

УДК 620.174.25

## РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. И. Булатов<sup>1,2</sup>, А. Н. Труфанов<sup>1</sup>, Д. А. Панькова<sup>1</sup>,  
А. Ф. Косолапов<sup>3</sup>, С. Л. Семенов<sup>3</sup>

*Измерены релаксации напряжений в изогнутом оптическом волокне при температурах, значительно ниже температуры стеклования. Экспериментальные данные проанализированы с использованием уравнения “растянутой экспоненты” или функции Кольрауша–Уильямса–Уоттса (KWW). Было обнаружено, что время релаксации увеличивается с понижением температуры и хорошо описывается зависимостью типа уравнения Аррениуса. Удельная энергия активации релаксации для стекла с низким содержанием гидроксильных групп оказалась заметно выше, чем для стекла с высоким содержанием гидроксильных групп ( $322.3 \pm 13.6$  кДж/моль и  $259.5 \pm 10.3$  кДж/моль, соответственно). Полученные параметры позволяют оценивать степень релаксации напряжений в зависимости от времени в оптических волокнах на основе кварцевого стекла при их использовании в условиях высоких температур.*

**Ключевые слова:** оптическое волокно, кварцевое стекло, повышенная температура, релаксация напряжений.

*Введение.* В настоящее время происходит стремительный рост применений волоконно-оптических датчиков в разнообразных областях. Такие датчики позволяют

<sup>1</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990 Россия, Пермь, Комсомольский пр-т, 29.

<sup>2</sup> Пермская научно-производственная приборостроительная компания, 614007 Россия, Пермь, ул. 25 Октября, 106.

<sup>3</sup> ИОФ РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е. М. Дианова РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sls@fo.gpi.ru.

измерять различные физические параметры, такие как температура, деформация, смещение, вибрация и давление [1]. Оптические волокна могут использоваться не только как передающая сигнал среда, но и как чувствительный элемент. При этом существует ряд ответственных применений, например, в атомной и химической промышленности, в пожарной сигнализации или в аэрокосмических объектах, где есть потребность использования оптических волокон и датчиков на их основе при высоких температурах (200–1000 °С) [2]. В таких условиях сразу возникает проблема термостойкости защитно-упрочняющего покрытия, так как стандартные акрилатные полимерные покрытия допускают использование при температуре до 85 °С, специальные акрилатные покрытия – до 150 °С, покрытия на основе силиконовой резины – до 200 °С. Проблема решается применением полиимидного лакового покрытия (до 350 °С) [3], металлических алюминиевого покрытия (кратковременно до 550 °С, долговременно до 400 °С) и медного покрытия (до 1000 °С в бескислородной атмосфере) [4]. Работы в этой области продолжаются, однако на их фоне пока не так заметна другая проблема – по меньшей мере, при температуре свыше 500 °С начинает проявляться пластичность кварцевого стекла, из которого изготавливается оптическое волокно. В результате происходит постепенная релаксация напряжений и становятся возможными изменения формы волокна, в частности, его изгиба [5, 6]. Подобные эффекты могут оказать влияние на характеристики распространяющегося по волокну оптического излучения (напр., фазу), что особенно важно для чувствительных элементов волоконных датчиков, основанных на Брэгговских решетках или на интерферометрах в волокне. Существует большое количество работ по поводу вязкости и релаксации напряжений в различных стеклах при температурах ниже 1000 °С (напр., [7, 8]), однако подавляющее большинство этих работ посвящено более легкоплавким стеклам, у которых данные явления при таких температурах более заметны. Для кварцевого стекла большинство исследований сосредоточено на диапазоне существенно выше 1000 °С из-за его тугоплавкости [9–12]. Нам удалось найти крайне мало публикаций, где исследовались вязкость и релаксации напряжений в волокнах на основе кварцевого стекла при температурах ниже 1000 °С [5, 6, 13, 14], после которых остался ряд вопросов, в частности, как влияет на них тип кварцевого стекла.

Так было обнаружено, что при релаксации напряжения в силикатных стеклах величина относительного напряжения  $\sigma(t)/\sigma(0)$  (где  $\sigma(t)$  и  $\sigma(0)$  – величины напряжения в момент времени  $t$  и в начальный момент, соответственно) при отжиге при постоянной температуре меняется во времени по одному и тому же закону, независимо от

величины начального напряжения  $\sigma(0)$ , причем, релаксационная функция  $\varphi(t)$  может быть удовлетворительно описана уравнением “растянутой экспоненты” или функции Кольрауша–Уильямса–Уоттса (КВУ) [5, 11]:

$$\varphi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right), \quad (1)$$

где  $n$  – параметр функции (для кварцевого стекла при температурах ниже 1000 °С  $n \approx 0.49$  [5]),  $\tau$  – время релаксации (время, за которое напряжение снизится в  $e$  раз). Также экспериментально подтверждалось, что связь времени релаксации с температурой хорошо описывается зависимостью типа уравнения Аррениуса [5, 11]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $\tau_0$  – параметр релаксации,  $U$  – энергия активации процесса,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура (К).

Существует ряд методик измерения скорости релаксации напряжений в стекле либо вязкости при повышенных температурах – измерение двулучепреломления из-за напряжений в стекле, изучение следа от вдавливания твердого индентора, воздействие циклических нагрузок разной частоты и т. п. [9–13]. В условиях сравнительно низких температур (существенно ниже температуры стеклования  $\sim 1150$  °С), когда вязкость становится очень высокой, а напряжения в стекле релаксируют медленно, очень удобными оказались измерения остаточной деформации после воздействия нагрузки в течение определенного времени [5–8]. Нагрузка создавалась изгибом волокна с радиусом  $R_0$ , а степень релаксации напряжений определялась по остаточному изгибу волокна  $R(t)$  после отжига в течение времени  $t$ :

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} = 1 - \frac{R_0}{R(t)}. \quad (3)$$

Использование такой методики было возможным благодаря независимости величины относительной релаксации напряжений от абсолютной величины напряжения. По этой причине результаты измерений не должны были зависеть также и от величины испытательного радиуса изгиба  $R_0$ .

*Эксперимент.* В данной работе были исследованы оптические волокна, изготовленные из двух наиболее распространенных в волоконной оптике типов сверхвысокочистого синтетического кварцевого стекла: стекло с низким содержанием ОН-групп (менее 1 ppm) марки Heraeus F-300 и с высоким содержанием ОН-групп (типичное – 700 ppm)

марки Heraeus F-100 [15]. Следует заметить, что в процессе изготовления стекла F-300 для удаления OH-групп используется хлор, поэтому этот тип стекла содержит до 2500 ppm хлора, в то время как в стекле F-100, получаемом по той же технологии, но без осушки хлором, содержится только 200-300 ppm хлора.

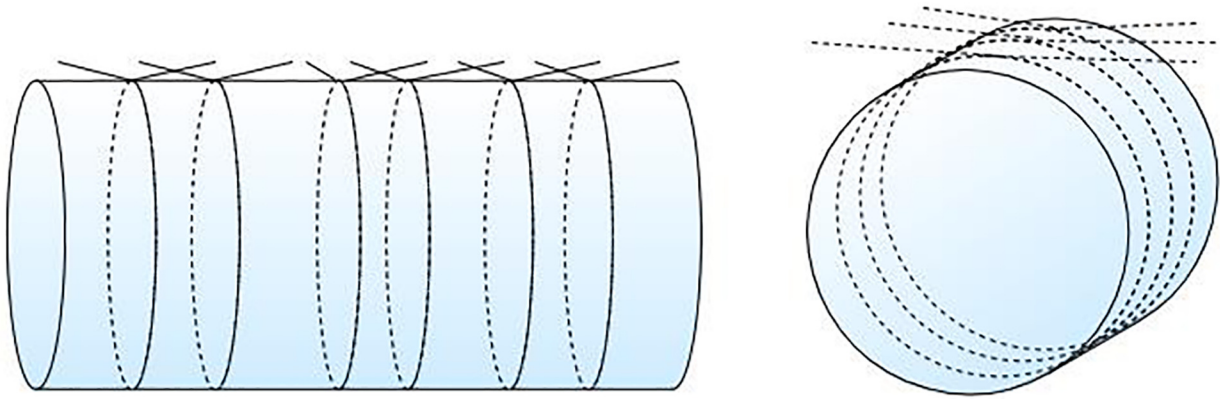


Рис. 1: Схема расположения отрезков волокон на стеклянном цилиндре.

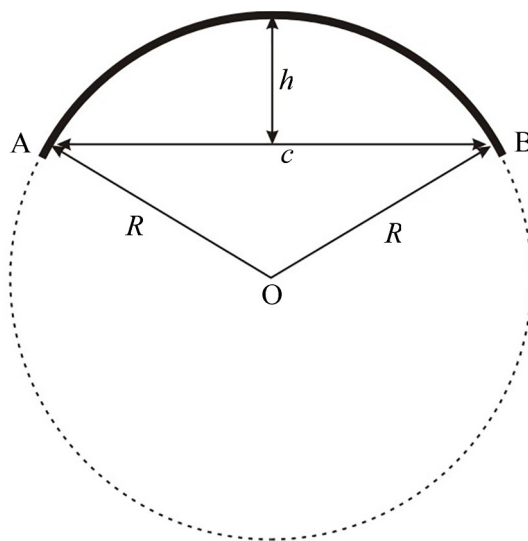


Рис. 2: Схема измерения радиуса кривизны образца волокна после отжига.

Изначально прямые отрезки волокна (6 одинаковых отрезков в каждом эксперименте длиной, немного превышающей длину окружности цилиндра) закреплялись на цилиндре с радиусом  $R_0$  (см. рис. 1) и помещались в печь, разогретую до температуры  $T$ , на время  $t$ . После извлечения из печи и охлаждения образцы укладывались в

свободном состоянии на миллиметровую бумагу для измерения остаточной кривизны. Фиксировались длина хорды ( $c$ ) и высота сегмента дуги изогнутого образца  $h$  (рис. 2). Радиус остаточной кривизны в свободном состоянии  $R$  вычислялся по формуле:

$$R = \frac{h}{2} + \frac{c^2}{8h}. \quad (4)$$

Для экспериментов использовались волокна диаметром 120 мкм, покрытые защитно-упрочняющим полимерным покрытием (УФ-отверждаемый акрилат) с внешним диаметром  $\sim 290$  мкм. При попадании волокна в печь с воздушной атмосферой его защитное полимерное покрытие быстро (в течение нескольких минут) исчезало из-за окисления, но воспламенения при этом не происходило. После отжига образцы волокна без покрытия имели гладкую блестящую поверхность и сохраняли достаточно высокую прочность, позволяющую снять их с цилиндра и провести измерения остаточного изгиба.

В экспериментах использовались цилиндры (отрезки труб) из кварцевого стекла с внешними радиусами 40 мм, 25 мм и 17.5 мм, которые помещались в термокамеру АГНИ ПКТ48 1280 13Ф3-Н2-S2 с предварительно установленной температурой. Выдержка в течение 24 часов проводилась при температуре от 500 °С до 700 °С с шагом в 50 °С. Также при температуре 550 °С, где релаксация была уже небольшой, дополнительные образцы отжигались в течение 48 часов, а при 500 °С – 120 часов.

*Результаты и обсуждение.* Результаты измерения радиусов остаточной кривизны для волокон обоих типов после выдержки в течение 24 часов на цилиндрах разных радиусов приведены на рис. 3. Как и ожидалось, относительная кривизна  $R/R_0$  при каждой температуре практически не зависела от радиуса испытательных цилиндров. Также наглядно видна разница в поведении образцов из разных типов стекла. Полученные результаты использовались для вычисления  $\tau(T)$  по формуле, полученной с использованием уравнений (1) и (3):

$$\tau(T) = \frac{t}{\left( \ln \left( \frac{R}{R - R_0} \right) \right)^{\frac{1}{n}}}. \quad (5)$$

На рис. 4 результаты вычислений представлены в координатах Аррениуса, где они хорошо ложатся на прямые линии (там также добавлены результаты более длительных экспериментов: 120 часов при 500 °С и 48 часов при 550 °С). Параметры этих прямых, построенных методом наименьших квадратов, позволяют получить энергию активации и параметр релаксации (табл. 1), описывающие поведение времени релаксации при разных температурах согласно уравнению (2).

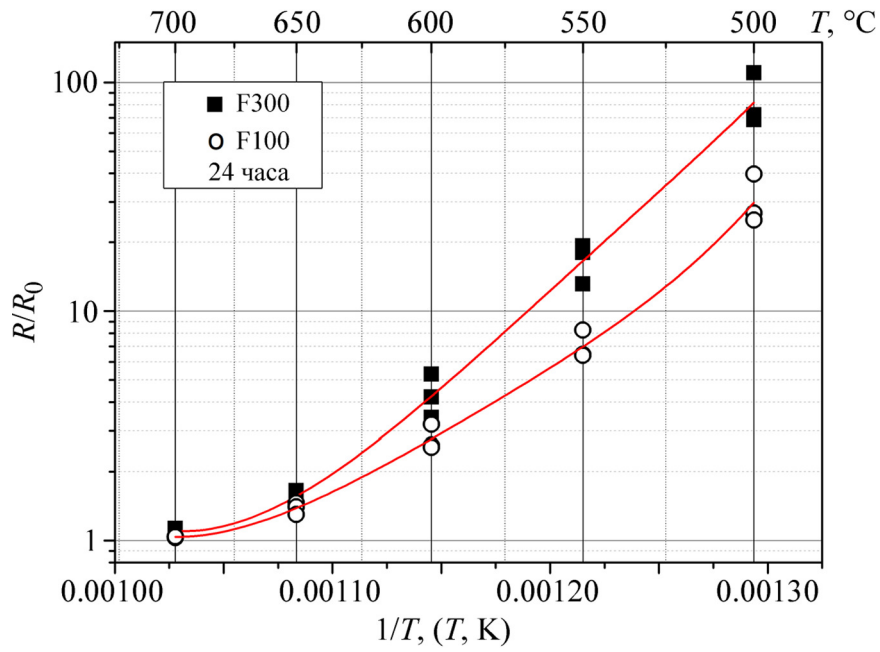


Рис. 3: Радиусы остаточной кривизны для волокон обоих типов после выдержки в течение 24 часов.

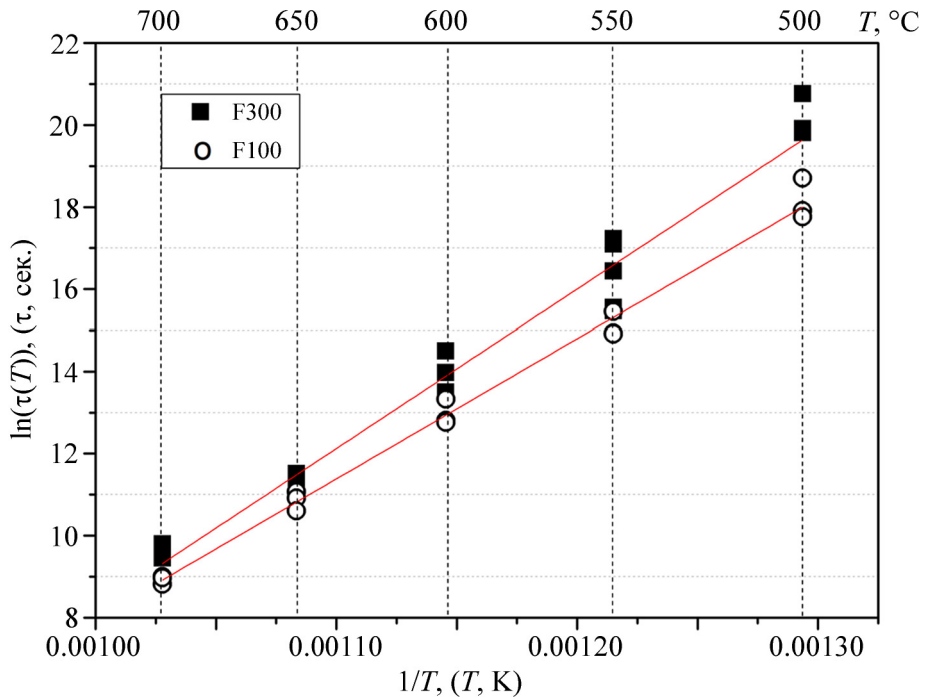


Рис. 4: Зависимость времени релаксации от температуры в координатах Аррениуса.

Т а б л и ц а 1

Величины удельной энергии активации и параметра релаксации  
для двух типов кварцевого стекла

	F300	F100
$U$ , кДж/моль	$322.3 \pm 13.6$	$259.5 \pm 10.3$
$\ln(\tau_0)$ , ( $\tau_0$ , с)	$-30.5 \pm 1.9$	$-23.1 \pm 1.5$

Полученные значения энергии активации релаксации заметно отличаются от величины, полученной для массивного стабилизированного газонаплавленного кварцевого стекла при температурах свыше  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  –  $536 \pm 40$  кДж/моль [11, 12], а также от величины  $202 \pm 3$  кДж/моль, полученной в аналогичных нашим экспериментах по изгибу волокна из кварцевого стекла неизвестного качества [5]. Тем не менее, характерные времена релаксации, наблюдавшиеся в наших экспериментах, и времена релаксаций, полученные в работе [5], а также в экспериментах по отжигу остаточных напряжений в кварцевом стекле после лазерной обработки поверхности [13] при температурах  $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  оказываются достаточно близкими, что говорит о достоверности полученных результатов.

Эксперименты с тщательным контролем состава кварцевого стекла и хода температурного воздействия при температурах свыше  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , а также долговременные эксперименты при более низких температурах в дальнейшем позволят изучить поведение релаксации напряжений в более широком диапазоне температур и уточнить описывающие его сейчас упрощенные модели.

Тем не менее, полученных данных уже достаточно, чтобы иметь представление о скорости релаксации напряжений в оптических волокнах из кварцевого стекла в практически значимом диапазоне времен релаксации (от секунд до десятков лет). Для этого достаточно воспользоваться представленными в табл. 1 данными и преобразованной из уравнения (1) формулой:

$$t = \tau(T) \cdot \left( \ln \frac{\sigma(0)}{\sigma(T)} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (6)$$

Из нее, например, следует, что за время отжига, равное времени релаксации  $\tau(T)$ , напряжения в образце снизятся в  $e$  раз, а до уровня в 5% от исходного напряжения, образец нужно будет отжигать в течение более продолжительного времени  $t_{5\%} \approx 9 \cdot \tau(T)$ .

Для удобства, некоторые характерные данные приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Величины параметра релаксации  $\tau(T)$  и времени релаксации до уровня 5% от исходного напряжения при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	F300		F100	
	$\tau(T)$ , сек	$t_{5\%}$ , сек	$\tau(T)$ , сек	$t_{5\%}$ , сек
900	13	117	22	198
800	285 (4.75 мин)	2 565 (42.8 мин)	339 (5.65 мин)	3051 (51 мин)
700	11688 (3.25 часа)	104 192 (29.2 часа)	8934 (2.48 часа)	80406 (22.3 часа)
600	$1.12 \times 10^6$ (13 суток)	$1.01 \times 10^7$ (117 суток)	$0.49 \times 10^6$ (5.7 суток)	$4.4 \times 10^6$ (51 суток)
550	$1.67 \times 10^7$ (193 суток)	$1.50 \times 10^8$ (4.7 лет)	$5.36 \times 10^6$ (62 суток)	$4.82 \times 10^7$ (1.53 года)
500	$3.52 \times 10^8$ (11.2 года)	$3.17 \times 10^9$ (100 лет)	$7.85 \times 10^7$ (2.49 года)	$7.06 \times 10^8$ (22.4 года)
450	$1.13 \times 10^{10}$ (358 лет)	$1.02 \times 10^{11}$ (3225 лет)	$1.66 \times 10^9$ (52 года)	$1.49 \times 10^{10}$ (474 года)

*Выводы.* Релаксации напряжений при температурах, значительно ниже температуры стеклования в высокочистом синтетическом кварцевом стекле с высоким и низким содержанием гидроксильных групп, проанализированы при изгибе стеклянного оптического волокна с использованием уравнения “растянутой экспоненты” или функции Кольрауша–Уильямса–Уоттса (KWW). Показано, что время релаксации хорошо описывается зависимостью типа уравнения Аррениуса. Обнаружена зависимость энергии активации релаксации от содержания гидроксильных групп в стекле: для стёкол с низким и высоким содержанием гидроксильных групп энергия активации составила  $322.3 \pm 13.6$  кДж/моль и  $259.5 \pm 10.3$  кДж/моль, соответственно, что согласуется с данными по измерению вязкости и релаксаций напряжений при более высоких температурах [11, 12]. Полученные параметры позволяют оценивать степень релаксации напряжений от времени в оптических волокнах на основе кварцевого стекла при высоких температурах.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-29-00795.



## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. G. M. Annamdas, International Journal of Materials Engineering **1**(1), 1 (2011). DOI: 10.5923/j.ijme.20110101.01.
- [2] H. E. Joe, H. Yun, S. H. Jo, et al., Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech. **5**, 173 (2018). <https://doi.org/10.1007/s40684-018-0017-6>.
- [3] А. Ф. Косолапов, Е. А. Пластинин, С. Л. Семенов и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **44**(6), 9 (2017). <https://doi.org/10.3103/S1068335617060021>.
- [4] *Specialty Optical Fibres Handbook*. Ed. by Alexis Mendez and T.F. Morse (Academic Press, Elsevier, 2007).
- [5] M. Koide, R. Sato, T. Komatsu, K. Matusita, Journal of Non-Crystalline Solids **177**, 427 (1994). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90557-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90557-6).
- [6] P. J. Lezzi, M. Tomozawa, T. A. Blanchet, Journal of Non-Crystalline Solids **364**, 77 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.046>.
- [7] M. Koide, R. Sato, T. Komatsu, K. Matusita, Physics and Chemistry of Glasses **38**, 83 (1997).
- [8] S. T. Reis, C. W. Kim, R. K. Brow, C. S. Ray, Journal of Materials Science **39**, 6539 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000044893.27266.8b>.
- [9] J. Isard, R. W. Douglas, J. Soc. Glass. Technol. **39**(187), 61 (1955).
- [10] G. Hetherington, K. H. Jack, J. C. Kennedy, Physics and Chemistry of Glasses **5**(5), 130 (1964).
- [11] В. К. Леко, Е. В. Мещерякова, Физика и химия стекла **2**(4), 311 (1976).
- [12] В. К. Леко, О. В. Мазурин, *Свойства кварцевого стекла* (Л., Наука, 1985).
- [13] R. Q. Li, P. Yao, W. Wang, et al., Materials Science Forum **874**, 345 Trans Tech Publications, Ltd. (2016). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.874.345>.
- [14] E. M. Aaldenberg, J. S. Aaldenberg, T. A. Blanchet, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. **102**, 4573 (2019). <https://doi.org/10.1111/jace.16342>.
- [15] High Purity Fused Silica Rods for Specialty Fibers. [https://www.heraeus.com/media/media/hca/doc\\_hca/products\\_and\\_solutions\\_8/optical\\_fiber/Pure\\_Silica\\_Rods\\_EN.pdf](https://www.heraeus.com/media/media/hca/doc_hca/products_and_solutions_8/optical_fiber/Pure_Silica_Rods_EN.pdf).

Поступила в редакцию 29 ноября 2023 г.

После доработки 4 декабря 2023 г.

Принята к публикации 5 декабря 2023 г.