metodą homogennego osadzania par, jest niezbędne, ażeby dla danego dodatku istniał odpowiednio lotny chlorek /najlepiej ciecz o temperaturze pokojowej/ i żeby reagował on natychmiast z tlenem w podwyższonej temperaturze, leżącej poniżej temperatury topnienia podłoża krzemianowego /1500°C/. Te dwa wymagania ograniczają znacznie dobór składu szkła. Odpowiedni do tych celów jest P₂O₅, pozwalający na uzyskanie włókien o bardzo niskiej tłumienności..

Szkło typu P₂O₅/SiO₂ nie zostało dotychczas dokładnie zbadane, ponieważ ze względu na lotność pięciotlenku fosforu jest go trudno otrzymać przy stosowaniu konwencjonalnych metod. Poza tym P₂O₅ nie stanowi idealnej substancji jako składnik, który może być dodawany do krzemionki, ponieważ sublimuje w temperaturze 300°C, jest higroskopijny oraz posiada ok. 25-krotnie większy współczynnik rozszerzalności. Jednakże w połączeniu z krzemionką tworzy stabilne szkło, posiadające współczynnik rozszerzalności porównywalny z czystą krzemionką. Nie wykazuje ono tendencji ani do rozdziału fazowego, ani do rekrytalizacji, a dotychczasowe pomiary wskazują na dobrą odporność na działanie wody.

Współczynnik załamania P₂O₅/SiO₂ różni się o 0,95% od współczynnika załamania krzemionki, co odpowiada aperturze numerycznej 0,19. Przy tym stężeniu odpowiadającym procentowo wagowemu 43% P₂O₅ występuje także w porównaniu z krzemionką różnica we współczynnikach rozszerzalności i w lepkościach. Współczynniki rozsze-

rzalności dla P_2O_5 i SiO_2 wynoszą odpowiednio $140 \cdot 10^{-7} C^{-1}$ i $5,5 \cdot 10^{-7} C^{-1}$ i z tego względu szkło fosforokrzemianowe będzie posiadało współczynnik rozszerzalności wzrastający wraz z zawartością P_2O_5 . Fakt ten ogranicza ilość P_2O_5 , którą można wprowadzić do włókna, ponieważ naprężenia wynikające z różnic w rozszerzalności osadzonych warstw i podłoża krzemionkowego mogą spowodować pęknięcie wyrobu wstępnego.

Równie ograniczone są stężenia germanu $/60 \cdot 10^{-7} C^{-1} /$ i tlenku boru $/150 \cdot 10^{-7} C^{-1} /$, które można wprowadzić do krzemionki. W przypadku układu fosforokrzemianowego szczególną zaletą jest to, że nawet niewielka ilość P_2O_5 obniża znacznie lepkość krzemionki co umożliwia stapianie osadu utworzonego w reakcji w fazie gazowej z warstwą przezroczystego szkła w temperaturze znacznie niższej, niż temperatura, w której rura z krzemionki ulega deformacji. Jednakże przy dużej zawartości P_2O_5 lepkość ulega tak znacznemu obniżeniu, że należy uważać, aby nie nastąpiła deformacja rdzenia podczas etapu odrywania uformowanego produktu.

Charakterystyczne są wyniki tłumienności dla włókna fosforokrzemianowego o średnicy rdzenia $50 \mu m$ i aperturze numerycznej $0,16$. Zmianę tę następującą wraz ze zmianą długości fali uzyskano dla wszystkich wzbudzanych częstotliwości na długościach $1,2 \text{ km}$; jest ona bardzo łagodna i posiada trzy główne cechy.

/1/ Tłumienność jest mała szczególnie dla małych długości fal /nieco niższa niż dla czystej krzemionki, co wskazuje, że dodatek pięciotlenku fosforu do czystej krzemionki nie powoduje znacznego wzrostu ani absorpcji, ani rozpraszania/. Tłumienność włókna posiada minimum przy wartości $2,7 \text{ dB/km}$ przy $1,1 \mu m$, ale uzyskano również wartość 2 dB/km . Dodatkowe pomiary wykazały, że wynosi ona mniej niż 5 dB/km w zakresie długości fal od $0,7 \mu m$ do $1,25 \mu m$. Nawet przy długości fali $0,45 \mu m$ jest ona mniejsza niż 20 dB/km .

/2/ Mały wzrost tłumienności /tylko o 2 dB/km przy długości fali $0,95 \mu m$ / co jest spowodowane zanieczyszczeniami OH w korze krzemionkowej. W próbkach włókien z rdzeniem fosforo-krzemianowym, w których kora jest uformowana ze szkła borokrzemianowego wzrost ten wynosi tylko $0,4 \text{ dB/km}$. Przypuszcza się, że ta wyjątkowo niska zawartość OH jest wywołana higroskopijnym charakterem P_2O_5 , który reaguje przy zetknięciu z wszelką pozostałością wody w urządzeniu do osadzania, tworząc nietłoty kwas fosforowy, dzięki czemu woda nie jest wprowadzana do strefy osadzania.

/3/ Czułość na absorpcję jonów żelazowych w obszarze długości fali $1 \mu m$. Żelazo może powodować znaczną absorpcję nawet wówczas, gdy jego stężenie jest bardzo małe, a można się spodziewać, że efekt ten będzie większy w przypadku szkła fosforokrzemianowego, które wykazuje tendencje do przemiany żelaza cząsteczkowego stanowiącego zanieczyszczenie, głównie do bardziej czułego jonu żelazowego $/Fe^{2+}/$, a w mniejszym stopniu do jonu żelazowego $/Fe^{3+}/$.

Wyniki badań [61] wskazują, że przynajmniej przy mniejszych długościach fal całkowita tłumienność szkła fosforokrzemianowego w stężeniach stosowanych we włóknach jest porównywalna z tłumiennością szkła krzemionkowego. Pomiary rozproszenia wykonano w kuli całkowitej dla włókien o rdzeniach posiadających różne względne stężenia P_2O_5 przy użyciu lasera helowo-neonowego pracującego przy $0,633 \mu m$. Laser ustawiono tak, aby tylko częściowo wzbudzić włókno w celu pomierzenia jedynie rozproszenia Rayleigh'a wewnątrz rdzenia i aby wykluczyć efekty przeniknięć.

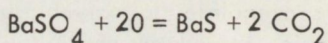
Stwierdzono, że wielkość rozproszenia wzrasta liniowo ze zmianą współczynnika załamania. Krzywa po ekstrapolacji przecina wartość rozproszenia Rayleigh'a dla czystego szkła krzemionkowego, a więc można przypuszczać, że dodatek P_2O_5 do krzemionki powoduje wystąpienie pewnego niewielkiego rozproszenia.

5.1.3. Szkła barowo-krzemianowe

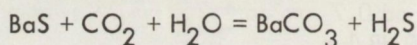
Szkła tego typu posiadają własności interesujące z punktu widzenia zastosowania do wytwarzania włókien optycznych, które /zwłaszcza wysoka przezroczystość/ wykorzystano już do produkcji szkieł optycznych. Szkła te mają niską temperaturę topienia /poniżej $1400^{\circ}C$ /, a także mogą mieć niski współczynnik załamania światła /w granicach $n_D = 1,50$ /.

Ciekawe własności szkieł barowo-krzemianowych są związane z tym, że podstawowym składnikiem do otrzymywania szkła jest węglan baru / $BaCO_3$ /, który posiada mineralogiczną nazwę witeryt. Naturalne złoża witerytu są niewielkie. Stąd całość witerytu, używana do wytopu szkła, musi pochodzić z produkcji sztucznej.

Sztuczny $BaCO_3$ /tzw. strącony/ otrzymuje się metodą analogiczną do metody Leblanca. Siarczan baru / $BaSO_4$ / praży się koksem, przy czym następuje redukcja siarczanu do

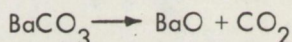


Otrzymany stop łąguje się i sączy, a utworzony roztwór siarczku barowego wysyca gazowym CO_2 , przy czym strąca się $BaCO_3$

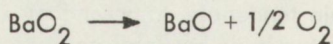


Otrzymany w ten sposób preparat jest bardzo czysty. Zawartość Fe_2O_3 zawiera się w tysięcznych częściach procentu.

$BaCO_3$ rozkłada się w wysokich temperaturach, /powyżej $800^{\circ}C$ / wg schematu



przy czym wraz ze wzrostem temperatury BaO ma tendencję do dalszego utleniania na BaO_2 . Jest to jeden z nielicznych przypadków, kiedy tlenek o wyższym stopniu utleniania jest bardziej trwały w wyższych temperaturach. W temperaturach poniżej $800^{\circ}C$ BaO_2 jest nietrwały i rozkłada się wg wzoru:



Te właściwości szkła zawierającego związki baru powodują, że posiada ono dużą przezroczystość. Szkła zawierające bar posiadają również zwykle minimalną zawartość związków żelaza na niższym stopniu utlenienia.

Autor przeprowadził doświadczenia na szklach zawierających bar stwierdzając dużą ich przydatność do wytwarzania włókien optycznych.

Szkła zawierające poniżej 40% tlenu baru topią i klarują się dobrze. Szkła o większej zawartości baru klarują się gorzej i wymagają w tym celu dodania większej ilości środków klarujących.

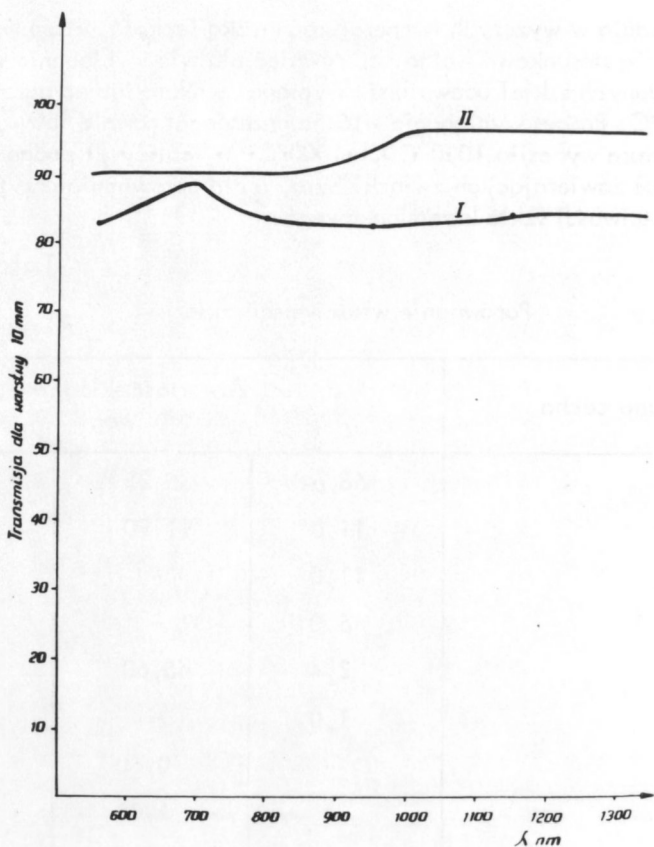
Szkła barowe posiadają w wyższych temperaturach niską lepkość, która w funkcji temperatury zmienia się stosunkowo wolno, co również ułatwia wyciągania włókien optycznych. Ze zbadanych szkieł udawało się wyciągać włókna już po ogrzaniu ich do temperatury 1000°C. Proces wyciągania włókna przebiegał równie łatwo, kiedy w pojemniku temperatura wynosiła 1000°C lub 1300°C. W tabelicy 11 podano niektóre cechy badanych szkieł zawierających związki baru, a dla porównania przytoczono również niektóre właściwości szkła krzemionkowego.

Tablica 11

Porównanie właściwości szkieł

Lp.	Oznaczana cecha	Zawartość składnika %% wag.		
1	SiO ₂	68,6	35,25	99,0
2	B ₂ O ₃	11,0	11,90	-
3	Na ₂ O	11,0	-	-
4	K ₂ O	6,0	-	-
5	BaO	2,4	45,60	-
6	As ₂ O ₃	1,0	-	-
7	PbO	-	0,60	-
8	Sb ₂ O ₃	-	1,00	-
9	Al ₂ O ₃	-	5,50	0,90
10	Fe ₂ O ₃	0,040	0,037	0,004
11	FeO	0,010	0,008	0,0036
12	Temperatura topienia	1400°C	1330°C	2000°C
13	Przezroczystość warstwy 50 mm dla $\lambda = 0,690$ mm	93,7%	90%	87,0%
14	Współczynnik załamania światła n _D	1,516	1,580	1,467

Szkło zawierające bar nie tylko przepuszczają dobrze promienie widzialne, ale również promienie z zakresu bliskiej podczerwieni. Przeprowadzono badania szkieł za pomocą spektrofotometru podczerwieni. Badania wykonano dla szkła krzemionkowego jako próbki porównywalnej oraz dla próbki szkła nr 2. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 24. Wynika z niego, że przepuszczalność szkła zawierającego bar jest znacznie wyższa niż próbka szkła kwarcowego.



Rys. 24. Krzywe przepuszczalności szkła: I - szkło krzemionkowe, II - szkło barowo-krzemianowe

Interesujący jest tu fakt, że wyższa przezroczystość dla szkła barowo-krzemianowego występuje mimo większego zanieczyszczenia bezwzględnego związkami żelaza. W szkłe barowym występuje nieomal 10-krotnie większa ilość związków żelaza, w tym również większa jest bezwzględna ilość żelaza na niższym stopniu utleniania. Trzeba jednak zaznaczyć, że względna ilość tlenku żelazowego FeO w stosunku do całkowitej ilości żelaza w szkłe barowym jest mniejsza i wynosi 21,5%, natomiast w szkłe krzemionkowym - 90%. Wydaje się więc, że przy osiągnięciu poziomu zanieczyszczeń w szkłe barowym podobnym do obserwowanego w szkłe krzemionkowym wyniki określeń przezroczystości byłyby jeszcze wyższe.

Wadą szkła barowych jest ich wysoki współczynnik załamania światła w stosunku do szkła krzemionkowego. Wydaje się jednak, że istnieje możliwość otrzymania szkła barowych o stosunkowo niskim współczynniku załamania światła, bez zmniejszenia stopnia przezroczystości. Dlatego też tego typu szkła, ze względu na liczne zalety i stwarzanie możliwości uproszczenia technologii wytwarzania włókien optycznych powinny budzić szczególne zainteresowanie.

5.1.4. Szkła fluoro-krzemianowe

Z przytoczonych rozważań wynika, że jedną z podstawowych cech szkła do celów wyciągania włókien optycznych jest szkło posiadające możliwie najniższy współczynnik załamania światła. Do tej pory jedynym takim szkłem jest szkło krzemionkowe, posiadające współczynnik załamania światła ok. 1,46. Współczynnik ten można obniżyć dodając związki baru, przy czym maksymalne obniżenie współczynnika następuje przy zawartości ok. 16% wagowych tego związku. Duży dodatek baru obniża jednak przezroczystość szkła. Podobnie wygląda sytuacja w szkłe krzemionkowym zawierającym związki talu.

Duże nadzieje wiąże się obecnie z możliwością wykorzystania do wyciągania włókien optycznych szkła zawierającego fluor.

W Związku Radzieckim wyprodukowano szkła fluorowe o symbolu LK-1/45/, posiadające współczynnik załamania światła $n_D = 1,4398$.

Zestawy do wytapiania szkła mogą zawierać surowce fluorowe w postaci Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , NaF , NH_4HF_2 , CaF_2 , KF itp. Związki te wpływają wybitnie na obniżenie lepkości masy szklanej. Dlatego też często obserwuje się w technologii szkła dążność do zastępowania innych topników związkami fluoru.

Właściwości topliwe związków fluoru są niejednakowe i np. CaF_2 działa dwukrotnie silniej niż NaF , a ten z kolei jest silniejszym topnikiem niż Na_2O .

Trudnością w technologii szkieł fluorowych jest jego ograniczona rozpuszczalność fluoru w szklach krzemianowych. Jest to powodem występowania często zjawiska męcenia szkieł, co dyskwalifikuje niekiedy ich przydatność do celów optyki włóknistej. Istnieją jednak zakresy składów chemicznych, przy których szkła, zawierające nawet dużą zawartość fluoru posiadają doskonałą przejrzystość i są stosowane jako szkła optyczne. Najbardziej interesujące są szkła z zakresu $\text{KF} / \text{K}_2\text{O} / - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. W układach tych całość tlenku potasu może być zastąpiona przez KF . Tak więc ilość fluoru w tych szklach może osiągać 16% wagowych.

Interesujące są również szkła otrzymane z mieszaniny CaF_2 i SiO_2 . Zawierają one 70÷79% CaF_2 i 21÷30% wagowych SiO_2 . Posiadają one znaczną przezroczystość zwłaszcza dla promieni ultrafioletowych.

5.2. Organiczne materiały szklopodobne

W technice wytwarzania włókien optycznych na przewody świetlne szeroko obecnie stosuje się niektóre tworzywa sztuczne.

Podstawowym składnikiem organicznych tworzyw sztucznych jest żywica, materiał, który może mięknąć, płynąć i który posiada zdolność do kształtowania.

Żywice można z grubsza podzielić na dwa odmienne typy: żywice termoplastyczne i termoutwardzalne.

Żywicami termoplastycznymi nazywamy te, które po podgrzaniu mięknią i topią się, można więc w nich modelować kształty, które zachowują się po ostudzeniu.

Wymienione materiały są w pewnym sensie związkami chemicznymi. Ich własności mechaniczne wynikają z faktu, że posiadają wyjątkowo duże cząsteczki składowe, które składają się jednak z dosyć prosto powtarzających się jednostek. Jednostka ta,

zwana merem, może istnieć jako monomer przy jednej jednostce, jako dimer przy dwóch jednostkach aż do polimera. Polimer zawierający 500 lub więcej powtarzających się jednostek jest uważany za "wysoki". Są to te polimery, które na ogół zawierają cząsteczki żywicy [63] .

Cząsteczki żywic termoplastycznych charakteryzują się "wysokimi" polimerami, o długich nieprzerwanych łańcuchach. Wzór chemiczny żywicy jest wzorem monomeru, tylko pomnożonym przez liczbę wyrażającą stopień polimeryzacji. Zasadnicze różnice między żywicami termoplastycznymi są związane ze swoistymi chemicznymi ugrupowaniami łańcuchów zawierających atomy węgla. Niektóre z nich cechujące się dobrą przezroczystością, warunkującą otrzymanie nici o odpowiednich własnościach optycznych.

Niska temperatura mięknienia ułatwia wyciąganie włókien. Istnieje także możliwość stosunkowo łatwego pokrywania włókien warstwą kory /np. metoda zanurzania w roztworze innego tworzywa o podobnych własnościach/. Przyczynia się to do szerokiego stosowania przewodów światła z żywic organicznych w wielu krajach, przy czym tendencja ta coraz bardziej wzrasta, zwłaszcza w takich krajach, jak St. Zjednoczone, Japonia, Wielka Brytania^{x/}. W innych krajach tendencje te są mniej wyraźne. Być może powodem jest poziom doskonałości produkcji materiałów koniecznych do wytwarzania takich włókien.

Jak do tej pory nie wytworzono włókien z żywic organicznych o ekstremalnie niskich wartościach tłumienia. Dlatego też obecnie nie przewiduje się stosowania włókien organicznych do telekomunikacji oraz niektórych zastosowań specjalnych, lecz raczej tam, gdzie panują niskie temperatury.

Reasumując powyższe należy stwierdzić, że tworzywa sztuczne jako materiał do wytwarzania włókna optycznego posiadają liczne zalety, ale także i wady. Poznanie tych parametrów oraz świadome sterowanie nimi jest podstawowym warunkiem powodzenia zastosowania tych materiałów w praktyce.

Cechami dodatnimi nici optycznych z tworzyw sztucznych jest łatwość fabrykacji, mały ciężar właściwy /przeszło dwukrotnie mniejszy niż szkła/, odporność na korozję, dobre własności dielektryczne, niska przewodność cieplna [47] .

Cechami ujemnymi są tu: niewielka wytrzymałość mechaniczna, niestałość wymiarów. Tworzywa sztuczne mogą się odkształcać, paczyć, kurczyć, pękać i pływać w stanie zimnym. Są one również stosunkowo miękkie i łatwo ulegają porysowaniu. Tworzywa sztuczne mogą psuć się pod wpływem powietrza lub światła słonecznego, jak np. polistyren. Wiele z nich ulega uszkodzeniu przez pleśń i grzyb.

Dość istotną wadą tworzyw sztucznych w aspekcie zastosowania do przewodów światła jest ich zdolność tłumienia drgań, w tym, również świetlnych. Cechę tę zresztą wykorzystuje się przy zegarach bezdźwięcznie odmierzających czas.

Wady i zalety tych materiałów mają różny charakter ilościowy. W jednym przypadku mniejszy, w innym większy, i dlatego dopiero poznanie ilościowego aspektu może być podstawą do ich stosowania lub eliminacji.

^{x/} W St. Zjednoczonych wykorzystuje się jako materiał do wytwarzania włókien optycznych na ogół żywice poliakrylanowe, natomiast w Japonii, Wielkiej Brytanii preferuje się do tego celu polistyren.

Z materiałów organicznych interesujące właściwości posiadają przede wszystkim żywice metakrylanowa oraz styrenowa. Są to jednak materiały, z których przewody światła mogą być stosowane do przekazywania światła tylko na krótkie odległości.

Według informacji japońska wytwórnia przewodów światła Toray Co. Ltd [65], która stosuje polistyreny ataktyczne, określa wartość transmisji światła o długości fali $0,5\pm 0,85 \mu\text{m}$, na 80-50%, na długości 1 m. Natomiast przewody produkowane przez amerykański koncern du Ponta z materiału polimetakrylanu metylu pod nazwą Crofon, posiadają transmisję ok. 70% na długości przewodu 1 m. Są więc to tłumienności znaczne. Niemniej rynek amerykański w chwili obecnej wykazuje dużą chłonność na przewody typu Crofon i koncern du Ponta, mimo intensywnie rozwijanej produkcji, nie może zaspokoić tych potrzeb. W związku z powyższym te dwa materiały zostały uznane za najbardziej interesujące dla przewodów światła i zostały nieco bardziej szczegółowo scharakteryzowane poniżej. Zwrócono przy tym uwagę przede wszystkim na te cechy, które mają znaczenie dla podstawowych własności fizykochemicznych wytwarzanego włókna optycznego.

5.2.1. Akrylowe tworzywa sztuczne

Akrylowe tworzywa sztuczne są spokrewnione z kwasem akrylowym $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOH}$ lub kwasem metakrylowym $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}]$. Najważniejszy z nich jest polimer estru metylowego kwasu metakrylowego, czyli polimetakrylan metylu - $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)/\text{COOCH}_3$. Nazwy handlowe dla tego tworzywa są różne: Plexiglas /Rohn i Haas/, Lucite /du Pont/, Perspex /Anglia/. Polska nazwa, stosowana przez wytwórnię w Oświęcimiu, brzmi Metapleks [66]. Materiały te wykazują optyczną jasność i przezroczystość, odporność na działanie światła i na wpływy atmosferyczne oraz łatwość dowolnego kształtowania.

Akrylowe proszki modelarskie otrzymane z żywicy przez polimeryzację zawiesiny lub emulsji, można nabyć w różnych przezroczystych barwach, w tym również i bezbarwne. Kształtowanie odbywa się zwykle przez wtryskiwanie, lecz wymaga znacznie wyższego ciśnienia niż w przypadku polistyrenu. Występują również na rynku proszki formierskie polimetakrylanu metylu o różnych stopniach twardości, zależnie od górnej granicy temperatury użytkowej.

Przy odmianie odpornej na działanie ciepła temperatura graniczna wynosi ok. 82°C dla elementów nieobciążonych. Taki stopień określa się jako twardy i stanowi on wyprodukowany starannie prawie czysty polimer zawierający minimalną ilość monomeru. Górne granice użytkowe bardziej miękkich odmian wynoszą $60\pm 70^\circ\text{C}$. Materiały te są łatwiejsze do formowania. Przy podgrzaniu do 60°C polimetakrylan metylu ulega przemianie drugiego rzędu, ale nie zachodzi towarzyszące takiej przemianie pobranie utajonego ciepła, czyli nie wydziela się swobodna energia wewnętrzna. Stwarza to niebezpieczeństwo istnienia w wyrobach formowanych z polimetakrylanu metylu naprężeń wewnętrznych, które w skrajnych przypadkach może doprowadzić do powstania spękań. Zjawisko takie obserwuje się zresztą powszechnie przy wytwarzaniu prętów polimetakrylanowych z jednoczesnym przechładzaniem ich w wodzie. Niebezpieczeństwo powstania spękań zmniejsza się przez przeprowadzenie tzw. procesu odpuszczania, który usuwa zablokowane naprężenia. Typowe odpuszczanie dla akryli trwa około 0,5 h w temperaturze 65°C dla odmiany niskotemperaturowej, 82°C dla odmiany odpornej na temperaturę [67].

Powyżej temperatury 60°C polimetakrylan metylu topi się, przekształcając się w temperaturze ok. $140\text{--}150^{\circ}\text{C}$ w lepłą cieczą. Stopiona masa może być kształtowana przez prasowanie na gorąco w temperaturze $150\text{--}175^{\circ}\text{C}$ lub metodą wtrysku w temperaturze $175\text{--}205^{\circ}\text{C}$. Powyżej tej temperatury stopiona masa "gotuje się" na skutek depolimeryzacji i parowania monomeru.

Cechą ujemną włókien z tworzywa polimetykralanu metylu, zwłaszcza włókien o większych średnicach, jest ich pękanie w pobliżu powierzchni. Tworząca się nić delikatnych zarysowań powoduje utratę przezroczystości i wytrzymałości. Pękanie takie może być związane zarówno z zablokowanymi naprężeniami, jak i z polimeryzacją resztek monomeru i może wystąpić dopiero po wielu miesiącach użytkowania. Skłonność do wykazywania pęknięć zaznacza się silnie w obecności rozpuszczalników np. czterochlorku węgla, co ma zwykle miejsce przy nanoszeniu na włókno polimetakrylanowe kory przez zanurzanie do roztworu. Zauważono również, że pewien wpływ na pękanie ma działanie czynników atmosferycznych, a zwłaszcza promieni ultrafioletowych.

Zaletą metakrylanu metylu jest natomiast jego przezroczystość optyczna, która nie ulega zmniejszeniu nawet pod działaniem czynników atmosferycznych. Drugą podstawową zaletą jest niski współczynnik załamania światła $n_D = 1,48/$. Jest to współczynnik załamania światła nieznacznie wyższy niż szkła krzemionkowego $n_D = 1,46/$, przy większej jednak przezroczystości /95% na drodze 50 mm metakrylanu, 87% dla szkła krzemionkowego/.

Produkowane w kraju w Zakładach Chemicznych "Oświęcim" gatunki polimelakrylanu metylu wykazują wybitną przezroczystość, która przewyższa niektóre gatunki produkowane w krajach kapitalistycznych /np. Rohn/. Wadą tego materiału jest jego znaczna kruchość.

Z produkowanych w kraju gatunków Metapleksu w zastosowaniu do produkcji włókien optycznych interesujące są dwa gatunki Metapleks SO i Metapleks SC. Odpowiednikami Metapleksu SC są produkowane za granicą Plexiglas xt, Lucite, Perpex. Odpowiednik metapleksu SO to Degalan, Actulit, Eolimet, Lacrilex, Vedril, Barick, Lucite.

Metapleks SO otrzymuje się metodą polimeryzacji suspensyjnej metakrylanu metylu wobec nadtlenu benzoilu jako katalizatora. Metoda polimeryzacji suspensyjnej pozwala na otrzymanie polimeru o niskim i jednakowym ciężarze objętościowym, co czyni go szczególnie przydatnym do formowania wtryskowego.

Granulat do Metapleksu SO otrzymuje się w wyniku wyłaczania perełek polimetakrylanu metylu otrzymanych w procesie polimeryzacji suspensyjnej.

Metapleks SO jest odporny na działanie temperatur. Górna temperatura, w której wyrobę z Metapleksu zachowują jeszcze swój kształt, wynosi 80°C .

W porównaniu ze zwykłym szkłem krzemionowym wyrobę z Metapleksu SO są bardziej elastyczne.

Włókna optyczne z metapleksu SO można produkować metodą wyłaczania, która polega na uplastycznieniu tworzywa przez obracający się w ogrzewanym cylindrze ślimak i przetłoczeniu go przez ustnik w głowicy. W zależności od kształtu i średnicy otworu w ustniku otrzymujemy wyrób w kształcie pręta lub włókna o żądanym przekroju. Temperatura wyłaczania musi być określona bardzo dokładnie, ponieważ istnieje zależność pomiędzy temperaturą a lepkością tworzywa. W niektórych zakresach temperatur jej zmiana o 1°C może spowodować zmianę lepkości o wartość 10%. Szcze

gólnie dobre wyniki wytwarzania Metapleksu SO uzyskuje się w przypadku stosowania ślimaków trójstrefowych z odgazowaniem.

Amerykański patent du Ponta nr 1.037 498 z 1966 r., którego autorami są A.L. Breen i J.R. Green, wskazuje na możliwość wytwarzania włókien optycznych z żywicy polimetakrylanowych. Włókna o średnicy $1\pm 640 \mu\text{m}$ wytwarza się z mieszaniny żywicy metakrylanu alkylowego, w której grupa alkylowa zawiera 1 ± 6 atomów węgla, przy czym w żywicy tej musi znajdować się co najmniej 70%. Taka żywica posiada dobrą przezroczystość, pozwalającą na wytwarzanie włókien optycznych o przepuszczalność i powyżej 75% światła/m. Niestety tego typu żywice nie są w kraju wytwarzane. Przewody światła wytwarzane w USA noszą nazwę "Crofon".

5.2.2. Polistyrenowe tworzywa sztuczne

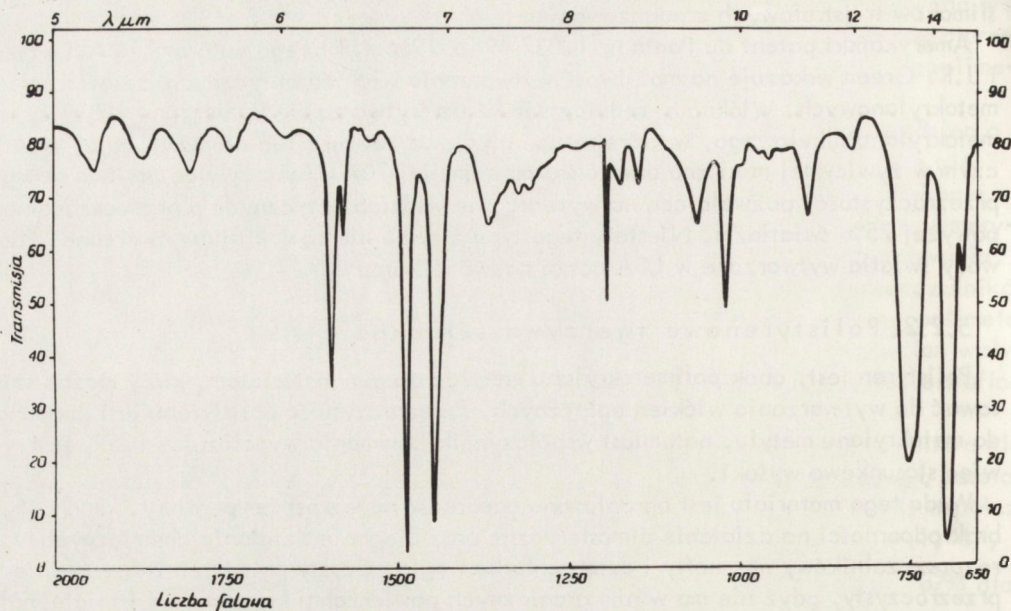
Polistyren jest, obok polimetakrylanu metylu, drugim materiałem, który można stosować do wytwarzania włókien optycznych. Przezroczystość polistyrenu jest podobna do metakrylanu metylu, natomiast współczynnik załamania wynosi $n_D = 1,59$, jest więc stosunkowo wysoki.

Wadą tego materiału jest ograniczona odporność na wzrost temperatury, kruchość, brak odporności na działanie atmosferyczne oraz uleganie działaniu chemicznych rozpuszczalników, np. nafty i czterochlorku węgla. Czysty polistyren jest zupełnie przezroczysty, gdyż nie ma w nim granicznych powierzchni kryształów i istnieje małe prawdopodobieństwo stworzenia wymuszonej krystaliczności. Jednakże łańcuchy polistyrenu, chociaż liniowe, nie są wyprostowane; ten fakt oraz rozgałęzienie i poplątanie przez dodatkowe ugrupowanie C_6H_5 utrudniają przesunięcie się łańcucha. Brak przesunięcia międzycząsteczkowego nadaje polistyrenowi kruchość.

Dlatego też w ostatnim czasie, zwłaszcza w Japonii, prowadzono prace nad otrzymaniem polistyrenu mniej kruchego. Prace te zostały uwieńczone powodzeniem. Zwiększoną elastyczność polistyrenu otrzymano przez wywołanie pseudoregularnego uporządkowania łańcucha. W tego typu materiale polistyrenowym przezroczystość nie ulega zmianie, natomiast znacznie podwyższa się elastyczność i obniża współczynnik załamania światła $/n_D = 1,53/$. Polistyren o takich własnościach nazywa się polimetylostyrenem. Posiada on tę samą charakterystykę ogólną, co polistyren, z wyjątkiem większej odporności na wzrost temperatury /dłuższe zanurzenie we wrzącej wodzie nie powoduje zmiany kształtu i wytrzymałości mechanicznej/. Podobne właściwości posiadają kopolimery metylostyrenu z butadienem. Interesującą odmianą tego materiału jest izotaktyczny polistyren. W tym przypadku regularna budowa monomeru daje materiał o znacznie ulepszonych własnościach /np. temperatura zmiękczenia wynosi 229°C w porównaniu z 88°C dla zwykłego polistyrenu/.

Krzywą absorpcji promieniowania podczerwonego dla polistyrenu izotaktycznego produkcji japońskiej przedstawiono na rys. 25.

W kraju polistyren standardowy o wysokiej przezroczystości jest produkowany przez Zakłady Chemiczne "Oświęcim". Natomiast polistyrenu izotaktycznego nie produkuje się w Polsce.



Rys. 25. Krzywa absorpcji promieniowania podczerwonego przez włókno optyczne z polistyrenu ataktycznego

6. URZĄDZENIA I MATERIAŁY DO WYCIĄGANIA WŁÓKIEŃ OPTYCZNYCH

We właściwościach fizykochemicznych włókien optycznych niezmiernie ważną rolę odgrywają wymiary geometryczne włókna. Chodzi tu głównie o dokładność i równomierność zachowania rozmiaru średnicy na całej długości włókna. Tolerancja dokładności wymiaru średnicy rdzenia nie mogą przekraczać $\pm 1\%$ względnego. Tylko przy zachowaniu takiej tolerancji wymiaru średnic nie obserwujemy praktycznego wpływu na tłumienność fali świetlnej. Oprócz tego podstawowym wymaganiem jest tu ciągłość włókna. Wpływa to na znaczną odrębność techniki wytwarzania włókien optycznych od techniki wyciągania włókien tekstylnych. W tym ostatnim przypadku ilość włókien ciągniętych jednocześnie jest duża.

W pojemniku, z którego wypływa roztopione szkło, są wykonane specjalne otwory, tzw. filiere, których jest zwykle kilkaset. Ostatnio skonstruowano pojemnik, w którym ilość otworów wynosi 1200.

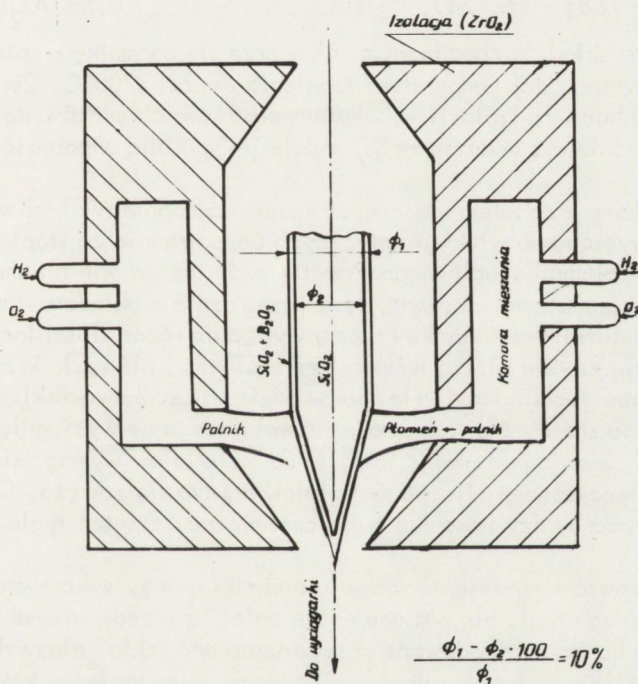
W tym przypadku wyciąga się wiązkę włókien, które są pomiędzy pojemnikiem a urządzeniem nawijającym sklejjane za pomocą tzw. preparacji. W związku z tym zerwanie się jednej czy kilku nici nie stanowi żadnego poważniejszego problemu, natomiast zerwanie się włókna optycznego jest zjawiskiem niedopuszczalnym i dlatego dla kontroli i niedopuszczenia do tego zjawiska jest możliwe wyciąganie tylko jednej nici. Warunek ten niezmiernie komplikuje technikę wyciągania włókien optycznych. Urządzenie do tego celu musi być bardziej precyzyjne niż w przypadku konwencjonalnych metod. Dotyczy to zarówno jednorodności i stabilności temperatury w pojemniku

topliwym, jak i precyzji zachowania szybkości i naciągu urządzenia wyciągającego /tzw. nawijarki/.

Ogólnie w technice wyciągania włókien optycznych możemy wyróżnić dwa rodzaje procesów: /1/ technika dwustopniowa, /2/ technika jednostopniowa.

W każdej z wymienionych technik można stosować sposób wyciągania włókna dwuwarstwowego oraz włókna składającego się z rdzenia i kory.

Technika dwustopniowa wymaga uprzedniego sporządzenia przedformy, tzn. odpowiednio ukształtowanego elementu ze szkła, który po ogrzaniu i zmiękczeniu w piecu może służyć do wyciągania włókna. Element ten przedstawiono na rys. 26. Sposób ten najczęściej jest stosowany do wyciągania włókna ze szkła krzemionkowego lub innego wymagającego wysokiej temperatury. Piec taki to najczęściej piec gazowy, ogrzewany płomieniem spalającej się mieszanki wodoru i tlenu, który może wytwarzać temperaturę powyżej 2000°C. Zaletą pieca jest możliwość uzyskiwania wysokich temperatur. Z drugiej zaś strony posiada on wadę podstawową, polegającą na słabej możliwości wytwarzania jednorodności płomienia w czasie tzw. tętnienia palnika. Aby uniknąć tego zjawiska, wytwarza się różne skomplikowane systemy stabilizacji zarówno spalania, jak i podawania i odbierania włókna.



Rys. 26. Schemat pieca do wyciągania włókien optycznych ze szkła krzemionkowego

Przy zilustrowanej na rys. 27 konstrukcji pieca jest możliwe ciągnięcie włókna jedno- lub dwuwarstwowego /rdzeń + kora/. W pierwszym przypadku jest wyciągany sam rdzeń włókna, a pokrywanie go korą następuje w odrębnej operacji. Podobnie sytuacja może

wyglądać, jeśli włókno jest wyciągane ze specjalnego pojemnika, w którym znajduje się roztopione ciekłe szkło. I tu również można wyciągać tylko rdzeń włókna, który następnie zostaje pokryty korą, lub obydwie te operacje przebiegają razem w tym samym czasie.

Na rysunkach 27 i 28 przedstawiono schematycznie urządzenie topliwe umożliwiające wyciągania dwuwarstwowego włókna, przy czym na rys. 28 przedstawiono w powiększeniu część filierową tego urządzenia.

Osobnym zagadnieniem, poza geometrią konstrukcji pojemnika i filierów, są materiały, z jakich te pojemniki mogą być wykonywane oraz zakres zastosowań urządzeń grzewczych /pieców/.

Przedstawiony schemat pieca wymaga przede wszystkim zastosowania wysokoogniotrwałych izolacji. Izolację taką wykonuje się z ceramiki wysokocykonowej ZrO_2 - temperatura topienia $2700^\circ C$. Jest to ceramika, która z powodzeniem może być stosowana zarówno w atmosferze utleniającej, jak i redukcyjnej. Ceramika z czystego ZrO_2 jest stosunkowo krucha, ponieważ ZrO_2 jest podatny na zmiany polimorficzne, które wywołują duże zmiany objętościowe. Aby tego uniknąć, stosuje się środki zapobiegawcze - dodanie do ZrO_2 pewnych ilości tlenu wapnia CaO .

Wytwarzana przez firmę Degussa cyrkonowa ceramika izolacyjna posiada następujący skład chemiczny [68]: 5% CaO , 2% HfO_2 , 0,7% SiO_2 , 0,5% Al_2O_3 i reszta ZrO_2 .

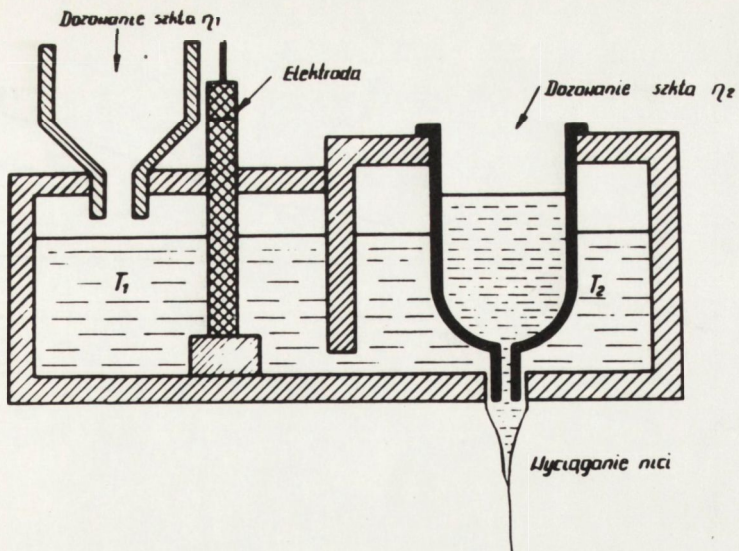
Przy tym samym składzie chemicznym wytwarza się ceramikę o różnej strukturze: zwartej lub porowatej. Jej temperatura topnienia wynosi $2700^\circ C$. Ceramika ta jest szczególnie przydatna do izolacji wysokotemperaturowych pieców do wyciągania włókna szklanego, ponieważ dodatek HfO_2 nadaje jej wybitną odporność na nagłe zmiany temperatury.

Podobne problemy z doбором właściwych materiałów ogniotrwałych występują również przy metodach wyciągania włókien optycznych bezpośrednio ze stopionego szkła, z odpowiedniego pojemnika topliwego. Przy tej technice zwykle nie mamy do czynienia z czystym szkłem krzemionkowym, lecz przeważnie z układem wieloskładnikowym, w którym oprócz dużej ilości tlenu krzemu występują różne ilości innych tlenków. Układy takie mają zwykle niższą temperaturę topliwości niż szkło krzemionkowe i w ramach dostępnej techniki można je doprowadzić w stosunkowo niskich temperaturach $1300-1500^\circ C$ do stanu małej lepkości, pozwalającego na wyciągnięcie włókna.

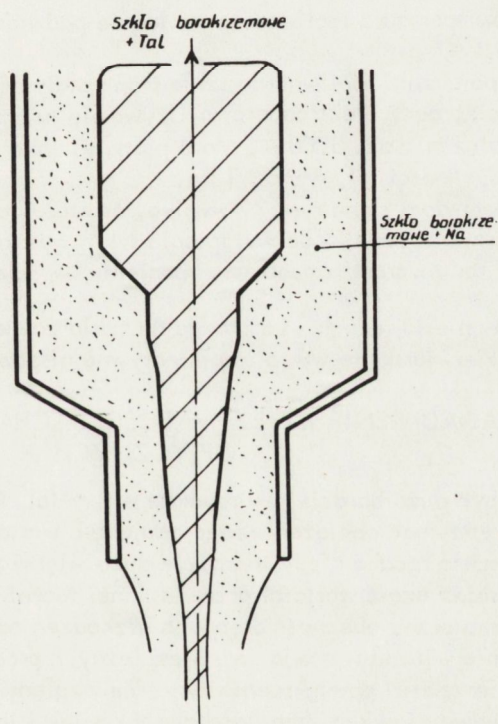
W tej sytuacji, biorąc pod uwagę fakt, iż od materiałów wymaga się niezmiernie małej ilości zanieczyszczeń, liczba materiałów bardzo się zawęża. Otwarty pozostaje także problem wyboru, czy stosować tygłe ceramiczne, czy też tygłe z platyny i jej stopów.

Wydaje się, że na obecnym etapie rozwoju techniki należy wykorzystać raczej platynę. Jest to metal bardzo drogi, ale posiada wiele zalet, a przede wszystkim niezwykle wysoką trwałość na korozję powodowaną przez roztopione szkło, niezwykle małą ilość zanieczyszczeń żelazem i tytanem oraz wysoką temperaturę topienia, którą można jeszcze podwyższać stosując stopy platyny z rodem Rh lub irydem Ir . Stosując takie stopy można regulować nie tylko temperaturę topliwości stopu ale również oporność elektryczną. Ta ostatnia cecha ułatwia ogrzewanie naczynia topliwego sposobem elektrooporowym.

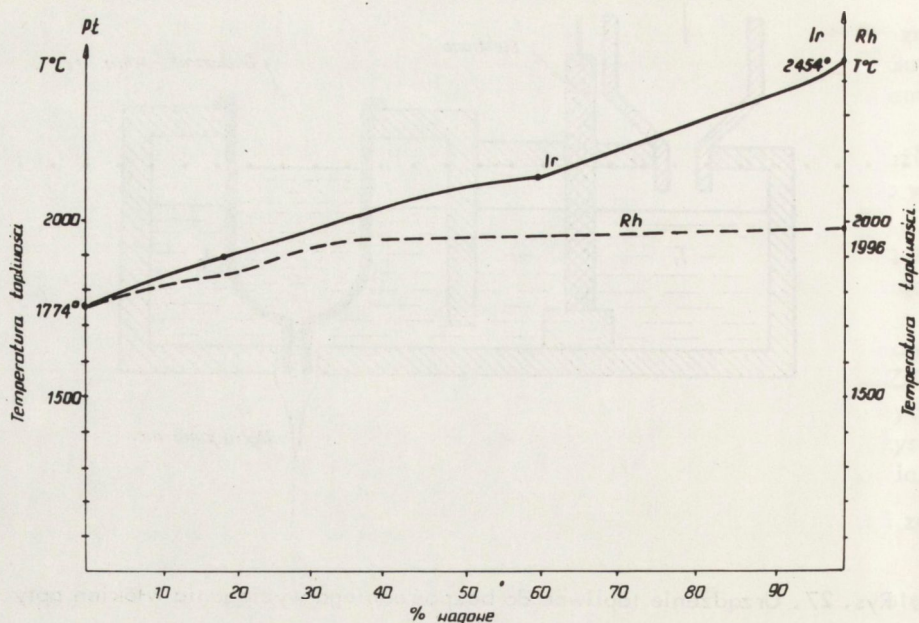
Na rysunku 29 przedstawiono układ podwójny platyny i rodu i jego temperaturę topliwości.



Rys. 27. Urządzenie topliwe do bezpośredniego wyciągania włókien optycznych



Rys. 28. Powiększona część wypływowa urządzenia topliwego



Rys. 29. Temperatura topności w układzie podwójnym Pt-Rh oraz Pt-Ir

Stosując na pojemniki topliwe do szkła stopy platyny i rodu można je ogrzewać bądź indukcyjnie, bądź elektrooporowo. Używa się tu prądu zmiennego o napięciu ok. 5÷10 V oraz natężeniu ok. 3000 A. Masa platyny, jaką trzeba zużyć na wytworzenie pojemnika o pojemności 1 l, wynosi 1 kg.

Z danych zestawionych na rys. 29 wynika, że stosując stop platyny i irydu można również wytworzyć pojemniki do wytapiania szkła wysokotopliwego. W stopie platyny i małych ilości rodu wzrost temperatury topnienia, w zależności od ilości rodu jest niewielki.

Stopy platyny nie są jednak wytrzymałe na szkła zawierające większą ilość fosforu lub neodymu. Pierwiastki te wywołują intensywne niszczenie naczyń platynowych.

7. ZAGADNIENIE WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ WŁÓKIEN OPTYCZNYCH

Szkło może być dużo bardziej wytrzymałe niż metal. Cienka nitka szklana może teoretycznie wytrzymać obciążenie rozciągające o wartości powyżej 19,6 kPa.

W praktyce szkło rzadko kiedy wykazuje dużo większą wytrzymałość na siły rozciągające niż setna część wartości przewidzianej teoretycznie. Wytrzymałość ta zostaje zredukowana przez obecność drobnych uszkodzeń na powierzchni szkła, przy czym zniszczenie włókna wymaga dwu niezależnych procesów; zapoczątkowanie zarysowania powierzchni i powiększenia rysy. Ze względu na przypadkowość, jaka charakteryzuje obydwie zjawiska /tzn. głębokość rysy jak i ich miejsce występowania/, prawdopodobieństwo uszkodzenia włókna szklanego zależy od jego długości. Jednak ze względu na fakt, że uszkodzenie występuje zwykle w miejscu największej lub naj-

głębszej rysy, dwa pozornie identyczne włókna nigdy nie zostaną zniszczone przy tej samej wartości naprężeń, ani w tym samym czasie przy równych wartościach przyłożonych naprężeń, chyba że najbardziej osłabiająca włókno rysa ma jednocześnie identyczną głębokość.

Reasumując, wytrzymałość włókien optycznych, w przeciwieństwie do przewodów miedzianych, ma charakter zjawiska statystycznego. Zatem konwencjonalne parametry wytrzymałościowe, takie jak wytrzymałość na rozciąganie lub wytrzymałość plastyczna, nie mogą być w prosty sposób zastosowane do włókien optycznych.

Najlepszym rozwiązaniem, umożliwiającym scharakteryzowanie włókien szklanych pod względem prawdopodobieństwa ich uszkodzeń, jest wykonanie pomiarów sprawdzających ich odporność na złamania i uszkodzenia przy obciążeniach ciągłych na bardzo dużej ilości włókien o tej samej długości wzorcowej. Na podstawie otrzymanych danych można określić zakres prawdopodobieństwa uszkodzeń dla różnych kombinacji zastosowanych naprężeń, czasu ich trwania i długości włókna. Minimalny czas, jaki może upłynąć do wystąpienia uszkodzenia włókna pod wpływem stałego obciążenia, można również określić jeżeli włókna zostaną poddane bezpośrednio działaniu testu selekcyjnego. Przetrawienie przez badane włókno testu selekcyjnego gwarantuje, że nie występują rysy o określonej głębokości w ostatecznie wykonanym włóknie, bowiem w przeciwnym przypadku nastąpiłoby jego uszkodzenie.

Jeżeli inne stałe materiału są znane, można oszacować minimalny czas potrzebny do wystąpienia uszkodzenia jako funkcję przyłożonych naprężeń. Wartości naprężeń testu selekcyjnego są wymagane do takiego sprawdzenia włókna, aby uzyskać gwarantowany brak uszkodzeń w ciągu 20 lat. Omówiona przybliżona metoda określenia naprężeń włókna jest niezależna od jego długości. Długotrwałe naprężenia robocze dla zerowych uszkodzeń są analogiczne do naprężeń uplastyczniających właściwych przewodom miedzianym w kablach elektrycznych. Z przekroju poprzecznego włókna oraz z minimalnej wartości promienia, przy którym jest bezpieczne wygięcie włókna, można teoretycznie wyliczyć maksymalne obciążenie, jakie może znieść włókno bez rdzenia i płaszcza zewnętrznego. Istnieje także zasada ogólna, że zwiększenie przekroju poprzecznego włókna czyni je wytrzymalszym na rozerwanie, lecz jednocześnie zwiększenie średnicy ogranicza minimalną wartość promienia wygięcia R_{\min} , po przekroczeniu której następuje już złamanie. Zależność tę opisuje następująca zależność:

$$S_T = E \frac{r}{R_{\min}}$$

gdzie: E - moduł Younga o wartości $98 \cdot 10^4$ Pa

S_T - naprężenie rozciągające.

Włókno o niskiej stratności, składające się z rdzenia i kory, posiada pewien możliwy poziom maksymalnej wartości obciążenia rozciągającego S_T , która wynosi 490 Pa.

Zestawienie wytrzymałości na rozciąganie z minimalnym bezpiecznym promieniem krzywizny wygięcia włókna prowadzi zwykle do ograniczenia średnicy dostępnego w handlu włókna do zakresu $2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ dla przykładu włókno bez płaszcza o średnicy $3,5 \mu\text{m}$ może być zwinięte w okrąg o promieniu poniżej 8 mm .

Jedną z powszechnych metod pomiaru wytrzymałości na rozciąganie włókna jest ściśnięcie klamrami po obu stronach określonego odcinka oraz wykonanie pomiaru siły potrzebnej do złamania włókna. Jednakże należy przy tej próbie upewnić się, czy złe założenie klamer lub nierówne ich ustawienie nie spowodowało przedwczesnego

uszkodzenia włókna poddanego działaniu obciążenia. W przypadku, gdy konieczny do tego pomiaru sprzęt jest niedostępny, można uzyskać wyniki inną metodą: z włókna wykonuje się węzeł, następnie zaciskając węzeł obserwuje się okrąg utworzony z włókna. Należy zanotować minimalny promień okręgu, przy którym jeszcze nie nastąpiło pęknięcie włókna. Z wartości tej oraz z promienia włókna można, posługując się wyżej podanym równaniem, wyliczyć maksymalną wytrzymałość na rozciąganie pod wpływem obciążenia.

Oddzielne wykonanie kory dla każdego włókna zwiększa jego wytrzymałość na obciążenie. Obecnie jest dostępnych w handlu kilka specjalnych materiałów do wzmacniania przewodów światła o niskiej stratności, umożliwiających zmontowanie przewodów zarówno jedno- jak i wielowłóknowych.

Przeciętnie przewody jednowłóknowe o średnicach ok. 1 mm mogą wytrzymać obciążenie rozciągające o wartości 1,9 kPa, czyli wyższe niż niektóre przewody wielowłóknowe.

Zagadnienie wytrzymałości mechanicznej włókna jest związane nie tylko z koniecznością wykonania tego pomiaru, ale również z koniecznością ustalenia dokładniejszego mechanizmu tego zjawiska. Wpływa na to wyraźnie, oprócz średnicy włókna oraz istnienia uszkodzeń mechanicznych powierzchni, wiele innych czynników, z których najważniejsze, to właściwy dobór materiału rdzenia i kory oraz właściwej struktury fizykochemicznej szkła. Niebezpieczeństwo niekorzystnego wpływu tych zjawisk można wyeliminować za pomocą różnych zabiegów.

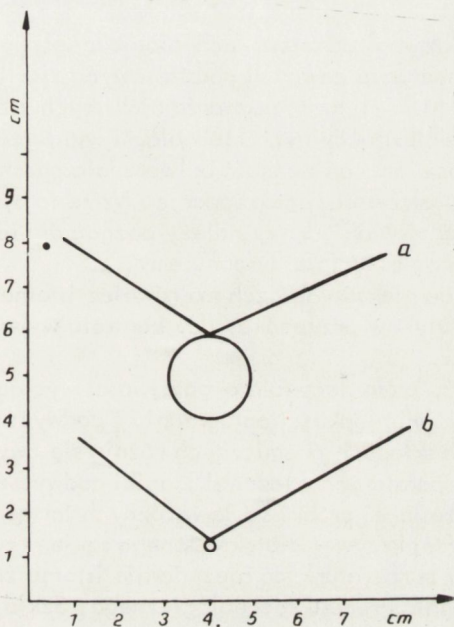
Przykładowo przytoczono kilka sposobów, których pozytywny wpływ wynika z doświadczeń prowadzonych przez autora:

1. Właściwy dobór warstwy zewnętrznej, tzw. "kory". Chodzi tu o dobór nie tylko pod względem współczynnika załamania światła, lecz również pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej. Ten ostatni powinien być nieco mniejszy od współczynnika rdzenia. Zjawisko takie występuje np. przy metodzie epitaksjalnego nakładania warstwy zewnętrznej metodą nanoszenia par $\text{SiCl}_4 + \text{BCl}_3$ na rdzeń ze szkła kwarcowego.

2. Druga metoda, nie wykluczająca zresztą pierwszej, polega na zmianie mikrostruktury wewnętrznej szkła przez dodanie do niego odpowiednich domieszek w celu poprawienia elastyczności włókna. Przykładem tego może być wprowadzenie do szkła domieszki ok. 1% CaF_2 . Wprowadzenie tego składnika zwiększyło kilkunastokrotnie elastyczność włókna. Elastyczność uzyskanych włókien ze szkła bez dodatku CaF_2 i z 1% jego dodatkiem porównywano metodą "zawijywania oczka". Miarą elastyczności była średnica, przy której włókno pękało. Dla włókna ze szkła bezfluorowego minimalna średnica oczka wynosiła w 15-20 mm przy grubości włókna 30 μm ; dla włókna ze szkła z dodatkiem CaF_2 średnica ta zmniejszyła się do 2-3 mm. Dopiero po zgięciu włókna do takiej średnicy oczko włókna pękało. Porównanie to zilustrowano na rys. 30.

3. Osobnym zjawiskiem mającym wpływ na wytrzymałość włókien oraz na ich elastyczność jest sposób ich wyciągania: włókno wyciągane bezpośrednio ze stopionego szkła jest wyraźnie bardziej elastyczne niż włókno, które jest wyciągane z tego samego szkła, ale po jego ostudzeniu i ponownym ogrzaniu do temperatury formowania. Stąd przy projektowaniu technologii wyciągania włókien optycznych, gdzie elastyczność i wytrzymałość mechaniczna są jedną z podstawowych cech, wzięcie pod uwagę tego zjawiska może być bardzo użyteczne dla optymalizacji własności gotowego wyrobu.

W czasie początkowej fazy rozwoju przewodów światła zaobserwowano, że również liczne mikrozgrubienia /małe osiowe zwiększenia średnicy włókna/ powodują znaczny wzrost tłumienności włókna. Zmieniają się bowiem w sposób skrajny kąty graniczne całkowitego odbicia. Mikrozgrubienia powodują występowanie stałej wymiany energii świetlnej pomiędzy nisko i wysoko uporządkowanymi modami światła. Te ostatnie łatwiej ulegają tłumieniu, tak że mogą ulec nawet całkowitemu rozproszeniu we włóknie. Pogrubienia /nawet ok. $1 \mu\text{m}$ / są w stanie spowodować wzrost tłumienności o 20 dB/km. Należy tu także zauważyć, że podobny efekt można otrzymać w wyniku tłumienia spowodowanego stratami "wygięciowymi" włókna. Przypadkowe, o małych promieniach pogrubienia we włóknie powodują wypromieniowywanie tylko modów światła wyżej uporządkowanego, przy niewielkich jednorazowych stratach, pod warunkiem, że energia światła nie jest wtórnie wzbogacana tymi modami światła, nie występuje dalszy wzrost tłumienności jako skutek ewentualnej dalszej deformacji promieni.



Rys. 30. Wpływ dodatku CaF_2 na elastyczność włókna optycznego:

- a - włókno wyciągnięte ze szkła bez dodatków,
- b - włókno wyciągnięte ze szkła zawierającego 1% CaF_2

W celu zminimalizowania strat spowodowanych zgrubieniami przewody światła są tak skonstruowane, aby włókna były zabezpieczone mechanicznie od drobnych i geometrycznych nieregularności w strukturze przewodu.

Oprócz szkód wynikających ze złamania się włókien oraz ich pogrubień, straty powodują także ich wygięcia. Zwiększają one tłumienie we włóknie przez odbijanie na zewnątrz rdzenia niektórych modów światła, które powinny przeniknąć wzdłuż włókna. Jeżeli mody te natkną się na zagięcie we włóknie, to wnikną w powierzchnię styku pomiędzy rdzeniem a korą pod kątem większym niż kąt graniczny.

Zjawisko to staje się bardziej szkodliwe, gdy wzrasta średnica rdzenia włókna lub gdy zmniejsza się apertura numeryczna. Jednakże redukcja średnicy rdzenia, w celu zmniejszenia strat wynikających z wygięcia, daje w wyniku wprowadzenie do włókna mniejszej ilości światła, bo wydajność sprzężenia jest wprost proporcjonalna do kwadratu średnicy rdzenia. Zwiększenie apertury numerycznej również zmniejsza straty we włóknie, lecz redukuje pojemność informacji przenoszonej przez przewód światła.

Generalnie biorąc, dostępne w handlu włókna optyczne o niskiej stratności, składające się ze szklanego rdzenia oraz kory, posiadają aperturę numeryczną o wartościach pomiędzy 0,1 a 0,3. Włókna techniczne o wyższej wartości apertury numerycznej posiadają wyższe tłumienie, które w przypadku włókien o rdzeniu szklanym i plastikowej otoczce wzrasta drastycznie w środowiskach wilgotnych i w wodzie.

8. SPOSOBY PROJEKTOWANIA PROCESU TECHNOLOGICZNEGO

Dla właściwego zaprojektowania procesu technologicznego wyciągania włókien optycznych jest konieczne poznanie pewnych podstawowych zjawisk, które mają istotne znaczenie w tym procesie. Umiejętność poznania niektórych zjawisk ma również duże znaczenie przy pracach rekonstrukcyjnych technologii wytwarzania włókien optycznych. Niekiedy istnieje bowiem konieczność odtworzenia podstawowych cech na podstawie niewielkiej próbki, otrzymanej do zbadania. Może to być próbka reprezentująca bardzo wysoki poziom techniki, który należy poznać dla ułatwienia bądź udoskonalenia tego procesu, którym aktualnie dysponujemy.

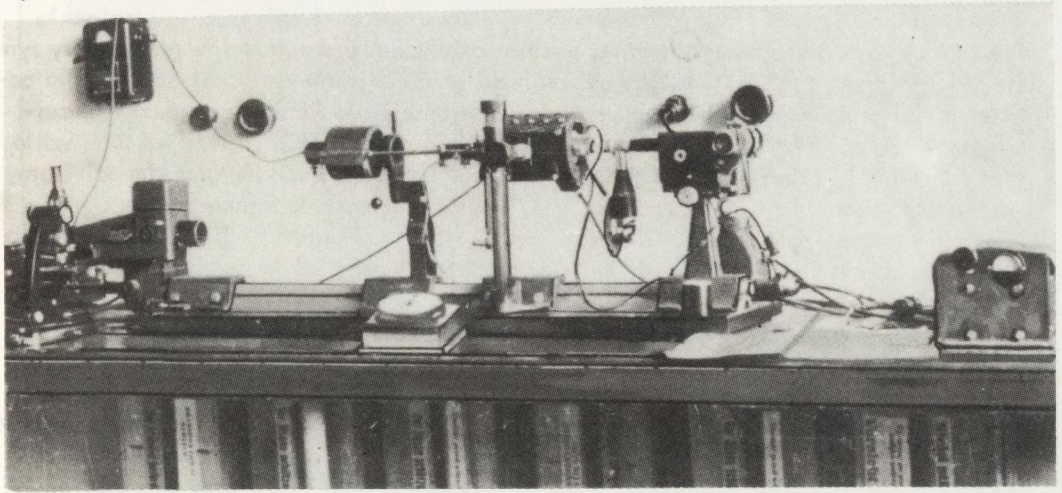
Umiejętność wyznaczania niektórych cech ma również istotne znaczenie dla kontroli wykonanej partii włókna w przypadku, gdy kontrola wykazuje odchylenia od założonych parametrów.

Podstawową cechą szkła, która decyduje o możliwości wyciągania włókna, jest jego zdolność do ciągłego obniżania lepkości po ogrzaniu i podwyższaniu przy studzeniu, przy czym szkła o różnych składach chemicznych różnią się zwykle między sobą lepkością w jednakowych temperaturach. Jedne składniki podwyższają lepkość, inne obniżają. Mierząc lepkość określonej próbki szkła w różnych temperaturach możemy wykreślić krzywą. Zbadanie tej krzywej dla określonego szkła, a zwłaszcza wyznaczenie jej kąta nachylenia do osi temperatury ma niezmiernie istotne znaczenie dla ułatwienia lub utrudnienia projektowania procesu technologicznego. Szkła, których kąt nachylenia krzywej lepkości do osi temperatury jest mniejszy, są nazywane w technologii szklami "długimi"; szkło, którego krzywa lepkości ma większy kąt nachylenia do osi temperatur, nazywa się szkłem "krótkim". Szkło długie jest w technologii bardziej pożądane, bowiem występująca czasem niejednorodność temperaturowa w piecu nie wywołuje dużych zmian lepkości co z kolei nie wpływa na średnicę wyciąganego włókna.

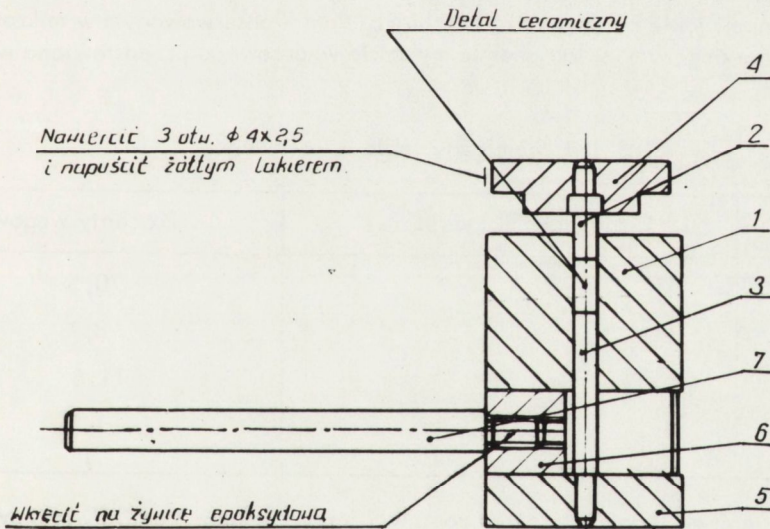
W wyznaczaniu krzywej lepkości małych próbek szkła duże usługi oddaje tu mikroskop z urządzeniem grzewczym rys. 31. Jest to urządzenie składające się z pieca rurowego sprzężonego z układem optycznym. Za pomocą tego układu można obserwować badaną próbkę przez cały czas jej ogrzewania, a dostarczone efekty rejestrować fotograficznie lub wykonywać pomiary zmian liniowych. W przypadku, kiedy do okularu mikroskopu, przez który obserwuje się badaną próbkę, wstawimy skalę mikrometryczną z odpowiednio dokładną podziałką, pomiary można wykonywać w sposób ilościowy.

Dość istotną cechą jest tu odpowiednie przygotowanie próbki. Próbka taka posiada geometryczne kształty walca o wymiarach 4x4 mm i daje w okularze mikroskopu rzut

cieniowy w postaci prostokąta. Walec taki można uformować bądź przez zaprosowanie sproszkowanej uprzednio próbki szkła, bądź przez wycięcie takiej kształtki za pomocą odpowiedniego wiertła /schemat prasy do formowania próbek wzorcowych przedstawiono na rys 32/.



Rys. 31. Mikroskop do obserwacji zmian w wysokich temperaturach, wyprodukowany przez firmę Leitz



Rys. 32. Praska do formowania próbek do mikroskopu wysokotemperaturowego

Obserwując w mikroskopie grzewczym próbkę szkła w czasie ogrzewania, w miarę wzrostu temperatury dostrzegamy zjawisko mięknięcia tej próbki, a następnie jej rozplątania. Określenie ilościowe tych efektów pomaga do wyznaczenia zasadniczych zakresów temperatur, w których szkło można poddawać odpowiednim rodzajom obróbki /np. wyciąganie nici w sposób mechaniczny/ oraz zakres temperatur, w której szkło może wypływać przez filierę. Można tu również wyznaczać optymalne temperatury syntezy szkła, tzn. temperatury, w których lepkość szkła jest wystarczająco mała dla odgazowania zestawu szklarskiego, jego wyklarowania i uzyskania dostatecznie przejrzystego szkła. Zwykle za temperaturę klarowania szkła uważa się tę, w której szkło posiada lepkość $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. W praktyce szklarskiej podaje się zwykle logarytm dziesiętny tej liczby, która przykładowo dla $\lg 100 = 2$. Za temperaturę formowania przyjmuje się tę, w której szkło posiada: dla wyciągania włókna przedformy $10^6 \div 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, a dla formowania grawitacyjnego przez wpływanie roztopionego szkła ze zbiornika $10^2 \div 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Dalsze możliwości poznawcze, które można uzyskać za pomocą mikroskopu z urządzeniem grzewczym, dają dobranie nie tylko zakresu lepkości szkła, ale również /co jest niezmiernie ważne/ kąta zwilżania. Ten ostatni jest bardzo często niezmiernie przydatny do projektowania procesu wytwarzania włókien, przy czym trzeba zauważyć że wyznaczanie ilościowe tych cech szkła jest stosunkowo precyzyjne i dość dobrze porównywalne z rezultatami uzyskiwanymi innymi - uznanymi - metodami. Ma jednak nad nim tę przewagę, że umożliwia pomiary na nieporównywalnie mniejszych próbkach i w nieporównywalnie szerszym zakresie lepkości oraz niekiedy, dokonywanie obserwacji zjawisk niezauważalnych innymi metodami /np. procesów wtórnego wydzielania się gazów ze szkła/. Autor opracowania przeprowadził próby porównania lepkości szkła wzorcowego sporządzanego przez amerykańskie biuro wzorców ASTM [69] ze zmianami jakie odpowiadają tym lepkościom - obserwowanym w mikroskopie z urządzeniem grzewczym /skład chemiczny szkła wzorcowego przedstawiono w tabl. 12/.

Tablica 12

Skład chemiczny szkła wzorcowego

Lp.	Oznaczany składnik	Procenty wagowe
1	SiO_2	70,5
2	Na_2O	8,7
3	CaO	11,6
4	Sb_2O_3	1,1

Lepkość próbek tego szkła oznaczono w 9 laboratoriach: średnią wyników podano w tabl. 13.

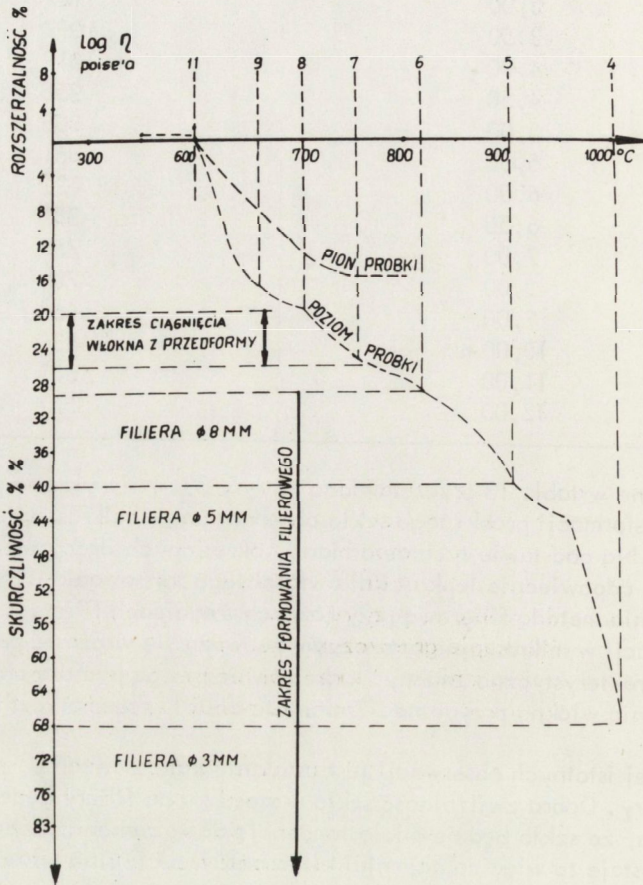
Wyniki oznaczeń lepkości szkła wzorcowego

Lp.	Logarytm lepkości puaz	Temperatura °C
1	2,00	1434
2	2,50	1293
3	3,00	1182
4	3,50	1092
5	4,00	1019
6	4,50	958
7	5,00	905
8	5,50	861
9	6,00	821
10	6,50	787
11	7,00	757
12	3,00	706
13	9,00	665
14	10,00	630
15	11,00	601
16	12,00	577

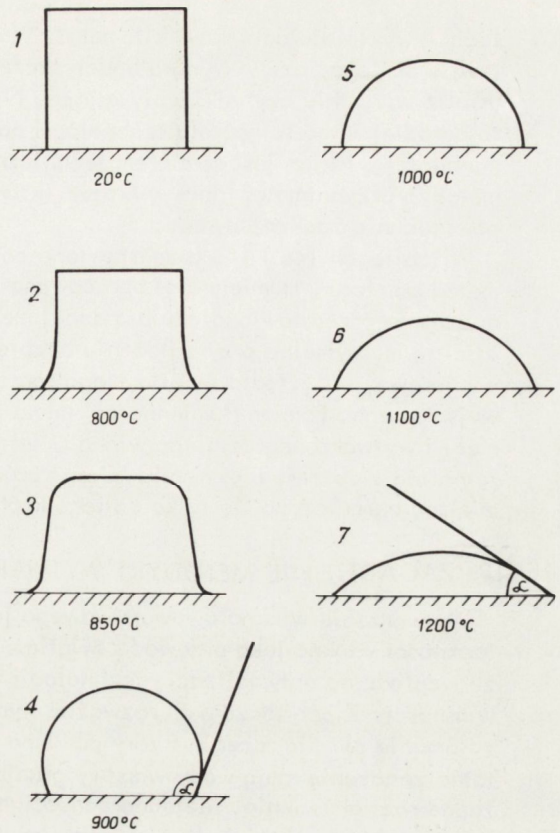
Lepkości zestawione w tabl. 13 przedstawiono na rys. 33. Na wykresie przedstawiono również krzywą deformacji próbki tego szkła obserwowaną w mikroskopie z urządzeniem grzewczym. Na podstawie tych deformacji, określonych ilościowo w procentach, można wyznaczać odpowiednie lepkości dla właściwego formowania włókna z przedformy czy formowania metodą filierową przy różnych średnicach filier.

Podczas obserwacji w mikroskopie grzewczym zauważa się w czasie podgrzewania próbki liczne charakterystyczne zmiany, które również mogą być dla projektowania procesu wytwarzania włókna przydatne. Zmiany te zostały schematycznie przedstawione na rys. 34.

Jedną z bardziej istotnych obserwacji jest ustalenie kąta zwilżania, np. w stosunku do materiału filiiery. Dobra zwilżalność szkła w stosunku do filiiery będzie podstawą do przewidywania, że szkło będzie miało tendencję do wyciekania przez nie w niższej temperaturze. Powstaje tu więc co najmniej kilka możliwości: albo włókno można wyciągać w niższej temperaturze, albo zachowując taką samą temperaturę można zmniejszyć średnicę filiiery. Niekiedy taka możliwość stosowania paru wariantów jest w technologii wyciągania włókna bardzo pożyteczna. Poszerza bowiem zakres możliwości materiałowych, natomiast przy projektowaniu filiiery do jednoczesnego wyciągania włókna z korą, np. metodą podwójnego tygla, są to informacje niezbędne.



Rys. 33. Krzywa zmian liniowych próbki szkła w mikroskopie wysokotemperaturowym oraz jej interpretacja technologiczna



Rys. 34. Zmiana konturów próbki szkła ogrzewanego w mikroskopie wysokotemperaturowym

9. BADANIA TŁUMIENNOŚCI WŁÓKIEN OPTYCZNYCH

Badanie tłumienności włókien optycznych należy do badań podstawowych, co wynika z faktu, że na wielkość tłumienności wpływa z różną intensywnością cały szereg parametrów. Co prawda można na podstawie obecnego stanu wiedzy o przedmiocie uszeregować je wg ich wpływu, jednak w praktyce, w wyniku różnych odchyceń od idealnego procesu technologicznego, powstają rozmaite wady włókna, przy czym wady te, w zależności od odchylenia, nabierają różnych wartości ilościowych. Odchylenia te są zwykle każde z osobna trudne do określenia. Wynika to zarówno ze względu na małe średnice włókien, jak i bardzo duże ich długości, sięgające w niektórych przypadkach kilkunastu kilometrów. Przy tak dużych długościach niekiedy defekt kilkunastomikrometrowy niweczy całkowicie wartość użytkową włókna. Ze względu na jego nikły wymiar w stosunku do całkowitej długości włókna jest on zwykle trudny, a niekiedy wręcz niemożliwy do ustalenia.

Dlatego niezwyklej wagi nabiera bezpośredni pomiar tłumienności włókna. Pozwala on na scharakteryzowanie tłumienności jako efektu sumarycznego /wypadkowej/ wszystkich błędów, jakie popełniono w procesie technologicznym, a w wielu przypadkach również i przy syntezie materiału. Zsumowanie się wszystkich błędów materiału i technologii daje w efekcie określoną cechę użytkową włókna, którą wyrażamy w decybe-

lach, zwykle dla odcinka 1 kilometra. Wartość ta ma znaczenie podstawowe niezależnie od tego, czy w wyniku badań szczegółowych uda się dostatecznie precyzyjnie ustalić wszystkie czynniki wpływające. Nawet jeśli taki przypadek zaistnieje, jest to bardziej interesujące dla technologii, natomiast mniej dla użytkownika. Pomiar tłumienności włókien jest pomiarem technicznie trudnym i nie ustalono tu jednoznacznej metody /przynajmniej u nas w kraju/, która byłaby pozbawiona wad i która byłaby powszechnie zaakceptowana.

W tablicach 14a i 14b przedstawiono charakterystykę ilości i rodzaju możliwych metod pomiaru tłumienności opracowaną przez ITÉ Politechniki Warszawskiej. Jednocześnie przedstawiono czułość danej metody. Zaznaczyć tu trzeba, że podane czułości są maksymalne przy założeniu bezbłędności wykonania próbki badań i aparatury pomiarowej, tj. źródła światła, jego sprzężenia z próbką oraz odbierania sygnału wyjściowego. Pomiar tłumienności, mimo że bezpośrednio dotyczy właściwości materiału i wytworzonego z niego włókna, jest w chwili obecnej dość skomplikowaną umiejętnością z zakresu elektroniki. Jest to również zagadnienie obszerne i dlatego w tym miejscu ograniczono się tylko do jego krótkiej charakterystyki.

10. ZAGADNIENIE METODYKI WYTWARZANIA WŁÓKNA WIELOWARSTWOWEGO

Wytworzenie włókna dwuwarstwowego jest niezbędnym warunkiem praktycznej użyteczności włókna jako przewodu światła. Jest to zagadnienie podstawowe zarówno ze względu na optymalizację technologii wytwarzania przewodów światła, jak i ich własności. Z przytoczonych rozważań wynika, że różnica pomiędzy współczynnikiem załamania światła rdzenia i kory powinna być możliwie minimalna. Oprócz tego istotne znaczenie mają wady warstwy granicznej rdzeń - kora. Niedopuszczalne są tu żadne rozwarstwienia, niejednorodności mechaniczne i optyczne, istnienie pyłków lub innych obcych ciał. W tym ostatnim przypadku stwarza się takie warunki w halach w których produkuje się włókno optyczne, aby zapylenie powietrza nie przekraczało 100 pyłków w m^3 powietrza, podczas gdy ich średnia zawartości w miastach polskich przekracza 10^5 . Są to warunki, które można spełnić tylko stwarzając odpowiednią klimatyzację hali produkcyjnej [70].

Niezależnie od powyższego warunku, następne zagadnienie polega na tym, aby materiał tworzący korę miał dobrą zwilżalność w stosunku do materiału rdzenia. Jest to warunek niezbędny zarówno dla włókien optycznych wytwarzanych ze szkła, jak i z tworzyw sztucznych. W obydwu przypadkach można łatwiej wytwarzać włókna optyczne metodą dwustopniową, tzn. w pierwszym etapie jest wyciągane włókno, a dopiero w następnej operacji ono jest pokrywane korą. Z danych amerykańskich wynika, że dla włókna szklanego, pokrytego tworzywem sztucznym można w ten sposób osiągnąć dość dobre wyniki /podobną metodą zrealizowano zamówienia dla armii Stanów Zjednoczonych, uzyskując dobre własności włókien optycznych [71]/.

W obydwu przypadkach /zarówno pokrywania włókien szklanych jak i z tworzyw sztucznych/ istnieje tylko możliwość pokrywania roztworem tworzywa sztucznego w odpowiednim rozpuszczalniku. Warunkiem podstawowym jest jednakże, ażeby roztwór taki był wykonany z substancji optycznie przezroczystej, posiadającej odpowiedni współczynnik załamania światła. Oprócz tego roztwór taki powinien mieć dobrą przyczepność i zwilżalność w stosunku do rdzenia jak również powinien to być roztwór szybko schnący.

Porównanie różnych metod pomiaru pochłaniania w materiałach do wytwarzania wiązek optycznych

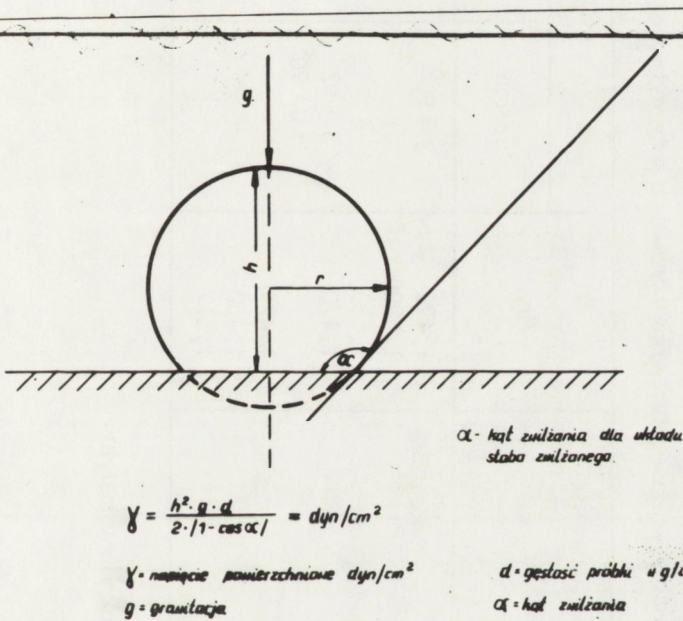
Lp.	Metoda pomiaru	Uzyskiwana czułość	Wymagane źródła światła	Przygotowanie próbki	Komplikacja układu	Układ elektroniczny	Uwagi
1	transmisyjna bezpośrednia	± 1 dB/km	źródło o stabilizowanej mocy z dokład. 10^{-5}	próbka w formie płytki o równoległości powierzchni lepszej niż $\pm 0,1$ i gładkości $0,06 \mu\text{m}$	wymagania dokładności $\pm 0,3$ przy ustawieniu próbki. Staranna polaryzacja światła	układ napięcia stałego.	możliwy pomiar w szerokim widmie częstotliwości. Długość fali wybiera się za pomocą filtrów interferencyjnych. Problemy związane z absorpcją powierzcchniową
2	transmisyjna wiązka odniesienia	± 4 dB/km	laser He-Ne lub YAG	płytką starannie polerowaną o grubości kilku cm	układ wymaga bardzo dobrej stabilności mechanicznej	Modulacja mechaniczna wiązki i defektor fazoczuły	
3	transmisyjna porównawcza jednowiązkowa	± 4 dB/km	lampa wolframowa o stabilizowanym zasilaniu	bardzo staranna obróbka powierzchni czolowych próbki. Probka o długości 20-30 cm	wymagana wysoka stabilność mechaniczna układu. Skomplikowany defektor z matówką	układ napięcia stałego. Wymagana bardzo wysoka stabilność układu elektronicznego	niewystarczająca dokładność przy obecnych wymaganiach. Możliwość badania w szerokim widmie częstotliwości promieniowania
4	transmisyjna porównawcza dwuwiązkowa	± 4 dB/km	lampa wolframowa	próbki o długości 20-30 cm Powierzchnie czolowe polerowane z dokładnością 10. Równoległość 1'-ku	wymagana bardzo wysoka stabilność układu pomiarowego	modulacja mechaniczna i układ detekcji fazoczułej	
5	kolorymetryczna	± 2 dB/km	stabilny laser o mocy ok. 100 mW	próbka o średnicy 2-5cm i długości 5-7 cm. Obróbka mechaniczna zależy od zastosowania płynu immersyjnego	wymagana precyzyjna regulacja układu i wysoka stabilność mechaniczna układu	układ napięcia stałego	nie można badać w całym widmie częstotliwości. Konieczne zastosowanie lasera. Brak odpowiednich laserów w interesującym zakresie $0,8-1 \mu\text{m}$
6	światłowodowy wielomodowego	± 2 dB/km wg Kaisera, $\pm 1,5$ dB/km wg Fujitsu Co.	lampa wolframowa	wykonanie odcinka światłowodu wielomodowego o długości 60-100 m	wymaga precyzyjnego pobudzania światłowodu	układ napięcia stałego	możliwość pomiaru w szerokim widmie częstotliwości promieniowania

Tablica 14 b

Porównanie metod pomiaru tłumienia przewodów światła

Lp.	Metoda pomiaru	Dokładność	Przygotowanie światłowodu	Złożoność układu	Układ elektroniczny	Uwagi
1	transmisyjna	0,1-0,5 dB/km	wymaga starannego przygotowania powierzchni czotowych światłowodów	układ o średnim stopniu komplikacji	prosty bez specjalnych wymagań	możliwe zastosowanie różnych źródeł światła. Bardzo dobra metoda do pomiarów laboratoryjnych
2	odbiciowa	ok. 1,5 dB/km	wymaga starannego przygotowania układu pobudzenia światłowodu. Zakolekczenie za pomocą specjalnej głowicy ze wsterczadłem	układ o średnim stopniu komplikacji	prosty nie ma specjalnych wymagań. Potrzebny odpowiedni dwukanałowy synchroskop	szczególnie dobrze nadaje się do pomiaru kabli opływających położonych w terenie
3	oparta na wykorzystaniu rozproszenia wstecznego	$\pm 0,3$ dB/km	nie ma specjalnych wymagań	układ nieskomplikowany	układ o bardzo dużej czułości. W układzie "boxcar integrator"	wymagane impulsowe źródło promieniowania o znacznej mocy /laser półprzewodnikowy/

Spółród współczesnych tworzyw sztucznych tylko kilka spełnia te warunki. Ich własności scharakteryzowano w tabl. 15. Przedstawiono w niej również niektóre wartości kąta zwilżania odpowiednich roztworów w stosunku do rdzenia szklanego i z polimetakrylanu metylu, bowiem te dwa rodzaje materiałów stanowią przedmiot bezpośrednich zainteresowań autora. Z tablicy. 15 wynika, że w zbadanych przez autora przypadkach rozpuszczalniki polimetakrylanu metylu i poliocctanu winylu powodują słabą zwilżalność zarówno włókien polimetakrylanowych, jak i włókien szklanych. Jest to zagadnienie niezmiernie istotne, bowiem brak zwilżalności może powodować słabą przyczepność kory do rdzenia, a już na pewno nierówności kory na jej zewnętrznej warstwie. Przytoczone powyżej zjawiska sygnalizują problem konieczności podjęcia badań nad optymalizacją zwilżalności roztworów polimetakrylanu metylu i poliocctanu winylu w stosunku do odpowiednich włókien. Wiąże się to ściśle ze zjawiskiem napięcia powierzchniowego cieczy, które ma podstawową rolę w limitowaniu określonej zwilżalności. Wzajemne dwa ciała stałe - ciecz będą tylko wtedy zwilżane, jeśli napięcie powierzchniowe cieczy będzie małe. Wzajemną korelację pomiędzy napięciem powierzchniowym a kątem zwilżalności przedstawiono na rys. 35.



Rys. 35. Współzależność pomiędzy kątem zwilżania a napięciem powierzchniowym

Z danych zetawionych w tabl. 15 wynikają jeszcze dodatkowe zależności doboru materiałów na włókna optyczne: pod względem współczynnika załamania światła do zastosowań dla włókien optycznych predestynowany jest przede wszystkim polimetakrylan metylu, zarówno jako materiał na włókna, jak i materiał na korę. W tym pierwszym przypadku jest interesujący układ metakrylanu metylu jako rdzeń i roztwór poliocctanu winylu lub octanu celulozy jako kory. Te ostatnie roztwory, a także roztwory polimetakrylanu metylu mają interesujące własności do wytwarzania kory na włóknie

Tablica 15

Porównanie własności tworzyw sztucznych używanych przy wytwarzaniu włókien optycznych

Lp.	Charakterystyka materiału	n_D	Rodzaje rozpuszczalnika i zwilżalności				
			aceton	metanol	benzen	etanol	kwasy octowe
1	polimetakrylan metylu	1,490	S = 90°	85°	-	-	-
2	polistyren izotaktyczny	1,5900	+	-	+	-	-
3	polistyren ataktyczny	1,530	+	-	+	-	-
4	polioctan winylu	1,470	+ / S = 92° PMM 90°	S = 88° PMM = 90°	+	+	-
5	octan celulozy	1,479	-	-	-	-	-
6	szkło krzemionkowe	1,460	-	-	-	-	-
7	szkło barowe	1,517	-	-	-	-	-

S = zwilżalność dla szkła

PMM = zwilżalność dla polimetakrylanu metylu

szklanym. Wszystko to jednakże wymaga przeprowadzenia odpowiednich badań nad opracowaniem sposobu regulacji napięcia powierzchniowego tych roztworów w stosunku do włókien szklanych i z polimetakrylanu metylu.

Osobną uwagę należy poświęcić problemowi pokrywania korą włókien z polistyrenu ataktycznego lub włókien krzemionkowych. W tym ostatnim przypadku sytuacja jest o tyle drastyczna, że nie ma materiału organicznego o odpowiednich własnościach optycznych na korę dla włókien krzemionkowych. Podobnie w pewnym sensie wygląda sprawa z polistyrenem standardowym /izotaktycznym/. Jego wysoki współczynnik załamania światła powoduje, że brak jest materiału o współczynniku załamania odpowiednio niższym, aby spowodować optymalne przewodzenie światła. Różnica współczynników polistyrenu izotaktycznego $n_D = 1,59$ /np. metakrylanu metylu $n_D = 1,49$ / są

zbyt duże dla wywołania wystarczająco efektywnego przewodzenia światła.

Jedynym wyjściem z tej sytuacji jest stosowanie polistyrenu etaktycznego i ta droga została obrana przez wytwórców japońskich. W Polsce jest to niemożliwe z powodu braku produkcji tego rodzaju tworzywa sztucznego.

11. ZAGADNIENIE DOBORU WŁAŚCIWOŚCI DILATACYJNYCH MATERIAŁÓW

Większość ciał stałych, a wśród nich wszystkie szkła, powiększa przy ogrzewaniu swoją objętość, a zatem i swe wymiary liniowe. Zestawienie dwóch szkieł o różnych współczynnikach rozszerzalności termicznej powoduje powstawanie pomiędzy nimi różnej intensywności naprężeń, które są szczególnie groźne we włóknach optycznych, wywołują bowiem /1/ zjawisko dwójłomności szkła, a co za tym idzie deformację sygnału świetlnego przenoszonego przez włókno oraz /2/ wygięcie włókna. To ostatnie zjawisko, oprócz powstawania naprężeń pierwotnych wynikłych z deformacji włókna, może również spowodować naprężenia wtórne, które powstają wtedy, gdy wygięte włókno ulega wtórnemu wyginaniu lub prostowaniu przy montażu przewodu światła.

Uwzględniając fakt, że długości włókien optycznych nie da się porównać z jakimkolwiek innym wyrobem szklanym, współczynnikom rozszerzalności trzeba poświęcić specjalną uwagę, bowiem nawet niewielkie różnice tych współczynników dają przy dużych długościach włókna poważny efekt sumaryczny. Zjawisko doboru współczynników rozszerzalności termicznej różnych szkieł, np. jeśli chodzi o szkła rdzenia i szkła, z którego wykonuje się korę, mimo że bardzo ważne, jest w chwili obecnej w literaturze przedmiotu pomijane. Wydaje się, że potrzeba bliższych rozpracowań jest tu niezbędną koniecznością najbliższego czasu.

Z literatury fachowej wynika, że współczynnik rozszerzalności termicznej szkła zmniejszają takie tlenki, jak B_2O_3 , SiC_2 , ZnC , Al_2C_3 , MgC , zwiększają natomiast tlenki alkaliczne Na_2O i K_2O , przy czym występują tu niekiedy komplikacje w formie występowania anomalii /np. B_2O_3 zmniejsza współczynnik rozszerzalności termicznej tylko dla zawartości 12% w szkłe; po przekroczeniu tej ilości wpływ B_2O_3 jest odwrotny/.

Współczynnik rozszerzalności termicznej jest zjawiskiem, które w pewnym wąskim zakresie składów chemicznych szkieł jest addytywne. Sumaryczny współczynnik rozszerzalności jest sumą cząstkowych udziałów poszczególnych składników. Można go wyliczyć ze wzoru:

$$\alpha = a_1 + a_2 p_2 \dots$$

gdzie: α = współczynnik rozszerzalności termicznej = 10^{-7}
 p = zawartość poszczególnych tlenków w procentach wagowych
 a = współczynnik rozszerzalności termicznej danego składnika

Współczynniki szeregu tlenków zostały wyliczone przez Englisha i Turnera /tabl.16/
 Dane z tabl. 16 pozwalają na obliczenie współczynnika rozszerzalności termicznej
 w zakresie 20÷100°C z dokładnością $\pm 5\%$, służyć więc mogą do pomocy w wyznacze-
 niu kierunku planowania składu chemicznego szkła, dla doboru odpowiedniego współ-
 czynnika rozszerzalności termicznej. Dokładniejsze dane, szczególnie dla innych
 temperatur, można otrzymać dopiero po przeprowadzeniu pomiaru za pomocą dilatometru

Tablica 16

Współczynnik α dla obliczenia rozszerzalności szkła $/\times 10^{-7}/$

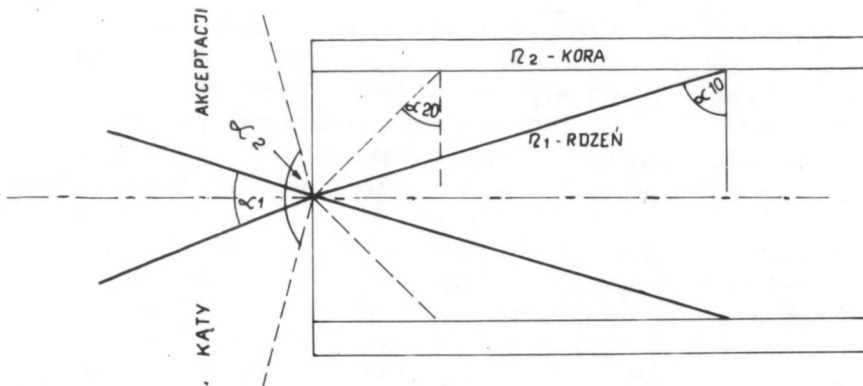
Lp.	Oznaczany składnik	Wartość liczbowa składnika
1	SiO ₂	0,15
2	Na ₂ O	12,96
3	K ₂ O	11,70
4	CaO	4,89
5	MgO	1,35
6	Al ₂ O ₃	6,52
7	BaO	5,20
8	PbO	3,18
9	ZnO	0,21
10	ZrO ₂	0,69
11	B ₂ O ₃	-1,98

12. MATERIAŁY DO WYTWARZANIA PŁYTEK ŚWIATŁOWODOWYCH

Włókna optyczne mogą służyć również do wytwarzania płytek światłowodowych, charakteryzujących się szeregiem właściwości, umożliwiającymi ich zastosowanie przy konstruowaniu różnego typu wzmacniaczy i przetworników obrazu, m.in. dla celów noktowizyjnych. Urządzenia takie są bardzo przydatne w licznych zastosowaniach, m.in. przy ochronie granic i wybrzeża, w służbie celnej, dla straży ochrony przemysłowej itp, umożliwiając bowiem widzenie przedmiotów słabo oświetlonych /od 10^{-4} lx/, przez elektroniczne wzmocnienie obrazu do 10^5 lx. Trzeba tu zauważyć, że natężenie światła 10^{-4} lx występuje w bezksiężycową i bezgwiezdną noc, natomiast wartość 10^3 lx określa natężenie światła w słoneczny dzień. Dodatkowa zaleta urządzeń noktowizyjnych z płytkami światłowodowymi to duża rozdzielczość obrazu, sięgająca 40 par linii na mm, a więc wielokrotnie lepsza niż współczesny obraz telewizyjny.

Płytkę światłowodową składa się z szeregu włókien optycznych połączonych ze sobą równolegle. Jest to więc bardzo bliska analogia do niektórych przewodów światła o teksturze uporządkowanej /ilustrację tekstury takiej płytki przedstawiono na rys. 40/.

Szczegółem podstawowym płytki światłowodowej jest włókno optyczne dwuwarstwowe o średnicy rzędu 10 μm . Wewnętrzną warstwę włókna tworzy rdzeń, którego średnica zajmuje około 90% wymiarów średnicy całkowitej. Warstwa zewnętrzna - kora - stanowi około 10% średnicy ogólnej [71]. Obydwie te warstwy różnią się między sobą współczynnikiem załamania światła. Różnica ta musi być tak dobrana, aby możliwie maksymalna ilość promieni wpadających do włókna ulegała całkowitemu odbiciu wewnętrznemu. Powstanie takiego zjawiska umożliwiając różnice współczynników załamania światła w granicach 2-10% na korzyść współczynnika załamania rdzenia. Istnieje tu pewne podobieństwo do zjawisk zachodzących we włóknie optycznym, stosowanym w przewodach światła do celów telekomunikacji. Podobieństwo to ma jednak charakter ograniczony. We włóknie optycznym, stosowanym do celów telekomunikacji, różnica współczynnika załamania światła rdzenia i kory powinna być tak dobrana, aby zapewnić tylko niewielki kąt bryłowy akceptacji promieni padających na czoło włókna i przyjmowanych przez przewód. Wywołuje to bowiem minimalizację tłumienia energii świetlnej na długich wielokilometrowych odcinkach przewodu. Powoduje to również zmniejszenie tendencji włókna do wytwarzania zbyt dużej ilości modów i deformacji sygnału. To ostatnie stwarza poważne trudności w modulowaniu sygnału na częstotliwość światła. Trzeba sobie jednak zdawać sprawę, że zmniejszenie kąta akceptacji powoduje, że z całej energii świetlnej padającej na czoło włókna, tylko niewielka ilość w granicach kilkunastu procent jest przewodzona przez włókno, podczas gdy cała reszta jest natychmiast po wejściu do włókna wydalana poza nie, nie spełnia bowiem prawa kąta całkowitego odbicia. Na rysunku 36 zilustrowano, w jaki sposób kąty akceptacji światła zmieniają się w zależności od współczynnika załamania światła rdzenia i kory. W związku z tym szkła na włókna optyczne do produkcji płytek światłowodowych muszą być projektowane w sposób odmienny ze względu na niewielką długość włókien /kilka do kilkunastu milimetrów/.



Rys. 36. Zmiana wielkości kąta akceptacji i apertury numerycznej w zależności od współczynnika załamania światła rdzenia: α_1 - kąt akceptacji dla włókna o $n_D = 1,46$, α_2 - kąt akceptacji dla włókien o $n_D = 2,00$, α_{10} i α_{20} - kąty graniczne

Zagadnienie minimalnej tłumienności światła przez włókno, choć ważne, nie jest warunkiem tak rygorystycznym. Natomiast istotnej roli nabiera tu zjawisko maksymalnego zwiększenia kąta akceptacji przez włókno. Osiągnąć to można przez takie projektowanie materiału włókna, aby rdzeń został wykonany ze szkła, którego współczynnik załamania światła byłby możliwie maksymalny. Technika produkcji powinna także zmierzać do zwiększenia różnicy między współczynnikiem załamania światła rdzenia a kory. Funkcja tych zmiennych nie wykazuje jednak przebiegu proporcjonalnego, ale zbliża się raczej do kształtu rozkładu normalnego Gaussa. Istnieje tu więc potrzeba ustalenia zakresu wartości optymalnych.

W zakresie średnicy włókna istnieją dwa podstawowe warunki:

- 1/ średnica włókna musi zapewniać dobrą rozdzielność obrazu, tzn. nie może być dowolnie duża. Współcześnie za optymalną przyjmuje się wartość około $6 \mu\text{m}$;
- 2/ włókno musi posiadać rygorystyczne ograniczenia dopuszczalnej różnicy średnicy. Odchylenie to nie może przekroczyć wartości $\pm 5\%$. Przy przekroczeniu tej wartości następuje zniekształcenie geometryczne obrazu. Jest to spowodowane różną nierównomiernością geometryczną przenoszonych przez poszczególne włókna fragmentu obrazu.

Istnieją także znaczne ograniczenia w rodzaju materiału stosowanego na włókna. Powinno to być szkło o dużej przezroczystości i dużym współczynniku załamania światła. Stąd są tu predestynowane szkła ołowiuowo-krzemowe, osi gaj ce współczynniki załamania światła 1,80, oraz szkła na bazie tlenków baru, lantanu i tytanu, których współczynniki załamania światła przekraczają $n_D = 2,00$ [72]. Jednocześnie jednak

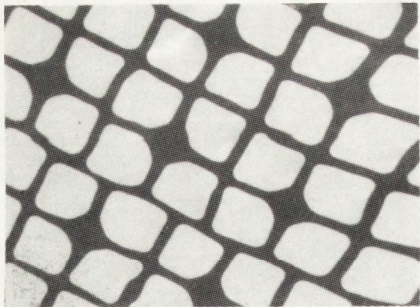
materiałem na korę powinno być szkło o odpowiednich własnościach optycznych różnych od rdzenia. Niezwykle istotną właściwością, jaką powinno posiadać szkło na płytki światłowodowe, jest jego odporność na pary metali alkalicznych, w tym przede wszystkim sodu.

W niektórych przypadkach wzbogaca się szkło przeznaczone na wytworzenie warstwy zewnętrznej w składniki metaliczne, w tym w żelazo, krzem, glin itp., już na etapie mieszania składników zestawu. Na rysunkach 37, 38 i 39 przedstawiono obraz powierzchni płytki światłowodowej oraz rozkład gęstości występowania poszczególnych pierwiastków w rdzeniu i w korze. Wynika z nich, że rdzeń włókna składa się głównie z baru, lantanu, tytanu i niobu. Występują też duże ilości domieszek cyny, cynku i cyrkonu. W materiale kory występuje natomiast głównie krzem, żelazo oraz pewne ilości kobaltu i glinu. Jest to więc szkło krzemowo-żelazowe.

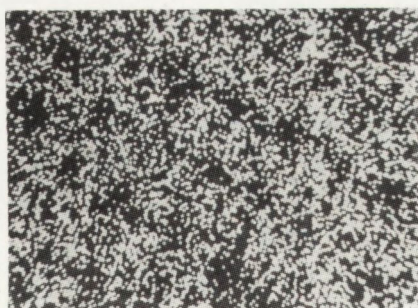
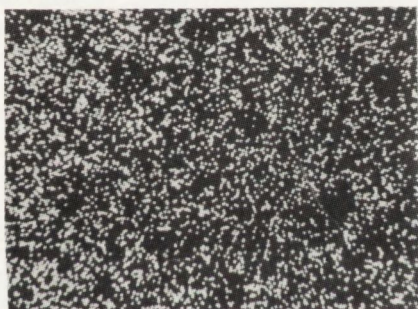
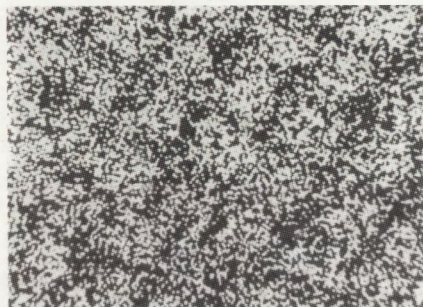
Analiza składu chemicznego potwierdza przytoczone wyżej ustalenia odnośnie do niektórych właściwości włókien na płytce światłowodowej. Należy tu przy analizie zdjąć zauważyć, że powierzchnia włókien rdzeniowych wynosi 83% całości powierzchni.

Innymi istotnymi właściwościami szkła do wytwarzania włókien do płytek światłowodowych jest jego odpowiednia zmiana lepkości w funkcji temperatury i właściwy współczynnik rozszerzalności termicznej.

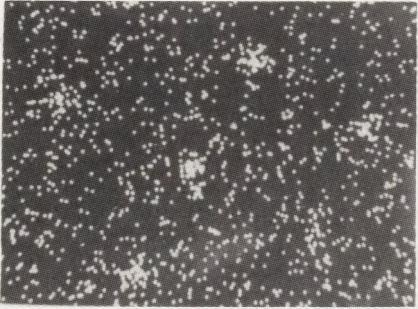
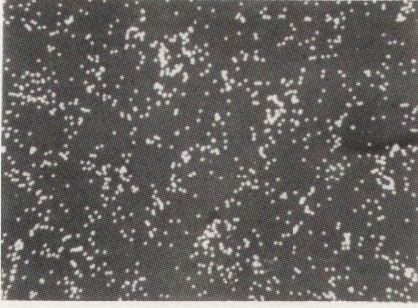
Zjawiskiem odrębnym w płytkach światłowodowych jest konieczność wykonania odpowiedniej tekstury /uporządkowanego ułożenia/ włókien, /takie ułożenie włókien przedstawiono na rys. 40/. Na obrazie fotograficznym widać, że podstawowym elementem strukturalnym jest forma tetraedryczna, stworzona przez 4 włókna dopasowane do siebie i sklezione materiałem kory. Elementy te są następnie warstwowo układane w płytce. Występujące tu zakłócenia w idealnym uporządkowaniu są wynikiem błędów w procesie technologicznym.



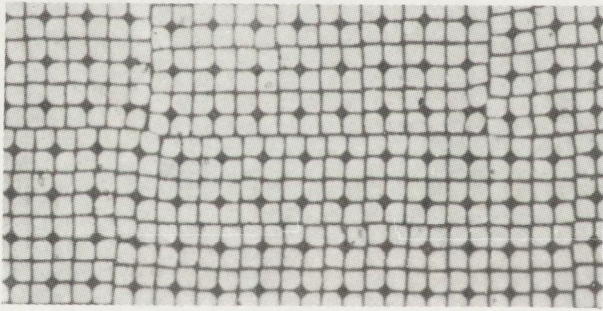
Rys. 37. Struktura i tekstura powierzchni włóknistej



Rys. 38. Gęstość występowania pierwiastków głównych w rdzeniu włókna
<http://rcin.org.pl>

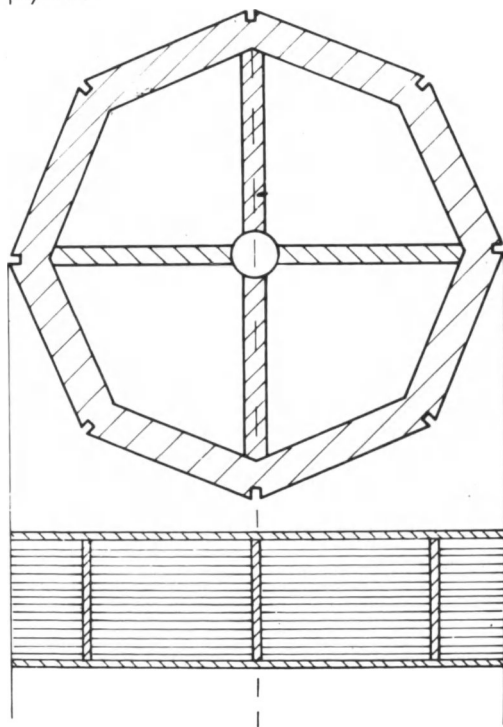


Rys. 39. Gęstość występowania pierwiastków głównych w korze włókien optycznych płytki noktowizyjnej



Rys. 40. Struktura i tekstura ułożenia włókien w soczewce noktowizyjnej /pow. 500x/

Teksturę wytwarza się nawijając wyciągnięte z pojemnika topliwego włókno, równoległe na osmiokątne koło /rys. 41/, z jednoczesnym sklejeniem warstwy specjalnym klejem /np. kolodium/. Po nawinięciu jednej lub więcej warstw i zaschnięciu kleju odcina się za pomocą piły diamentowej poszczególne segmenty, które, stanowiąc równoległe ułożone warstwy, służą do układania końcowego bloku. Blok ten, po odpowiedniej obróbce termicznej, staje się zwarty w wyniku procesów spiekania i służy do końcowego odcinania płytek.



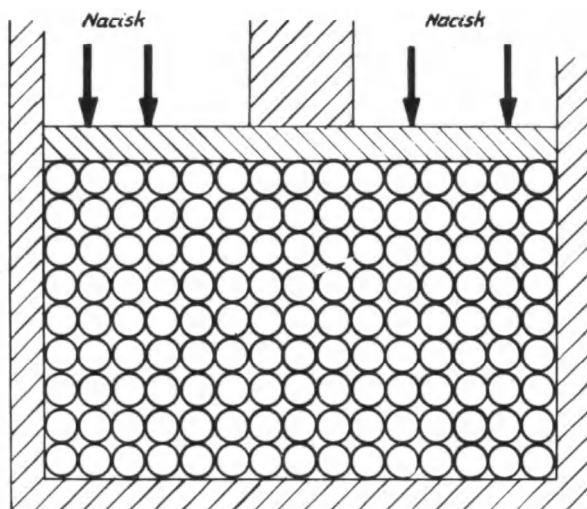
Rys. 41. Schemat koła do wytwarzania tekstury uporządkowanego ułożenia włókien w soczewce noktowizyjnej

W celu spiekania blok umieszcza się w specjalnej formie /rys. 42/, w której ogrzewa się włókno w temperaturze $700-800^{\circ}\text{C}$, stosując jednocześnie ciśnienie ok. $9,8\text{kPa}$. W wyniku tego zabieg blok staje się zwięzły, wytrzymały mechanicznie i gazoszczelny. Próżnoszczelność wyciętej z tego bloku płytki o grubości $2,5\text{ mm}$ powinna wynosić 10^{-10} Trll/s /próżnoszczelność mierzono naciekiem testowanym helem/.

Autor przeprowadził badania spiekania włókna o średnicy $100\text{ }\mu\text{m}$ ze szkła o następującym składzie:

SiO_2	-	68,6%	K_2O	-	6,0%
B_2O_3	-	11,0%	BaO	-	2,4%
Na_2O	-	11,0%	As_2O_3	-	1,0%

Spiekanie przeprowadzono stosując formy grafitowe oraz nacisk 196 Pa. Pełne spieczenie uzyskano w temperaturze 720°C. Przy tej temperaturze są zachowane ostre kontury włókien, a wycięte płytki wykazują wymaganą gazoszczelność. Charakterystycznym zjawiskiem jest, że gazoszczelność taka występuje równocześnie z brakiem nasiąkliwości płytki w 4% alkoholowym roztworze fuksyny..



Rys. 42. Forma do spiekania pod ciśnieniem włókien optycznych

13. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Opanowanie umiejętności wytwarzania materiałów szklanych oraz metod ich przetwarzania na podzespoły urządzeń do przesyłania sygnału świetlnego jest problemem ważnym, ale równocześnie bardzo skomplikowanym. Dotyczy on bowiem nie tylko wytwarzania materiałów i szklanych przewodów, lecz również ich przetworzenia końcowego, które umożliwiłoby optymalizację przyjmowania lub przekazywania sygnałów świetlnych.

Przedstawiony w niniejszej pracy materiał miał na celu zwrócenie uwagi na stopień opanowania wytwarzania materiałów szklanych oraz stopień komplikacji tego problemu i zagadnienia, jakie się w związku z tym wyłaniają, przede wszystkim z technicznego punktu widzenia.

W chwili obecnej podstawowym zagadnieniem, wynikającym z konfrontacji z danym literaturowymi i badań własnych autora, jest konieczność dalszego rozwoju badań eksperymentalnych i aplikacyjnych oraz stworzenie możliwie dokładnego bilansu dotychczasowego stanu problemu i wyznaczenie kierunków badań z ustaleniem zakresu prac. Starano się zwrócić uwagę na preferowane techniki wyciągania włókien, jak również kierunki rozwiązań konstrukcyjnych i wykonawczych maszyn i urządzeń.

W zakresie wyciągania włókien duże nadzieje należy wiązać z opanowaniem techniki "podwójnego tygla". Metoda ta może pozwolić na otrzymywanie optymalnego

włókna, przede wszystkim pod względem właściwości optycznych, jak i jednorodności średnicy oraz symetrii rdzenia i kory. Stwarza to również możliwość wyciągania włókna w znacznie niższej temperaturze niż to jest konieczne przy obróbce szkła krzemionkowego, co powinno przynieść korzyści w postaci uproszczenia technologii oraz możliwości podniesienia przezroczystości uzyskiwanego szkła i potaniaenia kosztów wytwarzania.

Stosowanie metody wyciągania włókna metodą podwójnego tygla daje również możliwość uniknięcia konieczności budowania specjalnie klimatyzowanych hal, co przy metodzie ciągnięcia włókna z tzw. przedformy krzemionkowej jest warunkiem niezbędnym i podraża koszt włókna.

Osobnym ważnym zagadnieniem jest większa możliwość udoskonalenia metod syntezy szkieł wieloskładnikowych, co może pozwolić na uzyskanie lepszych parametrów od szkła krzemionkowego, pod względem nie tylko przewodzenia światła, ale i własności mechanicznych.

Duże możliwości tkwią w opanowaniu syntezy szkieł fluorokrzemianowych, fosforowych, barowych lub borokrzemianowych. Należy te możliwości jak najszybciej udokumentować przez podjęcie odpowiednich badań, w wyniku których może powstać jeszcze jakaś inna synteza, jako wypadkowa wyżej wymienionych.

Osobnym zagadnieniem w technologii wytwarzania włókien optycznych są maszyny i urządzenia. Wynika tu konieczność podjęcia wysiłków konstrukcyjno-produkcyjnych w kierunku poprawienia dokładności, a zwłaszcza automatyzacji. Precyzja większości operacji technologicznych jest bowiem nie do osiągnięcia bez optymalnie zautomatyzowanej regulacji ogrzewania pojemnika topliwego, szybkości wyciągania włókna, synchronizacji działania podzespołów urządzeń wyciągających, pomiarów ciągłych grubości czy wreszcie zagadnień montażowych, takich jak zakańczanie wiązki włókien, montowanie płaszcza itp.

W zakresie maszyn i urządzeń problemy wynikają głównie z braku optymalnych rozwiązań, szczególnie w zakresie konstrukcji i automatyzacji. Zagadnienie to może znaleźć swoje rozwiązanie tylko w wyniku aktywnej współpracy odpowiednich specjalistów, a następnie przez sprawdzenie w próbach niezawodności działania urządzeń służących do wytwarzania włókien optycznych.

Niektóre z podstawowych zagadnień wynikają tylko w sposób sygnałny. Dotyczy to zwłaszcza tych zagadnień, w których obecny stan wiedzy nie pozwala na potraktowanie syntetyczne. Jest to konieczność badań podstawowych struktury szkła, szczególnie w aspekcie jej zmian lub deformacji pod wpływem światła, temperatury dyfuzji, wpływu na krystalizację itp. Trzeba sobie jednocześnie zdać sprawę, że w trakcie prowadzenia prac eksperymentalnych bądź działalności produkcyjnej, mogą wyniknąć nowe podobne problemy i nowe zagadnienia, które trzeba na bieżąco rozwiązywać, a których w wielu przypadkach dokładnie nie można określić z góry.

Pewną uwagę poświęcono zagadnieniu materiałów szklanych do wytwarzania płytek światłowodowych do celów noktowizyjnych. Zagadnienie to jest bardzo ważne dla wielu celów technicznych i choć ogólnie zbliżone do występujących przy technice wytwarzania przewodów światła, posiada jednak wiele cech odrębnych. Charakterystykę tych cech w zakresie odrębności i podobieństwa podano w końcowym rozdziale.

Tak więc jeśli niniejsza praca, która mimo że nie wyczerpuje całkowicie zagadnienia, spełni swój cel wzbudzenia zainteresowania, chociażby w postaci krytycznych uwag, a być może przyniesie również pożytek w zastosowaniu - będzie to dla autora dodatkową satysfakcją i zachętą do dalszych prac w tym zakresie.

LITERATURA

1. Tiedeken R.: *Fibre optics and its application*. New York 1972, 31
2. Quincke G.: *Optical experimental investigations*, Annual phys. Chem 127, 1866, 1-29
3. Eichenvald A.A.: O dviženii energii pri poñnom vnutriennym otryaženii svieta. *Žurnal ruskovo fizykochemii česko-obsčestva* 41, 1909, 131-150
4. Linding-Larsen A., L'Abbe-Land J.: Method of transmitting images over a distance using synchronously moving reflectors for analyzing and composing the image. DRP-Patent 260901 z 14.6.1911
5. Smoliński A.: *Telekomunikacja światłowodowa*. *Rozprawy elektroniczne* 1, 1976 143-166
6. Paszkowski B.: *Technologia włókien światłowodowych*. *Materiały I Krajowego Sympozjum "Światłowody i ich zastosowanie"*, s. 135-273
7. L. Kociszewski: *Zagadnienie wytwarzania elementów szklanych do celów optyki włóknistej*. *Materiały I Krajowego Sympozjum "Światłowody i ich zastosowanie"*, s. 440-459
8. Kociszewski K.: *Metody badania piasków szklarskich*. *Szkło i Ceramika* 9, 1958
9. Kociszewski L., Pytliński A.: *Porcelana bezskalieniowa*. *Szkło i Ceramika* 4, 1964
10. Kociszewski L., Pytliński A.: *Oznaczenie przeświecalności porcelany na szlifach o dużej tolerancji grubości*. *Szkło i Ceramika* 2, 1964
11. Szulc J., Kociszewski L., Wałczek H., Pytliński A.: *Einfluss von Kleinen Zusätzen von Glas auf die Mineralisierung des Porzellans*. *Materiały Międzynarodowego Kongresu Ceramiki, Karlove Vary 1967* r.
12. Kociszewski L.: *The Possibility of manufacturing refractory articles of SnO₂ by slip casting methods*. *Sprechsaal für Keramik Glas Baustoffe* 7, 1973
13. Kociszewski L.: *Laboratoryjne badania szkła zabytkowego*. *Kwartalnik IHKM-PAN* 2, 1967
14. Kociszewski L.: *Tygle ogniotrwałe z SnO₂ do wytopiania szkielek specjalnych*. *Szkło i Ceramika* 1972, 297-299
15. Kociszewski L.: *Określenie zdolności klarowania masy szklanej*. *Szkło i Ceramika* 4, 1973
16. Kociszewski L.: *Wpływ zawartości CeO₂ na przepuszczalność przez szkło promieniowania ultrafioletowego*. *Szkło i Ceramika* 2, 1973
17. Kociszewski L., Tuszyński W.: *Możliwości optymalizacji wytopiania masy szklanej przez dodatek CeO₂*. *Szkło i Ceramika* 10, 1972
18. Kociszewski L., Tuszyński W., Pawłowski J., Lessing H.: *Sposób przyspieszenia topienia zestawu szklarskiego w piecach wannowych*. Patent 82467
19. Gałdina N., Siłwestrowicz T., Kociszewski L., Smoleń J., Ziemia B.: *Przykłady wytwarzania i stosowania wyrobów ogniotrwałych z SnO₂*. *Szkło i Ceramika* 8-9, 1975
20. Kociszewski L.: *Zagadnienie wytwarzania elementów szklanych do celów optyki włóknistej*. *Materiały I Krajowego Sympozjum "Światłowody i ich zastosowanie"*, s. 440-458
21. Kociszewski L., Szymański A.: *Włókna szklane jako substytut miedzi w urządzeniach pomiarowych w kablach telekomunikacyjnych*. *Materiały Sympozjum "Wykorzystanie osiągnięć nauki do zmniejszenia materiałochłonności z tworzyw pochodzenia mineralnego"*, Cetniewo 1977, s. 298-306
22. *Fiber-optics: Katalog Nippom Glas Fiber Co. Ltd.*
23. *Electronics* 10, 07, 75
24. *Elektronik Anzeiger* 6, 1975
25. Smoliński A.: *Telekomunikacja światłowodowa*. *Op. cit.*, s. 14
26. Passaret M.: *Colloque international sur les Materiaux pour les composante elektroniques*, Paris, 2-4 avril 1975, s. 124-129
27. Gundlach R.: *Fiber-Optics developments spark worldwide interest*. *Electronics* 5, 1976, 81-104
28. Gundlach R.: *Op. cit.*, s. 83
29. Gambling W.A.: *Bandwidth of optical fibre transmission Lines*. *Materiały I Krajowego Sympozjum "Światłowody i ich zastosowanie"*, s. 43-69
30. Gambling W.A.: *Op. cit.*, s. 62
31. Gundlach R.: *Op. cit.*, s. 89
32. *Fiber Optics: Katalog M.O.M.*, Budapeszt 1972, s 5
33. *Podstawy szklarstwa*. Warszawa 1954, s. 14
34. Passaret M.: *Op. cit.*, s. 126
35. Passaret M.: *Op. cit.*, s. 127
36. Nowotny W.: *Szkła barwne*. Warszawa 1969, s. 115
37. Kuhn H., Weyl W.: *Sprechsaal* 7, 1938
38. *Research Bulletin* 7, 1972, 397-406
39. Kraft A.: *Glastechn. Ber.* 11, 1931, 577-579
40. *Kitajgorodski J.J.: Stiektio i Stiektlovarienije*, Moskwa 1950
41. Bishay A.: *Colours and magnetic of iron glasses of various and their concerning structure*. *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, 9, 1959, 403-407

SPIS TREŚCI

Wstęp	
1. Charakterystyka ogólna i zakres zastosowania techniki przewodzenia światła	
2. Mechanizm przewodzenia światła w aspekcie właściwości materiałowych	
3. Zjawiska strukturalne i teksturalne w przewodach światła	
4. Własności fizykochemiczne materiałów do wytwarzania włókien optycznych na przewody światła ..	
4.1. Związki żelaza	
4.2. Związki manganu	
4.3. Związki tytanu i ceru	
4.4. Związki chromu	
5. Rodzaje materiałów stosowanych do wytwarzania włókien optycznych	
5.1. Szkła nieorganiczne	
5.1.1. Szkła krzemionkowe	
5.1.2. Szkła fosforo-krzemianowe	
5.1.3. Szkła borowo-krzemianowe	
5.1.4. Szkła fluoro-krzemianowe	
5.2. Organiczne materiały szkłopodobne	
5.2.1. Akrylowe tworzywa sztuczne	
5.2.2. Polistyrenowe tworzywa sztuczne	
6. Urządzenia i materiały do wyciągania włókien optycznych	
7. Zagadnienie wytrzymałości mechanicznej włókien optycznych	
8. Sposoby projektowania procesu technologicznego	
9. Badania tłumienności włókien optycznych	
10. Zagadnienie metodyki wytwarzania włókna wielowarstwowego	
11. Zagadnienie doboru właściwości dilatacyjnych materiałów	
12. Materiały do wytwarzania płytek światłowodowych	
13. Podsumowanie wyników i wnioski	
Literatura	

Prace ONPMP zeszyt 17 i zeszyt 18

Na okładce wydrukowano błędnie
rok 1978 zamiast 1977

Za omyłkę przepraszamy Autora i Odbiorców