

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

БУЛАТОВ МАКСИМ ИГОРЕВИЧ

**ПРОЧНОСТЬ, ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ
КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

2.6.17 Материаловедение (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,
Симонов Юрий Николаевич

Пермь – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ КВАРЦЕВЫЕ ВОЛОКНА, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	14
1.1. Особенности получения специальных волокон и область их применения, физические и механические свойства кварцевых оптических волокон.....	14
1.2. Прочность кварцевых оптических волокон	19
1.3. Трещиностойкость кварцевых оптических волокон.....	23
1.4. Оптические потери при диффундировании водорода	26
Выводы по главе 1.....	30
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН	33
2.1. Исследуемые образцы кварцевых волокон и их пробоподготовка	33
2.2. Измерение механических свойств кварцевых оптических волокон	36
2.3. Распределение В. Вейбулла для представления прочностных результатов испытаний	39
2.4. Методика определения твердости и трещиностойкости кварцевых волокон	41
2.5. Исследование волокон методом оптической и сканирующей электронной микроскопии	42
2.6. Методики измерения оптических потерь в кварцевых волокнах при экстремальных условиях эксплуатации.....	43
2.7. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия оптических волокон	45
2.8. Рентгенофазовый анализ оптических волокон	48
Выводы по главе 2.....	50
ГЛАВА 3. КОНСТРУКЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ КВАРЦЕВЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН БЕЗ ПОКРЫТИЯ, С ПОЛИИМИДНЫМ И УГЛЕРОД/ПОЛИИМИДНЫМ ПОКРЫТИЯМИ	51
3.1. Размеры характерных дефектов, прочностные испытания и распространение радиальных трещин от идентифироваия в реальном оптическом волокне без покрытия	52
3.2. Прочность оптического волокна с органическими покрытиями.....	58

3.3. Трещиностойкость оптических волокон с органическими покрытиями	62
3.4. Оптические потери при воздействии высоких, низких температур и в атмосфере водорода	64
3.5. Результаты термогравиметрического анализа полиимидного покрытия ...	68
3.6. Долговечность оптических волокон с полиимидными покрытиями	75
Выводы по главе 3	78
ГЛАВА 4. ПРОЧНОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН С МЕДНЫМИ И АЛЮМИНИЕВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ.....	80
4.1. Исследования трещиностойкости кварцевых волокон с медными и алюминиевыми покрытиями.....	80
4.2. Результаты определения прочности оптических волокон в металлических покрытиях и сжимающие напряжения	83
Выводы по главе 4.....	91
ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ....	92
5.1. Результаты термических испытаний оптического волокна с медным покрытием при воздействии температуры до 1000 °С в вакууме.....	92
5.2. Результаты термических испытаний оптического волокна с медным покрытием при воздействии температуры до 700 °С в инертной атмосфере ...	103
5.3. Результаты испытаний в водороде оптического волокна с медным покрытием при воздействии температуры до 700 °С в водородной атмосфере	111
Выводы по главе 5.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
Приложение А	138
Приложение Б.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Потребности современного производства обуславливают рост числа применений специальных оптических волокон в экстремальных условиях эксплуатации, в числе которых низкие и высокие температуры, длительное воздействия водорода и агрессивных химических веществ. Все внешние факторы чаще всего негативно влияют на оптические и механические параметры оптических волокон. Так, в результате воздействия отдельных внешних факторов или их сочетаний наблюдается деградация передаточной характеристики и уменьшается предел прочности оптических волокон. Принято считать, что срок службы оптических волокон должен быть не менее 20-25 лет, однако в литературе недостаточно данных о достоверности указанного срока и фактически нет расчетных данных функционирования волокна в агрессивных условиях эксплуатации.

Актуальность темы исследования заключается в определении механических и оптических характеристик, оценке работоспособности и деградации специальных оптических волокон с защитными упрочняющими покрытиями в экстремальных условиях эксплуатации, применении модели разрушения оптических волокон, позволяющих оценить механические свойства кварцевых волокон с органическими и металлическими покрытиями.

Основными направлениями применения специальных оптических волокон (ОВ) являются нефтяная, газовая, химическая и атомная отрасли промышленности. Существует необходимость применения волоконно-оптических датчиков на основе специальных волокон с целью мониторинга технологических процессов в энергетических установках, в том числе ядерных, в волоконно-оптических гироскопах, а также для повышения эффективности добычи углеводородного сырья. Новые поколения авиационной и космической техники предполагают использование волоконно-оптических датчиков физических величин (температуры, давления, деформации и др.) Использование в авиации и космонавтике волоконно-оптических систем вместо медных проводов позволяет,

во-первых, на порядки увеличить скорость передачи телеметрической информации, во-вторых, существенно сократить массу кабелей и, соответственно, всего летательного аппарата. Для перечисленных выше применений необходимы оптические волокна, работоспособные при высоких и низких температурах, в условиях возможного присутствия водорода и радиационного воздействия. Использование в таких условиях стандартных акрилатных покрытий невозможно из-за эксплуатации их только при температурах от $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$, специально для высокотемпературных применений используют термостойкие полиимидные покрытия (от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$), а если необходима защита от воздействия водорода, то наносят дополнительный барьер в виде подслоя аморфного углерода, толщиной в несколько нанометров. В области температур от $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+600\text{ }^{\circ}\text{C}$ способны эксплуатироваться только оптические волокна с металлическими покрытиями, но из-за усадки металлического покрытия при его нанесении на кварц появляются дополнительные оптические потери (более чем 10 дБ/км в диапазоне длин волн $\lambda = 800\text{-}1600\text{ нм}$).

Тематика диссертации соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (Н1 Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта). Полученные результаты были использованы при выполнении научно-исследовательской работы в рамках проектов Российского научного фонда (№22-29-00795, “Прогнозирование работоспособности и деградации волоконных световодов в экстремальных условиях эксплуатации”, участник); при выполнении гранта по постановлению Правительства Российской Федерации №218 от 22.11.2019 (№075-11-2019-059, “Создание высокотехнологичного производства специальных оптических волокон, стойких к воздействию высоких и низких температур, водородосодержащих сред и ионизирующего излучения для систем телеметрии объектов нефтегазовой, аэрокосмической и атомной промышленности”, участник).

Проведение представляемых работ поддержано в 2022 г. персональными стипендиями: имени Ж. И. Алферова для молодых ученых в области физики и нанотехнологий (СПА-2022) и Президента Российской Федерации, соответствующая приоритетным направлениям модернизации и технологического развития экономики России.

Степень разработанности темы представляемой работы. В восьмидесятих годах Дианов Е. М. стоял у истоков Российской волоконной оптики и был одним из основателей Научного Центра волоконной оптики. Проблемам прочности оптических волокон посвящены множество трудов авторов Kurkjian C.R., Matthewson M.J., Mrotek J.L., Krause J.T., Glaesemann G.S., Dipak R.B., Walter D.J. и Inniss D. Существенный вклад в изучение проблемы прочности, оптических потерь и срока службы у оптических волокон в металлических покрытиях внесли Богатырев В.А., Семенов С.Л., Бубнов М.М., Румянцев С.Д., Вечканов Н.Н., Гурьянов А.Н. и др. Благодаря научным работам этих и др. авторов созданы фундаментальные основы получения оптических волокон с требуемыми характеристиками механических и оптических свойств. В трудах известных ученых рассмотрен срок службы на основе параметра интенсивности напряжений и параметра динамической усталости при нормальных климатических условиях, но нет данных по измерению трещиностойкости волокон с покрытиями.

Проблемам повышения эффективности полиимидных покрытий при воздействии температуры и оценке срока службы через динамический термогравиметрический анализ внесли Stolov A.A., Simoff D.A., Jie Li, Slyman B.E., Hokansson A.S., Allen R.S., Косолапов А.Ф., Вельмискин В.В., Николин И.В. и др. Авторы этих работ исследовали термическую стойкость оптических волокон с органическими покрытиями. Заметное влияние на решение проблемы оптических потерь в металлических покрытиях (БрА5) при экстремальных условиях оказали Чаморовский Ю.К., Попов С.М., Волошин В.В., Воробьев И.Л. из ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, однако в трудах этих ученых не рассмотрены механические

характеристики при повышенных температурах и прогнозирование срока службы оптических волокон.

Анализ литературных данных показывает, что проблемы разрушения и стабильности функционирования оптического волокна далека от решения. Данные о разрушении, оптических и механических свойств оптических волокон в тяжелых условиях эксплуатации крайне неполны и носят фрагментарный характер. Как правило, приводятся данные по деградации оптических или механических свойств оптических волокон при максимально возможной температуре, когда процессы занимают часы или дни без попыток экстраполяции на более длительное время. Также практически нет данных о влиянии технологических факторов изготовления оптических волокон на их стойкость.

Объект исследования: Кварцевые оптические волокна без покрытия, с полиимидным, углерод/полиимидным, медным и алюминиевым покрытиями.

Предмет исследования: Механические параметры и оптические потери в кварцевых оптических волокнах с покрытиями при воздействии температуры в широких интервалах варьирования.

Цель диссертационной работы является определение механических и оптических характеристик кварцевых волокон с покрытиями и прогнозирование эксплуатационных свойств для повышения работоспособности в экстремальных условиях эксплуатации.

Основные задачи исследования:

1. Определить параметры технологического процесса термической обработки кварцевых волокон с полиимидными покрытиями, исследовать их основные эксплуатационные характеристики;
2. Создать методику определения трещиностойкости применительно к кварцевым волокнам с покрытиями и адаптировать известные методики определения физических и механических свойств;
3. Применить метод Киссинджера для определения энергии активации процесса деструкции полиимидного покрытия и использовать данный метод для прогнозирования работы срока службы;

4. Определить изменение оптических потерь одномодовых кварцевых волокон с полиимидными покрытиями при воздействии температуры от минус 70 °С до плюс 300 °С;

5. Определить изменение оптических потерь одномодовых и многомодовых кварцевых волокон с медными покрытиями при воздействии температуры от плюс 25 °С до плюс 1000 °С в различных атмосферах.

Научная новизна работы:

1. Впервые определена трещиностойкость кварцевых волокон с органическими и металлическими покрытиями методом Нииахары, применена модель разрушения, позволяющая вычислить параметр интенсивности напряжений кварцевых волокон с покрытиями. Достоверность методики подтверждена экспериментальными результатами испытаний волокон без покрытия;

2. Предложена гипотеза, что рост прочности и трещиностойкости оптических волокон с полиимидными покрытиями, обусловлен обратным эффектом Ребиндера (заполнение микротрещин материалом покрытия) и сжимающими напряжениями, возникающими при охлаждении волокон с металлическими покрытиями, и осуществлена экспериментальная проверка;

3. Впервые, установлено, что методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 10 °С/мин у волокон с сердцевиной из чистого кварца и оболочкой легированной фтором, формируется кристаллическая структура в интервале температур 630-800 °С, что приводит к существенному ухудшению оптических и механических свойств.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Показано, что нанесение металлических покрытий позволяет увеличить трещиностойкость K_{Ic} в 3-4 раза, по сравнению с волокнами без покрытий;

2. Разработана новая технология термической обработки кварцевых оптических волокон с полиимидными и углерод/полиимидными покрытиями (ноу-хау 2788к от 18.12.2020 г., ноу-хау 2978к от 27.12.2021 г., проект 218, №2019-218-11-1446), которая позволяет увеличить их свойства и работоспособность;

3. Экспериментально доказано, что сжимающие напряжения, возникающие при охлаждении кварцевых волокон с металлическими покрытиями в процессе вытяжки, являются причиной роста прочности и трещиностойкости;

4. Волокна с полиимидным покрытием могут эксплуатироваться при температурах до 300 °С, а после термической обработки показывают уменьшение оптических потерь на 1 дБ/км при -70 °С;

5. Оптические потери в волокнах с медными покрытиями до 600 °С остаются стабильными и даже могут уменьшаться при температуре 350 °С из-за рекристаллизации медного покрытия, что подтверждается методом дифференциальной сканирующей калориметрии и металлографически. Оптические потери и механические параметры ухудшаются из-за кристаллизации кварца, начало которой приходится на температуру 630°°С;

6. Полученные результаты реализованы в виде практических рекомендаций, методик исследования и прогнозирования прочности и трещиностойкости специальных оптических волокон, что позволило повысить выход годной продукции на 10% (Приложение А. Акт внедрения №65/63-54-а от 02.12.2022 и информационное письмо №65/63-3-ИнфП. От 06.10.2023 г. Приложение Б).

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ №22-29-00795 «Прогнозирование работоспособности и деградации волоконных световодов в экстремальных условиях эксплуатации» (ответственный исполнитель), Правительства Российской Федерации №218 от 22.11.2019 №075-11-2019-059, “Создание высокотехнологичного производства специальных оптических волокон, стойких к воздействию высоких и низких температур, водородосодержащих сред и ионизирующего излучения для систем телеметрии объектов нефтегазовой, аэрокосмической и атомной промышленности”, (исполнитель).

Результаты исследований используются в учебном процессе при проведении лабораторных работ по курсам «Фотоника и оптоинформатика» ISBN 978-5-398-02650-4, «квантовая и оптическая электроника: лабораторный практикум Ч. 2» ISBN 978-5-794493886-4.

Положения, выносимые на защиту (соответствуют пунктам паспорта специальности):

1. Определенные методами электронной микроскопии с учетом детектора изображения размеры характерных дефектов (20 нм), расчетные и экспериментальные значения прочности и трещиностойкости оптического волокна, интерпретация результатов испытаний;

2. Экспериментально определенные параметры динамической усталости волокон с покрытиями, выявлены факторы на него влияющие, сопоставление с литературными данными и нормативными документами;

3. Определение энергии активации деструкции ($E_a=371 \pm 34$ кДж/моль), срока службы при конкретной температуре и герметичности к водороду полиимидных и углерод/полиимидных покрытий;

4. Характеристики прочности и трещиностойкости волокон с металлическими покрытиями. Закономерности влияния температуры на механические свойства волокон с металлическими покрытиями;

Реализация работы. Полученные результаты диссертационной работы внедрены на производстве оптоволоконной продукции ПАО «ПНППК» в качестве методик исследования и прогнозирования прочности и трещиностойкости специальных оптических волокон, и легли в основу усовершенствованных технологий изготовления и прогнозирования свойств оптических волокон с полиимидным и углерод/полиимидным покрытиями. Согласно акту №65/63-54-а от 02.12.2022 г. (Приложение А) и информационному письму №65/63-3-ИнфП. От 06.10.2023 г. (Приложение Б) выход годной продукции оптического волокна был заметно повышен.

Методология и методы диссертационного исследования.

Для получения результатов использованы традиционные и новые методы исследования: Оптическая (Leica DMI8, Германия) и электронно-сканирующая микроскопия (TESCAN Mira 3, Чехия); Измерение микротвердости и трещиностойкости проводили на установках KB30S (Германия) и ТВ 5214А-5С Tochline (Россия); Испытания механических свойств проводили на осевых

машинах Instron 5960 (США), MTS E42.503 (США) и на приборе двухточечного изгиба FiberSigma (США); Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию покрытий производили на девиатографе STA 449 Jupiter (Германия); Испытания оптических потерь в оптических волокнах проводили с помощью источников белого света SLS201L/M Thorlabs (США), DH-2000 Ocean Optics (США) и спектроанализатора Yokogawa AQ6370D-22-L1-F/FC/RFC (Япония); В работе использовано атмосферное термическое и климатическое оборудование: ШС-80-01 (Россия), Espres MC-811 (Япония), Агни ПКТ 48-1280-13Ф3-Н2-S2 (Россия), и вакуумная печь TAV TVHS 20/30 (Италия); Фазовый анализ волокон проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 «Shimadzu» (Япония). Для обработки результатов были использованы методы математической статистики. В работе активно применялся современный научный графопостроитель Origin и программы для исследования на микроскопах (Atlas и Axalit).

Степень достоверности результатов, подтверждается большим статистическим объемом наблюдений, соответствием современным методикам обработки экспериментальных данных, согласованностью представленных результатов с данными других исследователей.

Личный вклад автора. Все результаты, составляющие научную новизну настоящей работы, получены автором лично. Во всех работах, выполненных в соавторстве, автор непосредственно участвовал в постановке конкретных задач, проведении расчетов и интерпретации экспериментальных данных. Получение волокон с органическими и металлическими покрытиями выполнено Сарановой И.Д. Температурные исследования волокон были проведены с помощью Григорьева Н.С., Малькова Н.А. и Фофанова А.В.

Апробация результатов работы. Ключевые положения и результаты диссертационной работы продискутированы на 5 всероссийских и 3 международных конференциях и семинарах:

– XVII Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» имени профессора А.П. Сухорукова, г. Москва, (2019 г.);

- Всероссийская конференция по волоконной оптике, г. Пермь, (2019, 2023);
- Физика для Пермского края, г. Пермь, (2019, 2021 гг.);
- XX Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых, г. Екатеринбург, (2020 г.);
- III Международная конференция «Оптическая рефлектометрия, метрология и сенсорика», г. Пермь, (2020 г.);
- X Международная школа «Физическое материаловедение», г. Тольятти, (2021 г.);
- 5-я, 6-я Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ», г. Пермь, (2021, 2022 гг.);
- IEEE Conference of Russian Young Researches in Electrical and Electronic Engineering, St. Petersburg, (2021 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 8 статей, опубликованных в изданиях, индексируемых Scopus и WoS.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы и приложения. В работе представлены 61 рисунок и 14 таблиц. Общий объем диссертационной работы составляет 139 страниц, библиографический список охватывает 150 источников.

Благодарность. Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору технических наук, профессору Симонову Юрию Николаевичу за ценные советы и внимание к работе. Автор выражает большую благодарность своему научному соруководителю доктору технических наук, профессору Шацову Александру Ароновичу за огромный интерес и за помощь на всех этапах выполнения диссертации. Автор выражает огромную благодарность генеральному директору ПАО «ПНППК», кандидату экономических наук Андрееву Алексею Гурьевичу за непрерывный интерес к работе и возможность реализации идей на площадке ПАО «ПНППК». Автор искренне благодарит за

помощь в проведении термогравиметрических исследований и ценные советы доктора физико-математических наук Спивака Льва Вольковича. Автор выражает свою признательность за проявленный интерес к работе и поддержку директору НЦВО РАН доктору физико-математических наук Семенову Сергею Львовичу. Автор выражает благодарность за помощь в проведении водородных испытаний и обсуждение результатов кандидату физико-математических наук Косолапову Алексею Федоровичу. Автор выражает глубокую признательность доктору физико-математических наук, профессору Волынцеву Анатолию Борисовичу и коллективу кафедры «Нанотехнологий и микросистемной техники» за высококвалифицированную оценку проведённого исследования, которая помогла выявить недостатки и, как следствие, позволила повысить качество выполненной работы. Автор выражает благодарность за ценные советы кандидату физико-математических наук директору НОЦ-ГК ВС ПАО «ПНППК» Азановой Ирине Сергеевне. Автор искренне выражает особую благодарность инженеру-технологу ПАО «ПНППК» Сарановой Ирине Дмитриевне за вытяжки оптических волокон в органических и металлических покрытиях, а также помощь в проведении водородных испытаний. Автор выражает благодарность ведущему инженеру ПАО «ПНППК» Смирновой Анне Николаевне за обсуждение прочностных результатов. Автор благодарит инженера-исследователя ПАО «ПНППК» Григорьева Никиту Сергеевича за помощь в вакуумных испытаниях и их обсуждение. Автор выражает благодарность инженеру-исследователю ПАО «ПНППК» Малькову Никите Андреевичу за проведение температурных испытаний и их обсуждение. Автор выражает благодарность за помощь в проведении водородных испытаний инженеру-технологу ПАО «ПНППК» Фофанову Антону Владимировичу. Автор благодарит семью за моральную поддержку и колоссальное терпение.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ КВАРЦЕВЫЕ ВОЛОКНА, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

В главе рассмотрены фундаментальные научные работы, которые описывают закономерности изменения физических и механических свойств кварцевых волокон, введены важные понятия и формулы. Главное внимание уделено вопросам, связанным с механическим разрушением оптических волокон и образованием трещин. Рассмотрены оптические потери кварцевых волокон, связанные с эксплуатацией волокна в агрессивных средах.

1.1. Особенности получения специальных волокон и область их применения, физические и механические свойства кварцевых оптических волокон

Кварцевые оптические волокна (ОВ) применяют в приборостроении для лазеров и гироскопов [1, 2]. Рост потребления в промышленности связан с расширением областей их применения: нефтяные скважины, атомная энергетика, подводные лодки и др. [3-5]. Требования к ОВ по прочности, коррозионной стойкости, температуре эксплуатации, а также иным свойствам и их сочетанию постоянно увеличиваются. Так, уже производят ОВ для функционирования в агрессивной окружающей среде, для цельноволокнистых датчиков распределения температуры созданного при помощи эффекта плавления [6], с повышенной радиационностойкостью или водородостойкостью.

На рисунке. 1.1 представлена схема вытяжки оптического волокна.

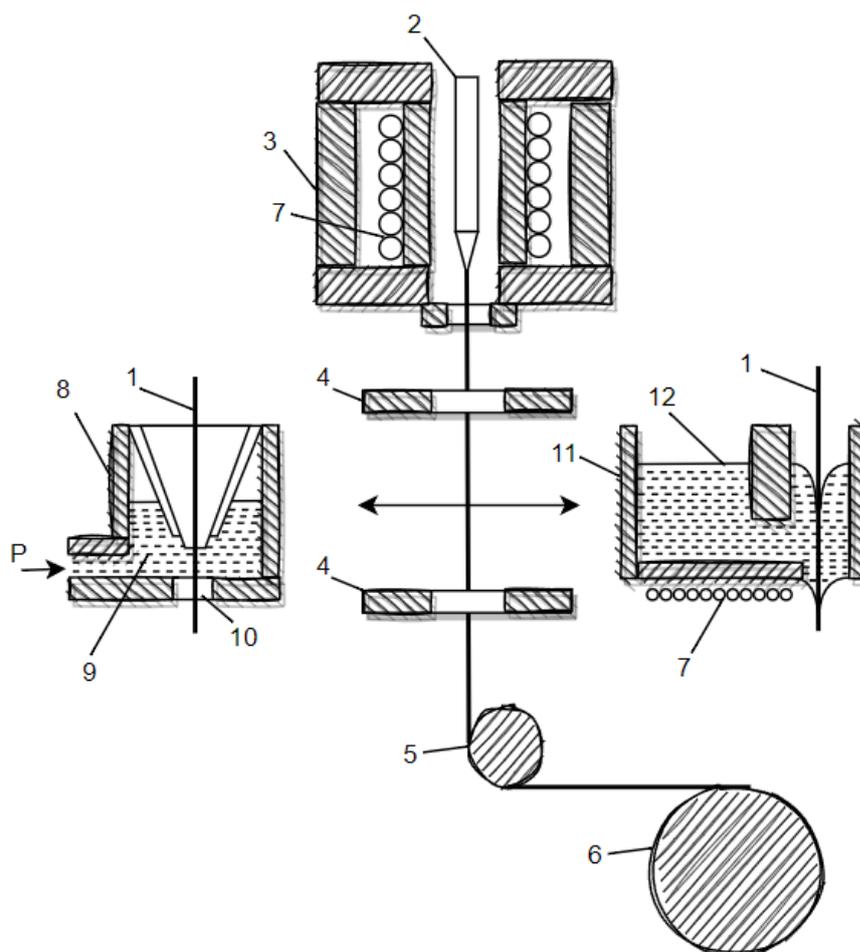


Рисунок. 1.1. Схема вытяжки оптического волокна: 1 – оптическое волокно, 2 – кварцевая заготовка, 3 – высокотемпературная печь, 4 – измеритель диаметра, 5 – кабестан, 6 – приемная катушка, 7 – нагревательные элементы, 8 – схема аппликатора под давлением, 9 – полимерная композиция, 10 – фильера, 11 – металлизатор, 12 – расплав металла

Процесс вытяжки оптического волокна 1 начинается на верхней части башни, где кварцевая заготовка 2 помещается в высокотемпературную графитовую печь 3, с температурой ~ 2000 °С. Заготовка постепенно опускается и расплавляется, образуя кварцевую «каплю», которая вытягивается под действием силы тяжести [7]. Контроль нужного диаметра по кварцу осуществляют с помощью лазерного датчика бесконтактного измерения 4. Затем ОВ отправляется в фильеру 10 с полимерной композицией или в металлизатор 11 с расплавом металла в зависимости от конечных целей.

При вытяжке ОВ без покрытия, внешняя поверхность кварцевой оболочки подвергается воздействию воздуха, влаги, других химических загрязнителей, порезов, ударов, истирания, микроскопических изгибов и других опасных воздействий. Эти явления вызывают трещины на поверхности стекла. Первоначально такие дефекты могут быть небольшими, даже микроскопическими, но со временем, под действием приложенных напряжений и при воздействии воды они становятся более крупными и в конечном итоге приводят к разрушению ОВ.

То есть, даже с использованием самых современных производственных процессов и высококачественных материалов невозможно производить «идеальное» волокно абсолютно без дефектов. Мировые производители волокна прилагают огромные усилия для обработки кварцевых заготовок и контроля условий вытяжки, чтобы минимизировать размеры характерных дефектов и их распространение. Тем не менее, всегда будут существовать какие-то микроскопические дефекты, такие как трещины нанометрического размера. Задача защитного-упрочняющего покрытия сохранить поверхность кварцевой оболочки целой в процессе вытяжки, и защитить ее от внешних воздействующих факторов, которые могут повредить поверхность кварца.

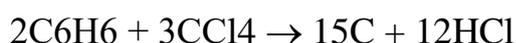
Внешнее защитно-упрочняющее покрытие обеспечивает герметизацию поверхности ОВ, препятствуя деградации и ухудшению механических характеристик, что положительно влияет на работу в экстремальной окружающей среде. Например, акрилатные покрытия позволяют использовать ОВ при температурах до 85 °С, в то время как современные полиимидные покрытия обладают повышенной термостойкостью до 350 °С, низким коэффициентом трения и высокими механическими свойствами [8, 9].

На сегодняшний день полиимидные покрытия для ОВ производятся с помощью полиамидокислоты, которая подвергается химическим превращениям (имидизации) после нанесения покрытия [10, 11]. Синтез полиамидокислоты для образцов ОВ проводят с помощью одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе [12, 13]. Главной отличительной особенностью качественного нанесения защитного покрытия на ОВ является вязкость полиимида

[14], потому что при низких значениях вязкости на поверхности ОВ появляются капли.

Вытяжка ОВ с металлическими покрытиями в основном производится методом «намораживания» по технологии R. Arride [15] и D. Pinnow [16, 17]. В этом методе ОВ имеет низкую температуру по сравнению с расплавом металла. ОВ проходит через ванну с расплавленным металлом и слой металла намерзает на поверхности ОВ. Таким образом, на волокне образуется тонкое и гладкое металлическое покрытие [18-20]. Главные преимущества метода «намораживания» считаются: достаточная толщина покрытия (10-50 мкм), которая позволяет обойтись без лишних слоев нанесения поверх металлического покрытия и быстрая скорость нанесения (50 м/мин). Основным недостатком нанесения металлических покрытий являются микроизгибные потери, которые возникают из-за большой разницы коэффициентов теплового расширения кварцевого волокна и металлической оболочки, но которые возможно уменьшить воздействием температуры [21-23]. Помимо метода «намораживания» слой металла возможно нанести с помощью физического осаждения из паровой фазы (PVD) [24], электроосаждением [25] или химическим методом [26-28].

В 70-е годы С. Zvanut впервые предложил наносить подслоя углерода на кварцевые волокна [29] для защиты от механических воздействий. Обычные органические покрытия не могут защитить от диффузии водорода в кварцевую сердцевину [30], поэтому необходимо наносить вспомогательный барьер из подслоя углерода. Рентгеноструктурный анализ показывает, что это вещество аморфно [31, 32]. В настоящее время аморфные углеродные покрытия наносятся методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) [33]. Процесс нанесения герметичного углеродного покрытия в реакторе (рис. 1.2) основан на реакции между бензолом и четыреххлористым углеродом, в результате чего на поверхности волокна образуется углеродная пленка толщиной от 20 нм до 50 нм. Реактор располагают вблизи высокотемпературной графитовой печи, потому что углеродное покрытие образуется при температуре 1000 °С [34-36]:



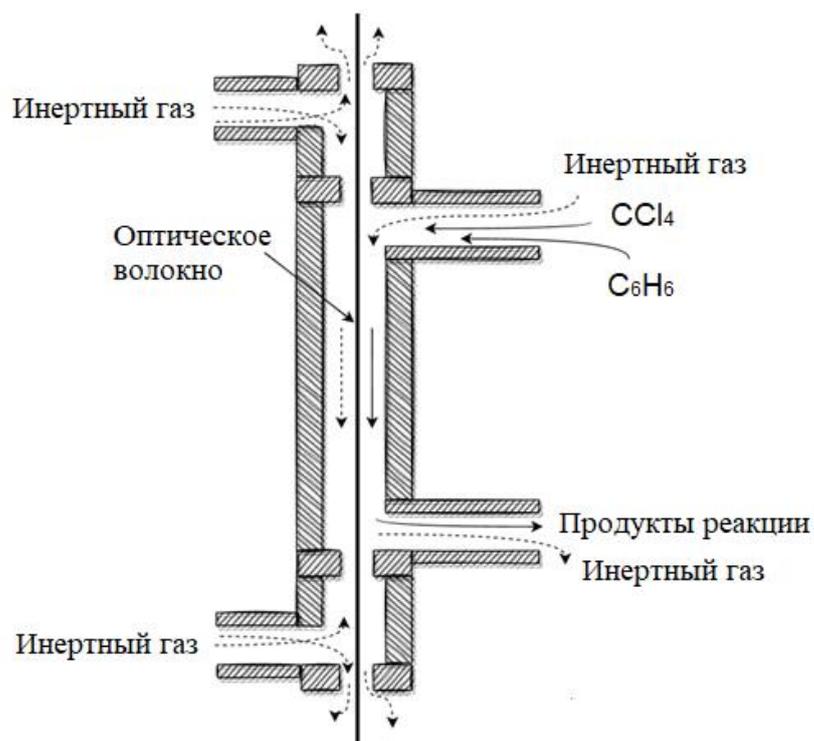


Рисунок 1.2. Схема нанесения углеродного слоя [34]

Оптимальная толщина углеродного покрытия зависит от объемов расходов состава реакторной смеси и температуры ОВ [37]. Кроме того, покрытие является токопроводящим, поэтому однородность и толщину углеродного подслоя легко можно оценить путем измерения электрического сопротивления [38]. Слой углеродного покрытия очень тонкий (~20-50 нм) и не может быть защитой от механических воздействий на поверхности ОВ без основного защитно-упрочняющего покрытия, поэтому наносится дополнительное более толстое покрытие (органика или металл) поверх подслоя углерода. Оказалось, что оно является эффективным барьером от проникновения водорода только до 200 °С [39] в спектральном диапазоне 1,4 – 2,0 мкм. Тем не менее, его часто используют как подслоем для ОВ с полиимидными покрытиями для повышения их надежности, а в случае металлических покрытий, как средство для оптимальной адгезии процесса нанесения металла.

На сегодняшний день освоено производство полиимидных, медных и алюминиевых покрытий, причем покрытия можно наносить непосредственно с подслоем углерода и без него, все это зависит от конкретных условий эксплуатации

(влажность, температура, водород, ионизирующее излучение и т.д.). Органические покрытия на основе полиимидов способны защитить ОВ при температурах $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [40, 41]. Металлы расширяют круг использования оптических волокон, как в температурном диапазоне (алюминиевые покрытия до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [42, 43], медные покрытия до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) так и обладают другими полезными свойствами [44]. Компании в мире, которые производят ОВ с различными защитными покрытиями: Научный центр волоконной оптики имени Е.М. Дианова РАН «НЦВО РАН» (алюминий, медь, олово), Пермская научно-производственная приборостроительная компания «ПАО ПНППК» (алюминий, медь, акрилат и полиимид), Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН «ИРЭ РАН» (алюминий, медный сплав), АО «Оптическое волоконные системы» (акрилат), OFS (силикон, акрилат, полиимид, ругосоат[®]), Nufern (акрилат, NuCOAT[™]), YOFC (акрилат), Fibercore (акрилат, полиимид), Corning (акрилат, полиимид) и Fiberguide (алюминий, медь).

1.2. Прочность кварцевых оптических волокон

Теоретическая прочность ОВ находится в интервале $0,20 \cdot E - 0,35 \cdot E$ (E – модуль упругости кварца $73,5$ ГПа), это выше в 20 раз прочности стальной проволоки аналогичного диаметра [45]. При воздействии растягивающей нагрузки микротрещины способны ускоренно расти, тем самым быстро уменьшая прочность ОВ и поэтому, экспериментальная прочность кварцевых оптических волокон составляет лишь 10^{-3} до 10^{-2} от теоретической величины. Технология производства волокон и агрессивная внешняя среда, такая как, высокая температура, давление, радиация и др. приводит к образованию дефектов (микротрещин) на поверхности ОВ и покрытия.

Для описания хрупкого разрушения и линейной упругой теории распространения трещин при воздействии динамических нагрузок пользуются теорией, основанной А. Гриффитсом [46]. Предложенный более восьми десятилетий назад подход остается актуальным и сегодня, А. Гриффитс постулировал, что каждое абсолютно хрупкое твердое тело содержит маленькие

эллиптические в сечении трещины, формирование и раскрытие которых и описывает весь процесс разрушения. Пусть такая трещина длиной $2a$ имеется в тонком кварцевом волокне, подвергнутому одноосному растяжению (рис.1.3).

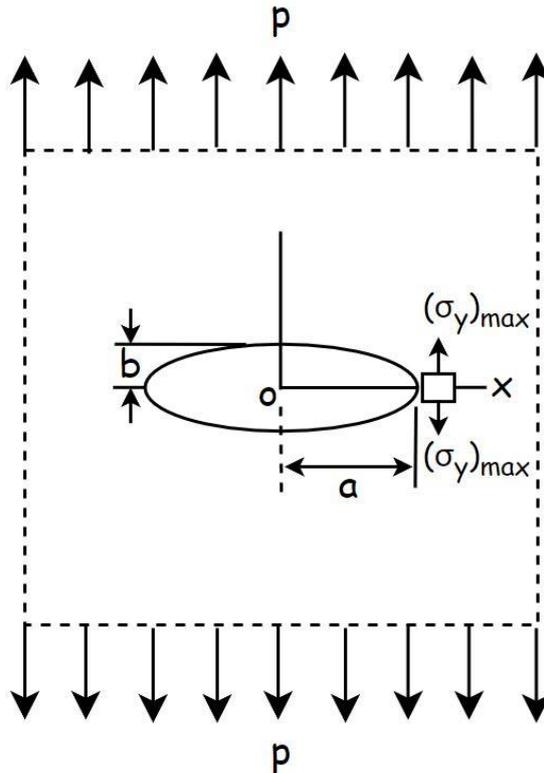


Рисунок 1.3. Одноосное растяжение эллиптического отверстия [47]

В вершине трещины возникает максимальная концентрация напряжений:

$$(\sigma_y)_{\max} = 2p\sqrt{\frac{a}{r}}, \quad (1.1)$$

где p – приложенное напряжение, a – малая полуось эллипса, r – радиус кривизны трещины, $r=b^2/a$, b – большая полуось эллипса.

Один из самых важных механических параметров, характеризующих прочность и срок службы ОВ – это параметр динамической усталости (n_d). Динамическая усталость характеризует скорость роста микротрещин на поверхности ОВ под воздействием приложенной нагрузки. Значение $1/n_d - 1$ есть наклон графика динамической усталости в логарифмических координатах напряжения от скорости изменения траверсы, в методе осевого растяжения. Для двухточечного изгиба параметр динамической усталости равен $1/n_d + 1$ [48].

В работе [49] исследовали прочность на разрыв и характеристики разрушения «голых» (после механической зачистки стриппером) ОВ и ОВ с покрытием. Прочность ОВ составила 0,87-1,18 ГПа при скорости растяжения 30 мм/мин. Полученная прочность, как и в других источниках анализируется с помощью статистики вероятности В. Вейбулла.

Помимо механической зачистки, существует возможность снять покрытие химическим путем. Например, так в [50] органическое покрытие снимали путем растворения его в кипящей серной кислоте при температуре 200 °С и измеряли прочность методом трехточечного изгиба. Несмотря на все усилия авторов оберегать поверхность ОВ от различных воздействий, прочность волокна снизилась до 3,70 ГПа. Такой же порядок величины прочности получили авторы работы [51] измеренную методом двухточечного изгиба, если слой медного покрытия стравливать азотной кислотой. Таким образом, механическое снятие покрытия повреждает кварцевую поверхность и тем самым значительно снижает его прочность по сравнению с химическим травлением покрытия.

В работе [52] при испытаниях на разрывной машине представлена тестовая установка испытания предельной прочности ОВ при повышенных температурах. Ухудшение прочности при более длительном нагревании предполагает некоторые другие механизмы разрушения, помимо роста трещин на поверхности стекла и собственного разрушения покрытия из-за потери тепловой массы. Данные испытаний термогравиметрического анализа (ТГА) показывают, что полиимидное покрытие сохраняет свою механическую целостность при температуре 400 °С. Также в [53] показано, что при воздействии на ОВ в полиимидном покрытии температуры 300 °С, защитно-упрочняющее покрытие начинает терять часть своей массы, а также снижается предельная прочность на 2 % после 8 ч нагрева.

В работе [54] изучена надежность чувствительной системы, в которую встроено оптическое волокно, с использованием статистики вероятности В. Вейбулла, с помощью которого можно описать распределение силы хрупкого разрушения. Максимальная прочность составляет около 5,40 ГПа. В работе [55] получена аналогичная прочность с полиимидными покрытиями, параметр

динамической усталости ($n_d = 19,45$). Также в [56] разработан подход для нахождения коэффициента диффузии влаги через полимерные покрытия, который включает в себя контроль предельной прочности ОВ как функцию времени приращения влажности окружающих условий [57, 58]. Предельная прочность ОВ чувствительна к концентрации влаги на границе раздела кварц/защитное покрытие. Эту зависимость можно эмпирически описать следующим уравнением:

$$\sigma = A + B e^{-CH}, \quad (1.2)$$

где σ – предельная прочность ОВ; H – относительная влажность; A , B , и C – константы. Кроме измерения коэффициентов диффузии, этот метод также определяет время уравнивания, необходимое для того, чтобы испытательная среда достигла устойчивого состояния на границе раздела стекло/полимер. Таким образом, из уравнения (1.2) следует, что при повышении влажности предел прочности будет уменьшаться, что и подтверждается экспериментально.

В работе [59] продемонстрировано, что при воздействии химических веществ (аммиак) предел прочности существенно уменьшается. Это может сыграть важную роль в изготовлении распределительных датчиков для функционирования в этой агрессивной среде.

В работе [60] исследована прочность волокон с углеродным подслоем в жидком азоте методом двухточечного изгиба. Получена зависимость скорости вытяжки от прочности на изгиб волокон 200 мкм и 125 мкм. Высокую прочность (10-12 ГПа) обеспечивает вытяжка ОВ со скоростью 20 м/мин и 40 м/мин для диаметров 200 мкм и 125 мкм, соответственно. Кроме того, в работе [61] видно, что при нормальных климатических условиях подслои углеродного защитного покрытия трескается быстрее кварцевого стекла и инициирует разрушение раньше ОВ. Параметр динамической усталости для герметичных ОВ в литературных источниках превышает значения ($n_d > 100$) [62, 63].

В статьях [64-66] приведены результаты испытаний высокопрочных ОВ в покрытии из олова и алюминия (14,60 ГПа и 13,60 ГПа, соответственно) вытянутых методом намораживания. Это самые высокие значения прочности, полученные

методом двухточечного изгиба для металлов. Покрытия из алюминия, меди и золота способны эксплуатироваться при высоких температурах 400 °С, 600 °С и 800 °С, соответственно, но из-за микроизгибов в ОВ при вытяжке начальные потери при комнатной температуре уже составляют минимум 6-10 дБ/км. Поэтому можно провести аналогию ОВ с полиимидным покрытием, которое способно эксплуатироваться при температуре 300 °С довольно долго и не превышать предел оптических потерь в 1,5 дБ/км.

В работе [67] было проведено исследование влияния остаточной влаги под металлическим покрытием на прочность и усталость ОВ. Обнаружено, что для создания высокопрочных ОВ с алюминиевым покрытием методом намораживания с прочностью около 10 ГПа и параметром динамической усталости $n \sim 135$ необходимо, чтобы концентрации воды в атмосфере процесса вытяжки составляла меньше чем 0,04%, поэтому представляет огромный интерес создания полностью инертной зоны при вытяжке для синтеза высокопрочного ОВ.

1.3. Трещиностойкость кварцевых оптических волокон

Основной дефект структуры кварцевых волокон – трещины. При расстоянии между ними, существенно большем размеров трещины, коэффициент концентрации напряжений (K) определяют только длина (l) и радиус (r) в вершине дефекта. Теоретические его значения могут быть найдены из выражения 1.3.

$$K_{теор} = 1 + 2\sqrt{\frac{l}{r}}. \quad (1.3)$$

Наименьший радиус дефекта находится на границе применимости континуальных представлений и составляет порядка межчастичного (молекулы, атомы, ионы) расстояния, характерного для данного вещества. В аморфном кварце расстояние между частицами находится в диапазоне от 7 до 10 нм, т.е. близко к расстоянию между образующими стекло молекулами [68].

В 60-х годах G. Irwin ввел коэффициент интенсивности напряжений K_1 , который зависит от размера трещины [69]. Этот коэффициент точно характеризует

локальное повышение растягивающего напряжения у переднего края трещины для метода осевого растяжения.

$$K_1 = Y\sigma\sqrt{\pi a}, \quad (1.4)$$

где Y – параметр безразмерного множителя, учитывающий размеры тела, длину трещины, для полуэллиптической трещины $Y = 1,24$ [70], σ – напряжение в вершине трещины, a – длина большой полуоси трещины (рис.1.3). Для определения концентрации напряжений, соответствующей контролируемому росту трещины, используют зависимость скорости роста трещины ($\ln V$) от величины коэффициента интенсивности напряжений (K_1), содержащую 3 области (рис. 1.4).

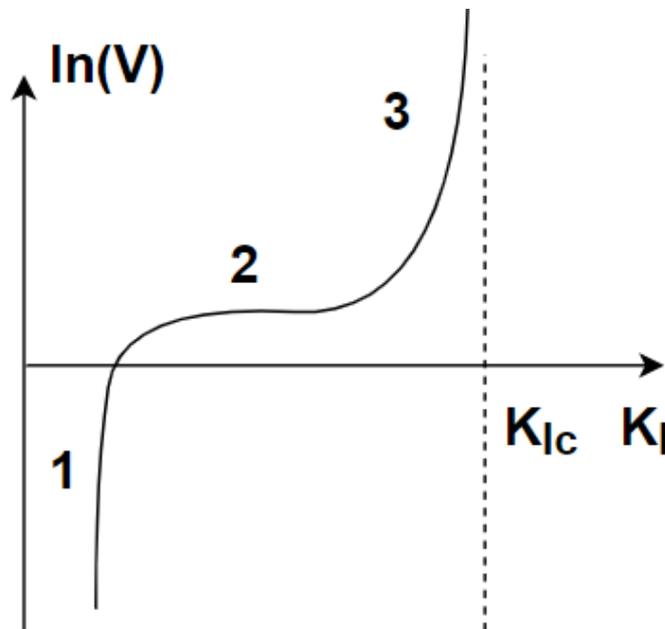


Рисунок 1.4. Зависимость скорости роста трещины от величины коэффициента интенсивности напряжений [73]

Первая область показывает, что скорость роста трещины быстро возрастает с увеличением K_1 . Данный факт можно связать с присутствием в окружающей среде молекул воды, активирующих разрыв химических связей в кварцевом стекле [71]. Вторая часть показывает, что величина $\ln V$ остается постоянной [72] и зависит от количества влаги. Третья – скорость роста трещины сильно увеличивается и не меняется от внешней среды [73]. Максимально допустимая величина концентрации напряжений, при которой происходит разрушение, может быть определена из

значений K_{Ic} . Таким образом, скорость роста трещины в кварцевых волокнах контролирует их трещиностойкость.

В 1958 году R. Charles [74] для представления 1 участка рис. 1.4. предложил пользоваться экспериментальным соотношением:

$$V = \frac{da}{dt} = AK_1^n, \quad (1.5)$$

где V – скорость роста трещины, A – постоянная величина, зависящая от динамики развития трещины [75], n – параметр динамической усталости, для ОВ в негерметичном защитно-упрочняющем покрытии из акрилата предъявляется требование, $n_d > 18$ и среднее квадратичное отклонение $\sigma < 0,0017$ [76].

В 1974 году A. Evans и S. Wiederhorn [77] предложили формулу оценки срока службы ОВ по прохождению proof-test (промышленная перемотка ОВ под постоянным натяжением):

$$\tau = B \left(\sigma_{\text{пер}} \right)^{n-2} / \left(\sigma_{\text{раб}} \right)^n, \quad (1.6)$$

где $\sigma_{\text{пер}}$ – прочность ОВ при прохождении перемотки (1 % – 0,69 ГПа, 0,6 % – 0,41 ГПа), $\sigma_{\text{раб}}$ – прочность ОВ при постоянной эксплуатационной нагрузке, B – параметр усталости, который зависит от изменения условий окружающей среды (влажность, температура) [78], и находится по формуле:

$$B = \frac{2}{AY^2(n-2)K_{Ic}^{n-2}}, \quad (1.7)$$

где K_{Ic} – критический коэффициент интенсивности напряжений. Согласно теории, А. Гриффитса (явление хрупкого разрушения, основанное на понятии энергии, необходимой для распространения трещины) $K_{Ic} = \text{constant}$ материала и зависит от поверхностной энергии и модуля Юнга.

При разрушении перпендикулярно плоскости трещины коэффициент интенсивности напряжений K_I имеет предельное значение K_{Ic} , для коротких трещин в монографии [79] предложено:

$$K_{Ic} = 2\sigma\sqrt{a}. \quad (1.8)$$

В многочисленных источниках литературы различают трещины: радиальные, полупенсовые, канальные и др. для каждой такой трещины существует свыше 30 формул, которые связывают параметр интенсивности напряжений с величиной нагружения и длиной образовавшихся трещин [80].

В работах [81-84] проведены исследования по определению трещиностойкости «чистого» кварца ($K_{Ic} = 0,80 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), но в волокнах с различными покрытиями, такое поведение распространения трещин не изучали ранее. Исследования трещиностойкости волокон в покрытиях важны, потому что это основной параметр вязкости материала и во многих случаях играет главную роль в прогнозировании срока службы и входит в конструкционную прочность (прочность, трещиностойкость, долговечность).

Показано в работе [85], что длина радиальной трещины хорошо коррелирует с вязкостью разрушения. Кроме того, существуют определенные нагрузки, которые называют порогами растрескивания, ниже которых не происходит распространения радиальных трещин при вдавливании. При внедрении пирамидки А. Виккерса порог растрескивания находится в интервале 25 г и более. Для уменьшения порога растрескивания, авторы работы [85], использовали трехсторонний индентор с геометрией угла куба, что уменьшает порог растрескивания до 0,5 г.

«Залечивание» микротрещин, образующихся в защитных покрытиях при вытяжке ОВ, наблюдали авторы [86]. При нанесении полимера на поверхность волокон материалы покрытий заполняют поверхностные дефекты, тем самым создавая внутри них сжимающие напряжения, которые затрудняют раскрытие микротрещины (обратный эффект Ребиндера в полимерах [87]). Напряжения могут уменьшаться у вершин дефектов в десятки раз. Предельная прочность и долговечность ОВ с залеченными микротрещинами значительно возрастает [86].

1.4. Оптические потери при диффундировании водорода

При распространении электромагнитного излучения в сердцевине ОВ, интенсивность света уменьшается. Степень изменения интенсивности

определяется коэффициентом оптических потерь. Для сердцевины, состоящей только из кварца, коэффициент оптических потерь может быть вычислен по формуле [88, 89]:

$$A = a_R + a_{UV} + a_{IR} + a_M + a_{OH} + a_H, \quad (1.9)$$

где a_R – рассеивание Рэлея, которое зависит от длины волны $\sim \lambda^{-4}$; a_{UV} и a_{IR} – фундаментальное поглощение в ультрафиолетовой области спектра, в инфракрасной области спектра, соответственно; a_M – микроизгибное рассеяние; a_{OH} – поглощение на гидроксильных группах; a_H – поглощение, обусловленное молекулярным водородом.

В 80-х годах было выяснено, что существуют оптические потери на рабочих длинах волн, связанные с поглощением света на молекулярном водороде и его последующей реакцией с сеткой стекла. Из-за маленького размера водород, находящийся рядом с оптическим волокном, может беспрепятственно диффундировать в сердцевину ОВ даже при низких температурах [90]. Эксплуатация в таких условиях может потребовать дополнительной защиты стеклянной поверхности. Одним из решений является использование герметичного покрытия из слоя аморфного углерода, нанесенного на поверхность кварцевой оболочки, который обеспечивает надежный барьер для проникновения водорода или воды. В настоящее время углеродное покрытие занимает важное место среди специализированных ОВ, предназначенных для экстремальных условий эксплуатации [91]. Учитывая особую микроструктуру углеродного слоя, более толстые слои приводят к более низкой внутренней прочности, но обеспечивают более высокую защиту от диффузии водорода и воды [92]. Толщину углеродного слоя герметичного волокна можно варьировать, для того чтобы оптимизировать ОВ по прочности или герметичности. Кроме того, слой углеродного покрытия используется и при нанесении металлов с целью увеличения адгезии между слоями.

В работе [93] исследованы образцы ОВ, легированные германием, фосфором и азотом в атмосфере водорода при повышенной температуре. Основное внимание было уделено полосам поглощения 1,24 мкм, 1,39 мкм, 1,41 мкм [94], 1,42 мкм

(H₂O), а также 1,51 мкм (Si-NH) проявляющейся в ОВ с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом. В результате насыщения молекулярным водородом и нагреве образцов ОВ скорость увеличения оптических потерь различается в зависимости от состава сердцевины. Кроме того, различаются пороговые температуры, которые также зависят от концентрации легирующего элемента. Полоса поглощения на $\lambda = 1,39$ мкм у образца, легированного азотом, после выдержки на 650 °С менее интенсивна, чем в ОВ легированных германием при температурах 250-350 °С. Таким образом, кинетика связи кварцевого стекла с молекулярным водородом заметно зависит от легирующего состава.

В работе [95] исследовали ускоренное старение ОВ молекулярным водородом при воздействии температуры. Особое внимание уделено прогнозированию долгосрочного поведения ОВ с герметичным покрытием. Также были проведены испытания близкие к реальным условиям, с помощью которых оценивают спектр оптических потерь в течении длительного времени при влиянии водорода, а затем экстраполируют на долгосрочную перспективу. В качестве альтернативы потерь можно выбрать край коротковолнового поглощения (SWE – short wavelength absorption edge) или мониторинг потерь на гидроксильных группах ОН. Преимущество этого метода заключается в обнаружении более низких уровней водорода. Недостатком же является чувствительность к концентрации дефектов присущих в волокне. На первом этапе молекулярный водород проникает в материал покрытия лишь на небольшие расстояния и создает градиент концентрации. На втором этапе устанавливается линейный градиент концентрации, а затем концентрация водорода в сердцевине увеличивается, эти два этапа описаны в работе [96]. Таким образом, оценку долгосрочных потерь можно сделать, если проанализировать влияние отдельных механизмов оптических потерь при постоянном давлении и постоянной температуре, и экстраполировать на более долгие времена.

В исследовании [97] приведено, что самым приемлемым вариантом вытяжки ОВ с минимальным пиком ОН является конструкция сердцевины из чистого кварца с фторированной светоотражающей оболочкой. Также могут происходить другие

типы реакций в ОВ, которые имеют чистую кварцевую сердцевину и оболочку, легированную фтором. В таких волокнах наблюдался рост пиков HF (1,44 μm) и SiH (1,53 μm) во время испытаний с водородом [95-97].

В работе [98] исследована связь между увеличением оптических потерь и концентрацией легирующей примеси в ОВ. В результате было обнаружено, что приращение оптических потерь обусловлено разницей в концентрации P_2O_5 , при увеличении легирующей добавки P_2O_5 наблюдается значительное увеличение оптических потерь. Как уже обсуждалось ранее, явление увеличения оптических потерь в инфракрасной области длин волн возникает из-за двух механизмов: потери из-за проникновения водорода в ОВ и потери гидроксильных групп из-за химической реакции водорода с кислородом через дефекты. Поэтому для уменьшения оптических потерь возможно минимизировать дефекты в процессе вытяжки [99]. Таким образом, метод уменьшения дефектов должен быть разработан путем совершенствования технологии изготовления специальных оптических волокон.

В работе [100] исследована диффузия водорода в кварцевом стекле при высоких температурах (750-1500 $^{\circ}\text{C}$). Изменяется температурная зависимость коэффициента диффузии при достижении температуры 1000 $^{\circ}\text{C}$. Также, наблюдается различие коэффициента диффузии из-за скорости выветривания гидроксила. Ниже температуры 1000 $^{\circ}\text{C}$ коэффициент диффузии уменьшается с понижением температуры. В работах [101-103] описаны изменения оптических потерь в ОВ при диффузии водорода и воздействии высоких температур. Было обнаружено, что в области коротковолнового поглощения в ОВ легированных германием, совместно легированным небольшим количеством фосфора, составляет значительно меньше, чем у волокон, легированных германием без совместного легирования.

В исследовании [104] приводят данные, что при удалении ОВ с чисто кварцевой сердцевиной от водородной среды, оптические потери полностью снижаются, т.е. являются обратимыми. В работе [105] приводятся рекомендации

по изготовлению оптического кабеля, который надежно защищает от молекулярного водорода и его изотопа дейтерия.

Выводы по главе 1

Оптические волокна с полиимидными покрытиями, наносимые тонким слоем (несколько микрон) из раствора полиаминокислоты – в настоящее время приобрело особенную популярность. Существует ряд публикаций, посвященных оптическим потерям и механическим испытаниям, таких оптических волокон при повышенных температурах. Обнаружено, что оптические волокна с полиимидными покрытиями могут использоваться довольно длительное время при температуре до 300 °С. Данные носят неполный и фрагментарный характер.

Оптические волокна с металлическими покрытиями – это сложная технологическая задача, успешно решить которую удалось лишь небольшим компаниям. Информация о свойствах таких оптических волокон из открытых источников следующая: *алюминиевое покрытие* благодаря прочной оксидной пленке на поверхности металла сохраняет свои свойства до ~400 °С даже в окислительной атмосфере, но из-за химического взаимодействия алюминия с кварцевым стеклом, при температуре свыше 450 °С начинается постепенное снижение прочности оптического волокна, ускоряющееся с повышением температуры. *Медное покрытие* в кислородосодержащей атмосфере постепенно окисляется, но в инертной и водородосодержащей атмосфере может сохраняться длительное время при 500-600 °С. *Медные сплавы* (добавка нескольких процентов алюминия) окисляются в кислородосодержащей атмосфере медленнее, но численных данных для сравнения нет. При 600-800 °С окисляется в течение нескольких часов.

Для всех металлических покрытий характерны высокие оптические потери при комнатной температуре из-за *микроизгибов*, возникающих из-за большой разницы коэффициентов линейного термического расширения кварца и жесткой металлической оболочки, которые могут снижаться при повышении температуры. Известно также, что такие оптические потери оказываются ниже, если

используется оптическое волокно большего диаметра, но всерьез вопрос не исследован, данные фрагментарны.

Оптическое волокно с подслоем углеродного покрытия было разработано для защиты поверхности от паров воды (снижение статической усталости), а также как барьер от проникновения водорода из окружающей среды в сердцевину оптического волокна, что может приводить к повышению оптических потерь. Очень тонкое (20-50 нм) углеродное покрытие не может быть защитой от механических повреждений поверхности оптического волокна, поэтому наносят поверх дополнительное более толстое покрытие (органика или металл) поверх углерода. Оказалось, что дополнительное покрытие является эффективным барьером от проникновения водорода только до 200 °С. Тем не менее, оно часто используется как подслоя для оптического волокна с полиимидными покрытиями для повышения их надежности, а в случае металлических покрытий, как средство для оптимальной адгезии процесса нанесения металла. Опубликованных количественных данных о преимуществах или недостатках использования углеродного подслоя и его влияния на работоспособность нет.

Воздействие водорода на оптическое волокно при повышенных температурах является актуальным практическим случаем, например, при использовании распределенных датчиков температуры (Distributed Temperature Sensing) в нефтяных и газовых скважинах. Хотя оптическое волокно прокладывается по длине скважины внутри тонкой трубки из нержавеющей стали, металл оказывается проницаемым для молекул водорода. Известно, что присутствие водорода приводит при повышенной температуре к росту пиков поглощения, связанных с водородом и гидроксильными группами. В кварцевом стекле, легированном оксидами германия и фосфора начинают расти оптические потери во всем спектральном диапазоне (ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном), приводящие к потере сигнала и выходу из строя оптического волокна.

Трещиностойкость в оптических волокнах играет ключевую роль в прогнозировании срока службы, т.к. именно распространение трещин приводит к

хрупкому разрушению в кварце. Литературных данных по трещиностойкости оптических волокон с различными покрытиями и как K_{1c} ведет себя при температуре нет.

Всестороннее систематическое исследование механизмов разрушения оптического волокна в экстремальных условиях эксплуатации является крайне востребованным для практических нужд. Также понимание комплексного воздействия всех механизмов поможет дальнейшему усовершенствованию технологии изготовления специальных оптических волокон с целью снижения влияния таких механизмов. Предполагаемые результаты существенно повысят принятый в настоящее время мировой уровень.

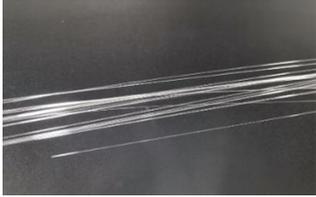
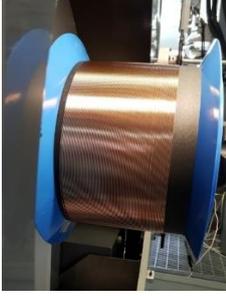
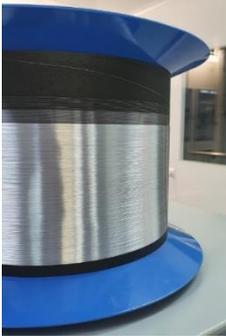
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН

В главе рассмотрены методические вопросы экспериментального исследования кварцевых волокон без покрытия и с различными защитно-упрочняющими покрытиями (полиимид, медь и алюминий). Описаны методики измерения прочности, твердости, трещиностойкости, дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа и испытаний при воздействии температуры, измерения оптических потерь, в том числе в водороде. Проведен анализ отечественных и зарубежных стандартов по методикам испытаний. Приведено описание испытательных систем и обработки данных, в том числе анализ прочностных характеристик с помощью распределения В. Вейбулла. Предоставлены рекомендации по дальнейшему применению эмпирических данных, приобретенных по разработанным методам. Даны рекомендации по внедрению разработанных методик по измерению характеристик волокна с различными покрытиями на реальное производство. Работы по пробоподготовке, измерению твердости и рентгенофазовый анализ проведены в ФГАОУ ВО ПНИПУ, исследования на электронном микроскопе, измерения механических и оптических параметров волокон проходили на ПАО «ПНППК», термогравиметрический анализ и дифференциально сканирующая калориметрия произведены в ФГАОУ ВО ПГНИУ.

2.1. Исследуемые образцы кварцевых волокон и их пробоподготовка

Для исследований были изготовлены образцы оптических волокон с различными покрытиями: полиимидные, углерод/полиимидные, медные и алюминиевые. Все волокна были вытянуты на ПАО «ПНППК». Также были вытянуты образцы ОВ без покрытия после вытяжки и образцы ОВ с органическим покрытием после травления в кипящей серной кислоте. Параметры образцов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Геометрические параметры образцов ОВ и их внешний вид

Наименование образцов	Диаметр по кварцевой оболочке, мкм	Диаметр по покрытию, мкм	Внешний вид оптических волокон
1) Оптическое волокно без покрытия	~150	0	
2) Оптическое волокно с полиимидным покрытием (одномод)	125±1	155±5	
3) Оптическое волокно с углерод/полиимидным покрытием (одномод)	125±1	155±5	
4) Оптическое волокно с медным покрытием чистотой 99,997% (одномод, многомод)	125±2 220±2	160±10 270±10	
5) Оптическое волокно с алюминиевым покрытием чистотой 99,999% (одномод)	125±2 220±3 330±3 660±3	165±10 280±10 405±10 860±10	

Процесс вытяжки ОВ осуществляется на стандартной вытяжной установке. В процессе нагрева нижней части заготовки происходит расплавление кварца и образуется тонкая нить. При выходе тонкой нити из высокотемпературной печи происходит отвердевание кварца и нить перестает удлиняться. В результате получаем ОВ с заданным диаметром, постоянным по всей длине волокна в пределах погрешности.

Металлическое покрытие было нанесено методом «намораживания». Методика нанесения слоя металла на «голое» кварцевое ОВ заключается в низкой температуре кварцевой нити относительно от расплава металла, например, медь при приближении к температуре плавления ($T_{пл}=1083\text{ }^{\circ}\text{C}$), которую впоследствии быстро охлаждают потоком газа, то слой металла «намерзает» на поверхности кварца. Для улучшения адгезии наносится тонкий подслоу углерода, необязательно герметичный.

Для исследования структуры, твердости и трещиностойкости были изготовлены микрошлифы волокон (рис. 2.1). Методика заключается в следующем: нарезают отрезки ОВ длиной 20 мм. Отрезки ОВ закрепляются вертикально внутри металлического кольца с помощью пластилина и заливаются эпоксидной смолой (SEM1000 Blue Pulver and Harter, производство Германия).

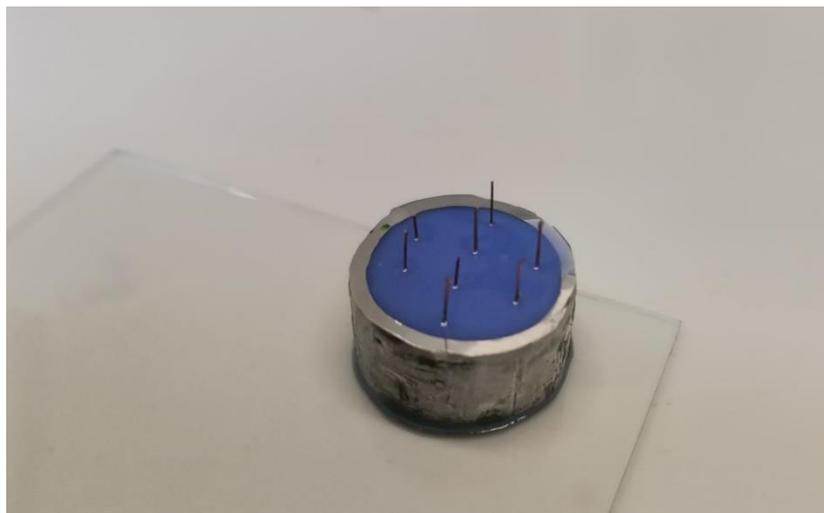


Рисунок 2.1. Микрошлиф кварцевого оптического волокна с медным покрытием

Процесс термического затвердевания эпоксидной смолы длится 15 мин, диаметр будущего шлифа составляет 20 мм, высота – 15 мм. Далее кольцо с

образцами ОВ помещается на шлифовально-полировальный станок Metaserv 250 (производство Германия) и происходит обработка торцов ОВ с помощью наждачной бумаги разного абразива. Размер зерна наждачной бумаги составляет от 55 до 13 мкм. Конечной операцией была полировка с алмазными суспензиями (9-3-1 мкм) на дисках бархата и шёлка.

В одно кольцо помещалось от 6 до 9 образцов ОВ, что позволяет свести траты на расход по длине ОВ к минимуму. Использование данной пробоподготовки дает возможность проводить измерения геометрических параметров, твердости и исследовать трещиностойкость ОВ. Из-за того, что эпоксидная смола диэлектрик, как и кварц, для исследований на сканирующем электронном микроскопе напыляли частицы углерода или использовали углеродный скотч.

2.2. Измерение механических свойств кварцевых оптических волокон

2.2.1. Измерение предела прочности методом двухточечного изгиба

Измерение предела прочности образцов ОВ методом двухточечного изгиба осуществлялся согласно схеме, изображенной на рис.2.2.

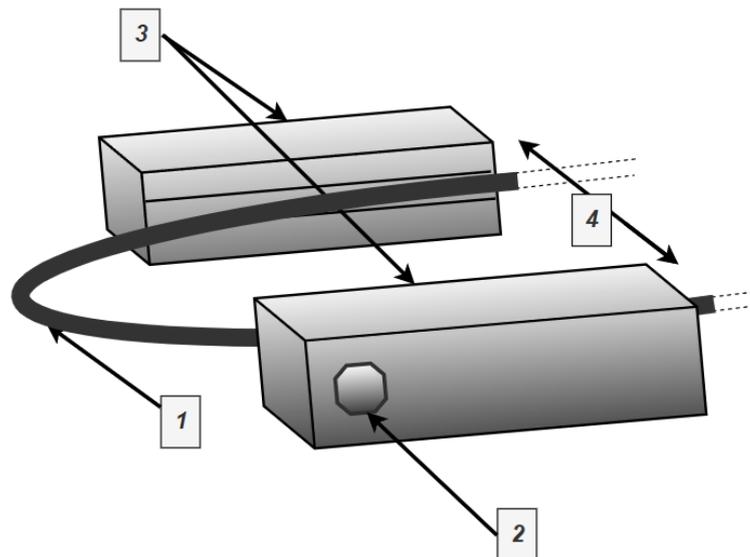


Рисунок. 2.2. Схема двухточечного изгиба оптического волокна. 1 – оптическое волокно, 2 – акустический датчик, 3 – металлические плоскопараллельные пластины, 4 – расстояние между плоскопараллельными пластинами

В данном методе ОВ размещают между двумя металлическими плоскопараллельными пластинами с «V»-образными канавками, при этом одна из пластин находится в неподвижном состоянии, а вторая перемещается с постоянной скоростью (10, 85, 630, 3000 мкм/с) на каждые 15 образцов. При уменьшении радиуса изгиба ОВ и расстояния между канавками, напряжение в вершине кварцевого волокна возрастает. При достижении критического значения ОВ разрушается. Момент разрушения фиксируется акустическим датчиком, далее производится измерение расстояния между плоскопараллельными пластинами и расчет предела прочности.

Предел прочности σ ОВ и относительное удлинение ε определено из выражений (2.1 и 2.2) [106]:

$$\sigma = \varepsilon E_0 (1 + \alpha \varepsilon), \quad (2.1)$$

где E_0 – модуль Юнга кварца, α – параметр, корректирующий нелинейность зависимости растяжения от прикладываемой нагрузки ($\alpha = 2,125$ [107]).

$$\varepsilon = 1,198 \frac{d_f}{D - d_c - 2d_g}, \quad (2.2)$$

где d_f – диаметр по кварцевой оболочке [мкм], D – зазор между плоскопараллельными пластинами [мкм], d_c – внешний диаметр ОВ по покрытию [мкм], d_g – глубина канавки пластины, в которое укладывается ОВ [мкм]. Основным преимуществом двухточечного изгиба считается малая длина волокна для одного измерения (около 30 мм). К недостаткам можно отнести завышенные значения предела прочности из-за того, что дефекты расположены хаотично, а способ нагружения влияет только на малую длину волокна.

2.2.2. Измерение предела прочности методом одноосного растяжения

Для измерения предела прочности ОВ методом одноосного растяжения были использованы разрывные машины Instron 5969 и MTS E42.503 (производства США). Испытания проводились по ГОСТ Р МЭК 60793-1-33-2014 (Волокна оптические). На рис. 2.3. (а) показана типичная схема установки для определения

прочности ОВ методом осевого растяжения и специальные изготовленные барабаны из Д16 для волокон диаметром 220 мкм по кварцу (рис. 2.3. (б)).

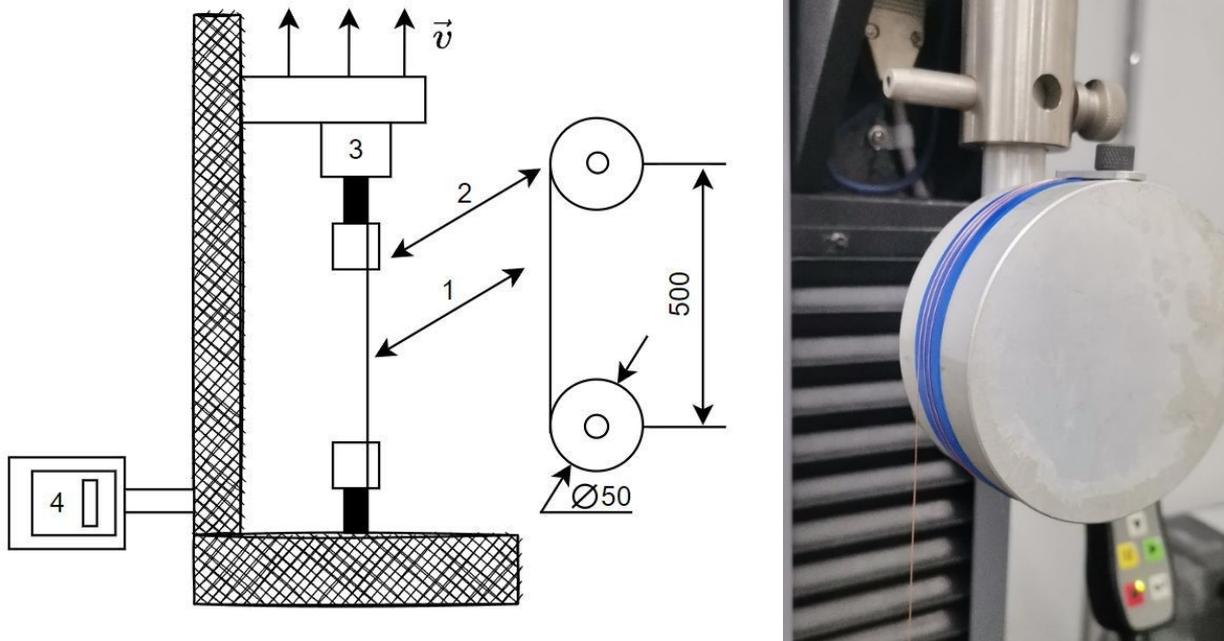


Рисунок. 2.3. а) Схема осевого растяжения кварцевых волокон – 1-оптическое волокно, 2-нагрузочные барабаны, 3-динамометрический датчик, 4-устройство контроля скорости, б) специальный натяжной барабан для «толстых» волокон $d = 90$ мм

Установка состоит из двух натяжных барабанов, шагового двигателя и тензометра. Образцы ОВ длиной 1,2 м располагаются вертикально и наматываются на натяжные барабаны (рис. 2.3 (б)) с обоих концов. С целью уменьшения проскальзывания используется специальный держатель и полиэтиленовая лента с липким слоем. Расстояние между кабестанами составляло 500 мм. Волокно разрывалось с постоянной скоростью 10, 50, 100 и 500 мм/мин по 15 измерений на каждой из них. Все образцы предварительно подвергались кондиционированию не менее 24 ч при относительной влажности $RH = 50 \pm 5$ % и температуре $T = 23 \pm 2$ °С.

В отличие от метода двухточечного изгиба, в котором область нагрузки ОВ составляет от 10 до 30 мм, в данном методе область нагрузки 500 мм. Это позволяет определять различные дефекты и неоднородности, распределенные по всей области длины нагружения, метод считается эталонным и позволяет решать спорные ситуации по определению прочностных характеристик. Предел прочности

σ ОБ рассчитывался по формуле (2.3) [108] при этом фиксировалась нагрузка, перемещение траверсы и время разрыва.

$$\sigma = \frac{P \cdot 10^3}{\pi R^2}, \quad (2.3)$$

где P – максимальная сила, при которой происходит разрыв, [Н]; πR^2 – площадь поперечного сечения ОБ, [мм²].

Параметр динамической усталости (n_d) в формуле (1.5) по физическому смыслу соответствует тангенсу угла наклона $1/\text{tg}\alpha+1$ для метода двухточечного изгиба и $1/\text{tg}\alpha-1$ для метода осевого растяжения в координатах предела прочности ОБ от скорости нагружения [76].

Предел прочности с органическими покрытиями рассчитывался исходя из того, что сначала происходило разрушение кварца из-за малого модуля упругости полиимида [109]. Для металлических покрытий можно оценить вклад металлических покрытий в предел прочности ОБ из [76] по формуле:

$$R = \frac{E_0 A_0}{E_0 A_0 + \sum_j^N E_j A_j}, \quad (2.4)$$

где E_0 – модуль Юнга кварцевого стекла (73,5 ГПа [76]), A_0 – площадь поперечного сечения кварцевого стекла, E_j , и A_j – это модуль Юнга и площади поперечного сечения каждого слоя соответственно (для N -слоев металлического покрытия).

2.3. Распределение В. Вейбулла для представления прочностных результатов испытаний

В настоящей работе предполагается, что разрушение кварцевых ОБ определяется в целом локальной прочностью его самого слабого звена элемента объема. Концепция «слабого звена» подробно применялась при исследовании многих статистических теорий локальной прочности, где изменялась только функция распределения [110-112]. Законы распределения случайных величин являются «ненормальными» и заметно отличаются от нормального распределения, который был предложен К. Гауссом. Использование концепции «слабого звена»

для описания прочности по длине ОВ впервые было предложено шведским инженером и математиком В. Вейбуллом в 1939 году [113].

Функция распределения прочности при хрупком разрушении представляется как:

$$F(\sigma_t) = 1 - \exp[-(\sigma_t / \sigma_{t0})^{2a}]$$

или

(2.5)

$$1 - F(\sigma_t) = \exp[-(\sigma_t / \sigma_{t0})^{2a}],$$

где $2a=m$ и называется показателем плотности повреждений, σ_t – прочность на разрыв ОВ при хрупком разрушении, σ_{t0} – эталонная или средняя прочность ОВ. Выражение (2.5) можно преобразовать путем двукратного логарифмирования в уравнение прямой:

$$\ln[\ln((1 - P(\sigma_t))^{-1})] = m[\ln(\sigma_t) - \ln(\sigma_{t0})] + Const, \quad (2.6)$$

где $P(\sigma_t)$ – вероятность разрушения образца, растягиваемого приложенным напряжением σ_t .

Чем больше показатель плотности повреждений m , тем меньше дисперсия прочности. Полученные данные для n образцов укладываются на вероятностную бумагу в координатах: по оси абсцисс – $\ln(\sigma)$, по оси ординат – $\ln[\ln(1/(1-P(\sigma_t)))]$ рисунок 2.4.

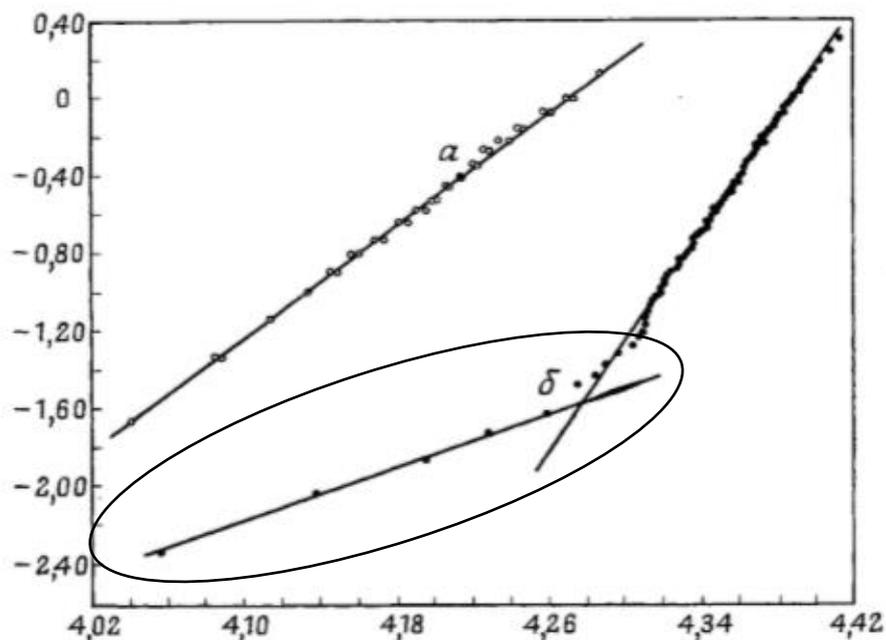


Рисунок 2.4. Типичный график В.Вейбулла прочности фарфора. Результаты на прочность двух керамик, представленные на вероятностной бумаге для экстремальных значений, а) образец из оксида бериллия (BeO) при изгибе, б) образец фарфора при изгибе. По оси абсцисс: $x = \ln \sigma$, по оси ординат: $y = \ln[\ln(1/(1 - P(\sigma_i)))]$ [47]

В случае, а) показано бездефектное распределение, но с небольшим разбросом по прочности. Часто для адекватного представления результатов требуется аппроксимация не одной прямой линией, а двумя различного наклона [47]. Выделенная область на рисунке 2.4 (б) представляет собой участок, который имеет малое значение m («лисий хвост»), точка пересечения двух этих прямых может свидетельствовать об изменении самого механизма разрушения, за который могут отвечать исключительно производственные технологические дефекты (пузыри, примеси и т. д.).

Полученные результаты по пределу прочности ОВ по формуле (2.1) распределяют в порядке возрастания. Далее в зависимости от их порядкового номера k присваивается вероятность разрушения по формуле (2.7):

$$P(\sigma_i) = \frac{(k - 0,5)}{N}, \quad (2.7)$$

где N – общее количество измерений. После вычисляется ординаты $y = \ln[\ln(1/(1 - P(\sigma_i)))]$ и абсциссы $x = \ln \sigma$, находится тангенс угла наклона полученной прямой, это и будет соответствовать показателю плотности повреждений m по которому можно сказать относится ли волокно к без дефектному, а также запас прочности который сможет выдержать волокно с определенной долей вероятности.

2.4. Методика определения твердости и трещиностойкости кварцевых волокон

Для определения интенсивности напряжения при критическом размере дефекта, в условиях плоской деформации используют коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} , вместе с тем K_{Ic} является константой материала

(трещиностойкость). Для определения трещиностойкости была адаптирована методика А. Ниихары [114], которая применима для керамических материалов:

$$K_{Ic} = 0,203a^2 HVc^{-3/2}, \quad (2.8)$$

где a – полудиагональ отпечатка индентора, [мкм]; HV – твердость материала, [МПа]; c – длина радиальной трещины, [мкм] (рис. 2.6). HV – твердость материала определялась по формуле [115]:

$$HV = \frac{463,6F}{a^2}, \quad (2.9)$$

где F – прикладываемая нагрузка на индентор.

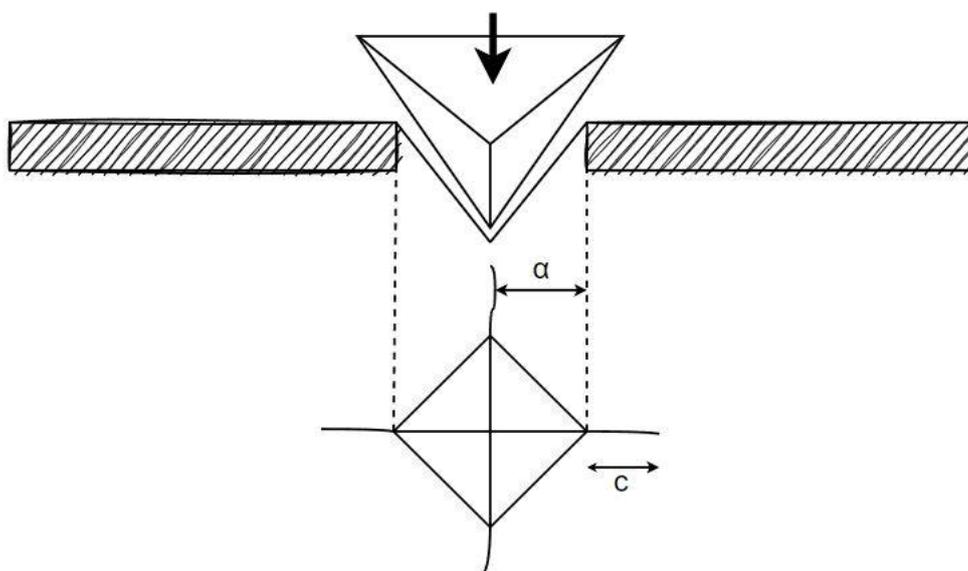


Рисунок 2.6. Схематическое изображение индентирования алмазной пирамидки А. Виккерса с образовавшимися радиальными трещинами

Измерения трещиностойкости и твердости (ГОСТ 9450-75 ДюрOMETрический анализ) проводились на микротвердомерах ТВ 5214А-5С (Россия) и KB30S (Германия), при нагрузке 100 г и времени выдержки 15 с, по 15 измерений.

2.5. Исследование волокон методом оптической и сканирующей электронной микроскопии

Для выявления структуры шлифы ОБ с медными покрытиями были подвергнуты травлению в растворе следующего состава: $K_2Cr_2O_7$ -2,0 мл, H_2SO_4 пл 1,84-8 мл, $NaCl$ (насыщ. р-р)-4 мл и H_2O -100 мл, время выдержки – 7 с.

Микроструктура потравленных шлифов и отпечатки индентирования были исследованы и сфотографированы на оптическом микроскопе «LeicaDMi8M» (Германия), при увеличениях $\times 50$, $\times 100$, $\times 200$, $\times 500$ и $\times 1000$. Структура высокого разрешения была получена на сканирующих электронных микроскопах Tescan Vega 3 и Tescan Mira 3 (Чехия) при увеличениях вплоть до $\times 300\,000$. Для обработки полученных изображений использовались программы Atlas и Axalit.

2.6. Методики измерения оптических потерь в кварцевых волокнах при экстремальных условиях эксплуатации

Исследование оптических потерь в ОВ при испытаниях на внешнее воздействие во всем временном промежутке является ключевым фактором в принятии решения о работоспособности волокна при экстремальных условиях эксплуатации. Согласно международному стандарту IEC 60793-1-40-2012 «Методы измерений и проведение испытаний. Затухание» существуют несколько методов измерения оптических потерь в ОВ, основные являются:

- метод обрыва (эталонный метод);
- метод вносимых потерь;
- метод обратного рассеяния.

В данной работе использовался метод обрыва (рис.2.7).

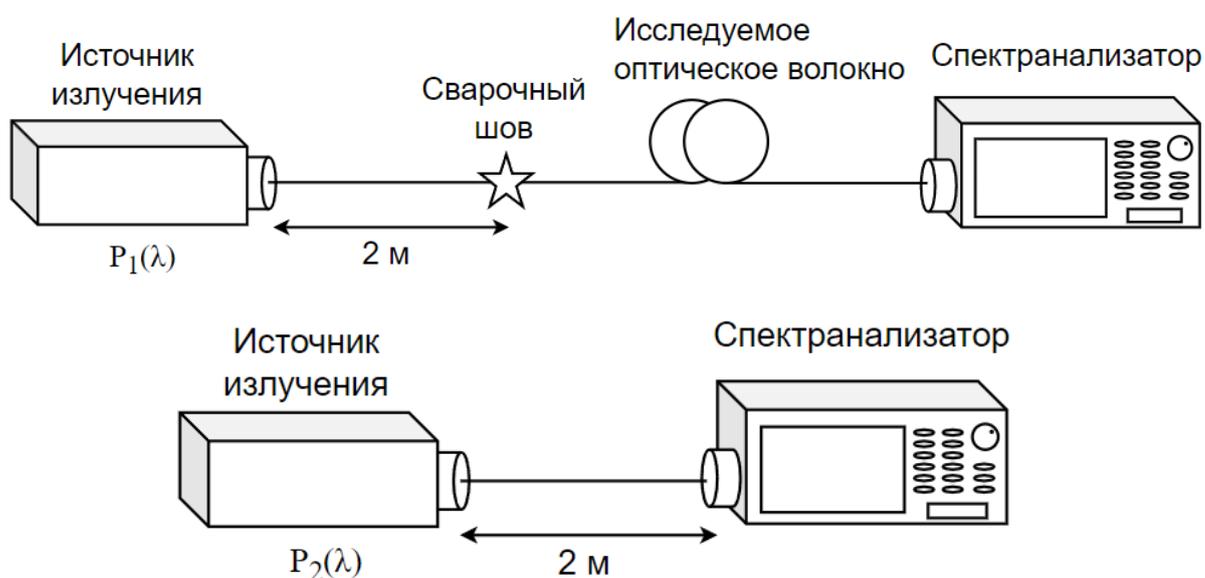


Рисунок 2.7. Принципиальная схема измерения оптической мощности в ОВ методом обрыва

Первоначально измеряется уровень мощности $P_1(\lambda)$ оптического излучения, прошедшего по исследуемому ОВ от источника излучения к приемнику. Затем отрезают ОВ недалеко от входного разъема источника (например, 2 м), подключают и повторно осуществляют измерение уровня мощности $P_2(\lambda)$. Далее рассчитываются оптические потери $A(\lambda)$ по формуле (2.10):

$$A(\lambda) = \frac{10}{L} \text{Log} \left(\frac{P_2(\lambda)}{P_1(\lambda)} \right), \quad (2.10)$$

где L – длина отрезка ОВ, $A(\lambda)$ измеряют в [дБ/Л].

В качестве источника излучения применялись лампы белого света SLS201L/M Thorlabs (США) и DH-2000 Ocean Optics (США), выбор приемника излучения был сделан в пользу спектроанализатора Yokogawa AQ6370D-22-L1-F/FC/RFC (Япония), возможна вариация источника излучения и приемника от необходимости вариации длины волны. Кроме того, источник и приемник излучения можно заменить рефлектометром.

Измерения оптических потерь в водородосодержащей среде были проведены в НЦВО РАН имени Е. М. Дианова РАН. Принципиальная схема испытаний представлена на рис. 2.8. Спектр оптической мощности можно снимать как в режиме реального времени, так и «до», «после» выдержки в атмосфере водорода.

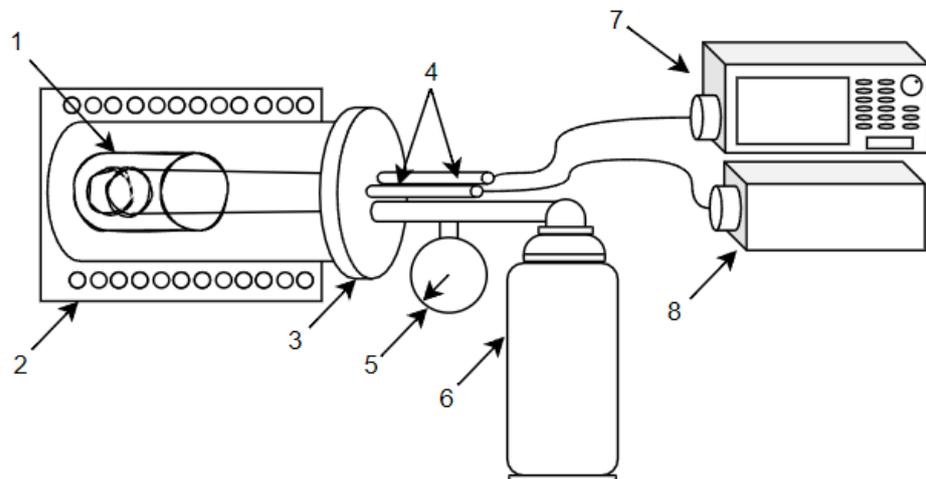


Рисунок 2.8. Схема испытаний для длительных испытаний в атмосфере водорода, 1 – оснастка с ОБ, 2 – высокотемпературная печь, 3 – испытательная камера, 4 – металлические гермовыводы, 5 – манометр, 6 – баллон водорода, 7 – спектроанализатор, 8 – источник белого света

В испытательной камере укладывали ОБ в виде восьмерок в свободной намотке $d = 80$ мм, оба конца от каждого образца ОБ выводились наружу через гермовыводы камеры. Далее один конец был подключен к источнику белого света, второй к спектроанализатору. Испытательная камера проходит опрессовку аргоном в течении суток и только тогда помещается в печь. Вывод об герметичности ОБ делают исходя из пика обертона водорода, один из главных пиков приходится на длину волны $\lambda = 1240$ нм [116].

При проведении температурных исследований для ОБ с покрытиями была использована следующая аппаратура: температурная камера Nabertherm N31/H (Германия), диапазон температур от 20 °С до 700 °С, допустимое отклонение температуры ± 5 °С), вакуумная печь TAV TVHS 20/30 (Италия), анализатор спектра оптический Yokogawa AQ6370D, камеры тепла и холода: ШС-80-01 (Россия), Еспес МС-712 (Япония) (скорость охлаждения 1,5 °С/мин, атмосфера – воздух), Агни ПКТ 48-1280-13Ф3-Н2-S2 (Россия).

2.7. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия оптических волокон

Термогравиметрический анализ (ТГА) находит широкое применение во всех областях химии, а также близких к ней областях науки. Применение ТГА возможно, если при тепловых воздействиях наблюдается изменение массы. Методы термического анализа основаны на следующих физических изменениях: возгонка, испарение, абсорбция, десорбция и адсорбция.

ТГА позволяет производить измерение массы образца в процессе его нагрева, охлаждения или выдержке при постоянной температуре печи, которая способна работать в атмосферах N_2CO_2 , Ar, O_2 и других газов, но только при атмосферном

давлении. В классическом представлении ТГА представляет собой изменение массы исследуемого образца от функции температуры $m=f(T)$ (рис. 2.9 (а)) [117].

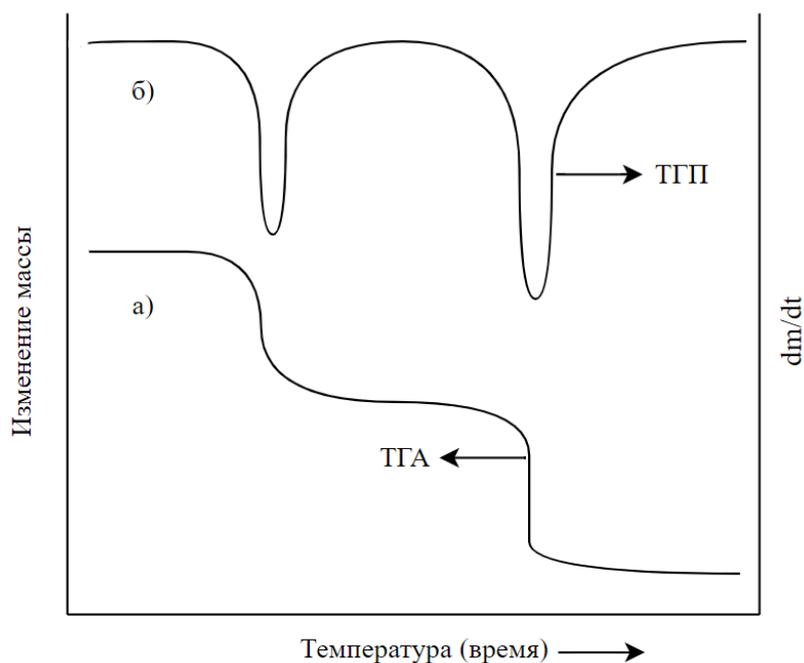


Рисунок 2.9. Сравнение ТГА-кривой (а) и термогравиметрии по производной (ТГП) (б) изменения массы

В термогравиметрии по производной (ТГП) регистрируется первая производная (скорость изменения) массы по времени от функции температуры (рис 2.9. (б)). Площадь под пиками таких кривых пропорциональна абсолютному приращению массы исследуемого образца [117].

Основным элементами любого дериватографа (рис. 2.10) являются аналитические весы и электрическая печь.

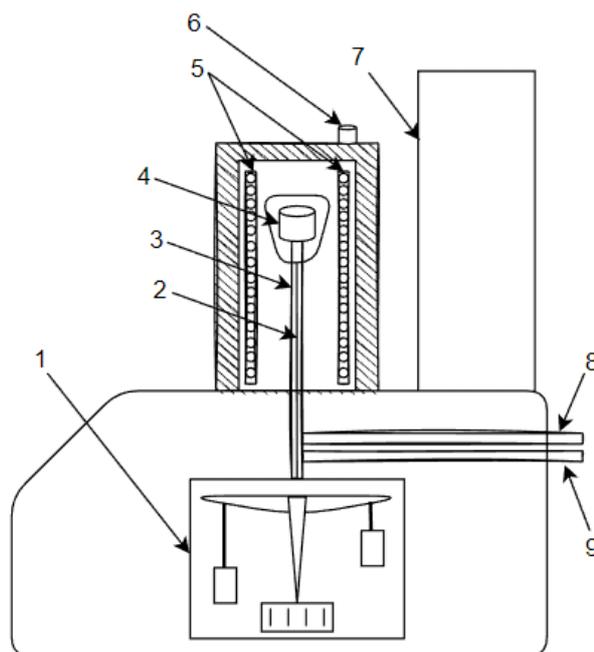


Рисунок 2.10. Схема типичного дериватографа. 1 – весовая система, 2 – термопара расположенная под тиглем с исследуемым образцом, 3 – фарфоровая трубка, 4 – тигель для образца, 5 – нагревательные элементы, 6 – выходной клапан газа, 7 – стойка, 8 – насос, 9 – подвод газа

Образцы ОВ с полиимидными покрытиями нарезали на мелкие кусочки и помещали в тигель объемом $0,75 \text{ см}^3$. Далее из рабочей зоны откачивался воздух и затем заполнялся аргоном. Тигель нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Термопара расположена прямо под тиглем с исследуемым образцом, температура измерялась с точностью $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Фиксируется изменение массы образца при нагреве с точностью $\pm 0,001 \text{ мг}$. Скорость потока аргона составляла: 25 мл/мин .

В 60-х годах прошлого века Kissinger Н. Е. показал [118, 119] что соответствующая максимуму температура $\Delta T_{\text{макс}}$ зависит от скорости нагревания по формуле:

$$\frac{d[\ln(\frac{\beta}{T_{\text{макс}}^2})]}{d(1/T_{\text{макс}})} = -\frac{E_a}{R}, \quad (2.11)$$

где β – скорость нагревания [К/мин], $T_{\text{макс}}$ – максимальная температура [К]; E_a – энергия активации [кДж/моль], R – универсальная газовая постоянная

(0,008314 кДж/(К·моль)). Таким образом, график в координатах $d[\ln(\frac{\beta}{T_{\max}^2})]$ от $1/T_{\max}$ должен представлять собой прямую линию с наклоном E/R , откуда можно оценить энергию активации процесса, в данном случае это энергия необходимая для улетучивания остаточного растворителя N-метилл-2-пирролидона и энергия активации деструкции полиимидного покрытия.

Измерение зависимости потери массы покрытия от температуры и исследование тепловых свойств с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведены на дериватографе STA 449C Jupiter (Германия) в атмосфере аргона (99,9999 %) при разных скоростях нагрева: 5, 10, 20 и 40 °С/мин. Материал тиглей – Al₂O₃, масса образцов ~15-30 мг, максимальная температура нагрева 800 °С.

2.8. Рентгенофазовый анализ оптических волокон

Фазовый анализ ОВ проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 «Shimadzu». Мишень рентгеновской трубки медь. Мощность 2 кВт. Температурная приставка: НТК 16N «Anton Paar». Материал нагревательного элемента – Pt. В таблице 2.2. представлены условия проведения фазового анализа.

Таблица 2.2. Условия проведения анализа (съемки на дифрактометре)

Диапазон угла сканирования 2θ, град	Рентгеновская трубка	Напряжение трубки, кВ	Ток трубки, мА	Скорость сканирования, град/мин	Шаг сканирования, град
от 10 до 80	Cu	30	30	1,2	0,02

Для отделения K_{β} составляющей рентгеновского излучения при проведении анализа использовался монохроматор.

На нагревательный элемент (Pt) температурной приставки помещался образец (несколько нитей «голового» оптического волокна) расположенных в один слой. Задавалась необходимая температура (исходная - 25 °С, 200 °С, 400 °С, 600 °С, 800 °С и 1000 °С). Скорость нагревания – 50 °С/мин. По достижению

заданной температуры осуществлялась выдержка в течение 10 мин. После проводился анализ. Анализ проводился в среде воздуха.

Обработка дифрактограмм и ее расшифровка проводилась с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21» и базы данных ICDD PDF-4+.

Поскольку образец укладывали тонким слоем на нагревательный элемент (Pt), то на дифрактограммах образца проявляются характеристические пики платины (углы 2θ : около 40, 46, 67 °).

Выводы по главе 2

1. Разработаны методики определения трещиностойкости и пробоподготовки для оптических волокон без покрытия и с различными покрытиями.

2. Впервые предложен метод измерения радиальных трещин в кварцевом волокне микронного размера с помощью индентора А. Виккерса при нагрузке 100 г.

3. Описана статистика В. Вейбулла, это распределение дает отчетливое представление прочностных результатов. Показано, что по оценке показателя плотности повреждения m можно классифицировать оптическое волокно как бездефектное или отнести его к браку.

4. Представлены современные стандарты и рекомендации по измерению оптических потерь в волокнах при экстремальных условиях эксплуатации.

5. Применена впервые методика нахождения энергии активации процесса деструкции по Киссинджеру в полиимидных покрытиях с помощью термогравиметрического анализа при различных скоростях нагрева, а также оценены тепловые свойства методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Исходя из уравнения Аррениуса рассчитан срок службы. Фазовый состав кварца был исследован рентгенофазовым методом.

Основные результаты, содержащиеся в главе, отражены в публикациях автора [40, 41, 51, 55, 59, 116, 140].

ГЛАВА 3. КОНСТРУКЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ КВАРЦЕВЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН БЕЗ ПОКРЫТИЯ, С ПОЛИИМИДНЫМ И УГЛЕРОД/ПОЛИИМИДНЫМ ПОКРЫТИЯМИ

В главе рассмотрены оптические волокна без покрытия их структура, прочность и трещиностойкость. Показано сравнение механических характеристик оптических волокон, вытянутых без покрытия и волокон у которых покрытие удалялось химическим путем. Построены графики В. Вейбулла и найден показатель плотности напряжений m . Определен параметр динамической усталости n_d с использованием метода двухточечного изгиба и метода осевого растяжения. Установлено методом двухточечного изгиба, что у оптических волокон, с которых покрытие удаляли химическим путем, после вытяжки прочность увеличилась в 3 раза это связано с заполнением покрытием трещин (обратный эффект Ребиндера). Также в главе сделан большой акцент на оптические волокна с полиимидными и углерод/полиимидными покрытиями, определены важнейшие характеристики механики разрушения, а именно прочность и трещиностойкость. С помощью термогравиметрического анализа обнаружено, испарение остаточного растворителя, рассчитана энергия активации деструкции полиимидного покрытия и спрогнозирован срок службы при различных температурах. Приведены оптические потери при критических температурах. Построены графики В. Вейбулла, найден показатель плотности напряжений m , рассчитан параметр динамической усталости n_d и определен срок службы оптических волокон с полиимидным и углерод/полиимидным покрытиями как при нормальных климатических условиях, так и при воздействии высокой температуры.

3.1. Размеры характерных дефектов, прочностные испытания и распространение радиальных трещин от идентифицирования в реальном оптическом волокне без покрытия

Для определения структуры и наличия трещин были подготовлены шлифы с кварцем без покрытия, далее они были отполированы на кругах из бархата и шелка с алмазными суспензиями более 6 ч. Геометрические параметры, структура и наличие дефектов исследованы на сканирующем электронном микроскопе при больших увеличениях (рис. 3.1.).

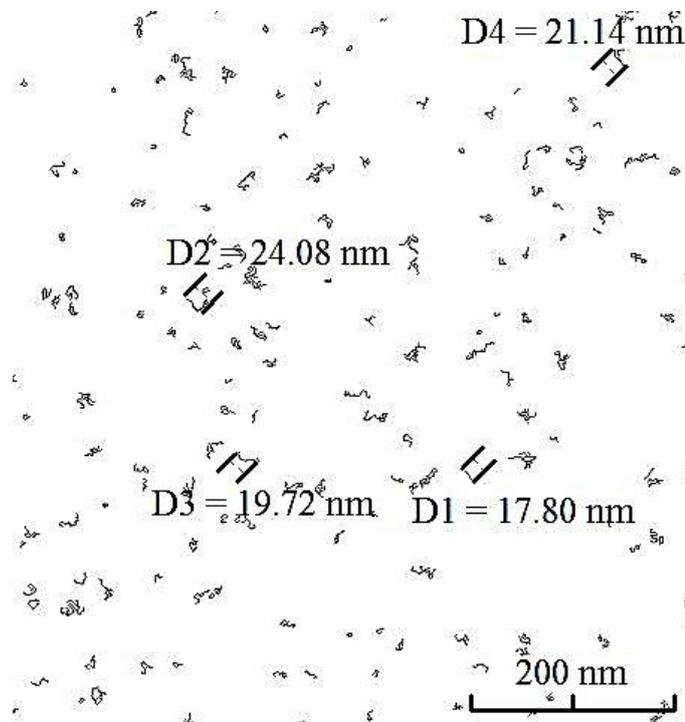


Рисунок 3.1. Структура кварцевых волокон с применением детектора Кэнни, увеличение $\times 300\,000$

Использование детектора границ Кэнни (обнаружения границ изображения) позволило выявить размер минимального характерного дефекта (трещины) структуры кварцевого волокна при больших увеличениях. Средняя длина трещин составила порядка 20 нм, что полностью подтверждает теорию А. Гриффитса о наличии в хрупких телах маленьких трещин ответственных за хрупкое разрушение материала. При исследовании дефекты (трещины) представляли в виде эллипса. Независимо от глубины шлифовки и полировки изменения характерных дефектов

не наблюдали. В литературе нет данных, которые бы говорили о возможности изменения характерных дефектов структуры при приготовлении шлифов.

По формулам (2.1) и (2.3) рассчитана прочность и построены графики В. Вейбулла ОВ без покрытия после вытяжки и после химического травления волокна с полиимидным покрытием в кипящей серной кислоте (Рис 3.2., 3.3. и 3.4) измеренные методом двухточечного изгиба и методом одноосного растяжения.

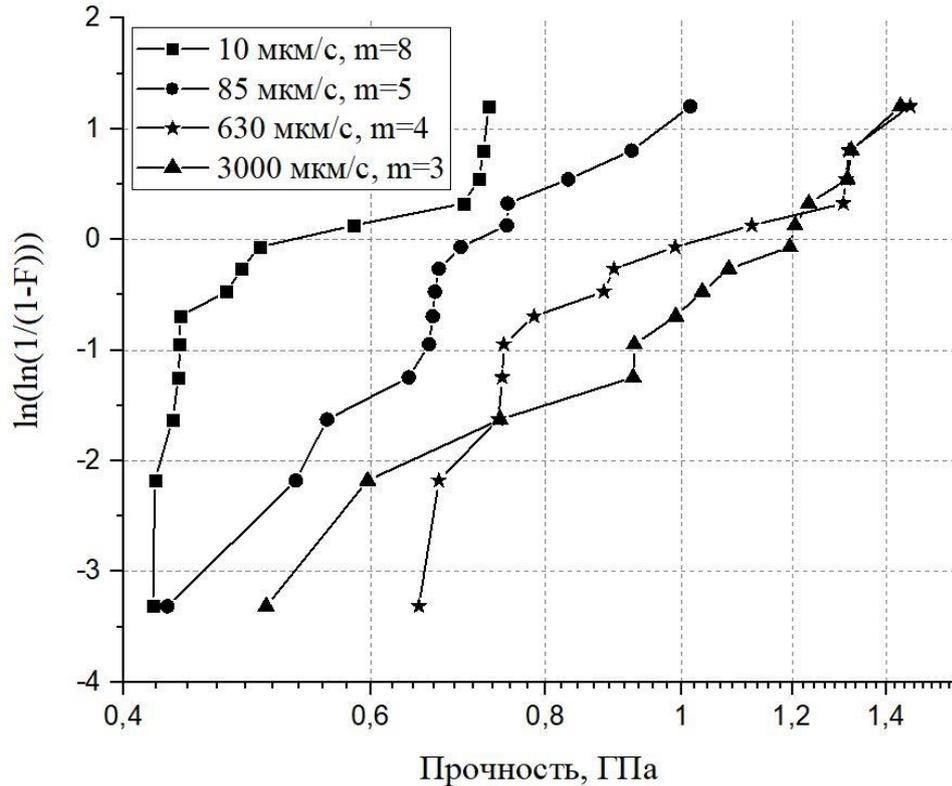


Рисунок 3.2. Распределение В. Вейбулла для ОВ без покрытия, измеренного методом двухточечного изгиба, после вытяжки

На графиках также найден показатель плотности напряжения m . Образцы ОВ после вытяжки необходимо было измерять сразу же, из-за постоянного воздействия окружающей среды. Волокна с полиимидным покрытием удалось травить только в области места разрыва ~ 500 мм для метода осевого растяжения и на барабаны наматывались только ОВ с органическим покрытием.

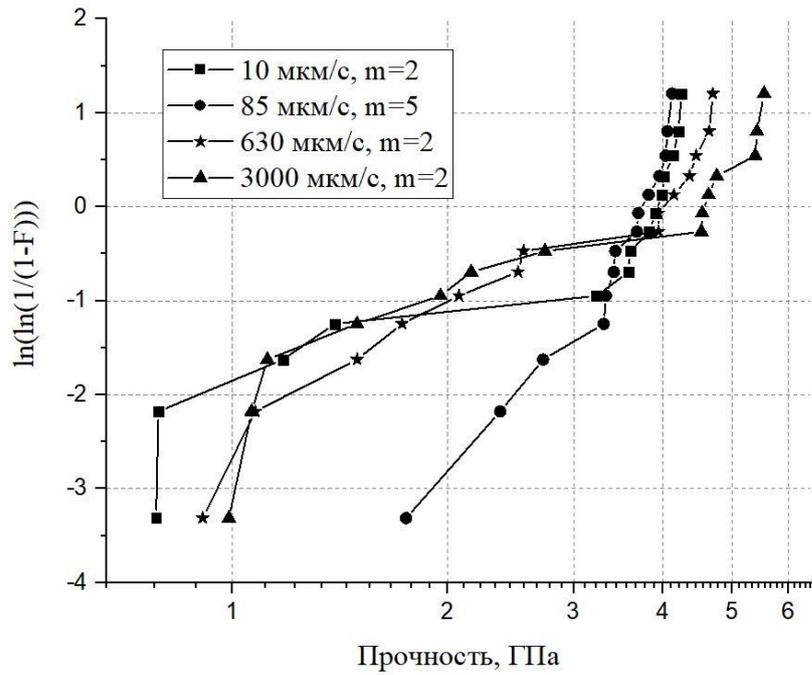


Рисунок 3.3. Распределение В. Вейбулла для ОВ без покрытия, измеренного методом двухточечного изгиба (полиимид, стравленный в кипящей серной кислоте)

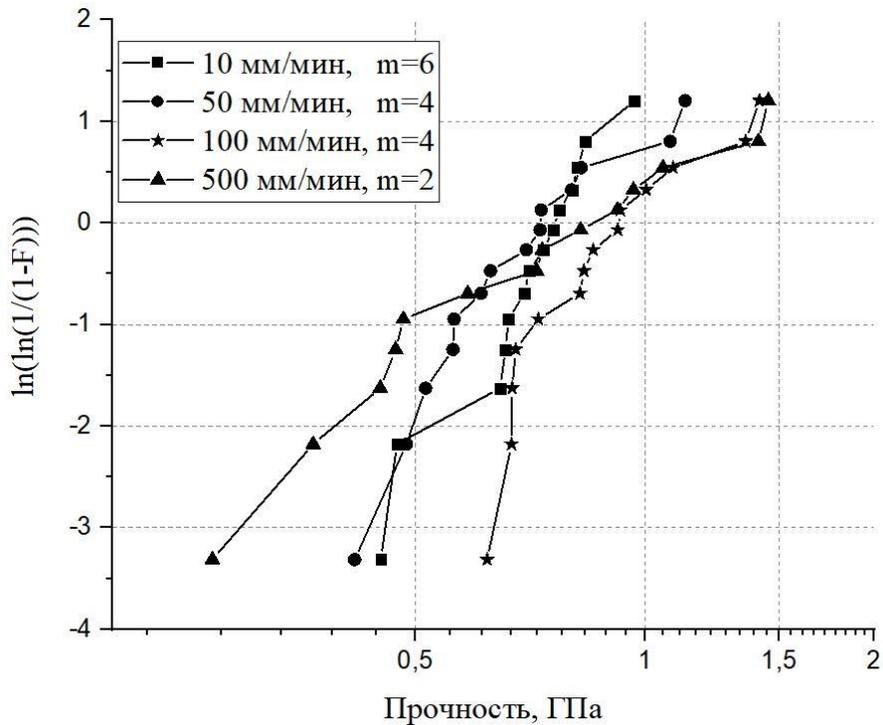


Рисунок 3.4. Распределение В. Вейбулла для ОВ без покрытия, измеренного методом осевого растяжения (полиимид, стравленный в кипящей серной кислоте)

Из рисунка 3.2 видно, что при вероятности разрушения $F = 50\%$ ОВ без покрытия имеет прочность 0,49 ГПа, 0,67 ГПа, 0,90 ГПа и 1,08 ГПа для каждой

скорости (10, 85, 630 и 3000 мкм/с), соответственно. Наблюдали при увеличении скорости нагружения рост прочности. Показатель плотности напряжений имеет большой наклон кривой, $m \sim 3-8$, что говорит о большом количестве дефектов в ОВ и непригодности его использования в дальнейшем. Исходя из того, что метод двухточечного изгиба дает завышенные значения по сравнению с методом осевого растяжения, можно предположить, что прочность ОВ без покрытия будет меньше 0,50 ГПа для метода осевого растяжения.

При вероятности разрушения $F = 50 \%$ ОВ после химического травления покрытия прочность составила: 3,82 ГПа, 3,68 ГПа, 3,94 ГПа и 4,53 ГПа для разных скоростей нагружения, соответственно, то есть в 3-4 раза больше чем у ОВ без покрытия после вытяжки. Показатель плотности напряжений имеет такой же большой наклон, как и при стандартной вытяжке ОВ без покрытия. Разрушение происходит под воздействием в том числе агрессивной окружающей среды, взаимодействие с которой минимизирует заполнение трещин полиимидом. Исключение активного взаимодействия среды не приводит к падению прочности больше чем в 3 раза [120]. По-видимому, дальнейшее увеличение прочности обусловлено обратным эффектом Ребиндера [87].

На рисунке 3.4. при вероятности разрушения $F = 50 \%$ прочность ОВ составляет 0,74 ГПа, 0,70 ГПа, 0,85 ГПа и 0,73 ГПа при разных скоростях (10, 50, 100 и 500 мм/мин), соответственно. Показатель плотности напряжений $m \sim 2-6$, что говорит о большом разбросе прочности, как и в предыдущих случаях. Как было описано выше, метод двухточечного изгиба дает завышенные результаты по сравнению с методом осевого растяжения из-за хаотичного расположения дефектов по длине ОВ. В таблице ниже представлены результаты по прочности ОВ без покрытия, а также параметр динамической усталости измеренные методом двухточечного изгиба и методом осевого растяжения.

Таблица 3.1. Прочность и динамическая усталость оптических волокон без покрытия определенные разными методами

Наименование ОВ	σ , ГПа Изгиб*	σ , ГПа Растяжения**	n_d Изгиб	n_d растяжение
ОВ без покрытия (покрытие стравлено хим. путем)	$3,18 \pm 0,83$	$0,71 \pm 0,08$	11	10
	$3,47 \pm 0,43$	$0,68 \pm 0,12$		
	$3,20 \pm 0,89$	$0,86 \pm 0,15$		
	$3,46 \pm 1,10$	$0,75 \pm 0,20$		
ОВ без покрытия после вытяжки	$0,56 \pm 0,09$	-	10	-
	$0,73 \pm 0,11$			
	$1,01 \pm 0,18$			
	$1,07 \pm 0,17$			

*при скоростях 10, 85, 630, 3000 мкм/с.

**при скоростях 10, 50, 100, 500 мм/мин.

Параметр динамической усталости n_d у волокон без покрытия значительно не изменяется, но остается низким (по ГОСТ параметр динамической усталости должен быть ≥ 18 [76]). Прочность ОВ без покрытия и показатель плотности напряжений m хорошо согласуется с литературными данными $\sigma=0,40$ ГПа и $m=2-6$, соответственно [49]. Полученный результат высокой прочности на изгиб ОВ без покрытия, стравленного в кипящей серной кислоте объясняется тем, что полиимид смачивает поверхность кварца при вытяжке ОВ и заполняет трещины, что и дает основания для предположения о реализации обратного эффекта Ребиндера [87]).

По формуле (2.8) найдена расчетная величина параметра интенсивности напряжений K_{Ic} для радиальных трещин (рис. 3.5). Средняя длина радиальных трещин составила 11 мкм в волокне без покрытия. Место попадания индентора была чистокварцевая сердцевина многомодового ОВ по 15 измерений.

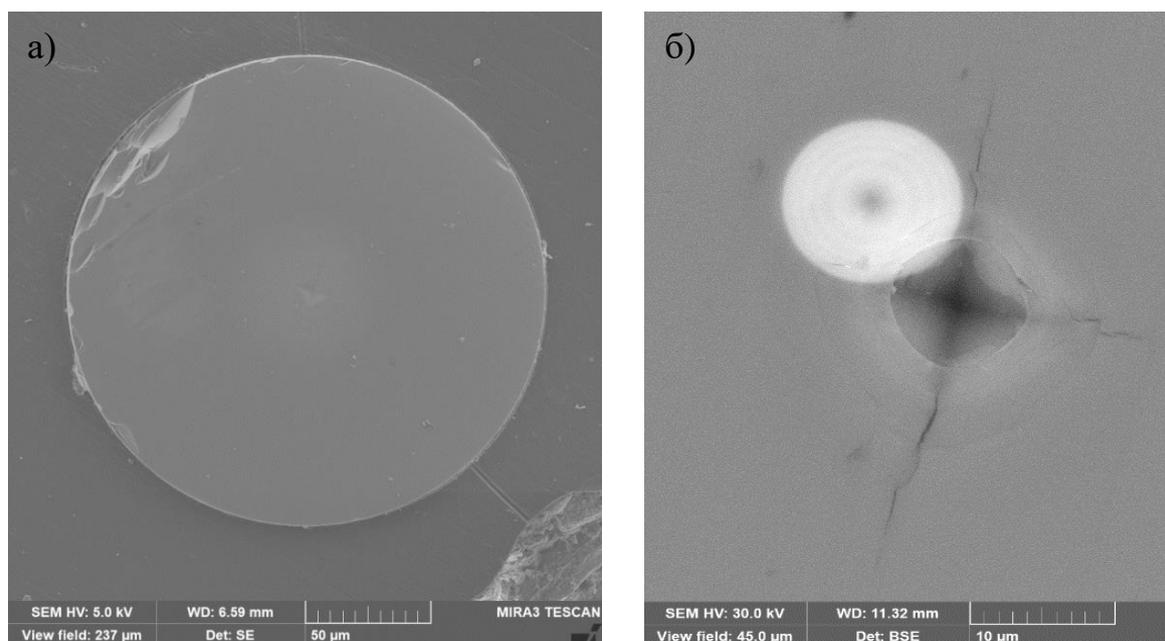


Рисунок 3.5. а) внешний вид торца кварцевого волокна без покрытия, увеличение $\times 900$. б) отпечаток индентора рядом с сердцевиной, увеличение $\times 4600$

Микротвердость (формула (2.9)) ОВ без покрытия составила 950 HV 0,1, у стравленного волокна в кипящей серной кислоте твердость была 812 HV 0,1, средняя полудиагональ отпечатка индентора составила $a = 5$ мкм. Трещиностойкость получилась равной: $K_{1c} = 1,17 \pm 0,33$ МПа \cdot м $^{1/2}$ и $K_{1c} = 1,31 \pm 0,18$ МПа \cdot м $^{1/2}$, для кварцевого волокна без покрытия после вытяжки и волокна где покрытие удалялось химическим путем, соответственно, изменения параметра интенсивности напряжений находятся в пределах погрешности друг с другом. В ряде работ представлены близкие результаты по трещиностойкости кварца $K_{1c} = 0,80 \div 1,75$ МПа \cdot м $^{1/2}$ [121-125]. Таким образом, показано, что метод А. Ниихары [114] для керамических материалов при использовании алмазного индентора А. Виккерса позволяет корректно определять трещиностойкость на кварцевых волокнах.

Иногда при вдавливании алмазной пирамидки при нагрузке 100 г радиальных трещин не наблюдалось (рис.3.6 (а)) как и в работе [19] при внедрении алмазного индентора кубической формы с нагрузкой менее 25 г.

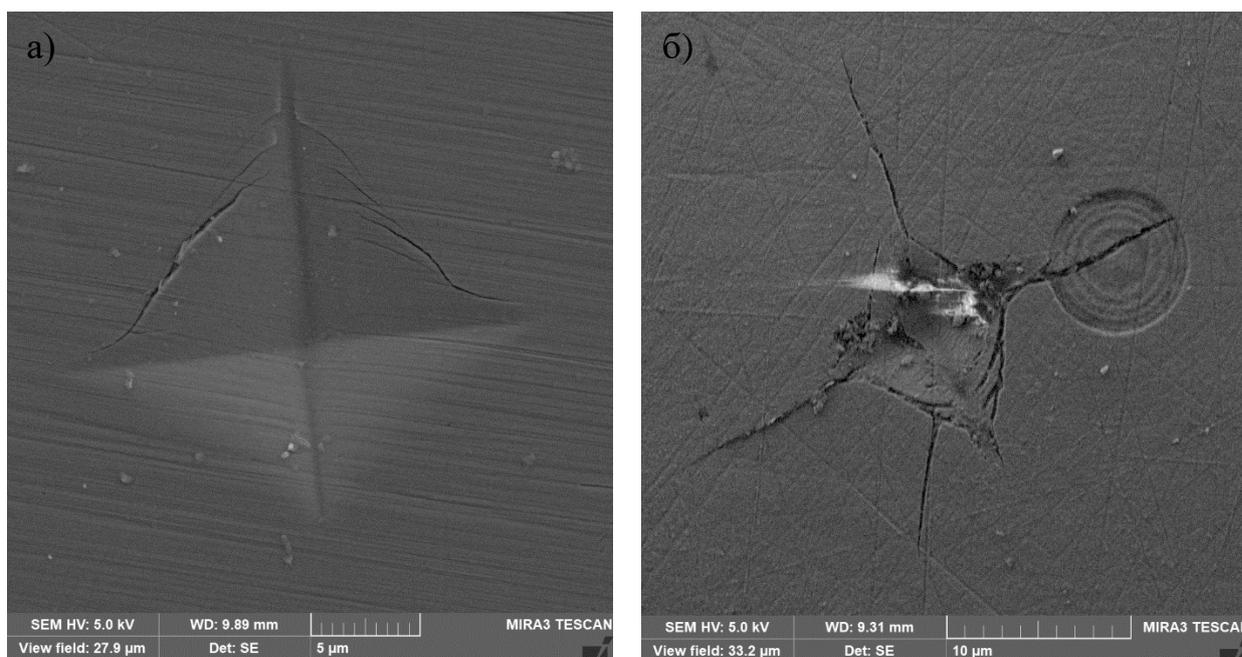


Рисунок 3.6. а) Внешний вид индентора в кварцевом волокне без покрытия и радиальных трещин, увеличение $\times 7500$. б) Внешний вид индентора в кварцевом волокне без покрытия потравленный в HF, увеличение $\times 6300$

Проблема может быть решена травлением шлифа в концентрированной плавиковой кислоте HF, при выдержке 10 с (рис.3.6 (б)). Важно, то что протравленные радиальные трещины остаются такой же длины, как если бы удалось сразу их обнаружить без травления, это подтверждается количеством внедрений алмазного индентора более 15 раз в чистый кварц.

3.2. Прочность оптического волокна с органическими покрытиями

В таблице 3.2. представлены результаты исследования прочности и динамической усталости ОВ с полиимидными и углерод/полиимидными покрытиями измеренными методами осевого растяжения и двухточечного изгиба при разных скоростях нагружения.

Таблица 3.2. Результаты механических испытаний оптических волокон с органическими покрытиями

Наименование	σ двухточечный изгиб*, ГПа	σ растяжение**, ГПа	n_d изгиб, ГПа	n_d растяже- ние, ГПа
Оптическое волокно с полиимидным покрытием	$5,68 \pm 0,05$	$4,85 \pm 0,06$	27	20
	$6,25 \pm 0,05$	$5,25 \pm 0,07$		
	$6,75 \pm 0,05$	$5,39 \pm 0,03$		
	$7,19 \pm 0,07$	$5,97 \pm 0,07$		
Оптическое волокно с углерод/полиимидным покрытием	$3,41 \pm 0,10$	$3,74 \pm 0,08$	77	293
	$4,11 \pm 0,22$	$3,57 \pm 0,09$		
	$4,52 \pm 0,08$	$3,62 \pm 0,05$		
	$4,65 \pm 0,09$	$3,68 \pm 0,03$		

*При скорости 10, 85, 630, 3000 мкм/с

**При скорости 10,50, 100, 500 мм/мин

Из таблицы 3.2 следует, что, при увеличении скорости нагрузки возрастает и предел прочности ОВ с полиимидным покрытием. Обширное количество публикаций подтверждают тот факт, что величина σ для волокон с полиимидным покрытием находится в диапазоне 5-6 ГПа [126-129]. Подтверждено экспериментально, что метод двухточечного изгиба дает завышенные результаты по прочности ОВ и может быть применен только в условиях коротких длин волокон, при разрешении спорных ситуаций, необходимо использовать метод осевого растяжения (эталон). Предел прочности ОВ с углерод/полиимидным покрытием значительно меньше, чем у ОВ с полиимидным защитным покрытием, это происходит из-за растрескивания углеродного подслоя [61] раньше самого кварца и получается, что параметр динамической усталости тоже найден для подслоя углерода. Поэтому следует, учитывать выбор покрытия под различные задачи и жертвовать прочностью или герметичностью ОВ. Таким образом, срок

службы для ОВ с углерод/полиимидными покрытиями через параметр динамической усталости рассчитывать некорректно.

На рисунке 3.7 и 3.8 представлены типичные графики распределения В. Вейбулла для ОВ с полиимидными и углерод/полиимидными покрытиями измеренные разными методами, из которых можно определить показатель плотности напряжений m .

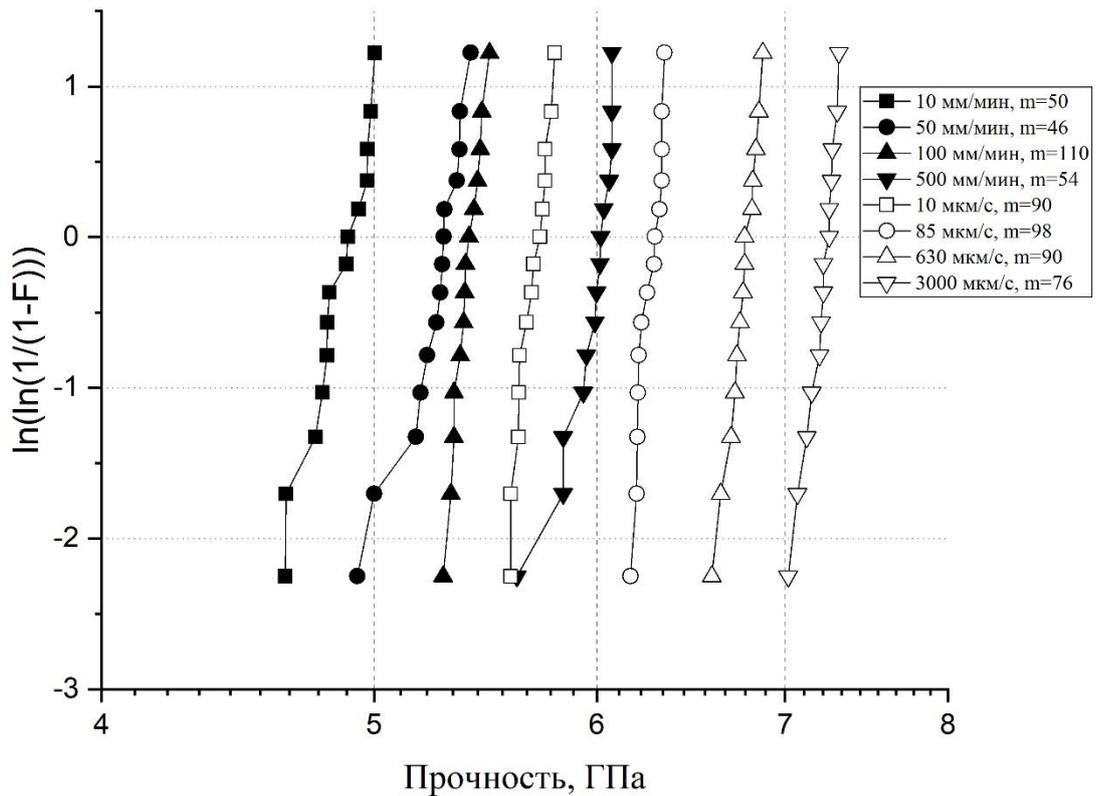


Рисунок 3.7. Графики Вейбулла прочности ОВ с полиимидным покрытием измеренные разными методами, закрашенные фигурки – метод осевого растяжения, выколотые фигурки – метод двухточечного изгиба

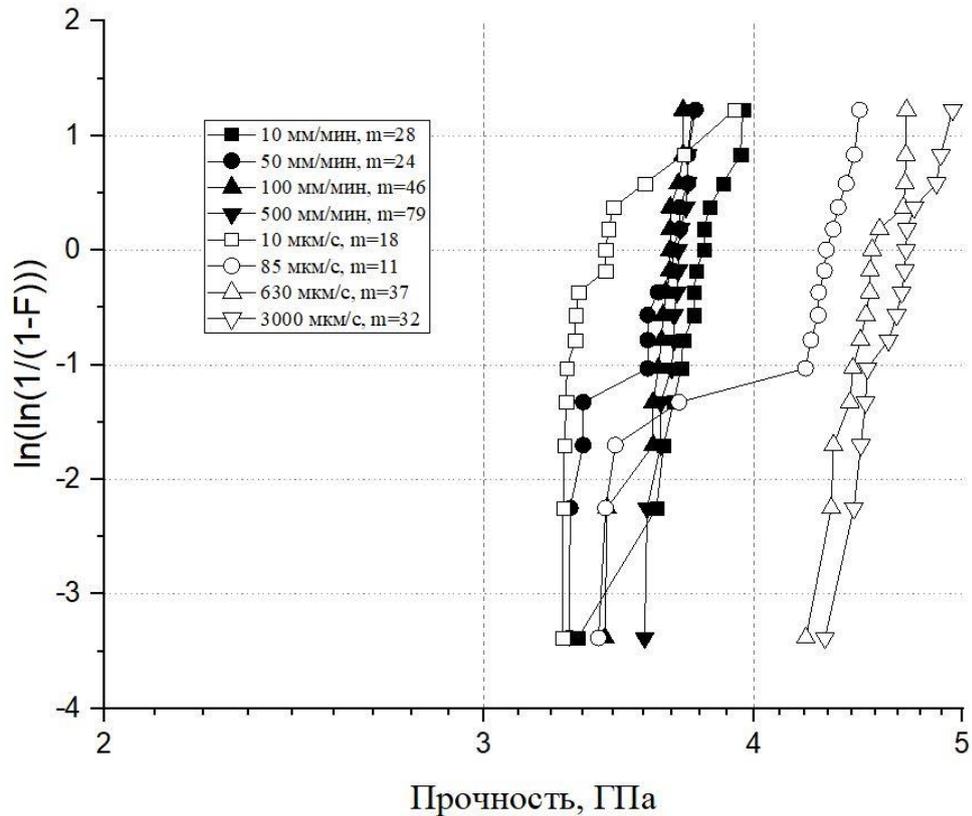


Рисунок 3.8. Графики Вейбулла прочности ОВ с углерод/полиимидным покрытием измеренные разными методами, закрашенные фигурки – метод осевого растяжения, выколотые фигурки – метод двухточечного изгиба

Из рисунка 3.7 следует что при вероятности разрушения $F = 50\%$ ОВ с полиимидным покрытием имеет прочность 5,69 ГПа, 6,26 ГПа, 6,76 ГПа и 7,21 ГПа для каждой скорости (10, 85, 630 и 3000 мкм/с), соответственно, измеренной методом двухточечного изгиба. Показатель плотности напряжений имеет малый наклон $m \sim 76-90$. Прочность ОВ с полиимидным покрытием измеренная методом осевого растяжения при разных скоростях нагружения (10, 50, 100 и 500 мм/мин) при вероятности $F = 50\%$ оказалась равной 4,87 ГПа, 5,27 ГПа, 5,40 ГПа и 5,99 ГПа, соответственно. Показатель плотности напряжений также имеет малый наклон на всех скоростях $m \sim 46-110$. В обоих методах измерения прочности ОВ с полиимидным покрытием наблюдается зависимость увеличения прочности от увеличения скорости нагружения. Таким образом, можно сделать вывод, что в

волокне с полиимидным покрытием низкое содержание дефектов по длине так как параметр плотности напряжений $m > 50$.

На рисунке 3.8 наблюдается нестабильность показателя плотности напряжений и малая прочность, как методом одноосного растяжения, так и методом двухточечного изгиба, как было сказано ранее, это связано с разрушением сначала подслоя аморфного углерода, поэтому также параметр m найден для подслоя углерода. На практике было выявлено, что ОВ с углерод/полиимидным покрытием имеющее прочность более 3,50 ГПа, измеренного методом осевого растяжения, является стабильным в плане передачи сигнала и прохождения пружинного теста при натяжении 0,69 ГПа (1%) километровых длин.

3.3. Трещиностойкость оптических волокон с органическими покрытиями

Расчетную величину K_{Ic} определяли для трещин размером $l \sim 20$ нм (именно такую длину имели дефекты, обнаруженные у волокон методом сканирующей электронной микроскопии при больших увеличениях – до $\times 300\,000$, рис. 3.1).

$$K_{Ic} = C\sigma\sqrt{\pi l} = 1,54 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}, \quad (3.1)$$

где $C \sim 1$ – коэффициент учитывающий форму образца; σ – критическая прочность для данного размера дефекта, ГПа.

Для кварцевых волокон в полиимидном покрытии была принята экспериментально определенная величина $\sigma = 5,5$ ГПа. Для экспериментального определения трещиностойкости применяли формулу (2.8). Микротвердость ОВ с полиимидным покрытием составила 1000 HV 0,1. Средняя длина радиальных трещин от алмазной пирамидки А. Виккерса оказалась равна 8 мкм (рис. 3.9 (б)).

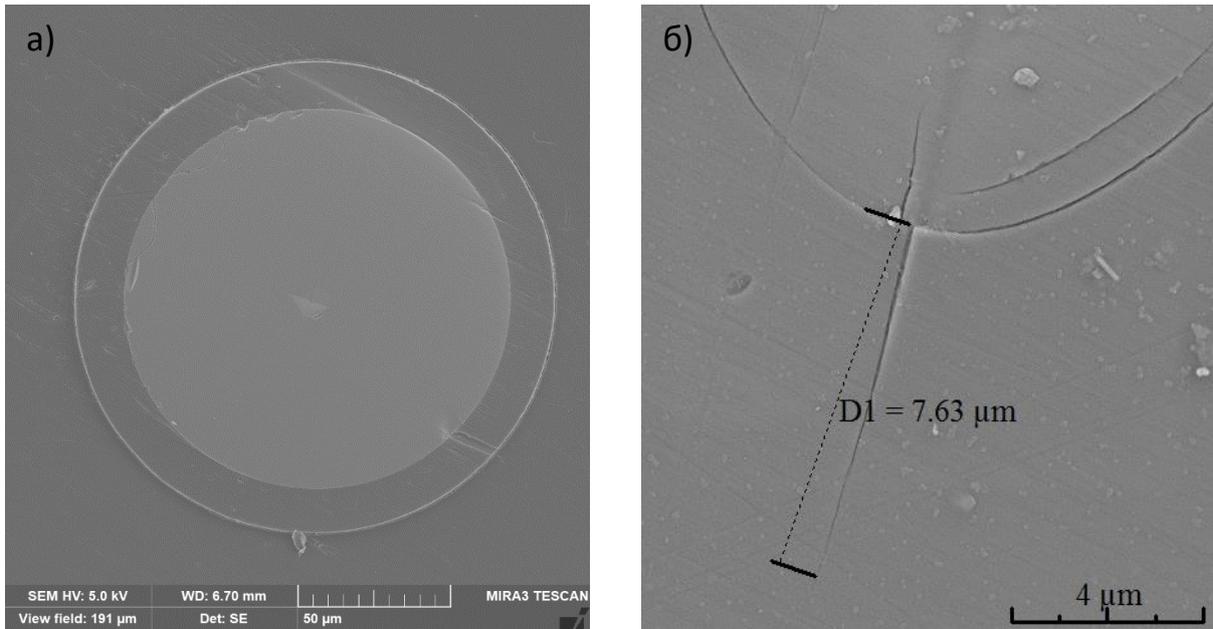


Рисунок 3.9. Оптическое волокно с полиимидным покрытием, а) торец оптического волокна с полиимидным покрытием, увеличение $\times 1000$, б) размер радиальной трещины от отпечатка А. Виккерса в волокне с полиимидным покрытием, увеличение $\times 1500$

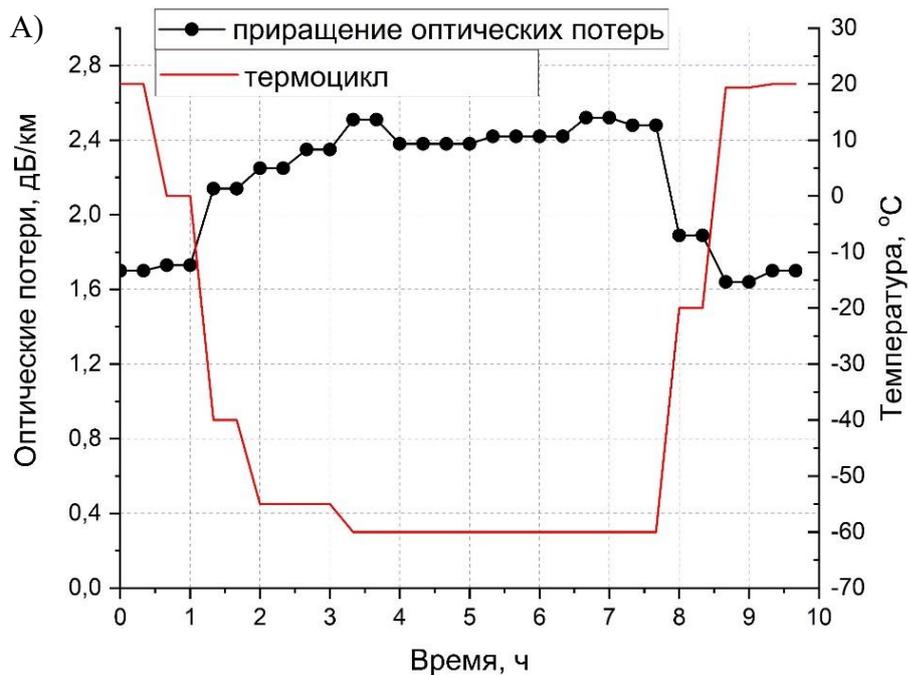
Трещиностойкость ОВ с полиимидным покрытием составила $K_{1c} = 1,45 \pm 0,38 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. У волокон с углерод/полиимидным покрытием трещиностойкость и твердость не изменилась, этого следовало ожидать из-за тонкостенного слоя углерода ($\sim 50 \text{ нм}$). Большее среднее значение параметра интенсивности напряжений ($K_{1c} = 1,45 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), чем у ОВ без покрытия позволило предположить, что полиимидное покрытие оказывает положительное влияние на прочность и трещиностойкость благодаря высокой смачиваемости кварца полиимидом (обратный эффект Ребиндера [87]). В ряде работ приведено максимальное значение для кварца $K_{1c} = 0,78 \div 1,75 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [79, 80], что в целом согласуется с данными настоящего исследования.

В связи с корреляцией между K_{1c} и $\sigma_{\text{вол}}$ у кварца следовало ожидать, что одновременно с прочностью повысится трещиностойкость новых волокон с полиимидными покрытиями, что и было подтверждено экспериментально. Таким образом, методика, основанная на традиционных представлениях о разрушении [66], позволяет прогнозировать трещиностойкость кварцевых волокон. Большое

соответствие между данными, представленными в литературных источниках, и расчетными и экспериментальными значениями K_{1c} , а также значениями, определенными по методу А. Ниихары [114], свидетельствует о корректности его методики применительно к кварцевым волокнам.

3.4. Оптические потери при воздействии высоких, низких температур и в атмосфере водорода

Экстремальные условия часто определяются выдержкой ОВ при критических воздействиях. Так ОВ с полиимидным покрытием было исследовано на рабочих температурах -70°C и 300°C . Оптические потери были измерены на длине волны 1550 нм, с помощью метода обрыва. На рис. 3.10 представлены графики зависимости оптических потерь, температуры ОВ от времени.



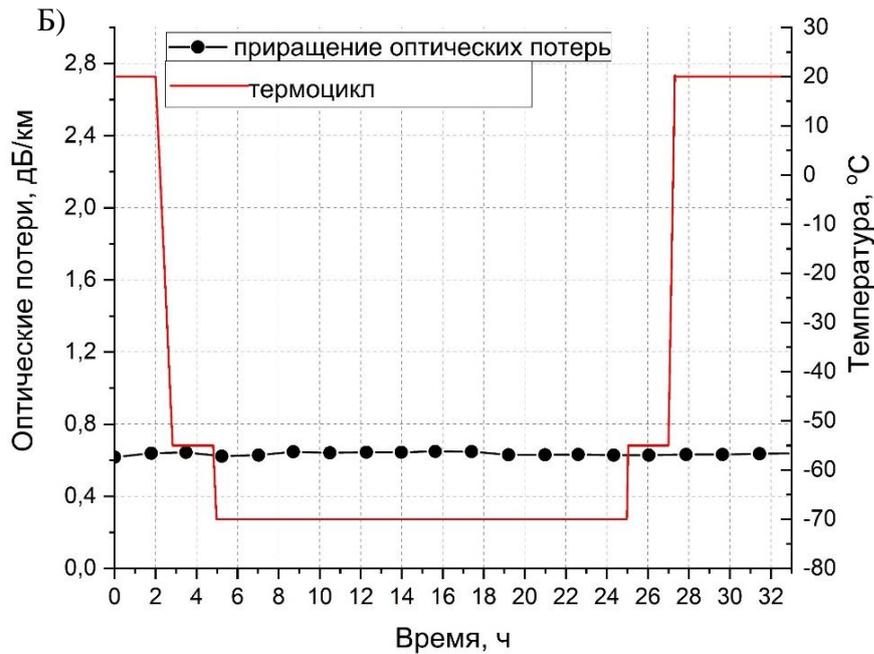


Рис. 3.10: Зависимость оптических потерь на длине волны 1550 нм и температуры ОВ от времени. а) неотожженное ОВ в полиимидном покрытии; б) ОВ в полиимидном покрытии после термообработки при рабочей температуре 300 °С

Как видно из рисунка 3.10 оптические потери в неотожженном ОВ составили величину примерно 1,7 дБ/км, при охлаждении этого образца до температуры около -25 °С наблюдается резкий рост оптических потерь на 0,8 дБ/км, а при дальнейшем понижении температуры до -60 °С существенного изменения оптических потерь не наблюдается.

При обратном повышении температуры до комнатной, оптические потери в неотожженном образце релаксируют до уровня 1,7 дБ/км. В отожженном при рабочей температуре 300 °С образце ОВ начальные оптические потери составляют величину около 0,6 дБ/км и существенно не изменяются при снижении температуры до -70 °С. Также было показано, что в полиимидном покрытии возможно присутствие остаточного растворителя N-метил-2-пирролидона (НМП), который вызывает рост оптических потерь при низких температурах. Температура кристаллизации НМП составляет -25 °С, при этом плотность кристаллического НМП выше на 24% чем жидкого (1,25 г/см³ и 1,03 г/см³, соответственно) [130], поэтому при кристаллизации остаточного НМП напряжения в лаке усиливаются.

Наблюдаемый высокий уровень начальных оптических потерь у неотожженного образца объясняется микроизгибами волокна, которые возникают вследствие напряжений в жестком полиимидном покрытии. Действительно, в высушенном лаке остаются напряжения растяжения, поскольку лак сжимается при испарении растворителя, а вследствие того, что на практике всегда присутствует некоторая неконцентричность покрытия напряжения лака приводят к микроизгибам волокна. В отожженном образце дополнительных оптических потерь не наблюдается, видимо, в процессе отжига происходит перестройка структуры полиимидного лака со снятием напряжений. При нагреве ОВ с полиимидным покрытием «ступенькой» оптические потери не изменяются (рисунок 3.11).

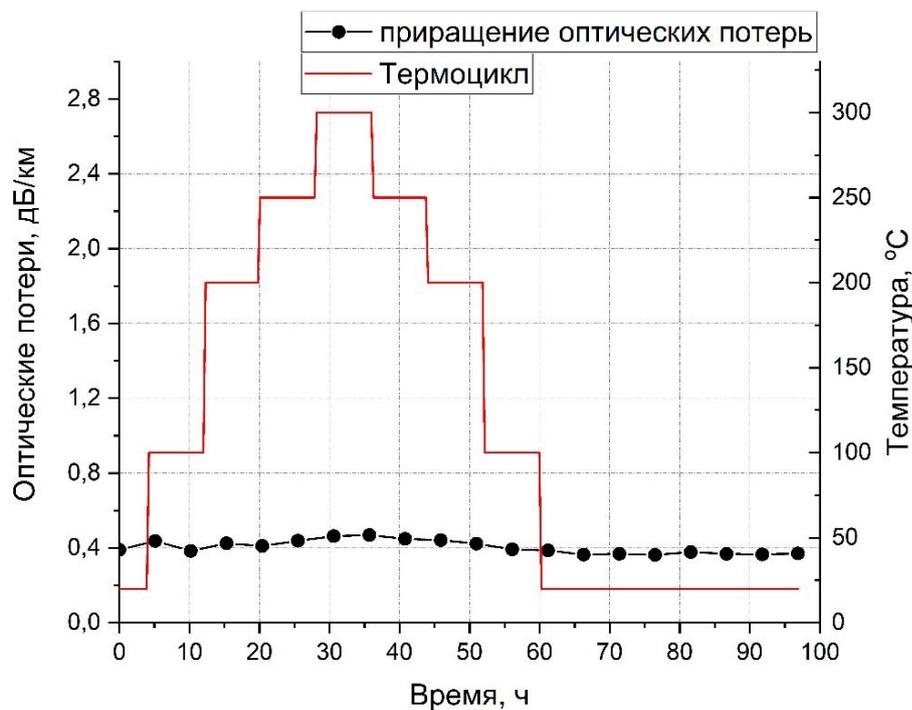


Рисунок 3.11. Зависимость оптических потерь, температуры от времени ОВ с полиимидным покрытием

Одномодовые ОВ с полиимидным покрытием не претерпевают разрушающего предела сигнала в температурном диапазоне от -70°C до $+300^{\circ}\text{C}$. Таким образом, было показано, что при вытяжке ОВ с нанесением термостойкого полиимидного покрытия возможно увеличение оптических потерь на величину около 1 дБ/км, вызванное напряжениями в лаке. Также было показано, что в

полиимидном покрытии возможно присутствие остаточного НМП который вызывает рост оптических потерь при низких температурах.

По схеме на рисунке 2.8 проведены испытания ОВ с углерод/полиимидным покрытием в атмосфере водорода. Спектры оптических потерь представлены на рисунках 3.12 и 3.13.

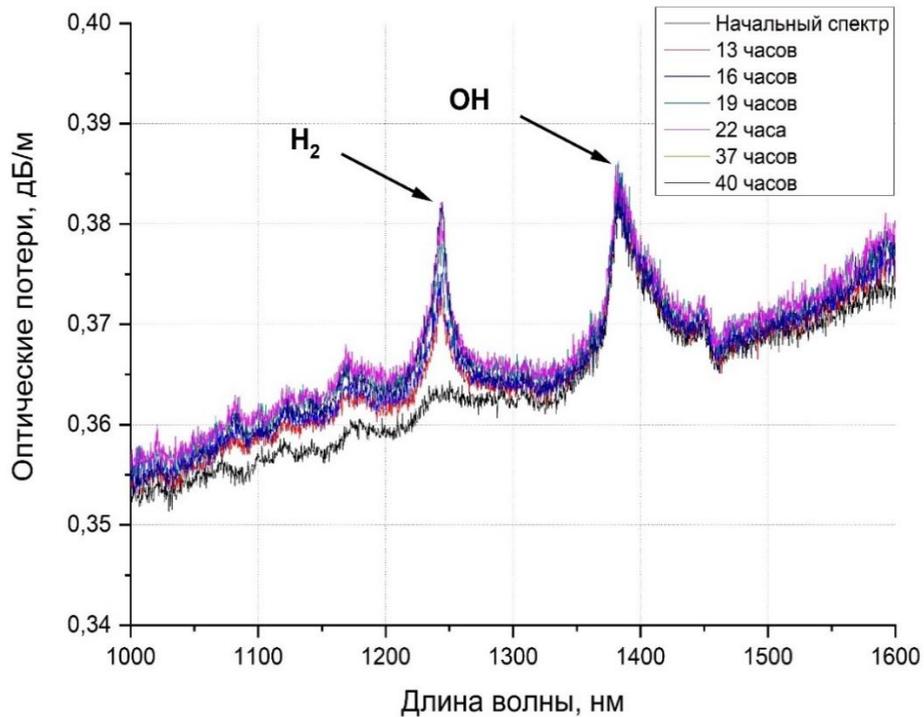


Рисунок 3.12. Спектр оптических потерь ОВ с углерод/полиимидным покрытием при температуре 100 °С, $p = 10$ атм, пик водорода – 1240 нм, пик гидроксильных групп OH – 1380 нм

Из рисунка 3.12 следует, что образец ОВ с углерод/полиимидным покрытием не герметичен к молекулам водорода, через 13 часов молекулы водорода диффундируют в сетку стекла вызывая тем самым оптические потери на длине волны 1240 нм. Подслой аморфного углеродного покрытия является токопроводящим, толщину углеродного подслоя можно оценить путем измерения электрического сопротивления. При пересчете на толщину углеродного подслоя из [38] получается ~20 нм. На рисунке 3.13 представлен спектр ОВ с углерод/полиимидным покрытием без пика водорода.

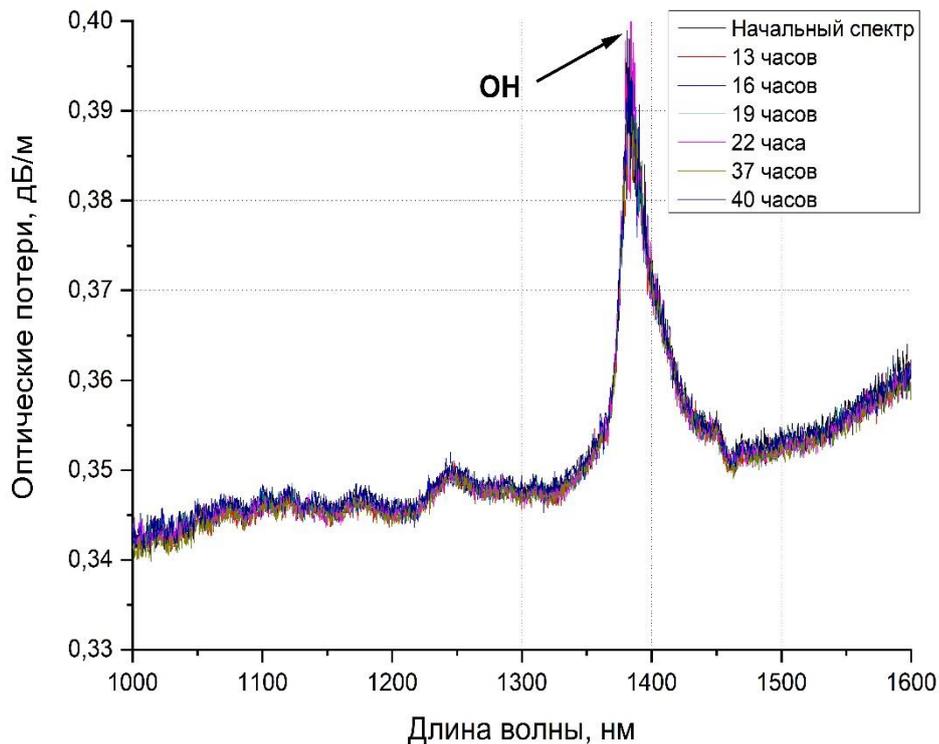


Рисунок 3.13. Спектр оптических потерь ОВ с углерод/полиимидным покрытием при температуре 100 °С, $p = 10$ атм, пик водорода – отсутствует, пик гидроксильных групп ОН – 1389 нм

Толщина углерода подслоя составила в пересчете из [38] ~40 нм. Таким образом, варьируя соотношение четыреххлористого углерода и бензола, возможно нанесение подслоя углерода различного диаметра для изготовления водородостойкого ОВ.

3.5. Результаты термогравиметрического анализа полиимидного покрытия

Работоспособность ОВ при повышенных температурах во многом диктуется термическим разложением их полимерного покрытия и, следовательно, могут быть оценены с помощью термогравиметрии (ТГА). Для проверки теории о влиянии остаточного растворителя НМП были проведены ТГА исследования ОВ с полиимидным покрытием после вытяжки, результаты представлены на рисунке 3.14.

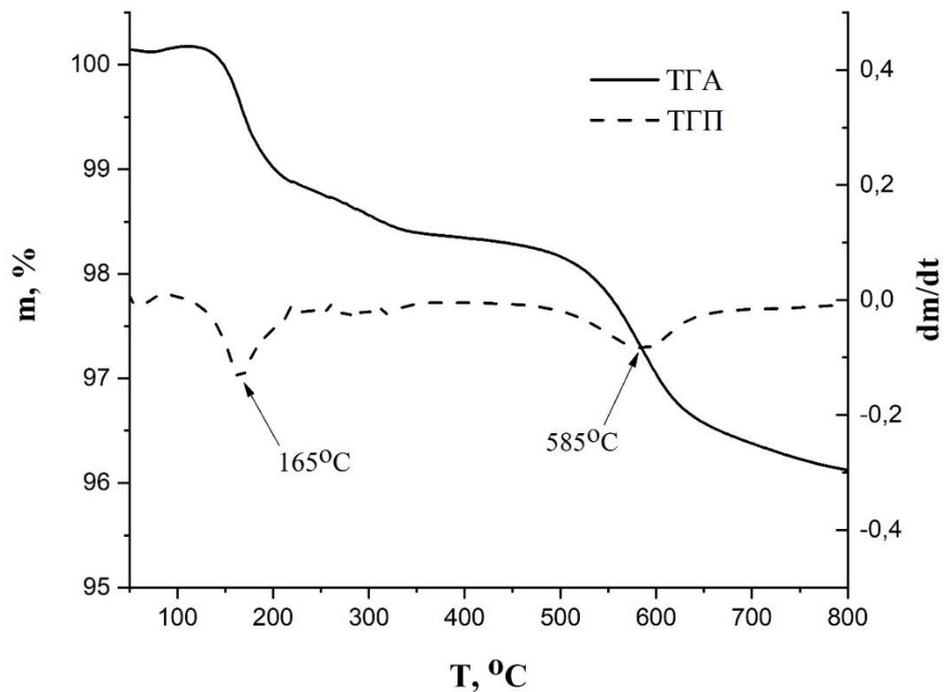


Рисунок 3.14. Потеря массы оптических волокон в полиимидном покрытии в зависимости от температуры после вытяжки. Скорость нагрева – 5 °С/мин

Из рисунка 3.14 видно, что в образце ОВ с полиимидным покрытием после вытяжки присутствуют две характерные области потери массы: 150 – 300 °С и 500 – 700 °С. Первая область потери массы (165 °С) — это испарение остаточного растворителя НМП, причем масса остаточного растворителя составляет как минимум 3 % от полной массы волокна, энергия активации испарения остаточного растворителя $E_a = 115,61 \pm 7,23$ кДж/моль. Вторая область резкой потери массы (585 °С) исследуемых образцов волокон соответствует деструкции самого полиимидного покрытия.

Для удаления НМП в том же волокне была проведена термообработка на температуре 300 °С при режиме из работы [40], результаты которой представлены на рисунке 3.15.

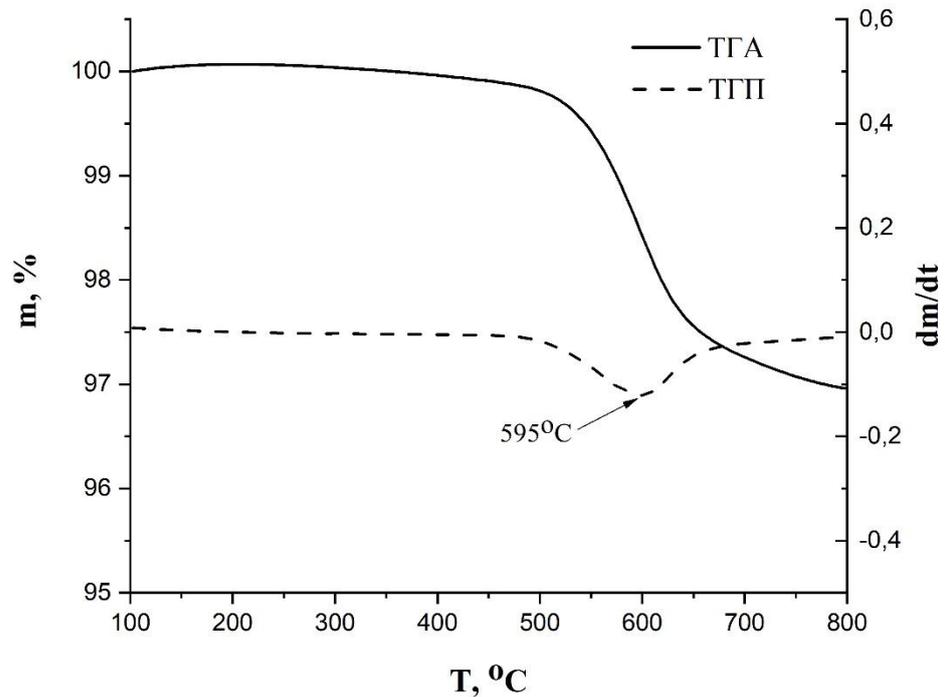


Рисунок 3.15. Зависимость потери массы и ее первой производной от температуры для оптического волокна после термообработки на воздухе.

Скорость нагрева 5 °С/мин

Результаты ТГА анализа показали, что полиимидное покрытие после термообработки сохраняет свою структуру, деградация при температуре 300 °С отсутствует, что говорит о полном выходе остаточного растворителя НМП в процессе отжига. Дальнейшее увеличение температуры не приводило к изменениям массы ОВ, кроме деструкции полиимидного покрытия. В работе [131] было показано, что разрушение защитного покрытия при высокой температуре (581,5 °С) на воздухе происходило более интенсивно, чем в атмосфере азота. Из этого следует, что причиной деструкции полиимидного покрытия является его взаимодействие с кислородом в воздухе. Это также подтверждается тем, что после воздействия температуры покрытие меняет цвет.

Из рисунка 3.16 по формуле Киссинджера (2.11) рассчитана энергия активации процесса деструкции полиимидного покрытия.

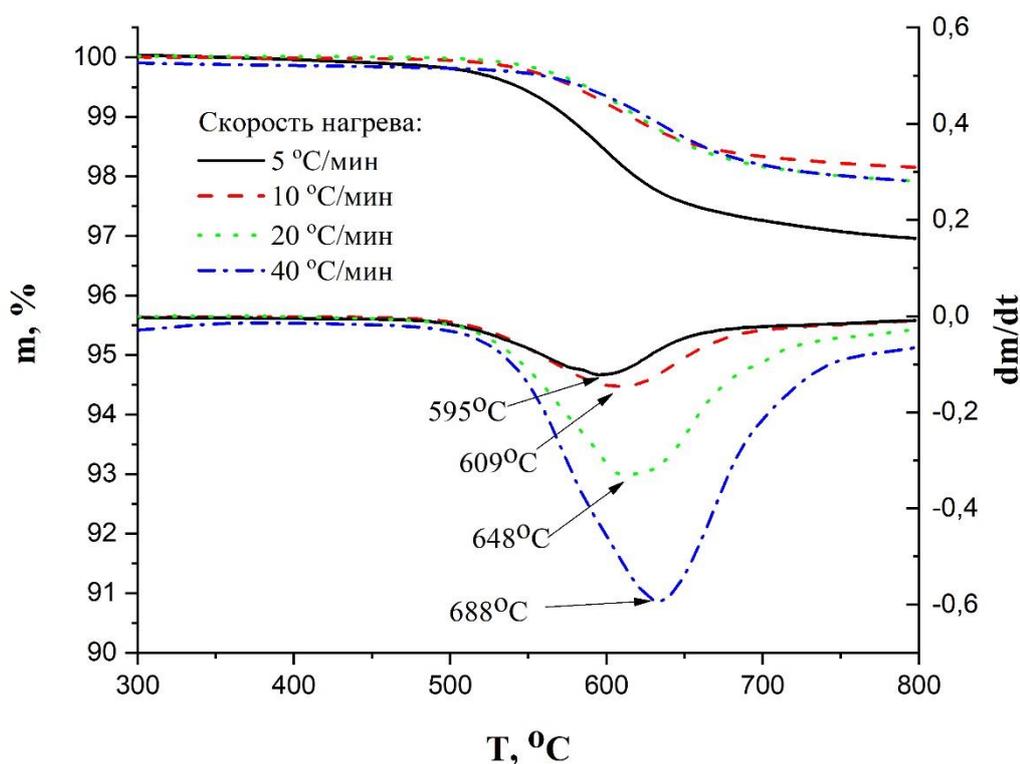


Рисунок 3.16. График зависимости массы оптического волокна, скорости изменения массы от температуры после термообработки в водороде при разных скоростях нагрева

На рисунке 3.16 представлен нагрев ОВ с полиимидным покрытием с разной скоростью и видно, что максимум скорости нагрева смещается, поскольку процесс термически активируемый. Это означает, что чем больше скорость нагрева, тем меньше времени приходится на диффузионные процессы и тем больше времени при более высокой температуре этот процесс происходит. Энергия активации деструкции полиимидного покрытия на воздухе составила: $E_a=131 \pm 32$ кДж/моль, близкий результат такого же волокна получили авторы работы [132] 177 ± 2 кДж/моль. При точно такой же термообработке, но в атмосфере водорода, энергия активации деструкции полиимидного покрытия составила: $E_a=371 \pm 34$ кДж/моль.

В работе [8] описана возможность расчета срока службы, через уравнение Аррениуса. Возьмем за критерий отказа ОВ с полиимидным покрытием потерю массы в 25% при деструкции (рисунок 3.18).

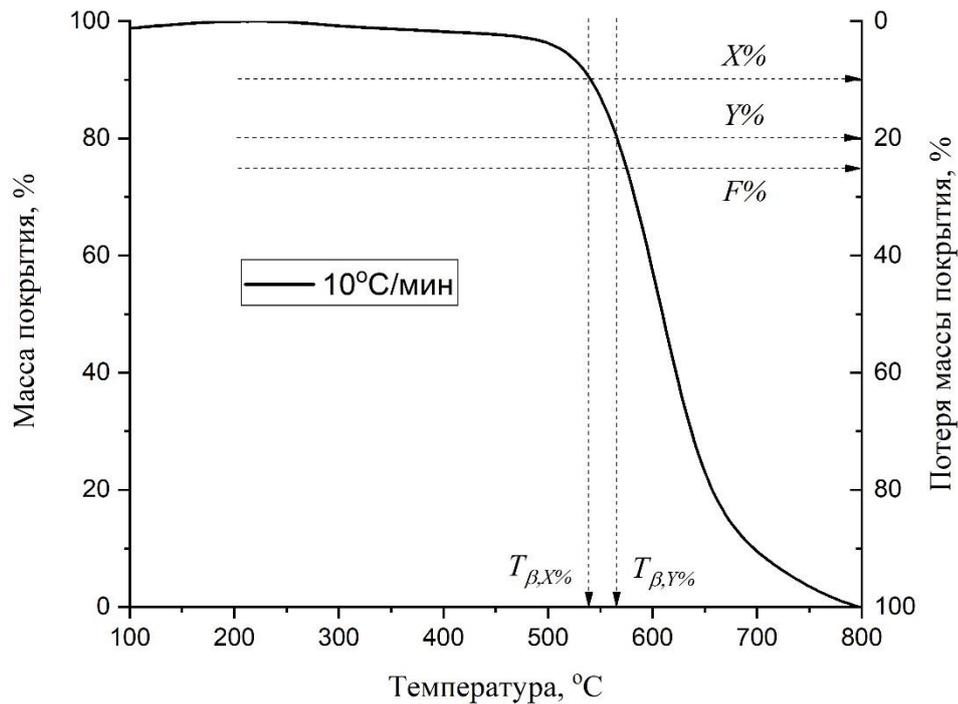


Рисунок 3.18. График зависимости массы полиимидного покрытия, потери массы покрытия от температуры после термообработки на воздухе, при $F = 25\%$

Для определенной скорости нагрева можно определить температуры при потере массы, $X\%$ и $Y\%$ необходимо выбрать, соответственно, ниже $F=25\%$, но не близкие к нулю, т.к. в этом состоянии масса покрытия изменяется медленно. Изменение массы соответствует некоторой средней температуре $T_{\beta,X\%}$ и $T_{\beta,Y\%}$:

$$T_{av} = \frac{T_{\beta,X\%} + T_{\beta,Y\%}}{2}. \quad (3.2)$$

Тогда уравнение Аррениуса примет вид:

$$\ln \tau_F = \ln \tau_{F0} + \frac{E_a}{RT_{av}}, \quad (3.3)$$

где $\ln(\tau_{F0})$ – предэкспоненциальный множитель, который находится аппроксимацией графика из уравнения Киссинджера $b = \ln(\tau_{F0} \cdot R/E_a)$, $\tau_{F0} = 1,25 \cdot 10^{20} \text{ с}^{-1}$ при термообработке в водороде и $\tau_{F0} = 1,55 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ при термообработке на воздухе, R – универсальная газовая постоянная ($0,008314 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$). Таким образом, зная энергию активации, предэкспоненциальный множитель и среднюю температуру при которой происходит процесс изменения массы, можно построить зависимость

$\ln(\tau_F)$ от $1/T$ для каждой скорости нагрева, а затем экстраполировать на более низкие температуры и найти срок службы (рисунок 3.19).

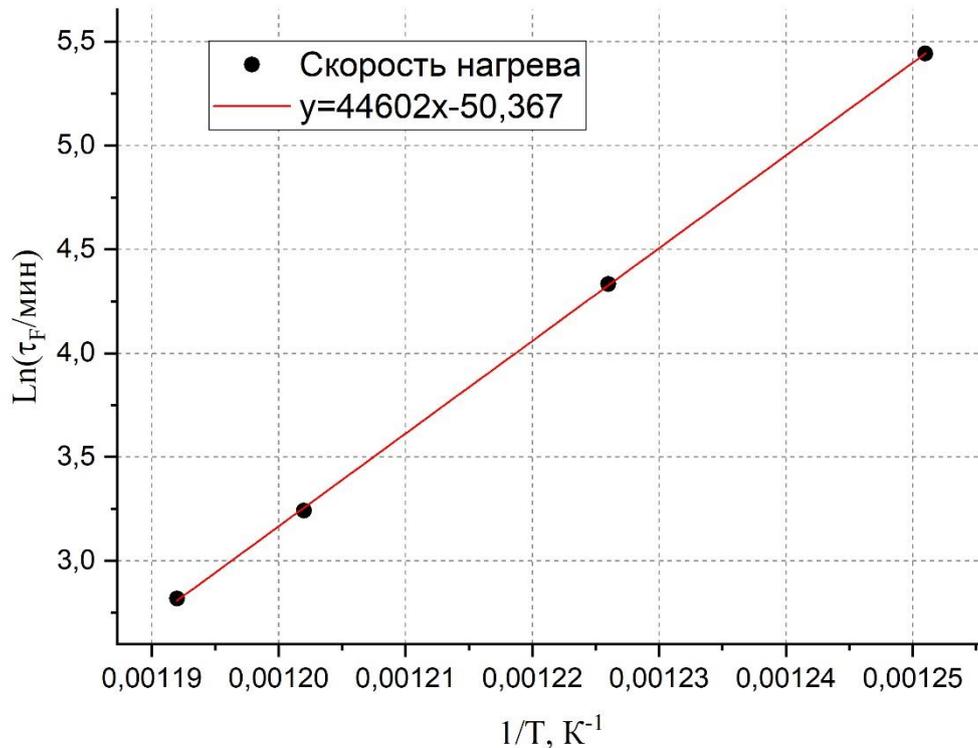


Рисунок 3.19. График Аррениуса для ОВ в водороде для $F = 25\%$

В Таблице 3.3 представлены результаты срока службы полиимидного покрытия при использовании конкретной температуры.

Таблица 3.3. Срок службы оптического волокна с полиимидным покрытием в различных атмосферах, при учете отказа работы взято 25 % массы покрытия

Срок службы	Воздух	Водород
20 лет	215 °C	397 °C
5 лет	237 °C	411 °C
1 год	265 °C	428 °C
1 день	401 °C	500 °C
1 ч.	508 °C	547 °C

Из таблицы 3.3. можно сделать вывод, что термообработка в водороде положительно влияет на увеличение времени жизни полиимидного покрытия. Водород является очень сильным восстановителем и достаточно активным реагентом, поэтому водород может модифицировать поверхностные свойства полиимида и улучшать его механические (рисунок 3.20) и термические параметры.

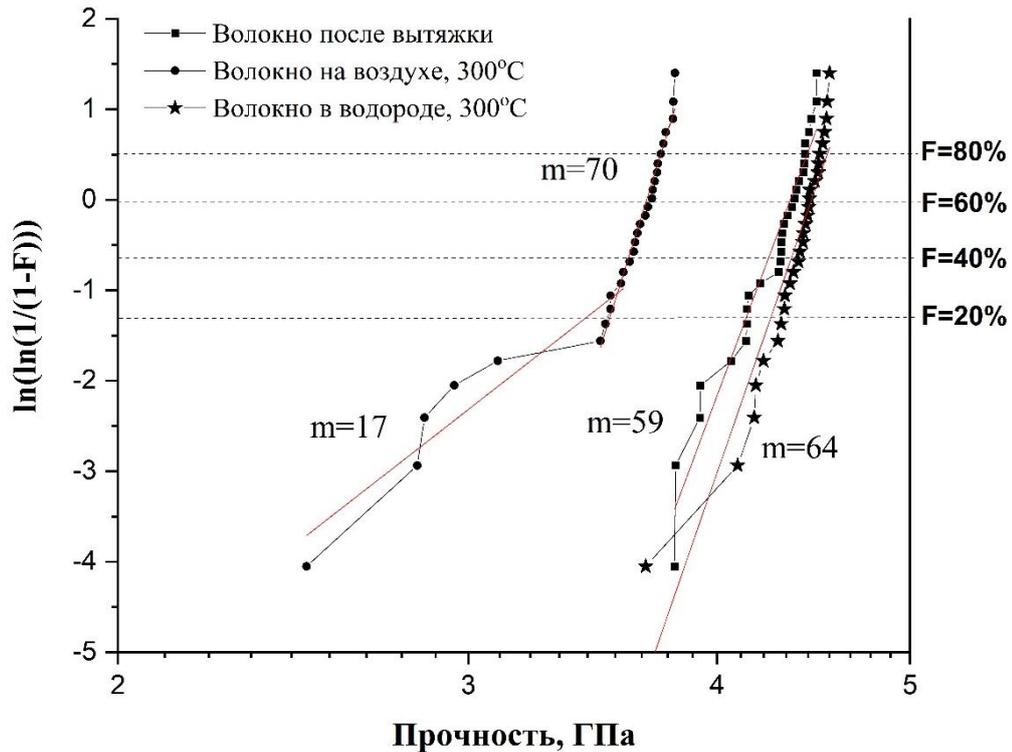


Рисунок 3.20. График В. Вейбулла прочности ОВ с углерод/полиимидным покрытием измеренные при различных атмосферах

Механические свойства (прочность при растяжении и параметр плотности напряжений m) специальных ОВ с углерод/полиимидным покрытием показывают значительное различие в зависимости от метода обработки (рисунок 3.20). Стандартная термообработка волокон на воздухе приводит к снижению прочности на ~ 1 ГПа, а также к уменьшению параметра m . Это, вероятно, связано с окислительными реакциями на воздухе при температурном воздействии. Кроме того, параметр m волокон после термообработки на воздухе может быть представлен двумя прямыми линиями с разным наклоном. Обычно наблюдается участок с очень большим наклоном ($m \sim 70$), соответствующий "бездефектным" образцам, а при достаточно большом числе измерений - участок с малым наклоном

($m \sim 17$). Точка пересечения этих линий означает изменение механизма разрушения и, следовательно, наличие технологических дефектов (пузырей, трещин) в волокне. Поэтому сушка воздухом оказывает негативное влияние на углеродное/полиимидное покрытие. В данном случае водородная сушка оптического волокна приводит к увеличению как параметра m , так и предела прочности при растяжении.

3.6. Долговечность оптических волокон с полиимидными покрытиями

Срок службы для ОВ с полиимидным покрытием рассчитан исходя из полученных данных по прочности, трещиностойкости и нахождения инертной прочности в жидком азоте методом двухточечного изгиба (рисунок 3.21.).

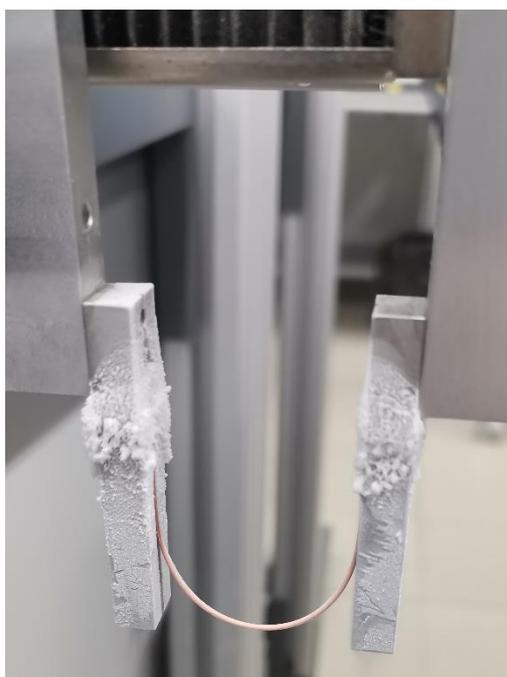


Рисунок 3.21. Испытания ОВ при температуре жидкого азота, методом двухточечного изгиба

В формуле (1.7) необходимо знать константу A , для нахождения параметра усталости B . В условиях динамической усталости напряжение разрушения может быть выражено как [133]:

$$\sigma_d = (\sigma_f B (n + 1) \sigma_d^{n-2})^{1/(n+1)}, \quad (3.4)$$

где σ_f – скорость нагружения, которая зависит линейно от времени ($\sigma_d = \sigma_f \cdot t$), σ_d^{n-2} – «инертная прочность», измеренная прочность при температуре жидкого азота.

Возведя выражение (3.4) в степень $(n+1)$ и выразив B , получим:

$$B = \frac{\sigma_d^n t}{(n+1)\sigma_d^{n-2}}, \quad (3.5)$$

подставляя выражение (3.5) в (1.7) можно выразить константу A :

$$A = \frac{2(n+1)\sigma_d^{n-2}}{(n-2)\sigma_d^n t Y^2 K_{1c}^{n-2}}. \quad (3.6)$$

Таким образом, полученная формула, позволяет через трещиностойкость, динамическую усталость и инертную прочность определить константу A и параметр усталости B , которые играют важную роль в прогнозировании срока службы.

По формуле (1.6) рассчитан срок службы ОВ с полиимидными покрытиями после выдержки при разных температурах при $\sigma_{пер} = 0,69$ ГПа и $\sigma_{раб} = 0,21$ ГПа [134], именно при такой максимальной рабочей нагрузке укладывается ОВ в кабель, результаты приведены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 Результаты срока службы оптического волокна с полиимидным покрытием после воздействия различных температур

Температура, °С	σ_d^{n-2} , ГПа ⁿ⁻²	B, ГПа ² ·с	τ , лет
24	13,78 ± 0,45	4,26 · 10 ⁻⁶	25
300 (168 ч)	13,43 ± 0,19	5,40 · 10 ⁻⁷	27

Для исходного ОВ с полиимидным покрытием время разрушения при скорости нагружения 630 мкм/с составило 14,68 с, при выдержке 168 ч – 14,80 с. Средняя прочность ОВ с полиимидным покрытием до температурных испытаний равнялась 6,75±0,05 ГПа (таблица 3.2), при воздействии температуры: 7,31±0,24 ГПа. Параметр динамической усталости n_d ОВ составлял 27,0 и 28,8 для

температур 24 °С и 300 °С, соответственно. В литературных данных срок службы ОВ должен быть не менее 25 лет [135]. Повышение прочности ОВ с полиимидным покрытием, а также динамической усталости связано с избавлением от остаточного растворителя НМП.

Выводы по главе 3

1. С помощью сканирующей высокоразрешающей микроскопии с применением детектора коррективки изображения определены средний размер дефектов (~20 нм) кварцевых волокон, ответственных за разрушение. Рассчитана прочность оптического волокна без покрытия и волокна без покрытия стравленных в кипящей серной кислоте, полученная прочность у стравленных образцов выше, чем у образцов после вытяжки, это объясняется тем, что покрытие смачивает поверхность кварца (обратный эффект Ребиндера) и увеличивает тем самым предел прочности на изгиб в 3 раза.
2. Показано, что метод А. Ниихары позволяет определять трещиностойкость оптических волокон. Прочность и трещиностойкость оптических волокон с полиимидным покрытием выше аналогичных показателей кварцевых волокон без покрытия, что также обусловлено смачиваемостью кварца полиимидом.
3. Параметр динамической усталости n_d кварцевых волокон несколько превышает минимальные его значения, определенные нормативными документами. Повышенная величина n_d по сравнению с результатами ранее проведенных исследований связана с улучшением качества поверхности вытянутых оптических волокон (уменьшением размеров и количества дефектов), что также обуславливает рост их прочности и трещиностойкости. Расчетный срок службы после вытяжки составил около 25 лет. При термоциклировании оптического волокна на температуре 300 °С, срок службы увеличился и составил 27 лет, это связано с испарением остаточного растворителя в полиимидном лаке.
4. Показано, что при вытяжке оптического волокна с полиимидным покрытием возможно увеличение оптических потерь на величину около 1 дБ/км, вызванное напряжениями в лаке. Также было показано, методом термогравиметрического анализа, что в полиимидном покрытии возможно присутствие остаточного растворителя N-метилл-2-пирролидона, который вызывает рост оптических потерь при низких температурах. Рассчитана энергия активация испарения остаточного

растворителя и деструкции полиимидного покрытия. Определен срок службы волокна с полиимидным покрытием через уравнение Аррениуса, при различных температурах и атмосферах. Кроме того, проведены испытания на герметичность к водороду. Показано, что при вариации соотношения четыреххлористого углерода и бензола возможно нанесение углеродного слоя различного диаметра для изготовления водородостойкого оптического волокна.

Основные результаты, содержащиеся в главе, приведены в публикациях автора [40, 41, 55, 59, 116].

ГЛАВА 4. ПРОЧНОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН С МЕДНЫМИ И АЛЮМИНИЕВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

В главе представлены результаты определения прочности, твердости, трещиностойкости в оптических волокнах с металлическими покрытиями. Показано, что трещиностойкость оптических волокон увеличивается в 3-4 раза по сравнению с оптическими волокнами без покрытия. Рост трещиностойкости определяют сжимающие напряжения на поверхности кварца при нанесении металлического покрытия. Найден параметр плотности напряжений m для волокон с медным покрытием диаметрами 125 мкм и 220 мкм. Рассмотрены оптические волокна с различной толщиной кварцевой оболочки покрытых алюминием и показана роль масштабных эффектов. Оценен вклад алюминия в предел прочности оптических волокон, его вклад вносит около 40% для всех различных диаметров, поэтому его необходимо учитывать для определения истинной прочности.

4.1. Исследования трещиностойкости кварцевых волокон с медными и алюминиевыми покрытиями

Для исследования твердости и трещиностойкости подготовлены шлифы по методике 2.1. На рисунке 4.1. представлен шлиф торца ОВ с медным покрытием, стрелкой указан отпечаток индентора.

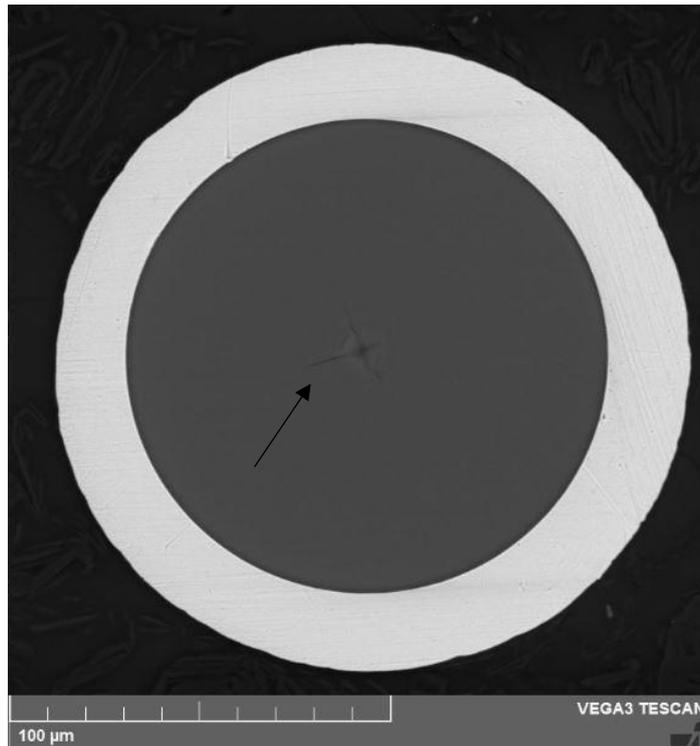


Рис. 4.1. Торцы оптического волокна с медным покрытием, стрелкой указан отпечаток индентора, увеличение $\times 700$

На рис. 4.2. представлен внешний вид отпечатка индентора с радиальными трещинами в кварцевом волокне с медным покрытием.

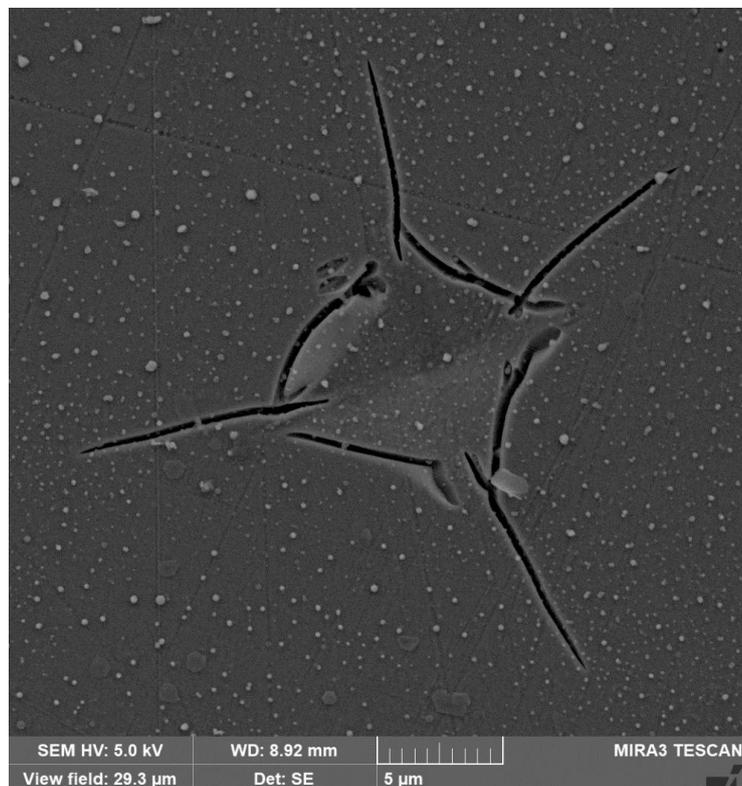


Рисунок 4.2. Отпечаток индентора с радиальными трещинами в кварце с медным покрытием, увеличение $\times 7000$

Как можно увидеть из рисунка 4.2 длина радиальных трещин существенно меньше, чем у ОВ без покрытия или ОВ с полиимидным и углерод/полиимидным покрытиями. Микротвердость одномодового ОВ с медным и алюминиевым покрытием составила $1020 \text{ HV } 0,1$ и $896 \text{ HV } 0,1$, соответственно. Трещиностойкость была рассчитана по методу А. Нииахары (формула 2.8), средняя длина радиальных трещин равнялась $5,10 \text{ мкм}$ и $5,58 \text{ мкм}$ для медного и алюминиевого покрытия, соответственно. Доверительные интервалы для значений K_{Ic} получились $4,45 \pm 0,15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для ОВ с медным покрытием и $3,99 \pm 0,34 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для ОВ с алюминиевым покрытием измеренными в нормальных климатических условиях. Нанесение металлического покрытия на ОВ увеличивает трещиностойкость в 3-4 раза чем у ОВ без покрытия, вероятно, это связано с высокими сжимающими напряжениями, возникающими на поверхности при охлаждении после вытяжки. В многомодовом волокне диаметр сердцевины составляет около 50 мкм , в одномодовом $7-9 \text{ мкм}$, получается, что при индентировании одномодовых волокон (рис. 4.2) отпечаток алмазной пирамидки попадает в область только оболочки легированную фтором, т.к. размер самого отпечатка $\sim 5 \text{ мкм}$. Средняя длина трещин в многомодовых волокнах равнялась $5,80 \text{ мкм}$, а трещиностойкость $3,74 \pm 0,40 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Таким образом, фторированная оболочка уменьшает распространение трещины в ОВ и тем самым увеличивает трещиностойкость $\sim 20\%$, вероятно всего это связано с вязкостью фтора.

В таблице 4.1. представлена твердость, средний размер радиальных трещин и трещиностойкость одномодового ОВ при высоких температурах. Испытания проводили в вакууме для предотвращения окисления медного покрытия с разряжением воздуха 10^{-2} Па .

Таблица 4.1. Механические характеристики ОВ с медным покрытием при высоких температурах

ОВ с медным покрытием	Микротвердость, HV 0,1	с (длина радиальной трещины), мкм	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
24 °С	1025	5,10	4,45 ± 0,15
400 °С (1ч)	914	4,83	4,37 ± 0,34
600 °С (30 мин)	806	4,45	4,34 ± 0,16
800 °С (20 мин)	812	7,18	2,14 ± 0,11
1000 °С (10 мин)	805	8,30	1,69 ± 0,14

Из таблицы 4.1 следует, что при повышении температуры более 800°С трещиностойкость падает в 2 раза, это можно объяснить кристаллизацией кварца [136] при высоких температурах. Через 1 месяц после температурных испытаний медное покрытие было стравлено в азотной кислоте и исследована повторно трещиностойкость, получены следующие результаты: $K_{Ic}(400\text{ °С}) = 1,44 \pm 0,11$ МПа·м^{1/2}, $K_{Ic}(600\text{ °С}) = 2,15 \pm 0,13$ МПа·м^{1/2}, $K_{Ic}(800\text{ °С}) = 2,05 \pm 0,37$ МПа·м^{1/2} и $K_{Ic}(1000\text{ °С}) = 1,76 \pm 0,26$ МПа·м^{1/2}, таким образом, трещиностойкость снижается, но не до значений трещиностойкости кварца, отсюда следует, что влияют сжимающие напряжения.

4.2. Результаты определения прочности оптических волокон в металлических покрытиях и сжимающие напряжения

Результаты предела прочности и динамической усталости ОВ с медными покрытиями, измеренные разными методами при нормальных климатических условиях представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Механические свойства оптических волокон разного диаметра по кварцу

Наименование	σ двухточечный изгиб*, ГПа	σ растяжение**, ГПа	n_d изгиб, ГПа	n_d растяжение, ГПа

Оптическое волокно с медным покрытием (125 мкм)	9,81 ± 0,38	3,89 ± 0,19	235	85
	9,87 ± 0,32	4,27 ± 0,26		
	9,92 ± 0,32	4,02 ± 0,22		
	9,98 ± 0,22	4,17 ± 0,19		
Оптическое волокно с медным покрытием (220 мкм)	6,17 ± 0,30	2,95 ± 0,21	267	59
	6,13 ± 0,28	3,15 ± 0,15		
	5,99 ± 0,21	3,35 ± 0,12		
	6,38 ± 0,20	3,14 ± 0,12		

*При скорости 10, 85, 630, 3000 мкм/с

**При скорости 10,50, 100, 500 мм/мин

Из табл. 4.2 следует, что предел прочности у ОВ с медным покрытием превышает в 3 раза прочность ОВ без покрытия (таблица 3.1.) измеренного двумя методами. Наблюдается зависимость диаметра кварца у ОВ от прочности. При увеличении скорости растяжения, предел прочности увеличивается в пределах погрешности, такой же результат получен ранее [19]. Параметр динамической усталости n_d у волокон с металлическими покрытиями по литературным данным [21, 22] превышает значения 100 измеренного методом двухточечного изгиба. Благодаря нанесению медного покрытия параметр динамической усталости n_d у волокон увеличивается. В дальнейшем это играет главную роль в увеличении срока службы оптического волокна.

На рисунке 4.3 представлены графики Вейбулла ОВ с медным покрытием разного диаметра измеренные методом одноосного растяжения.

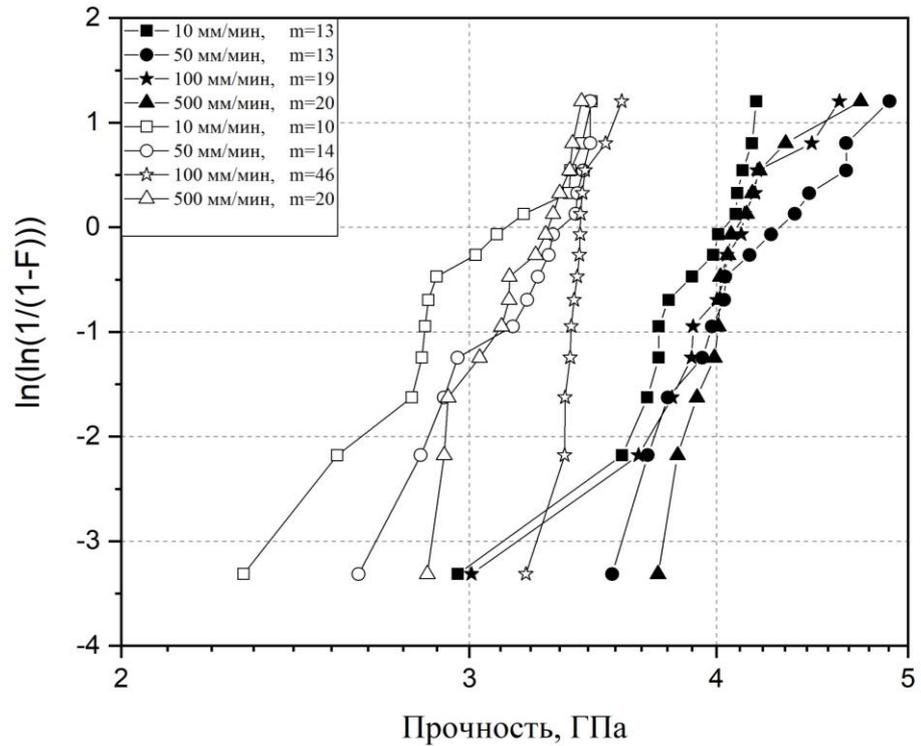


Рисунок 4.3. Графики Вейбулла прочности ОВ с медным покрытием разного диаметра измеренные методом осевого растяжения, закрашенные фигурки – ОВ диаметром 125 мкм, выколотые фигурки – ОВ диаметром 220 мкм

Из рисунка 4.3 следует, что параметр плотности напряжений m низкий, это означает, что в ОВ находятся дефекты ответственные за хрупкое разрушение. На практике при устранении этих дефектов с помощью вариации режимов на башне вытяжки предел прочности ОВ с медным покрытием диаметром 125 мкм достигал значений $6,70 \pm 0,20$ ГПа на скорости 100 мм/мин [120], что говорит о запасе повышения максимальной прочности.

На рисунке 4.4 представлены графики Вейбулла ОВ с медным покрытием разного диаметра измеренные методом двухточечного изгиба.

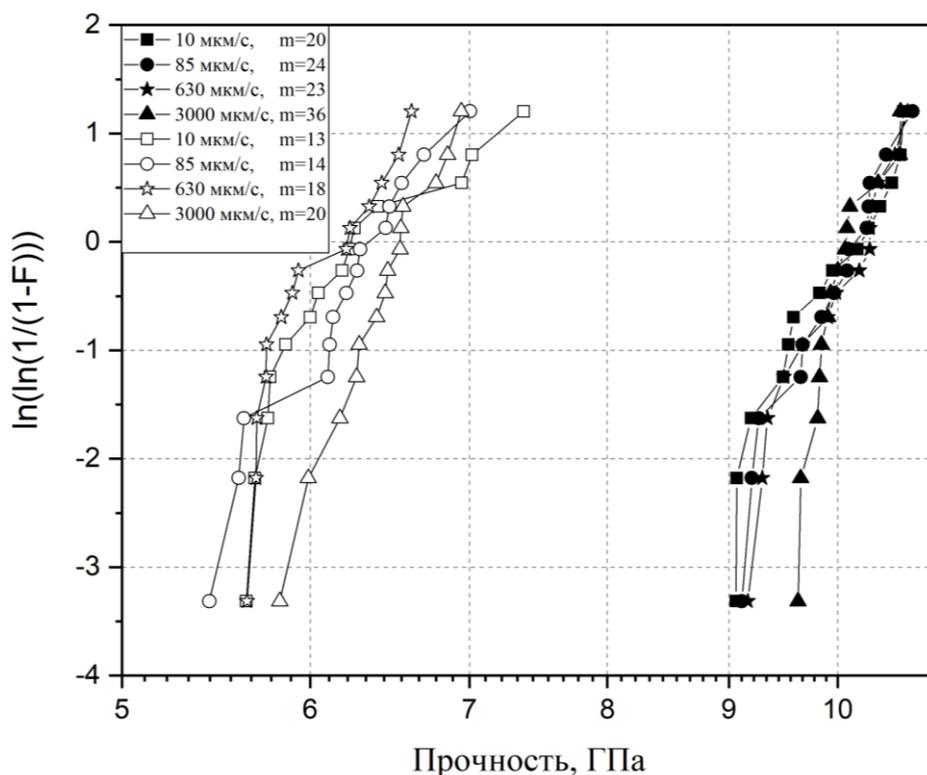


Рисунок 4.4. Графики Вейбулла прочности ОВ с медным покрытием измеренные методом двухточечного изгиба, закрашенные фигурки – ОВ диаметром 125 мкм, выколотые фигурки – ОВ диаметром 220 мкм

Из рисунка 4.4 вероятность разрушения при $F = 50\%$, средняя прочность на всех четырех скоростях равняется 10,06 ГПа для ОВ с медным покрытием диаметром 125 мкм по кварцу, такая высокая прочность может быть объяснена высокими сжимающими напряжениями на поверхности кварцевого покрытия при охлаждении. Наблюдается большой наклон показателя плотности напряжений m .

На рисунке 4.5 представлена типичная зависимость напряжения от деформации в ОВ с медным покрытием (125 мкм) измеренного разными методами.

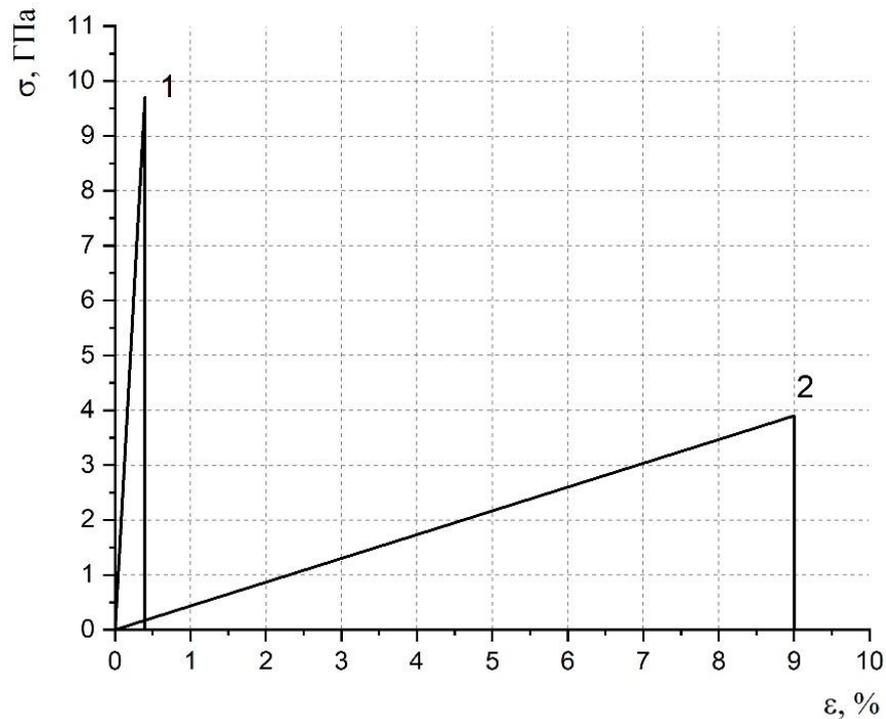


Рисунок. 4.5. Зависимость напряжения от деформации ОВ с медным покрытием, 1 – метод двухточечного изгиба, 2 – метод осевого растяжения

Невзирая на существенную разницу напряжений и деформацию в ОВ, измерения предела прочности двумя разными методами значительно отличаются, еще одно доказательство того, что метод двухточечного изгиба дает завышенные значения. Из рисунка 4.5 следует, что площадь под кривой при испытании методом осевого растяжения явно больше, чем у метода двухточечного изгиба, характеристика энергии разрушения хорошо коррелирует с литературными данными [137].

Замечено, что в образцах ОВ разного диаметра (таблица 4.2), наблюдался «масштабный эффект» (увеличение скорости распространения хрупкой трещины у образцов больших размеров), что подтверждает масштабный эффект в ОВ с алюминиевыми покрытиями разного диаметра. На рисунке 4.6. представлен график В. Вейбулла осевого растяжения ОВ с алюминиевыми покрытиями различного диаметра.

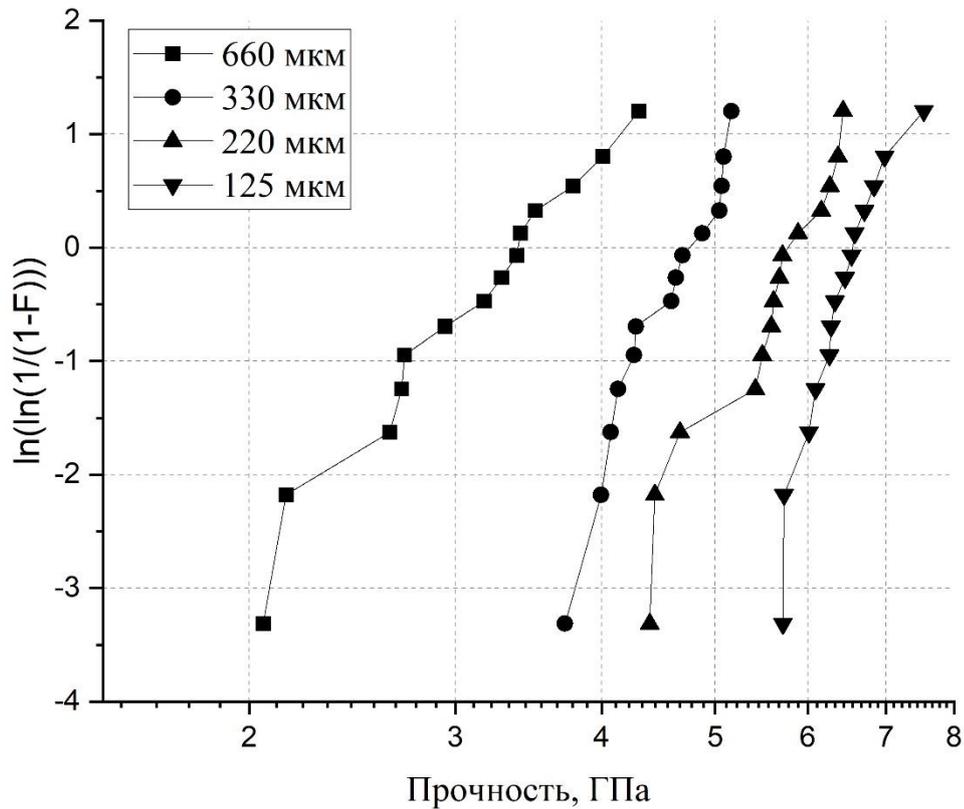


Рисунок 4.6. Распределение В. Вейбулла для оптического волокна с алюминиевыми покрытиями полученные методом осевого растяжения при скорости нагружения 500 мм/мин

По рисунку 4.6 найден параметр m , который описывает дисперсию прочности оптического волокна с различной толщиной кварца с алюминиевым покрытием: 660 мкм – 6, 330 мкм – 11, 220 мкм – 9 и 125 мкм – 16. Низкие значения параметра плотности напряжений обусловлены хаотичным распределением дефектов по всей длине ОВ. Средняя прочность ОВ с алюминиевым покрытием различного диаметра представлена в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Результаты прочности оптических волокон в алюминиевом покрытии различного диаметра

Диаметр оптического волокна	Предел прочности σ , ГПа
660 мкм	$3,24 \pm 0,40$
330 мкм	$4,60 \pm 0,28$
220 мкм	$5,64 \pm 0,37$
125 мкм	$6,43 \pm 0,29$

Здесь прочность рассчитывали исходя из разрушения только кварца, через формулу (2.3), но существует возможность оценить вклад алюминиевого покрытия в предел прочности ОВ. Оказалось, что вклад алюминия в истинную прочность ОВ вносит около 40% [138] для каждого диаметра по кварцу. Из таблицы 4.6 также видно, что у волокон с металлическими покрытиями по сравнению с ОВ без покрытия, увеличение прочности [139], обусловленное вкладом сжимающих напряжений [140], которые могут быть определены на основе принципа суперпозиции.

Напряжения в вершине трещины σ вычислены по формуле Г. Ирвина (1.4), связывающей K_{Ic} и a [69]:

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi a}}, \quad (4.1)$$

где Y безразмерный множитель, который в механике разрушения носит название « K -тарировки» (1,24 для эллиптической трещины [70]). Если знать параметр « K -тарировки», то задача о хрупком разрушении для исследователя многократно упростится. Подставив в (4.1) измеренные значения трещиностойкости с медным покрытием поделим на значения для волокна без покрытия ($K_{Ic1} = 4,45 \pm 0,15$ МПа·м^{1/2}, $K_{Ic2} = 1,31 \pm 0,18$ МПа·м^{1/2}), получим:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{K_{1c1}}{K_{1c2}} \sim 3 \quad (4.2)$$

Таким образом, напряжения в вершине трещины в кварцевом волокне с медным покрытием в 3 раза больше, чем у волокна без покрытия. Итак, применена модель на основе механики разрушения, позволяющие предсказывать прочность и трещиностойкость ОВ, а также напряжение в вершине трещины, покрытых металлическими покрытиями.

Выводы по главе 4

1. Установлено, что нанесение медного покрытия на оптическое волокно повышает трещиностойкость в 3-4 раза по сравнению с волокнами без покрытия. При повышении температуры более 800 °С у оптических волокон с медным покрытием, трещиностойкость уменьшается в 2 раза это связано с кристаллизацией кварца.
2. Параметр динамической усталости n_d составил 235 измеренный методом двухточечного изгиба у волокон с медным покрытием. Определенный методом одноосного растяжения параметр динамической усталости равен 85 для оптических волокон с медным покрытием. Высокие значения параметра динамической усталости волокон с медным покрытием в дальнейшем сыграет главную роль в определении срока службы. У оптических волокон с алюминиевыми покрытиями при вариации диаметра кварца изменяется прочность в следствии «масштабного фактора».
3. Рост трещиностойкости и прочности определяют сжимающие напряжения на поверхности при нанесении медного покрытия на кварцевые волокна. Одинаковый порядок величины сжимающих напряжений и напряжений в вершине трещины в волокнах с медными покрытиями, говорит о влиянии сжимающих напряжений на повышение прочности и трещиностойкости, а также в дальнейшем об изменении оптических потерь при вытяжке волокна. Небольшие отличия, по нашему мнению, обусловлены усадкой и другими процессами формирования структуры при охлаждении волокон с медными покрытиями.

Основные результаты, содержащиеся в главе, приведены в публикациях автора [51, 138, 150].

ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В главе приведены результаты испытаний оптического волокна с медным покрытием при различных температурах и атмосферах. Определены оптические потери и прочность оптических волокон с медными покрытиями при высоких температурах. Показано, что при температуре выше 800 °С в вакууме прочность и оптические потери ухудшаются из-за кристаллизации кварца. Кристаллизация кварца подтверждена экспериментально методом дифференциальной сканирующей калориметрии и на сканирующем электронном микроскопе. Продемонстрировано, что оптические волокна диаметром по кварцу свыше 160 мкм при величине отношения толщины окружающей оболочки к рабочей длине волны излучения больше 6 показывают наилучшие результаты по оптическим потерям, что следует учитывать инженерам при вытяжке оптического волокна. При температурных испытаниях волокна в аргоне наблюдается снижение оптических потерь на 15 дБ/км ($\lambda = 800\text{-}1600$ нм), что связано с рекристаллизацией медного покрытия, которая подтверждена экспериментально. При высокой температуре эксплуатации 680 °С в атмосфере водорода оптические потери могут достигать значений выше 1750 дБ/км ($\lambda = 1389$ нм), что важно учитывать при прокладке в кабель. Подтверждено, что оптические потери после воздействия водорода имеют обратимый характер, т.е. при удалении источника молекулярного водорода оптические потери в волокне будут уменьшаться. Найдена энергия активации насыщения молекулярным водородом, а также оценено время насыщения при различных температурах.

5.1. Результаты термических испытаний оптического волокна с медным покрытием при воздействии температуры до 1000 °С в вакууме

Многие производители ОВ с медными покрытиями позиционируют его работоспособность вплоть до температур 600 °С-700 °С [23, 42, 44, 61, 142].

Поэтому изучение влияния температур 600 °С-700 °С на ОВ с медным покрытием является приоритетной задачей в исследовании ОВ на оптические и механические свойства. Для проверки работоспособности одномодового ОВ с медным покрытием после воздействия высоких температур были проведены исследования для температурного диапазона 24-1000 °С. Условия испытаний для ОВ с медными покрытиями диаметром 125 мкм: объекты испытаний находились в свободной намотке по 200 м диаметром 170 мм. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин, температура – 400 °С, время - 60 мин; температура – 600 °С время - 25 мин; температура – 800 °С, время - 20 мин; температура – 1000 °С, время - 10 мин. Атмосфера: вакуум, разряжение воздуха 10^{-2} Па. Охлаждение образцов ОВ производилось с печью, измерение механических характеристик производилось при комнатной температуре.

Измерения оптических потерь для исследуемых образцов ОВ проводились методом обрыва на Photon kinetics РК-2500 «до» и «после» термоцикла в вакуумной печи TAV TVHS 20/30. Результаты исследований представлены на рисунках 5.1, 5.2.

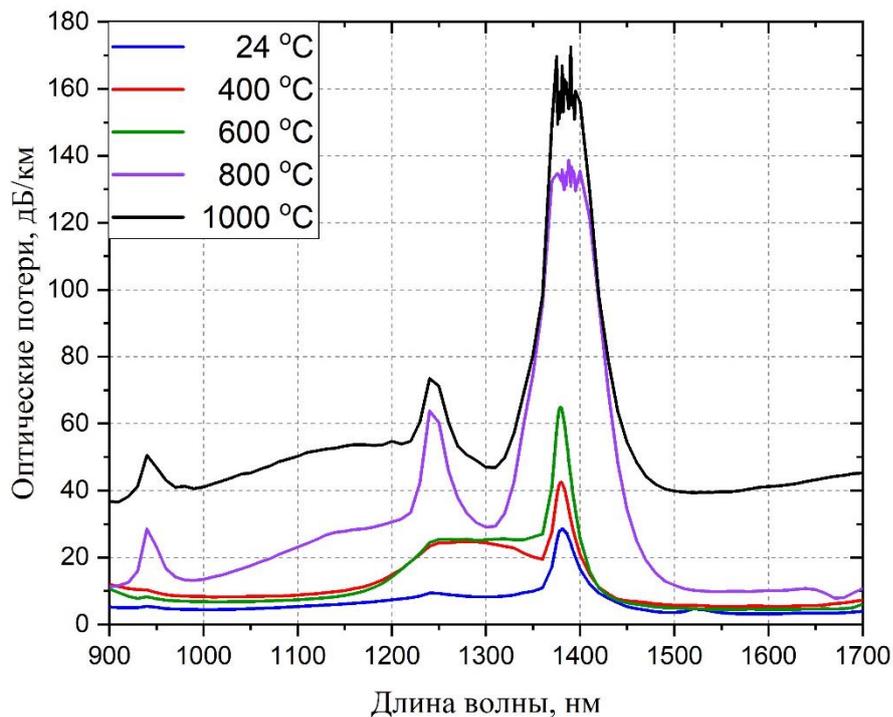


Рисунок 5.1. Спектр оптических потерь одномодовых оптических волокон с медным покрытием при высоких температурах, длиной 200 м

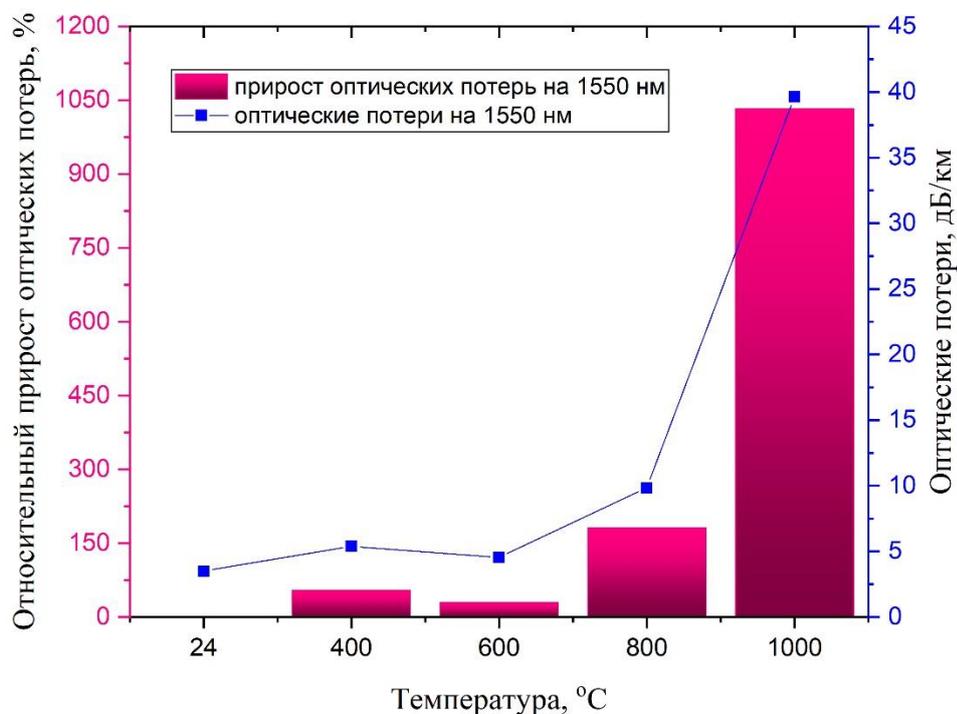


Рисунок 5.2. относительный прирост и величина оптических потерь в одномодовом волокне на длине волны 1550 нм для различных температур

Из полученных рисунков следует, что максимальное увеличение оптических потерь вплоть до 172 дБ/км наблюдается при длине волны $\lambda = 1389$ нм после воздействия $T = 1000$ °C. Для рабочей длины волны $\lambda = 1550$ нм рост оптических потерь после термоцикла до 800 °C можно считать приемлемым 7 дБ/км, потому что в работе [141] приведены оптические потери для одномодового ОВ с медным покрытием при нормальных климатических условиях 10 дБ/км.

Для термоцикла на 1000 °C оптические потери на рабочей длине волны составили почти 40 дБ/км. По характеру изменения оптических потерь можно сделать вывод, что это изменение главным образом обусловлено микроизгибными потерями (разница КЛТР) [142], возникающими при нагреве ОВ и его последующем охлаждении. Для температурных испытаний на 800 °C и 1000 °C в ОВ наблюдаются дополнительные пики оптических потерь, связанные с

гидроксильными группами (ОН) на всех длинах волн 950 нм и 1240 нм из-за интенсивного процесса диффузии ОН-групп из оболочки ОВ в его сердцевину. Также для этих термоциклов в диапазоне всех длин волн наблюдается рост общего уровня оптических потерь («серые потери»), данный наклон спектральной кривой связан с процессами кристаллизации кварца [136], а также возможного процесса диффузии материала покрытия (меди) в кварцевую оболочку ОВ.

На рисунке 5.3. показаны рентгенограммы кварцевого оптического волокна при воздействии различных температур.

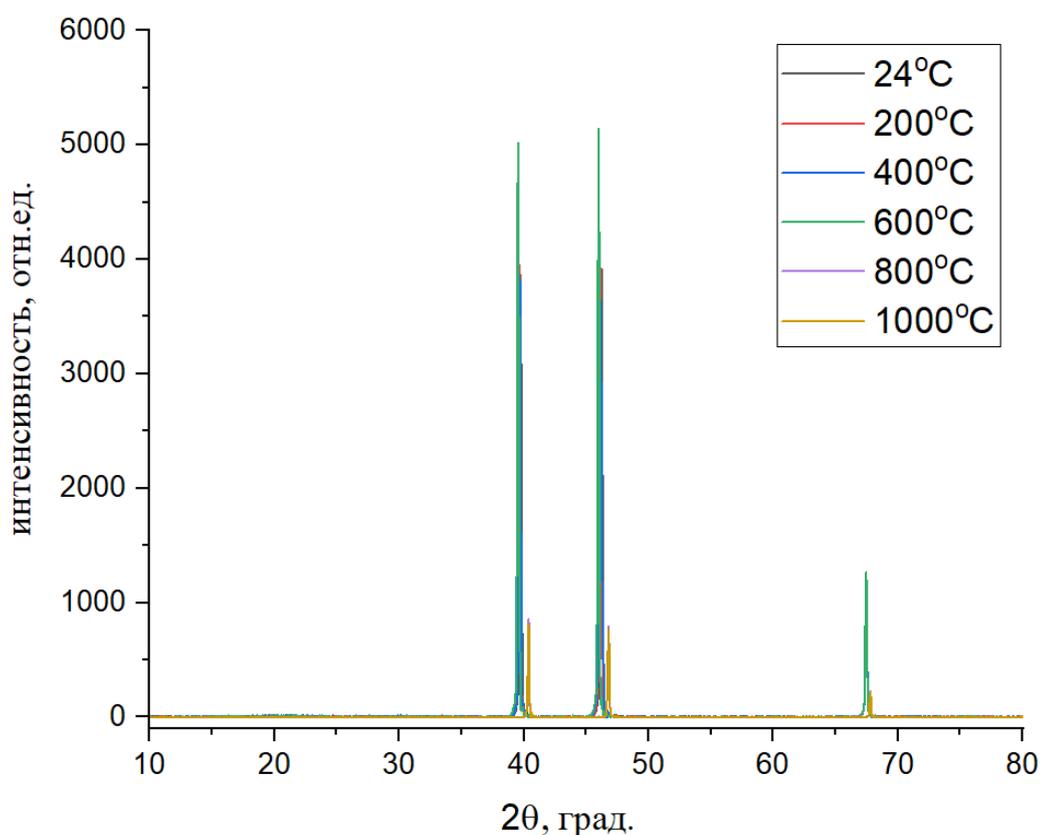


Рисунок 5.3. Рентгенодифракционный спектр кварцевого волокна

Из-за того, что образец ОВ наносится тонким слоем на нагревательный элемент (Pt), то на дифрактограммах образца проявляются характеристические пики платины (углы 2θ : около 40, 46, 67 °). Помимо пиков, характерных для платины, на дифрактограмме ОВ при всех температурах анализа (25, 200, 400, 600, 800, 1000 °C), других пиков не идентифицировано. Образец при всех температурах является рентгеноаморфным, фазовых переходов не происходит.

Метод ДСК оказался более чувствительным по сравнению с рентгенофазовым анализом. Давно известно, что физические характеристики теплового потока могут отражать важные структурные процессы, фазовые переходы, типы химических реакций и окисление [143]. На рисунке 5.3 показаны кривые ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур $100 \leq T \leq 800$ °С для кварцевого волокна без покрытия.

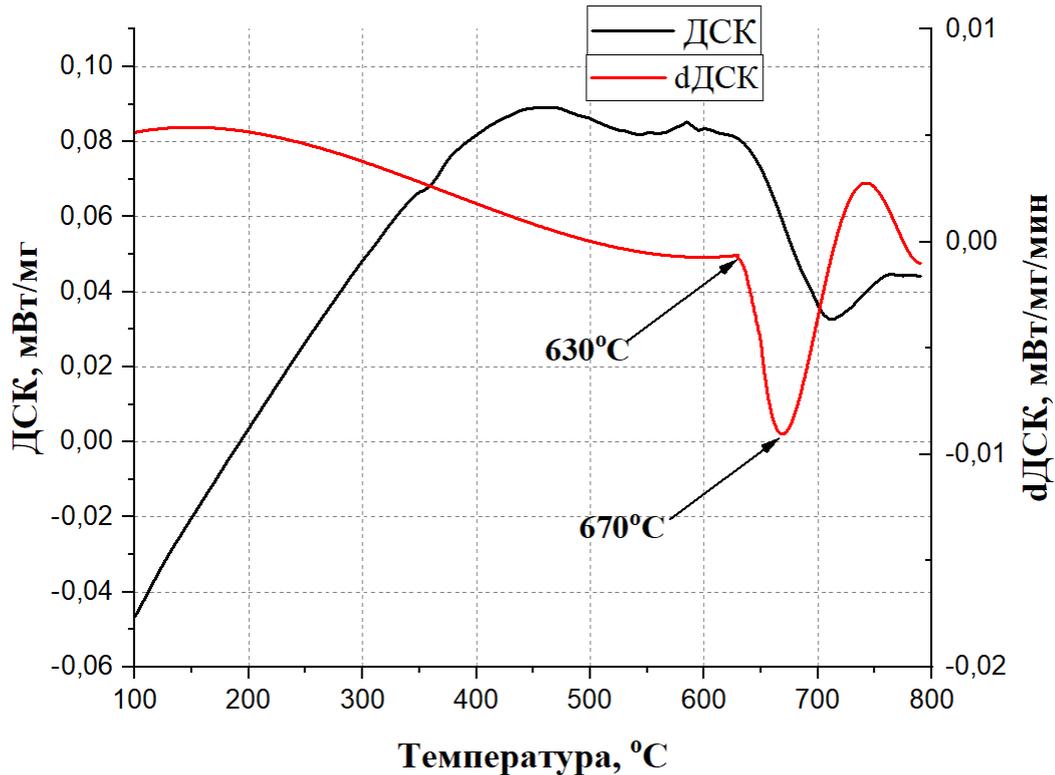


Рисунок 5.3. Кривая ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур $100 \leq T \leq 800$ °С для одномодового оптического волокна без покрытия с чистокварцевой сердцевиной и оболочкой легированной фтором

На рисунке 5.3 представлены результаты наблюдений фазовых переходов первого рода, кристаллизации кварца, начало которого приходится на температуру 630 °С. Для подтверждения этого эксперимента были подготовлены шлифы и исследованы на сканирующем электронном микроскопе. Результаты структуры приведены на рисунке 5.4.

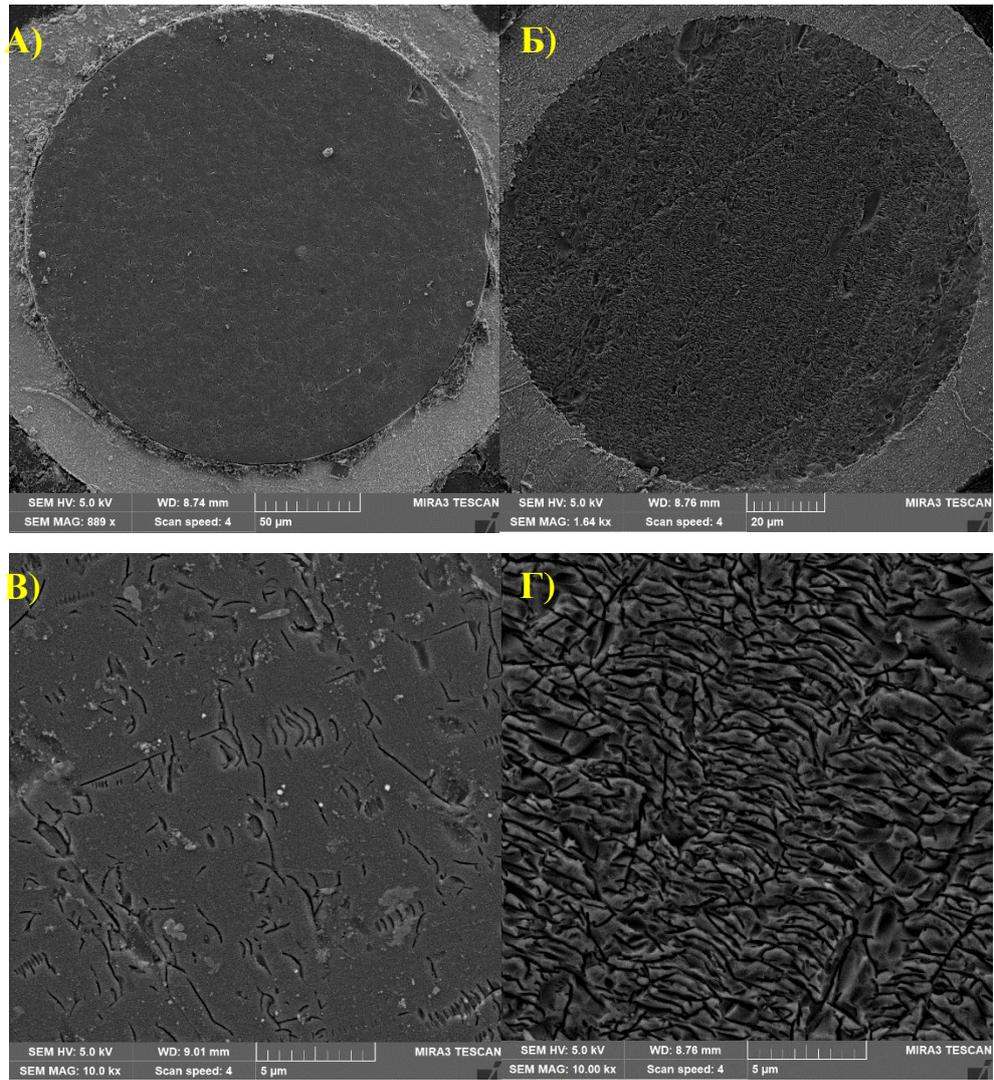


Рисунок 5.4. Структура кварца, А) после температуры $T=24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 890$, Б) после температуры $T=700\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\times 1600$, В) после температуры $T=24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 10\ 000$, Г) после температуры $T=700\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 10\ 000$,

Таким образом, ухудшение механических свойств связано с изменением структуры кварца.

Через один месяц после температурных испытаний с целью понимания возможного изменения уровня спектральных оптических потерь на рабочих температурах $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ были измерены оптические потери повторно. Результаты контрольных замеров оптических потерь через 1 месяц после термоиспытаний представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Динамика изменения спектральных потерь в ОВ с медным покрытием

Оптические потери, дБ/км					
	Начальные потери	выдержка 60 мин	выдержка 1 месяц	выдержка 25 мин	выдержка 1 месяц
λ , нм	$T_0=24\text{ }^\circ\text{C}$	$T_1=400\text{ }^\circ\text{C}$	$T_1=24\text{ }^\circ\text{C}$	$T_2=600\text{ }^\circ\text{C}$	$T_2=24\text{ }^\circ\text{C}$
$\lambda=840$	6,89	20,36	19,15	20,13	17,52
$\lambda=1150$	6,11	10,16	5,75	8,68	6,46
$\lambda=1240$	9,36	23,35	22,03	24,44	25,84
$\lambda=1389$	28,33	42,52	38,21	64,69	59,12
$\lambda=1550$	3,50	5,38	2,45	4,54	1,65

Из анализа динамики изменения оптических потерь для ОВ можно сделать следующие выводы: волокно не деградирует со временем после температурных испытаний более того, оптические потери в телекоммуникационном диапазоне на рабочей длине волны 1550 нм через один месяц выдержки на воздухе уменьшились, чем были в исходном волокне перед испытаниями. Это объясняется релаксацией оптических потерь на рабочей длине волны 1550 нм из-за снятия напряжений при высокой температуре т.к. отжиг покрытия приводит к выпрямлению оси ОВ, а, следовательно, уменьшению оптических потерь [142]. На длине волны 1389 нм оптические потери значительно увеличились, из-за того, что среда была вакуумирована, избыточное содержание ОН-групп могло диффундировать в сердцевину ОВ только из-за наличия его между медным покрытием и кварцевой оболочкой, поэтому имеет смысл в процессе производства ОВ вытягивать его **в инертной атмосфере**. На практике, если на длине волны 1550 нм оптические потери превышают уровень в 30 дБ/км, то ОВ считается непригодным для эксплуатации километровых отрезков, таким образом, работоспособность ОВ с медными покрытиями по оптическим потерям находится в температурном интервале от 24 °С до 400 °С в долгосрочной перспективе и до 800 °С кратковременно.

После каждого температурного испытания была измерена прочность методом двухточечного изгиба и осевого растяжения. В таблице 5.2 приведены результаты механических характеристик ОВ с медным покрытием после термической обработки.

Таблица 5.2. Прочность оптических волокон после температурных испытаний

Температура выдержки	σ , ГПа Двухточечный изгиб*	σ , ГПа Осевое растяжение**
24 °С	9,81 ± 0,38 9,87 ± 0,32 9,92 ± 0,32 9,98 ± 0,22	4,02 ± 0,22
400 °С	9,81 ± 0,32 9,83 ± 0,27 9,83 ± 0,41 10,01 ± 0,39	4,18 ± 0,26
600 °С	8,81 ± 0,40 8,85 ± 0,50 8,98 ± 0,42 9,00 ± 0,42	3,99 ± 0,39
800 °С	8,91 ± 0,68 9,22 ± 0,60 9,27 ± 0,56 9,19 ± 0,78	3,52 ± 0,32
1000 °С	6,43 ± 1,12 6,45 ± 1,40 6,50 ± 1,26 6,59 ± 1,23	1,00 ± 0,80

*При скорости 10, 85, 630, 3000 мкм/с. **При скорости 100 мм/мин.

Из таблицы 5.2 следует, что в ОВ с медным покрытием точно также, как и оптические потери при повышении температуры более 800 °С, уменьшается прочность из-за кристаллизации кварцевого стекла [136]. Кроме того, при

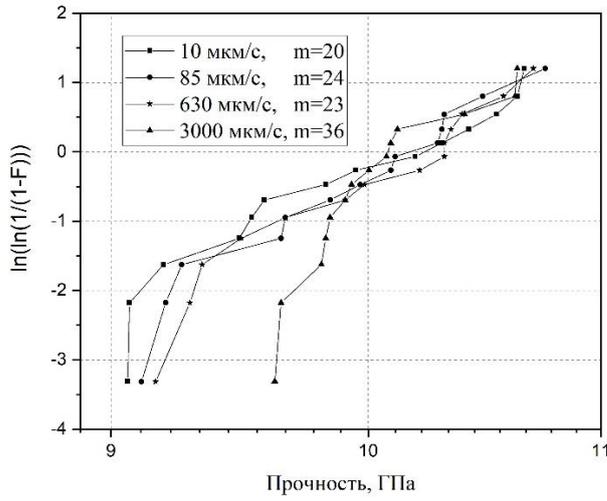
проведении термообработки на 800 ° и 1000 °С наблюдалось слипание витков ОВ друг с другом из-за диффузии меди (рисунок 5.5), это необходимо учитывать при работах с ОВ в металлических покрытиях при высоких температурах.



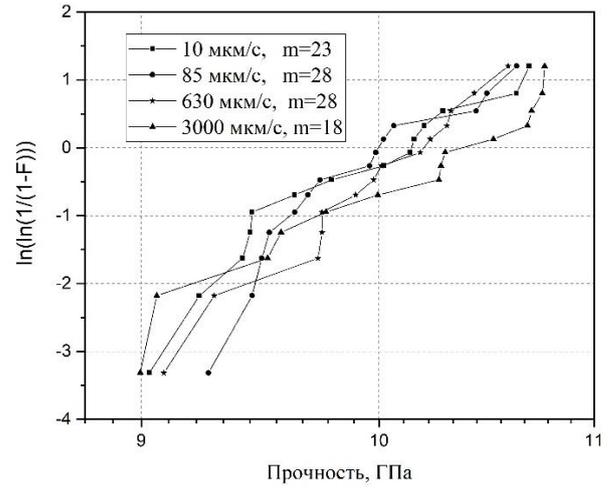
Рисунок 5.5. Внешний вид свободной намотки оптического волокна с медным покрытием после термообработки на 1000 °С

Наличие слипания медных витков намотки ОВ не дало возможности провести контрольные измерения оптических потерь через 1 месяц. В сочетании с увеличенной хрупкостью из-за кристаллизации кварца это привело к разрушению ОВ в нескольких местах в каждой обмотке.

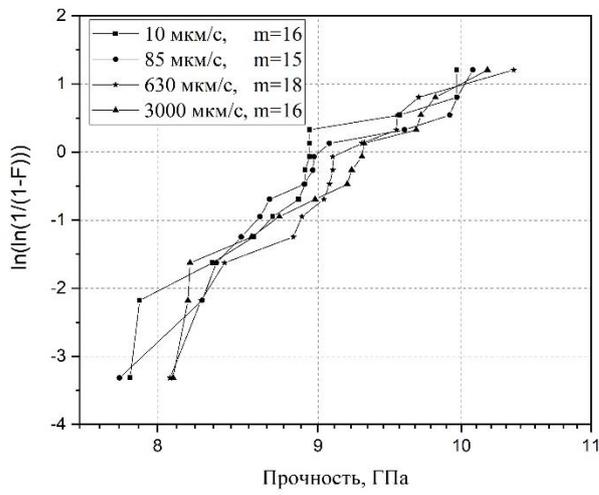
На рисунках 5.6 представлены распределения В. Вейбулла для исследуемых ОВ с медным покрытием после термообработки, полученные методом двухточечного изгиба.



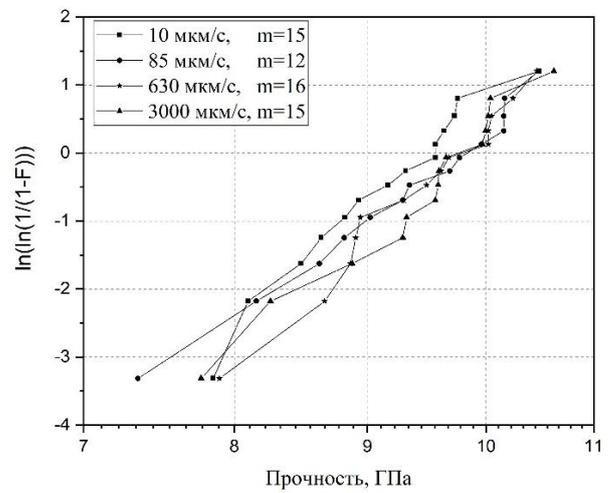
(а)



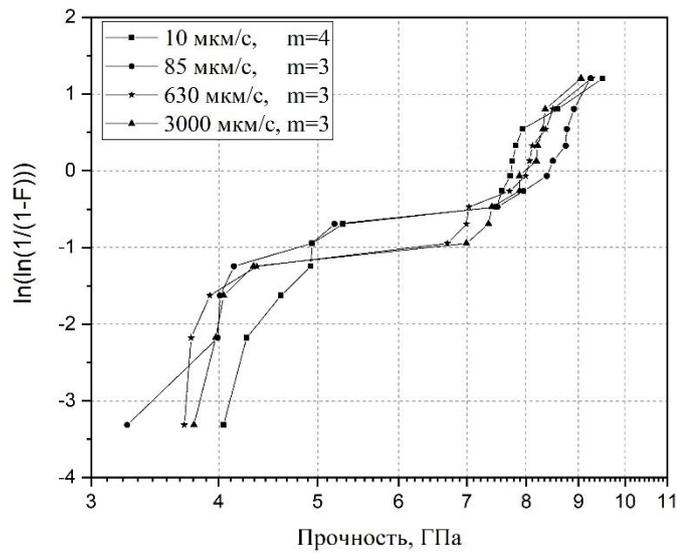
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунок 5.6. Распределение В. Вейбулла для ОВ с медным покрытием, полученные с помощью метода двухточечного изгиба (а - 24 °С, б - 400 °С, в - 600 °С, г - 800 °С, д - 1000 °С)

Из рисунка 5.6 можно наблюдать, что параметр плотности напряжений m значительно снижается при 1000 °С и становится близким к значениям как у ОВ без покрытия, поэтому при такой температуре нецелесообразно эксплуатировать ОВ с медным покрытием. Прочность же при 800 °С сохраняется, это значит, что кратковременно волокно выдержит влияние температуры, но из-за кристаллизации кварца [136] оптические потери будут увеличиваться, что стоит учитывать при прокладке в кабель.

На рисунке 5.7 представлена гистограмма сравнительного анализа изменения предела прочности образцов ОВ с медным покрытием, определенного методом двухточечного изгиба, в зависимости от температуры.

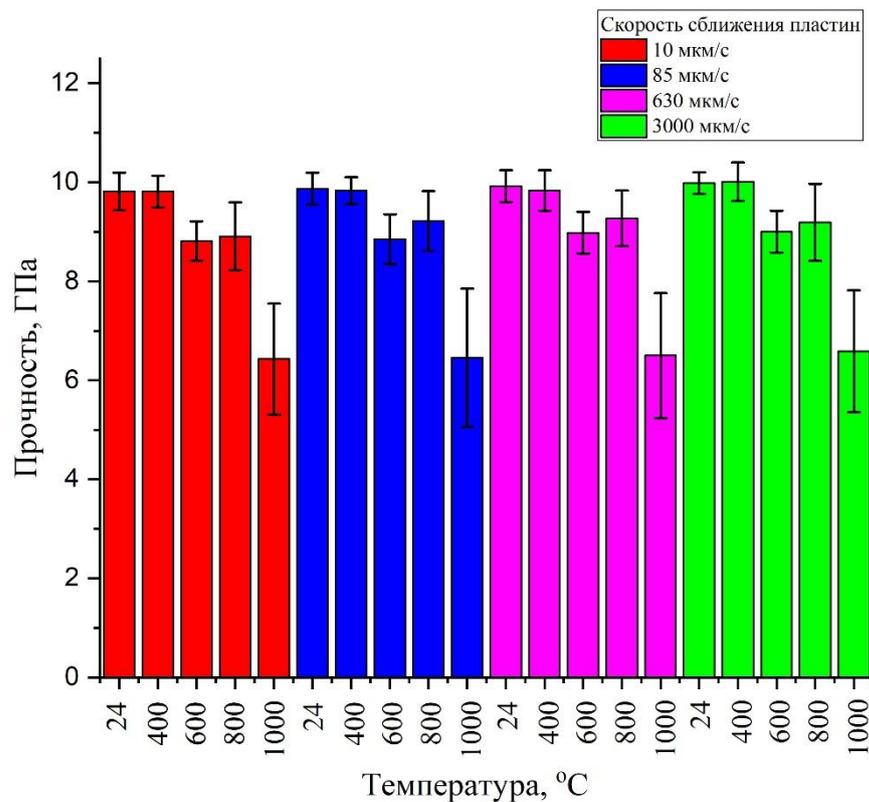


Рисунок 5.7. Сравнительный анализ изменения предела прочности, определенного методом двухточечного изгиба при термообработке в вакууме

При нагреве на температурах 500-700 °С происходит отжиг медного покрытия [144] и оно становится более пластичнее, прочность понижается ОВ с медным покрытием на 1 ГПа, измерения проведены методом двухточечного изгиба. Кроме того, при 1000 °С прочность на всех скоростях ~6,50 ГПа и это приемлемая прочность, но на осевом растяжении ~1 ГПа, что уже говорит, о том, что это волокно нужно отнести к браку, поэтому исследователю выбор измерительного оборудования для паспортизации следует отнести к эталонному методу (разрывная машина).

5.2. Результаты термических испытаний оптического волокна с медным покрытием при воздействии температуры до 700 °С в инертной атмосфере

Как было найдено выше, методом ДСК что при температуре 630 °С происходит кристаллизация кварца, которая ухудшает оптические потери и прочность ОВ., поэтому было решено в дальнейшем провести исследования до температур ~700 °С. Для температурных исследований изготовлены образцы многомодовых ОВ с медным покрытием диаметром 220 мкм по кварцу, параметры которого приведены в таблице 5.3. Такое волокно выбрано исходя из того, что у него самые низкие оптические потери (рис. 5.8).

Таблица 5.3. Основные характеристики исследуемых ОВ с медным покрытием

$D_{\text{кварцевой}}$ оболочки/ $D_{\text{сердцевины}}$, мкм	Толщина кварцевой оболочки, мкм	$D_{\text{покрытия}}$, мкм	Длина образца, м
220/200 (1,1)	10	~270	300

Для вытяжки таких ОВ с медными покрытиями использовались преформы изготовленные фирмой Ceram Optec (Латвия). Преформы были получены методом внешнего плазменного осаждения из газовой фазы (plasma outside deposition POD).

При использовании ОВ с медным покрытием различного диаметра по кварцевой оболочке на спектре оптических потерь наилучшие параметры будут

показывать ОВ диаметром по кварцу свыше 165 мкм. Как видно из рисунка 5.8 существенным фактором, влияющим на оптические потери, является толщина отражающей оболочки.

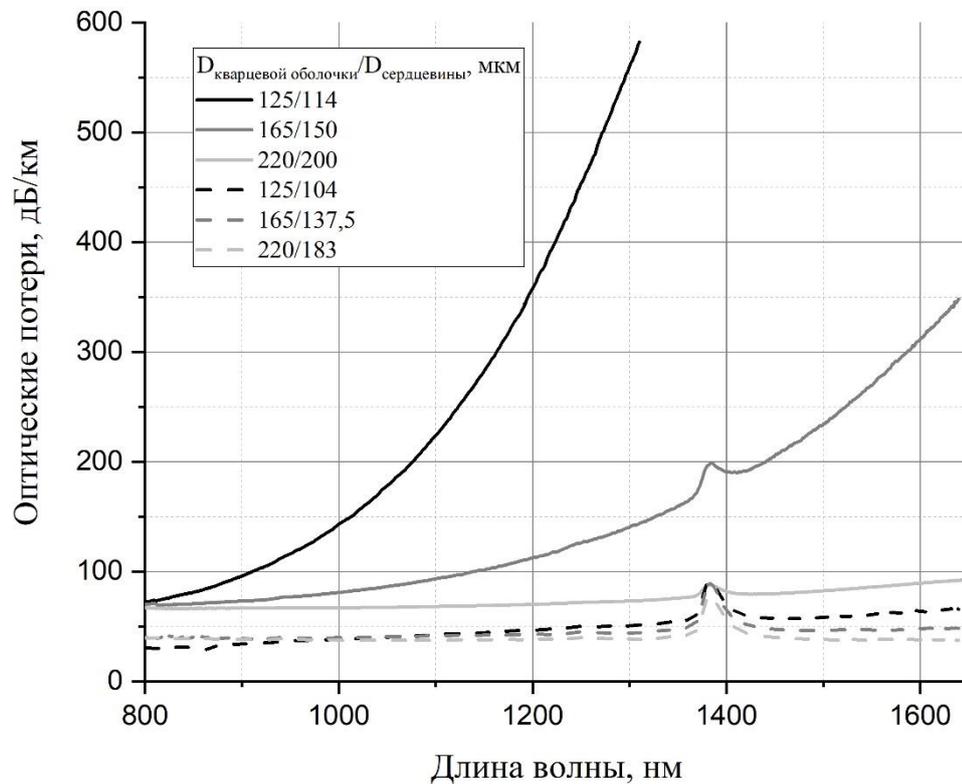


Рисунок 5.8. Спектры оптических потерь в образцах оптических волокон с медным покрытием различной толщины, длина 300 м [145]

При толщине отражающей оболочки менее 9 мкм наблюдаются значительные оптические потери особенно в длинноволновой области спектра. Очевидно, что механизмом этих оптических потерь является «вытекание излучения» через тонкую отражающую оболочку. Причем этот эффект должен зависеть не от абсолютной величины толщины оболочки, а от отношения толщины к длине волны «вытекающего излучения», то есть от нормализованной толщины отражающей оболочки [145]. Это подтверждает Рисунок 5.9, на котором оптические потери на длинах волн 1000, 1300 и 1550 нм в образцах оптического

волокна представлены в зависимости от нормализованной толщины оболочки. Все точки ложатся приблизительно на одну кривую.

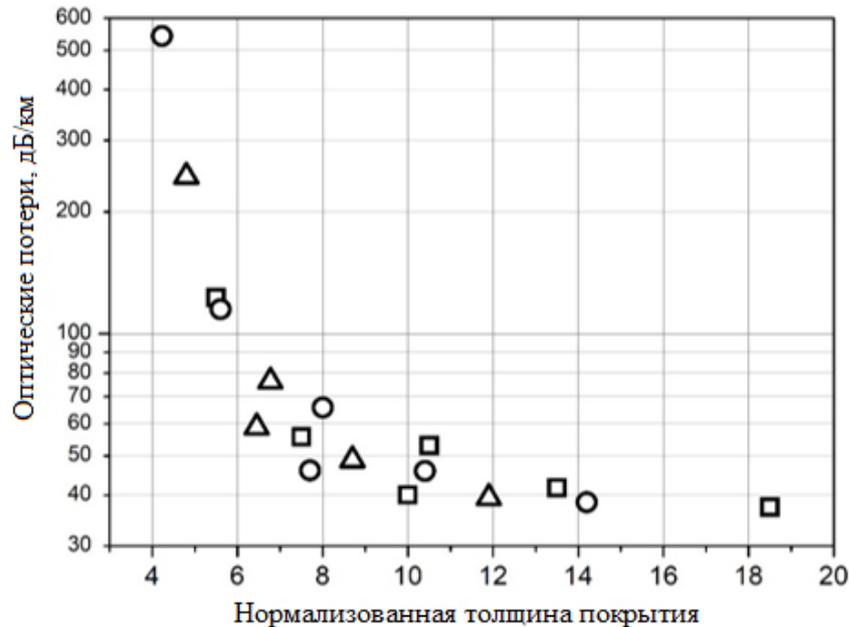


Рисунок 5.9 Зависимость оптических потерь от нормализованной толщины отражающего покрытия в исследованных образцах (отношения толщины к длине волны излучения). Длина волны: треугольники – 1550 нм, круги – 1300 нм, квадраты – 1000 нм [145]

Из рисунка 5.9 следует, что при величине отношения толщины отражающей оболочки к длине волны вытекающего излучения больше 6 оптические потери в эксперименте не превышали величину 100 дБ/км. Таким образом, для исследования оптических потерь при температуре было выбрано ОВ диаметром по кварцу 220 мкм с сердцевиной 200 мкм, которые показали минимальные оптические потери из-за соотношения кварцевой оболочки к сердцевине. На рисунке 5.10 сконструирован специальный «ковш» из 12Х18Н10Т для испытаний ОВ в атмосфере аргона с возможностью вывода концов ОВ и автоматической записью в реальном времени.

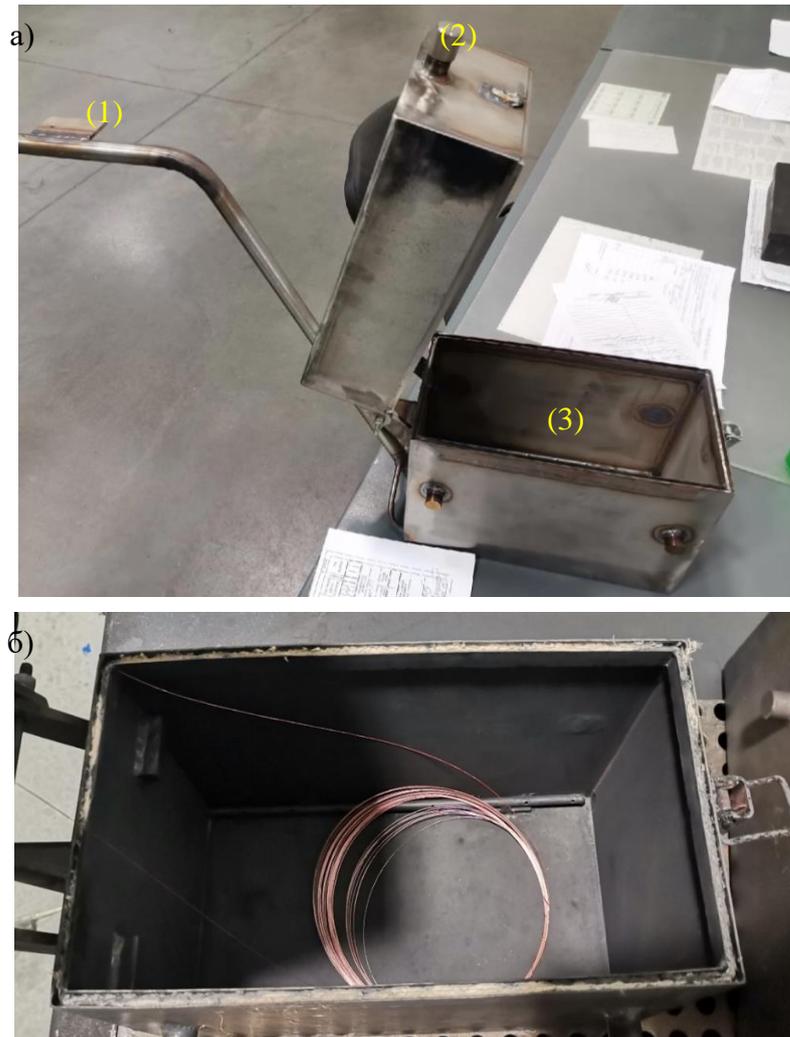


Рисунок 5.10. «Ковш» для испытаний оптического волокна с медным покрытием в атмосфере аргона а) 1. Патрубок для подачи аргона в «ковш»; 2. Отверстие для вывода концов оптического волокна; 3. Внутренний объем «ковша» для установки оптического волокна. б) оптическое волокно с медным покрытием после испытаний при температуре 680 °С

Такой «ковш» позволяет при потоке аргона – 15 л/ч не окислять медное покрытие в течении любого временного периода, кроме того практическим путем найдено, что поступление инертного газа охлаждало внутренний объем «ковша» на 20 °С, поэтому выставленная температура 700 °С на печи фиксировалась отдельной термопарой, подведенной прямо внутрь «ковша» как 680 °С. На рисунке 5.11 приведен спектр оптических потерь ОВ с медным покрытием при температуре 680 °С в течении 2,5 ч.

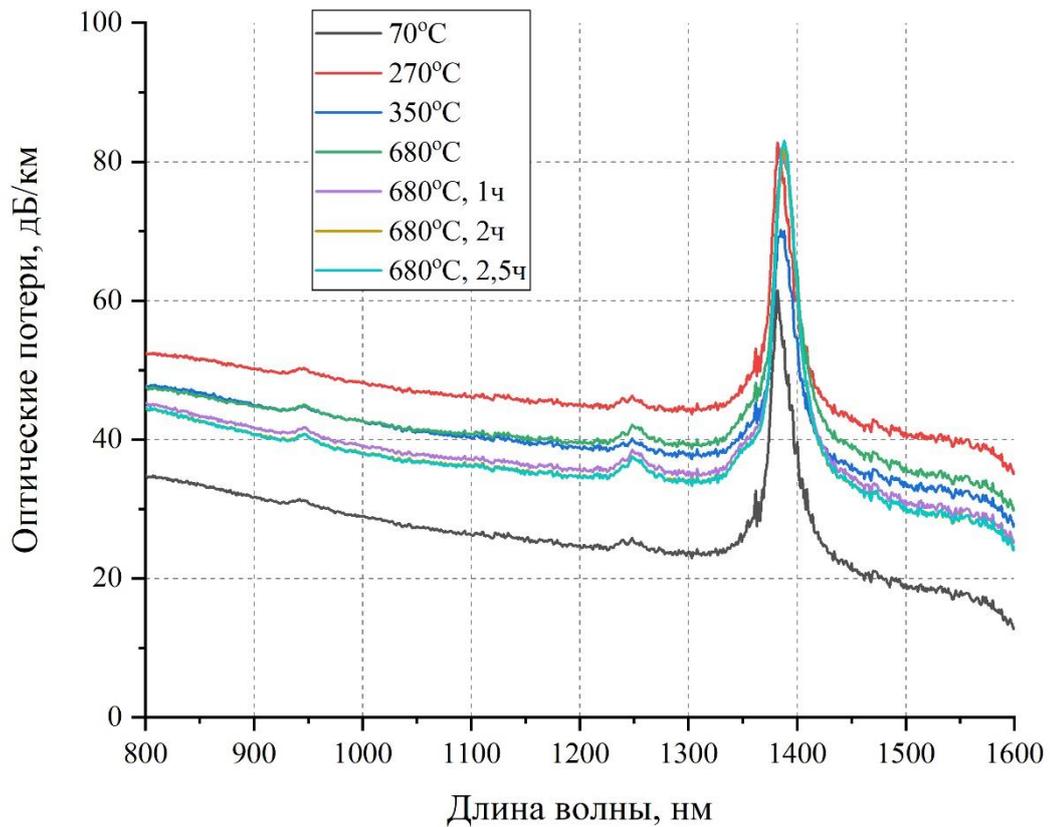


Рисунок 5.11. Спектр оптических потерь в волокне с медным покрытием, при температуре выдержки 680 °С, длиной 20 м

Оптические потери «до» термоцикла на длинах волн 850 нм и 1300 нм составили: 33,64 и 23,71 дБ/км. После термоцикла оптические потери составили на этих двух длинах волн: 42,76 и 33,98 дБ/км, соответственно, что приемлемо при использовании ОВ длиной несколько метров. Изменение оптических потерь при нагреве и охлаждении в основном происходит из-за микроизгибов (разность коэффициентов линейных температурных расширений кварца и металла) [142].

При нагреве до 350 °С видно, что начинается снижение оптических потерь на всех длинах волн вероятно всего это связано с рекристаллизацией медного покрытия [146]. При нашей чистоте металла 99,997 % рекристаллизация должна протекать при температурах 300-400 °С [147], для удобства шлифовки был выбран образец с медным покрытием диаметром по медному покрытию 440 мкм и

протравлена для выявления структуры по методике 2.5. На рисунке 5.12 представлена структура медного покрытия после вытяжки.

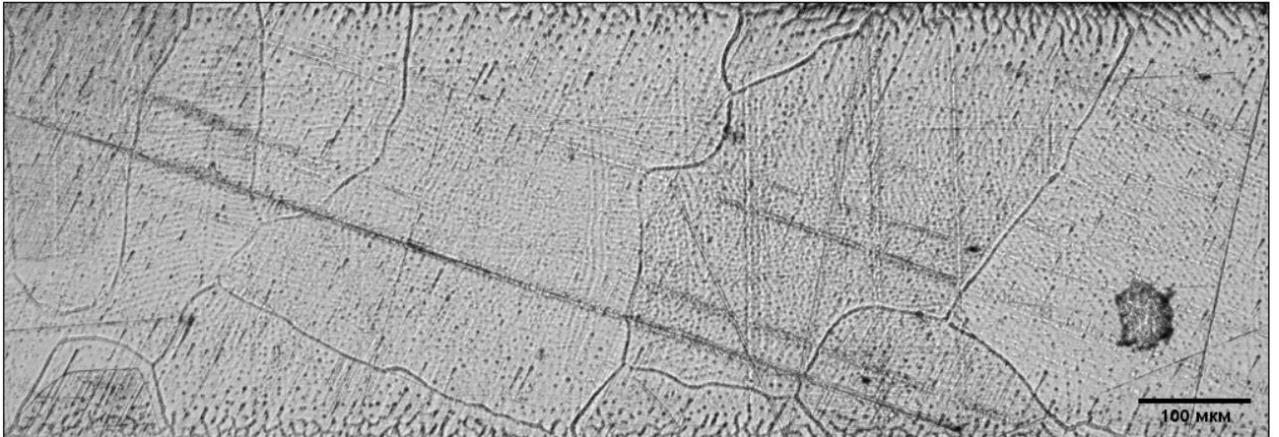


Рисунок 5.12. Медное покрытие после вытяжки, охлаждение газообразным гелием, при скорости вытяжки волокна 50 м/мин, увеличение $\times 200$

Для подсчета количества зерен от их размера было использовано программное обеспечение ImageJ, на рисунке 5.13 представлено распределение числа зерен от размера зерен медного покрытия.

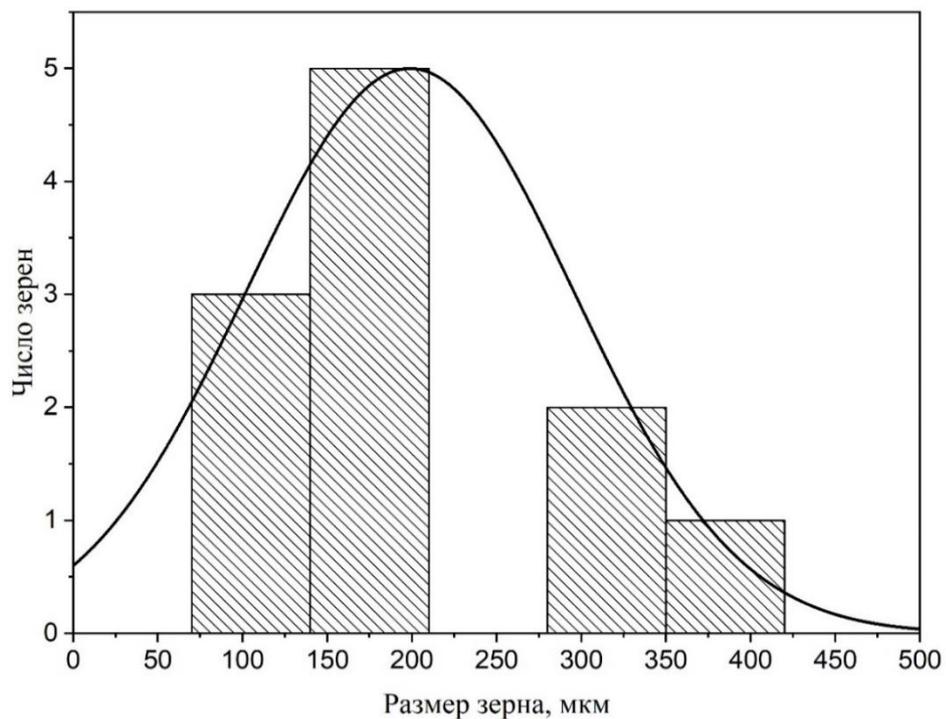


Рисунок 5.13. Зависимость числа зерен от размера зерна меди после вытяжки

Из рисунков 5.12-5.13 видно, что средний размер зерна составил около 330 мкм, далее образец волокна нагревали до 350 °С с последующим быстрым охлаждением в воде (рисунок 5.14-5.15).



Рисунок 5.14. Медь после закалки на температуре 350 °С с последующим быстрым охлаждением в воде, увеличение $\times 200$

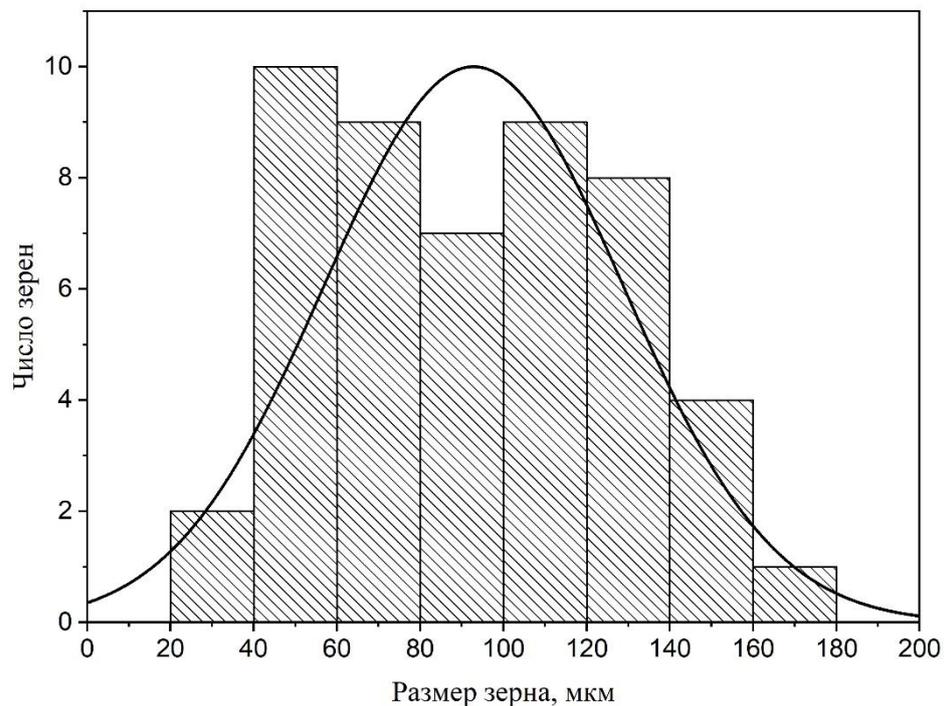


Рисунок 5.15. Зависимость числа зерен от размера зерна меди после закалки на температуре 350 °С

Из рисунков 5.14-5.15 наблюдается рост новых зерен, средний размер зерна составил 100 мкм. Таким образом, при температуре 350 °С происходит

рекристаллизация медного покрытия, что в свою очередь положительно влияет на оптические потери. При температуре 600 °С средний размер зерна составил 104 мкм, при дальнейшем повышении температуры до 800 °С средний размер зерна увеличивается до 134 мкм. На рисунке 5.16 методом ДСК показано изменение теплового потока и его первая производная по времени в ОВ с медным покрытием.

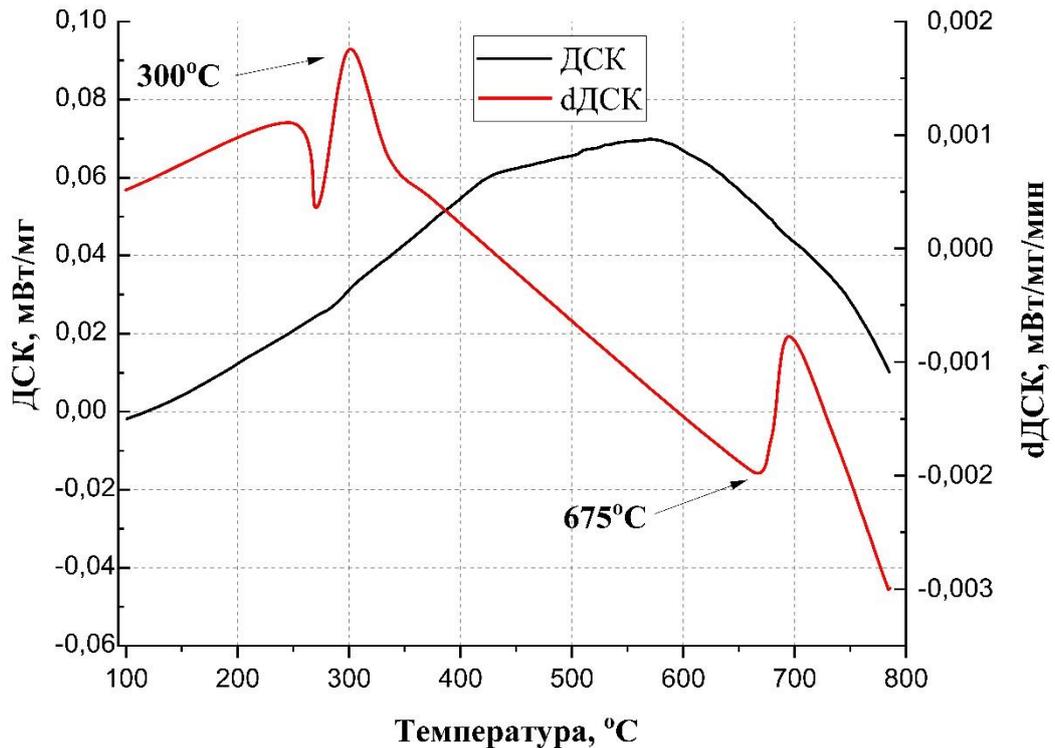


Рисунок 5.16. Кривая ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур $100 \leq T \leq 800$ °С для кварцевого волокна с медным покрытием

В предыдущем рисунке 5.3 ДСК кварцевого волокна без покрытия фазового перехода не наблюдается, значит, можно утверждать, что это фазовый переход 1 рода в медном покрытии, а именно – рекристаллизация, начало которого приходится ~300 °С. Повышение давления меди на кварц сдвигает фазовый переход 1 рода до 675 °С, это также говорит, о наличии сжимающих напряжениях.

5.3. Результаты испытаний в водороде оптического волокна с медным покрытием при воздействии температуры до 700 °С в водородной атмосфере

В результате насыщения ОВ молекулярным водородом при температуре 680 °С увеличивается оптическое поглощение в ближнем инфракрасном диапазоне (рисунок 5.17).

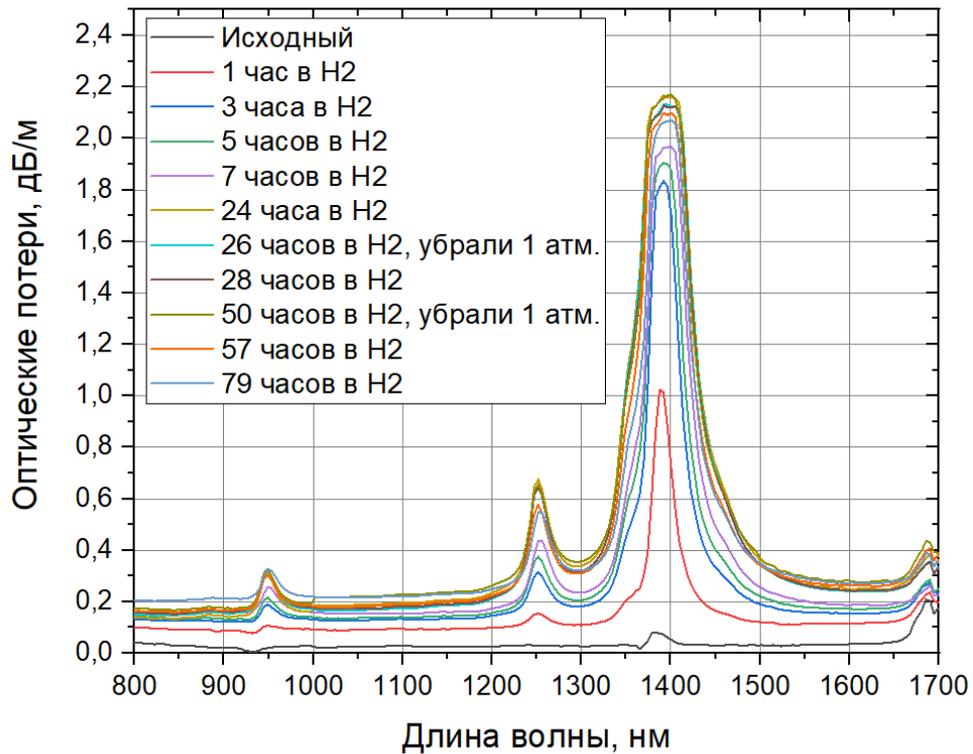


Рисунок 5.17. Спектр поглощения оптического волокна, насыщенного водородом при $T = 680$ °С, $P = 2$ атм

Из рисунка 5.17 видно, что увеличение пиков оптических потерь приходится на длины волн: λ (950 нм), λ (1240 нм) и λ (1380 нм). Исходные оптические потери при $T = 680$ °С без напуска водорода составили 20 дБ/км, 30 дБ/км и 70 дБ/км, соответственно. Через 1 ч насыщения молекулярным водородом оптические потери увеличились в 5 раз на длине волны λ (950 нм), через 24 ч оптические потери составили максимум 330 дБ/км и более не уменьшались при откачке водорода на 26 ч и 50 ч. Также наблюдается рост оптических потерь во всем исследуемом диапазоне длин волн на величину около 200 дБ/км, это также связано

с микроизгибами (разность коэффициентов линейных температурных расширений кварца и металла) [142].

Оптические потери, на длине волны соответствующей гидроксильной группе ОН ($\lambda = 1389$ нм), составили более 1750 дБ/км, из-за предела измерения верхней границы оборудования пик ОН невозможно измерить выше. Такое характерное увеличение ОН-групп по сравнению с начальным уровнем обусловлено увеличением скорости диффузии ОН-групп из кварцевой оболочки в сердцевину при температуре выше 500 °С [142]. Действительно, коэффициент диффузии ОН-групп во многом зависит от температуры нагрева, формула 5.1 [148].

$$D_{ОН} = 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-18,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}{RT}\right), \quad (5.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная 8,31 [Дж·К⁻¹·моль⁻¹], T – температура, [К].

Для исследования молекулярного водорода построен график отдельной длины волны $\lambda = 1240$ нм (рисунок 5.18).

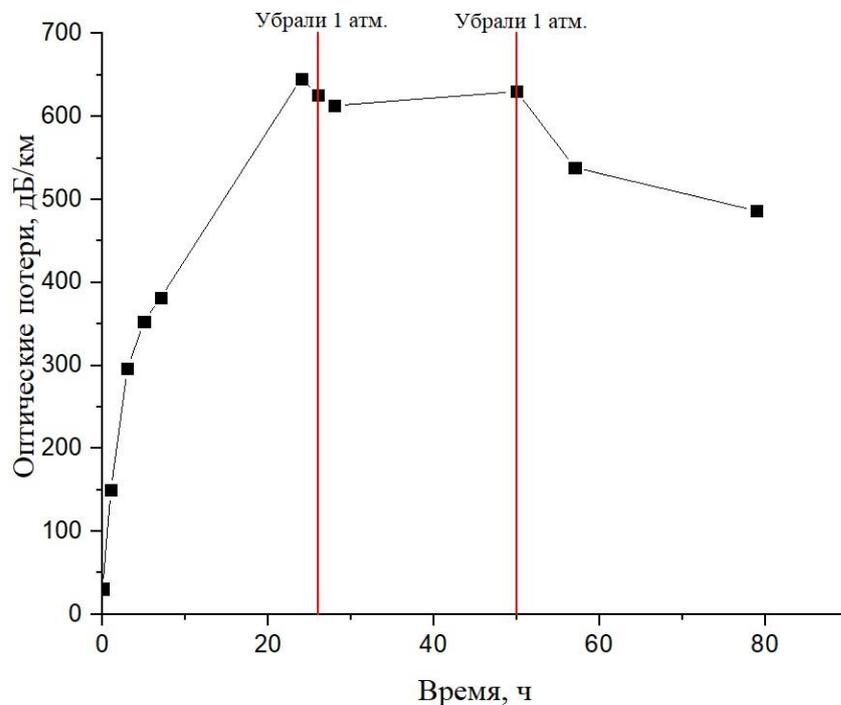


Рисунок 5.18. Динамика роста оптических потерь на $\lambda = 1240$ нм

Исходные оптические потери составляли 30 дБ/км на пике H_2 , через 1 ч насыщения молекулярным водородом оптические потери возросли в 5 раз, через сутки потери приняли максимальное значение 680 дБ/км и сохраняли свое значение на протяжении 24 ч. После того, как убрали 1 атм водорода, оптические потери снизились до 658 дБ/км, через сутки была спущена еще 1 атм водорода, оптические потери не изменились и только через 80 ч оптические потери начали снижаться до значений 555 дБ/км. Это говорит о том, что потери на водороде обратимые, т.е. при удалении источника молекулярного водорода оптические потери в волокне будут уменьшаться. Измерение электрического сопротивления на башне вытяжке для такого ОВ составило около 6,8 кОм, что в пересчете на толщину углеродного подслоя составило ~ 40 нм, по-видимому этой толщины недостаточно для защиты кварца от диффузии водорода.

Посчитана энергия активации насыщения. Для этого была найдена скорость изменения оптических потерь на длине волны 1240 нм (длина волны, соответствующая водородному пику) при температурах $T = 600$ и 680 °С (Рисунок 5.19), т.к. при данных температурах происходит диффузия H_2 в сердцевину волокна.

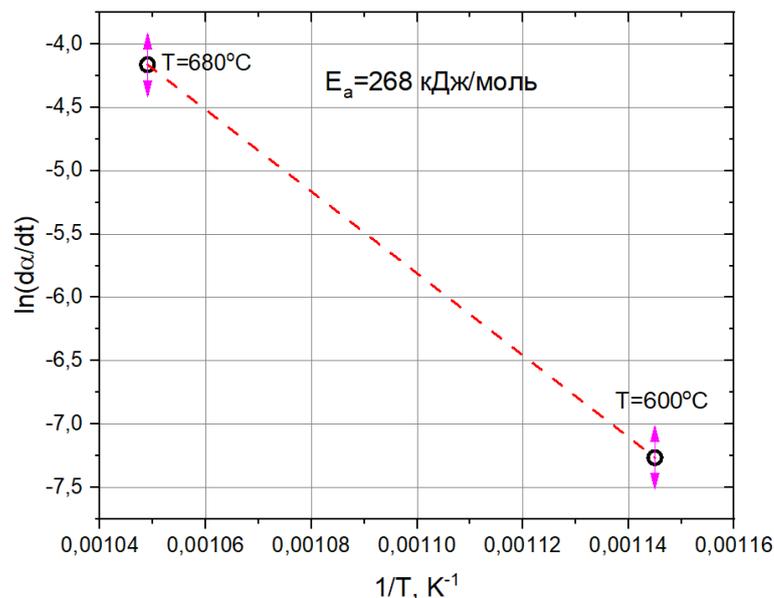


Рисунок 5.19 График зависимости скорости изменения оптических потерь на длине волны 1240 нм от обратной температуры

Энергия активации насыщения составила $E_a = 268$ кДж/моль. Подставляя найденную энергию активации насыщения в уравнение Аррениуса, можно найти время полного насыщения. Для температуры 680°C время реакции составило $t = 0,12$ мин. Теоретически, после истечения времени $0,12$ мин нахождения ОВ при температуре 680°C в атмосфере с H_2 , произойдет диффузия молекулярного водорода в сердцевину ОВ.

Проведена экстраполяция (Рисунок 5.20) функции Аррениуса в логарифмических координатах для прогноза времени диффузии H_2 в сердцевину ОВ при различных температурах.

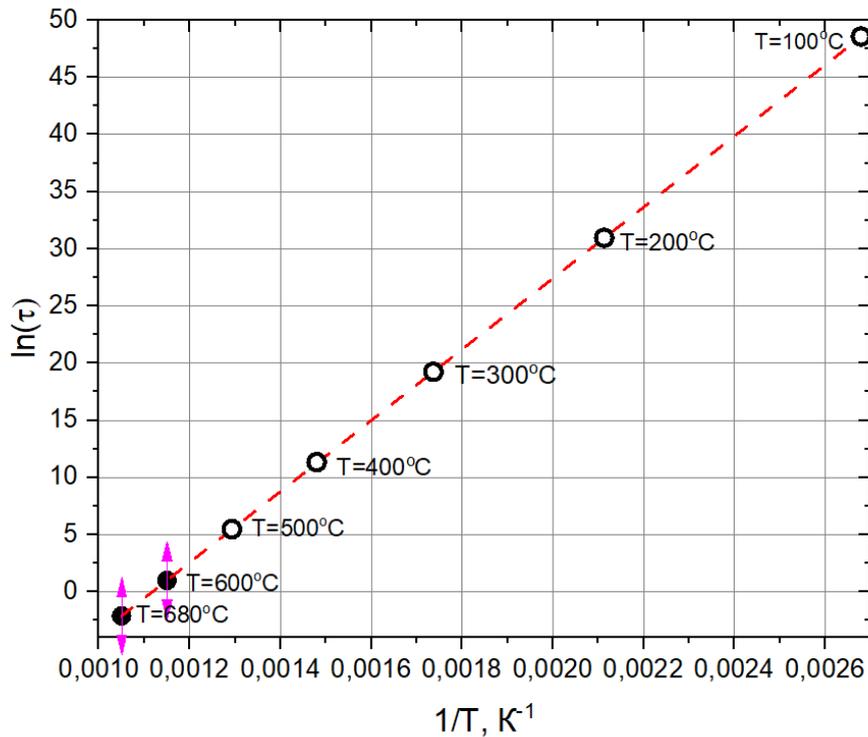


Рисунок 5.20. Экстраполяция функции Аррениуса в логарифмических координатах при различных температурах, закрашенные кружки – эксперимент, выколотые кружки - экстраполяция

Таким образом, можно спрогнозировать время полного насыщения волокна молекулярным водородом. Результаты времени полного насыщения представлены в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 Время диффузии H_2 в сердцевину ОВ при различных температурах.

Температура эксплуатации, °С	Время насыщения
100	$2 \cdot 10^{15}$ лет
200	$5 \cdot 10^7$ лет
300	462 года
400	55 дней
500	4 ч.
600	3 мин.
680	0,12 мин.

Из Таблицы 5.4 замечено, что при температуре 500 °С возможна кратковременная эксплуатация ОВ в атмосфере с $H_2 \sim 4$ часа. Замечено, что при температуре 400 °С диффузия H_2 в сердцевину ОВ произойдет через ~ 55 дней. Таким образом, в долгосрочной перспективе целесообразно использовать ОВ с медным покрытием при температуре 300 °С в атмосфере водорода. Кроме того, данные в Таблице 5.4 расширяют границы применимости при температуре, т.к. в литературных данных [39] подслоем углерода может быть эффективным барьером только до 200 °С, таким образом, подслоем толщиной ~ 40 нм повышает эксплуатацию ОВ с медным покрытием при 300 °С до 462 лет.

После всех температурных испытаний у ОВ с медным покрытием была измерена прочность методом осевого растяжения (таблица 5.5.) при скорости 100 мм/мин.

Таблица 5.5. Результаты прочности ОВ с медным покрытием после испытаний в различных атмосферах

Наименование	Атмосфера, время выдержки	Температура, °С	Прочность, ГПа
Оптическое волокно с медным покрытием	Воздух, 24 ч	24	$3,53 \pm 0,09$
	Аргон (15 л/ч), 2 ч	680	$0,57 \pm 0,27$
	Водород ($p=1$ атм), 1 ч	680	$3,00 \pm 0,25$

покрытием (220 мкм)	Водород (p=1 атм), 3 ч	680	$2,95 \pm 0,33$
	Водород (p=1 атм), 5 ч	680	$2,54 \pm 0,21$
	Водород (p=2 атм), 80 ч	680	$1,17 \pm 0,50$

Из таблицы 5.5 следует, что прочность в атмосфере аргона при 2 ч выдержки и в атмосфере водорода при 80 ч при одинаковой температуре 680 °С уменьшается на 3 ГПа, такое поведение прочности при высокой температуре предположительно вызвано релаксацией сжимающих напряжений в медном покрытии и кристаллизацией кварца [136], что уменьшает предел прочности. Из практики было выявлено, что у аналогичного волокна диаметром 125 мкм с медным покрытием прочность уменьшается на 3 ГПа, но из-за масштабного эффекта находится на уровне ~4 ГПа. Таким образом, при эксплуатации следует учитывать не только изменение оптических потерь для отслеживания качества сигнала, но и механические свойства [149, 150], которые зачастую приводят к разрушению волокна.

Выводы по главе 5

1. Показано, что при воздействии температуры 800 °С и выше прочность оптических волокон с медным покрытием значительно снижается это связано с процессом кристаллизации кварца. Полученные результаты по снижению прочностных параметров при температурах 800 °С и 1000 °С хорошо согласуются с опубликованными данными в [44, 104]. Оптические потери на рабочей длине волны ($\lambda = 1550$ нм) до 800 °С можно считать приемлемыми 7 дБ/км, тогда как в работе [142] приведены оптические потери для одномодового оптического волокна с медным покрытием при комнатной температуре порядка 10 дБ/км. Установлено, методом ДСК, что при скорости нагрева 10 °С/мин у волокон с сердцевиной из чистого кварца и оболочкой легированной фтором, формируется кристаллическая структура в интервале температур 630-800 °С, что приводит к существенному ухудшению оптических и механических свойств.

2. Определены соотношения диаметров кварцевой оболочки к рабочей длине волны излучения при которой оптические потери являются минимальными, что важно учитывать при вытяжке оптических волокон.

3. Снижение оптических потерь при температуре ~350 °С на объясняется рекристаллизацией медного покрытия, что подтверждено экспериментально методами ДСК и сканирующей электронной микроскопией.

4. При высокой температуре эксплуатации 680 °С в атмосфере водорода оптические потери могут достигать значений выше 1750 дБ/км ($\lambda = 1389$ нм), что важно учитывать при прокладке в кабель. Подтверждено, что оптические потери после воздействия водорода имеют обратимый характер, т.е. при удалении источника молекулярного водорода оптические потери в волокне будут уменьшаться.

5. Найдена энергия активации процесса насыщения ОВ с медным покрытием молекулярным водородом, она составила: $E_a = 268$ кДж/моль. Произведена экстраполяция по времени насыщения по уравнению Аррениуса, таким образом, в долгосрочной перспективе возможно применять ОВ с медным покрытием при температуре 300 °С (462 года) и кратковременно на 500 °С (4 ч.).

Основные результаты, содержащиеся в главе, приведены в публикациях автора [51, 120, 138, 150].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Исследованы структура и свойства кварцевых оптических волокон без покрытия и волокон с органическими и металлическими покрытиями. Определен размер характерного дефекта, а именно трещин порядка 20 нм. Впервые экспериментально доказано, что для полиимидного покрытия рост прочности и трещиностойкости обусловлен обратным эффектом Ребиндера;

2. Показано, что метод А. Ниихары позволяет определять трещиностойкость оптических волокон. Рост прочности, динамической усталости и уменьшение оптических потерь в кварцевых волокнах с полиимидными покрытиями обусловлен выбором термической обработки, который обеспечивает удаление остаточного растворителя;

3. Установлено, что у оптических волокон с металлическим покрытием трещиностойкость повышается в 3-4 раза, по сравнению с волокнами без покрытия. Рост трещиностойкости определяют сжимающие напряжения на поверхности при нанесении металла на кварцевые волокна. При испытаниях волокон с металлическими покрытиями различного диаметра показано, что прочность при увеличении диаметра кварцевой оболочки во многом определяет «масштабный фактор»;

4. Исследование кинетики деструкции полиимидного покрытия позволило найти энергию активации деструкции по методу Киссинджера, параметры термической обработки и увеличить расчетный срок службы покрытия на 182 °С в течении 20 лет;

5. При воздействии температуры 800 °С и выше прочность и трещиностойкость оптических волокон с медным покрытием значительно ухудшается, а оптические потери увеличиваются, что связано с процессом кристаллизации кварца. Оптические потери могут уменьшаться при нагреве до температуры около 350 °С за счет рекристаллизации медного покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Delobelle B., Perreux D., Delobelle P. Failure of nano-structured optical fibers by femtosecond laser procedure as a strain safety-fuse sensor for composite material applications / B. Delobelle, D. Perreux, P. Delobelle // *Sensors and Actuators A-Physical*. – 2014. – Vol. 210. – P. 67-76. – DOI: 10.1016/j.sna.2014.02.008.
2. Sumukh N. R., Srivastava S., Gowrishankar R. Non-reciprocal biasing for performance enhancement of the resonant fiber gyroscope with «Reflector» using In-line Faraday rotators: Design, analysis and characterization / N. R. Sumukh, S. Srivastava, R. Gowrishankar // *Optical Fiber Technology*. – 2019. – Vol 53. – P. 1-8. – DOI: 10.1016/j.yofte.2019.102038.
3. Overton B. J., Gooijer F., Krabsuis G. An optical fiber with advanced polyimide coating / B.J. Overton, F. Gooijer, G. Krabsuis // *International Wire and Cable Symposium Providence*. – 2012. – P. 321-328.
4. Soge A. O. Recent developments in polymer optical fiber strain sensors: A short review / A. O. Soge, O. F. Dairo, M. E. Sanyaolu, S.O. Kareem // *Journal of Optics*. – 2021. – Vol. 50. – P. 299-313. – DOI: 10.1007/S12596-021-00699-7.
5. Garcia-Ruiz A. Hermetic Carbon Coatings for Electro-Thermal All-Fiber Phase Modulators / A. Garcia-Ruiz, H. Martins, R. Magalhaes, J. Pereira, O. Tarasenko, L. Norin, W. Margulis, S. Martin-Lopez, M. Gonzalez-Herraez // *Journal of Lightwave Technology*. – 2019. – Vol. 37. – P. 4567-4572. – DOI: 10.1109/JLT.2019.2911426.
6. Конин Ю. А. Исследование свойств цельноволокonnого датчика температуры, созданного при помощи эффекта плавления / Ю. А. Конин, М. И. Булатов, В. А. Щербакова, А. И. Гаранин, Я. Д. Токарева, Е. В. Мошева // *Приборы и техника эксперимента*. – 2020. – №4. С. 78-82.
7. Vermillac M. Drawing nanocomposite optical Fibers: Shaping Particles and Bubbles / M. Vermillac, F. Peters, C. Kucera, T. Hawkins, J. Ballato, W. Blanc // *Sensors & Transducers*. – 2018. – Vol. 226. – Issue 10. – P. 47-52. – DOI: 10.1109/JLT.2019.2911426.

8. Stolov A. A., Simoff D. A., Li J. J. Thermal stability of specialty optical fibers / A. A. Stolov, D. A. Simoff, J. J. Li // *Journal of Lightwave Technology*. – 2008. – Vol. 26. – P. 3443-3451. DOI: 10.1109/jlt.2008.925698.
9. Stolov A. A. Optical fibers with polyimide coatings for medical applications. A. A. Stolov, B. E. Slyman, D. A. Simoff, A. S. Hokansson, R. S. Allen, J. P. Earnhardt / *Design and Quality for Biomedical Technologies // Materials Science*. – 2012. – Vol. 8215. – P. 1-10. DOI: 10.1117/12.916858.
10. Семенов С. Л. Высокотемпературное полиимидное покрытие для волоконных световодов / С. Л. Семенов, Д. А. Сапожников, Д. Ю. Ерин, О. Н. Забегаева, И. А. Куштавкина, К. Н. Нищев, Я. С. Выгодский, Е. М. Дианов // *Квантовая электроника*. – 2015. – Т. 45. – №4. – С. 330-332. – DOI: 10.1070/QE2015v045n04ABEH015720.
11. Сапожников Д. А. Синтез органорастворимых полиимидов и защитные покрытия световодов на их основе / Д. А. Сапожников, Б. А. Байминов, А. В. Чучалов, С. Л. Семенов, А. Ф. Косолапов, О. Н. Забегаева, Я. С. Выгодский // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2020. – Т. 62. – № 1. – С. 44-52. – DOI 10.31857/S2308113920010076.
12. Виноградова С. В., Васнев В. А., Выгодский Я. С. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Я. С. Выгодский // *Успехи химии*. – 1996. – Т 65. – №. 3. – С. 266-295.
13. Пат. №2644891 Рос. Федерации, МПК С09D 133/24. Покрытия волоконных световодов из ароматических полиамидов и способ их изготовления / Я. С. Выгодский, С. Л. Семенов, Д. А. Сапожников, Н. А. Попова, Б. А. Байминов, А. Ф. Косолапов, Е. А. Пластинин. Опубл. 14.02.2018.
14. Biswas D. R. Characterization of polyimide-coated optical fibers / D. R. Biswas // *Optical Engineering*. – 1991. – Vol. 30. – №. 6. – P. 772-775. – DOI: 10.1117/12.55860.
15. Arridge R., Heywood D. The freeze-coating of filaments / R. Arridge, D. Heywood // *British Journal Applied Physics*. – 1967. – Vol.18. – P. 447-457. – DOI: 10.1088/0508-3443/18/4/308.

16. Pinnow D. A., Robertson G. D., Wysocki J. A. Reductions in static fatigue of silica fibers by hermetic jacketing / D. A. Pinnow, G. D. Robertson, J. A. Wysocki // *Applied Physics Letters*. – 1979. – Vol. 34. – P. 17-19. – DOI:10.1063/1.90581.
17. Pinnow D. A. Advances in high-strength metal-coated fiber-optical waveguides / D. A. Pinnow, G. D. Robertson, G. R. Blair, J. A. Wysocki // *Physics*. – 1979. – P. 16-18. – DOI:10.1364/OFC.1979.TUC5.
18. Birukov A. S. Calculation of the thickness of a metal coating for fibre produced by the freezing technique / A. S. Birukov, V. A. Bogatyryov, E. M. Dianov, A. G. Khitun // *Materials Science*. – 1993. P. 235-246.
19. Simpkins P. G. Thermal response of optical fibers to metallization processing / P. G. Simpkins // *Physics Engineering*. – 1994. – Vol. 23. – P. 5-7. – DOI:10.1016/0921-5107(94)90282-8.
20. Biriukov A. S. Theoretical investigation of metal coating deposition on optical fibers by freezing technique. The model of the process / A. S. Biriukov, V. A. Bogatyryov, V. F. Lebedev, A. G. Khitun // *Materials Research Society Physics*. – 1998. – Vol. 531. – P. 273-284. – DOI:10.1557/PROC-531-273.
21. Shiota T. High temperature effects of aluminum coated fiber / T. Shiota, H. Hidaka, O. Fukuda, K. Inada // *Journal of Lightwave Technology*. – 1986. – Vol. 4. – P. 1151-1156. DOI:10.1109/JLT.1986.1074838.
22. Abramov A. A. Optical performance of low loss aluminium-coated fibers exposed to hydrogen and temperature cycling / A. A. Abramov, M. M. Bubnov, A. M. Prokhorov, S. L. Semjonov, A. G. Shchebunyaev, A. N. Guryanov, G. G. Devjatykh, V. Khopin // *Physics*. – 1993. – P. 76-77. – DOI:10.1364/OFC.1993.WA2.
23. Biriukov A. S. Strength and Reliability of metal-coated Optical fibers at high temperatures / A. S. Biriukov, V. A. Bogatyryov, V. F. Lebedev, A. A. Sysoliatin, A. G. Khitun // *Materials Research Society Physics*. – 1998. – Vol. 531. – P. 297-300. – DOI:10.1557/PROC-531-297.
24. Tu Yun, Qi Yi-Hua, Tu Shan-Tung. Fabrication and thermal characteristics of multilayer metal-coated regenerated grating sensors for high-temperature sensing /

- Yun Tu, Yi-Hua Qi, Shan-Tung Tu // *Smart materials and structures*. – 2013. – Vol. 22. – Is. 7. – P. 1-10. – DOI:10.1088/0964-1726/22/7/075026.
25. Yulong Li. Simultaneous measurement of the temperature and force using a steel cantilever soldered with a partially nickel coated in-fibre Bragg grating / Li yulong, Feng Yan, Xingling Peng, Zhang Hua // *Optics Communications*. – 2012. – Vol. 285. – P. 4275-4279. – DOI:10.1016/J.OPTCOM.2012.06.060.
26. Sui Q. High-temperature experimental study on Cu-plating fiber bragg grating / Q. Sui // *Journal of Optoelectronics laser*. – 2008. – Vol. 19. – №. 2. – P. 187-190.
27. Xie J. F. A study of the temperature sensitivity of fiber Bragg gratings after metallization / J. F. Xie, H. Zhang, Z. Zhu, J. N. Xu, R. H. Hue, L. Song // *Smart Materials and Structures*. – 2007. – Vol. 16. – P. 1837-1842. – DOI:10.1088/0964-1726/16/5/039.
28. Sandlin S. A simple method for metal re-coating of optical fibre Bragg gratings / S. Sandlin, T. Kinnunen, J. Ramo, M. Sillanpaa // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – P. 3061-3065. – DOI:10.1016/J.SURFCOAT.2006.06.031.
29. Patent №3428519 U. S. Method for making a coated silica fiber and the product produced therefrom / Zvanut C. M. Date of Patent Feb. 18, 1969.
30. Mochizuki K. Behavior of hydrogen molecules adsorbed on silica in optical fibers / K. Mochizuki, Y. Namihira, M. Kuwazura, Y. Iwamoto // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1984. – Vol. 20. – P. 694-697. – DOI:10.1109/JQE.1984.1072462.
31. Huff R. G., DiMarcello F. Hermetically coated optical fibers for adverse environments / R. G. Huff, F. DiMarcello // *Proc. SPIE*. – 1988. – Vol. 867. – P. 40-45. – DOI:10.1117/12.965061.
32. Craing A. T., Wilson K. S. Characterization of CVD carbon films for hermetic optical fiber coatings / A. T. Craing, K. S. Wilson // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 168. – P. 1-11. – DOI:10.1016/S0257-8972(02)00888-5.
33. Li J. Advances in design and development of optical fibers for harsh environments / J. Li, E. Lindholm, J. Horska, J. Abramczyk // *International Wire and Cable Symposium*. – 1999. – P. 1-11.

34. Patent №5354348 U. S. Method for producing silica glass optical fiber with carbon coating / Zuchi T., Nakahara S., Takeda T., Nagae N., Morisawa M., Kaide T., Tanaka H. Date of Patent Jul. 14, 1992.
35. Patent №7343075 B2 U. S. Optical fibers with improved resistance to ingressing molecules / Majid I., Soufiane A. Date of Patent Mar. 11, 2008.
36. Patent №5013130 U. S. Method of making a carbon coated optical fiber / Atkins R. M., Peterson G. E., Tuminaro R. D. Date of Patent Jul. 31, 1989.
37. Patent №5000541 U. S. Hermetically sealed optical Fibers / DiMarcello F. V., Huff R. G., Lemaire P. J., Walker K. L. Date of Patent Sep, 27, 1989.
38. Tuzzolo M. R. Hermetic product performance: ensuring the uniformity of the carbon layer / M. R. Tuzzolo, A. E. Allegretto, E. H. Urruti // Proc. Int. Wire and Cable Symp. – 1993. – P. 381-385.
39. Itoh H., Ohmori Y., Horiguchi M. Phosphorus-dopand effect on hydroxyl absorption increases in silica glasses and fibers / H. Itoh, Y. Ohmori, M. Horiguchi // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – Vol. 88. – P. 83-93.
40. Булатов М. И. Исследование влияния отрицательных температур на оптические потери волоконного световода в защитно-упрочняющем покрытии на основе полиамидокислоты / М. И. Булатов, И. С. Азанова, А. Ф. Косолапов, А. Н. Смирнова, И. Д. Саранова // Краткие сообщения по физике ФИАН. – №. 9. – С. 9-13. – DOI:10.3103/S1068335619090021.
41. Булатов М. И., Саранова И. Д., Смирнова А. Н. Исследование оптических волокон с полиимидным защитно-упрочняющим покрытием при воздействии высоких температур / М. И. Булатов, И. Д. Саранова, А. Н. Смирнова // Фотон-экспресс. – 2019. – № 6. – С. 192-193. – DOI 10.24411/2308-6920-2019-16096.
42. Bogatyrev V. A. Semjonov S. L. Metal-Coated Fibers / V. A. Bogatyrev, S. L. Semjonov // Specialty Optical Fibers Handbook. – 2007. – P. 491–512. – DOI:10.1016/b978-012369406-5/50017-5.
43. Mélin G. Radiation Resistant Single-Mode Fiber With Different Coatings for Sensing in High Dose Environments / G. Mélin, P. Guitton, R. Montron, T. Gotter, T. Robin,

- B. Overton, A. Morana, S. Rizzolo, S. Girard // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2019. – Vol. 66. – P. 1657-1662. – DOI: 10.1109/TNS.2018.2885820.
44. Косолапов А. Ф., Семенов С. Л. Термическая стойкость волоконных световодов в медном покрытии / А. Ф. Косолапов, С. Л. Семенов // *Фотон-экспресс, (ВКВО)*. – 2019. – С. 190-191. – DOI: 10.24411/2308-6920-2019-16095.
45. Листвин А. В., Листвин В. Н., Швырков Д. В. Оптические волокна для линий связи / А. В. Листвин, В. Н. Листвин, Д. В. Швырков. – Москва: ЛЕСАРарт, 2003 – 288 с.
46. Griffith A. A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids / A. A. Griffith // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* – 1921. – V. 221. – P. 163–198. – DOI: 10.1098/rsta.1921.0006.
47. Либовиц Г. Математические основы теории разрушения / Г. Либовиц ; пер. с англ. А. С. Вавакина, Р. В. Гольдштейна, В. М. Енотова, Р. Л. Салганика ; под ред. А. Ю. Ишлинского. – Т. 2. – Москва: Мир, 1975 – 763 с.
48. Katsuyama Y. Dynamic fatigue of optical fiber under repeated stress / Y. Katsuyama, Y. Mitsunaga, H. Kobayashi, Y. Ishida // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – Vol. 53. – P. 318-321. – DOI:10.1063/1.329933.
49. Zhangwei M. Tensile strength and failure behavior of bare single mode fibers / M. Zhangwei, W. Zhifeng, L. Huanhuan, P. Fufei, C. Zhenyi, W. Tingyun // *Optical Fiber Technology*. – 2019. – Vol. 52. – № 6. – P. 1-5. – DOI:10.1016/j.yofte.2019.101966.
50. Байкова Л. Г. О методике определения истинной прочности неорганических стекол / Л. Г. Байкова, Т. И. Песина, С. К. Kurkjian, Z. Tang, М. Ф. Киреенко, Л. В. Тихонова, В. П. Пух // *Журнал технической физики*. – 2013. – Т. 83. – №10. – С. 55-60.
51. Булатов М. И. Трещиностойкость, прочность и динамическая усталость кварцевых волокон с медными покрытиями / М. И. Булатов, А. А. Шацов, Н. С. Григорьев, Н. А. Мальков // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2022. – Т.16. – № 1. – С. 57-65. – DOI: 10.17073/1997-308x-2022-1-57-65.
52. Lei H. Mechanical properties of polyimide coated optical fibers at elevated temperatures / H. Lei, S. D. Robert, J. L. Ralph, A. A. Stolov, L. Jie // *Optical Fibers*

- and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications. – 2016. – Vol. 9702. – P. 1-8. – DOI: 10.1117/12.2210957.
53. Косолапов А. Ф. Высокотехнологичный полиимидный лак для изготовления волоконного световода / А. Ф. Косолапов, Е. А. Пластинин, С. Л. Семенов, С. Л. Байминов, Д. А. Сапожников, Д. Д. Алексеева, Я. С. Выгодский // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2017. – № 6. – С. 9-14.
54. Delobele B. Analysis of the failure probability of an optical fiber under tensile loading / B. Delobele, V. Placet, D. Chapelle, F. Thiebaud, D. Perreux, R. Ferriere // Journal of Lightwave Technology. – 1989. – P. 1360-1369.
55. Булатов М. И., Шацов А. А. Прочность и трещиностойкость кварцевых волокон с полиимидными покрытиями / М. И. Булатов, А. А. Шацов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2021. – Т.15. – №. 2. – С. 22-30.
56. Mrotek J. L., Matthewson M. J., Kurkjian C. R. Diffusion of Moisture Through Optical Fiber Coatings / J. L. Mrotek, M. J. Matthewson, C. R. Kurkjian // Journal Lightwave technology. – 2001. – Vol. 19. – № 7. – P. 988-993. – DOI:10.1109/50.933294.
57. Kurkjian C. R. Diffusion of water through lightguide coatings / C. R. Kurkjian, J. L. Armstrong, M. J. Matthewson, I. M. Plitz // Nat. Fiber Optic Engineers Conf. – 1996. – Vol. 2. – P. 133-138.
58. Armstrong J. L., Matthewson M. J., Kurkjian C. R. Moisture penetration through optical fiber coatings / J. L. Armstrong, M. J. Matthewson, C. R. Kurkjian // International Wire and Cable Symposium Proceedings. – 1998. – P. 732-739.
59. Мальков Н. А., Булатов М. И., Азанова И. С. Прочность оптических волокон с органическими покрытиями после воздействия аммиака / Н. А. Мальков, М. И. Булатов, И. С. Азанова // Вестник Пермского университета. Физика. – 2022. – № 1. – С. 16-21. – DOI 10.17072/1994-3598-2022-1-16-21.
60. Bubnov M. M., Semjonov S. L. Strength of carbon and dual hermetically coated fibers at ambient and high (>400 °) temperatures / M. M. Bubnov, S. L. Semjonov // Passive

- Fiber Optic Components and Their. – 1993. – Vol. 1973. – P. 244-249.
DOI:10.1117/12.163781.
61. Семенов С. Л. Прочность и долговечность волоконных световодов на основе кварцевого стекла : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» :/ диссертация на соискание доктора физико-математических наук / С. Л. Семенов; Научный центр волоконной оптики РАН. – Москва, 2007. – 187 с.
62. Lu K. E. Recent Developments in Hermetically Coated Optical Fiber / K. E. Lu, G. S. Glaesemann, R. V. Vandewoestine, G. Kar // Journal of lightwave Technology. – 1998. – Vol. 6. № 2. – P. 240-244. – DOI: 10.1109/50.3995.
63. Krause J. T. Mechanical reliability of hermetic carbon coated fiber / J. T. Krause, C. R. Kurkjian, F. V. DiMarcello, R. G. Huff // Proc. EFOC/LAN. – 1988. – P. 121-123.
64. Bubnov M. M. High-strength carbon-coated optical fibre / M. M. Bubnov, E. M. Dianov, A. M. Prokhorov, S. L. Semjonov, A. G. Shchebunyaev, C.R. Kurkjian // Sov. Lightwave Commun. – 1992. – Vol. 2. – P. 245-250.
65. Semjonov S. L. Reliability of aluminum coated fibers at high temperature / S. L. Semjonov, M. M. Bubnov, E. M. Dianov, A. G. Shchebunyaev // Fiber Optics Reliability and Testing: Benign and Adverse Environments. – 1994. – Vol. 2074. – P. 25-33. – DOI:10.1117/12.168642.
66. Bogatyrjov V. A. High-strength hermetically tin-coated optical fibers / V. A. Bogatyrjov, M. M. Bubnov, E. M. Dianov, A. Y. Makarenko, S. D. Romyantsev, S. L. Semjonov, A. A. Sysoljatin // Optical Fiber Communication. – 1991. – P. 115. – DOI: 10.1364/OFC.1991.WL9.
67. Bubnov M. M., Dianov E. M., Semjonov S. L. Influence of Residual Water on the Strength of Metal Coated Optical Fibers / M. M. Bubnov, E. M. Dianov, S. L. Semjonov // MRS Proceedings. – 1991. – Vol. 244. – P. 97. – DOI:10.1557/proc-244-97.
68. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников / А. Ф. Иоффе. – Т. 2. – Москва; Ленинград : Изд-во Акад. наук СССР, 1957 – 491 с.

69. Irwin G. R. Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack Traversing a Plate / G. R. Irwin // *Journal of applied Mechanics*. – 1957. – Vol. 24. – P. 361-364.
70. Muraoka M., Abe H. Subcritical Crack Growth in Silica Optical Fibers in Wide Range of Crack Velocities / M. Muraoka, H. Abe // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79. – № 1. – P. 51-57. – DOI:10.1111/j.1151-2916.1996.tb07879.x.
71. Glaesemann G. S., Gulati S. T. Design methodology for the mechanical reliability of optical fiber / G. S. Glaesemann, S. T. Gulati // *Optical Engineering*. – 1991. – Vol. 30. – P. 709-715. DOI: org/10.1117/12.55870.
72. Wiederhorn S. M. Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass / S. M. Wiederhorn // *Journal American Ceramic Society*. – 1967. – Vol. 50. – № 8. – P. 407-414. – DOI: 10.1111/j.11512916.1967.tb15145.x.
73. Hillig W. B. Sources of weakness and the ultimate strength of brittle amorphous solids / W. B. Hillig // *Modern aspects of the vitreous state*. – 1962. – Vol. 2. – P. 152-194.
74. Charles R. J. Static fatigue of glass / R. J. Charles // *Journal of Applied Physics*. – 1958, – Vol. 29. – №11. – P. 1549-1560. – DOI:10.1063/1.1722992.
75. Kalish D., Tariyal B. K. Static and Dynamic Fatigue of a Polymer-Coated Fused Silica Optical Fiber / D. Kalish, B. K. Tariyal // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1978. – Vol. 61. – P. 518-523. – DOI: 10.1111/J.1151-2916.1978.TB16131.X.
76. IEC 60793-1-33. International Standard. Optical fibers – Part 1-33: Measurement methods and test procedures – Stress corrosion susceptibility. – 2017. – P. 1-84.
77. Evans A. G., Wiederhorn S. M. Proof testing of ceramic materials – an analytical basis for failure prediction / A. G. Evans, S. M. Wiederhorn // *International Journal of Fracture*. – 1974. – Vol. 10. – № 3. – P. 379-392. – DOI: 10.1007/BF00035499.
78. Aso O. Inference of the Optical Fiber Lifetime for Mechanical Reliability / O. Aso, T. Matsufuji, T. Ishikawa, M. Tadakuma, S. Otsu, T. Yagi, M. Oku // *Furukawa Review*. – 2012. – №42. – P. 1-6.
79. Колесников Ю. В. Механика контактного разрушения / Ю. В. Колесников, Е. М. Морозов. – 4-издание. – Москва: Изд-во ЛКИ, 1989 – 234 с.

80. Кравчук К. С., Усеинов А. С. Методы определения трещиностойкости тонких алмазоподобных покрытий алмазным индентором / К. С. Кравчук, А. С. Усеинов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 5. – С. 28-31.
81. Wiederhorn S. M. Fracture surface energy of glass / S. M. Wiederhorn // Journal of the American Ceramic Society. – 1969. – Vol. 52. – P. 99-105. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb13350.x.
82. Sebastian B. Constitutive modeling of indentation cracking in fused silica / B. Sebastian, E. J. Kurt, U. R. Hamad, M. P. George // Journal American Ceramic Society. – 2017. – Vol. 100. – P. 1-13. – DOI: 10.1111/jace.14734.
83. Kiefer P. M. Statistical analysis of propagation rates of indentation-induced radial cracks in soda-lime-silica glass / P. M. Kiefer, J. Deubener, R. Müller, H. Behrens // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 527. – P. 1-8. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119739.
84. Yuxuan C., Yunxia C., Jingjing H. Equivalent initial flaw size model for fracture strength prediction of optical fibers with indentation flaws // C. Yuxuan, C. Yunxia, H. Jingjing // Engineering Fracture Mechanics. – 2019. – Vol. 215. – P. 36-48. – DOI:10.1016/j.engfracmech.2019.04.021.
85. Pharr G. M., Harding D. S., Oliver W. C. Measurement of Fracture Toughness in Thin Films and Small Volumes Using Nanoindentation Methods / G. M. Pharr, D. S. Harding, W. C. Oliver // Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures. – 1993. – P. 449-461. – DOI:10.1007/978-94-011-1765-4_29.
86. Дяченко А. А., Шушпанов О. Е. Термодинамическая модель разрушения кварцевого стекла и световодов / А. А. Дяченко, О. Е. Шушпанов // Нелинейный мир. – 2009. – Т. 7. – № 4. – С. 239-283.
87. Волынский А. Л. Эффект Ребиндера в полимерах / А. Л. Волынский // Природа. – 2006. – № 11. – С. 11-20.
88. Mendez A. Specialty Optical Fibres Handbook / A. Mendez, T. Morse. Academic Press: Elsvier (chapter 15), 2006. – 840 p.

89. Горднев И. И. Волоконно-оптические системы передачи и кабели / И. И. Горднев, А. Г. Мурадян, Р. М. Шарафутдинов, Р. Г. Сванидзе, Е. Б. Алексеев, М. И. Александров, В. М. Хабибулин, С. Н. Ксенофонов. – Москва: Радио и связь, 1993 – 264 с.
90. Lee R. W., Frank R. C., Swets D. J. Diffusion of hydrogen and deuterium in fused quartz / R. W. Lee, R. C. Frank, D. J. Swets // *The Journal Chemical Physics*. – 1962. – Vol. 36. – №4. – P. 1062-1071. – DOI: 10.1063/1.1732632.
91. Wang C. H. High reliability hermetic optical fiber for oil and gas application / C. H. Wang, A. Souflane, I. Majid, K. Wei, G. Drenzek // *International Conference on Optical Fibre Sensors*. – 2005. – Vol. 5855. – P. 563-566. – DOI: 10.1117/12.624261.
92. Schick G. Hydrogen sources for signal attenuation in optical fibers / G. Schick, K. Tellefsen, A. J. Johnson, C. J. Wiczorek // *Optical Engineering*. – 1991. – Vol. 30. – P. 790-801. – DOI: 10.1117/12.55867.
93. Lanin A. V., Golant K. M., Nikolin I. V. Interaction of molecular hydrogen with the doped silica core of an optical fiber at elevated temperatures / A. V. Lanin, K. M. Golant, I. V. Nikolin // *Technical Physics*. – 2004. – Vol. 49. – P. 1600-1604. – DOI: 10.1134/1.1841410.
94. Plotnichenko V. G. Influence of Molecular Hydrogen Diffusion on Concentration and Distribution of Hydroxyl Groups in Silica Fibers / V. G. Plotnichenko, G. Ivanov, E. B. Kryukova, V. Aksenov, V. O. Sokolov, V. Isaev // *Journal of Lightwave Technology*. – 2005. – Vol. 23. – №1. – P. 341-347. – DOI: 10.1109/JLT.2004.834836.
95. Lemaire P. J. Reliability of optical fibers exposed to hydrogen: prediction of long-term loss increases / P. J. Lemaire // *Optical Engineering*. – 1991. – Vol. 30. – P. 780-789. – DOI: 10.1117/12.55865.
96. Lemaire P. L. Hydrogen permeation in optical fibres with hermetic carbon coatings / P. L. Lemaire, K. S. Kranz, K. Walker, R. Huff, F. DiMarcello // *Materials Science. Electronics Letters*. – 1988. – Vol. 24. – P. 1323-1324. – DOI: 10.1049/EL:19880899.

97. Косолапов А. Ф., Семенов С. Л. Работоспособность волоконных световодов в экстремальных условиях эксплуатации / А. Ф. Косолапов, С. Л. Семенов // Москва. Препринт НЦВО РАН. – 2006. – №12. – С. 1-39.
98. Uchida N., Uesugi N. Infrared optical loss increase in silica fibers due to hydrogen / N. Uchida, N. Uesugi // *Journal of Lightwave Technology*. – 1986. – Vol. 4. – № 8. – P. 1132-1138. – DOI: 10.1109/JLT.1986.1074876.
99. Nakahara M., Ohmori Y., Itoh H. ESR study on loss increase of 500°C heat-treated Ge-doped optical fibers / M. Nakahara, Y. Ohmori, H. Itoh // *Electron. Lett.* – 1983. – Vol. 19. – №. 23. – P. 1004-1006. – DOI: 10.1049/el:19830682.
100. Lou V., Sato R., Tomozawa M. Hydrogen diffusion in fused silica at high temperatures / V. Lou, R. Sato, M. Tomozawa // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 315. – №1. – P. 13-19. – DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01578-8.
101. Косолапов А. Ф. Физические процессы, определяющие надежность микроструктурированных волоконных световодов : специальность 01.04.05 «Оптика» : Диссертация на соискание кандидата физико-математических наук / Косолапов А. Ф. ; Научный центр волоконной оптики РАН. — Москва, 2006. — 94 с.
102. Plessner K. W., Stannard-Powell S. J. Attenuation/Time Relation For OH Formation In Optical Fibres Exposed To H₂ / K. W. Plessner, S. J. Stannard-Powell // *Electronics Letters*. – 1984. – Vol. 20. – № 6. – P. 250-252. – DOI: 10.1049/EL:19840168.
103. Semjonov S. L. Fiber performance in hydrogen atmosphere at high temperatures / S. L. Semjonov, A. F. Kosolapov, I. Nikolin, R. Ramos, V. Vaynshteyn, A. Hartog // *Reliability of Optical Fiber Components*. – 2006. – Vol. 6193. – P. 1-8. – DOI: 10.1117/12.662602.
104. Semjonov S. L., Bogatyrev V. A., Malinin A. A. Hermetically coated specialty optical fibers / S. L. Semjonov, V. A. Bogatyrev, A. A. Malinin // *Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications*. – 2010. – Vol. 7839. – P. 1-4. – DOI: 10.1117/12.867097.

105. Stone J. Interactions of Hydrogen and Deuterium with Silica Optical Fibers: A Review / J. Stone // Journal Of Lightwave Technology. – 1987. – Vol. 5. – № 5. – P. 712-733. – DOI: 10.1109/JLT.1987.1075562.
106. Matthewson M. J. Strength Measurement of Optical Fibers by Bending / M. J. Matthewson, C. R. Kurjian, S. T. Gulati // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69. – P. 815-821. – DOI:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07366.x.
107. Griffioen W. Effect of nonlinear elasticity on measured fatigue data and lifetime estimations of optical fibers / W. Griffioen // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – Vol. 75. – P. 2692-2696. – DOI:10.1111/J.1151-2916.1992.TB05490.X.
108. Chean V. Study of the mechanical behavior of the optical fiber by a mark-tracking method / V. Chean, E. Robin, R. E. Abdi, J. C. Sangleboeuf // Eur. Phys. J. Conferences. – 2010. – Vol. 6. – P. 34002. – DOI: 10.1051/epjconf/20100634002.
109. Мацеевич Т. А., Попова М. Н., Аскадский А. А. Температура стеклования и модуль упругости нанокompозитов на основе полиимидов / Т. А. Мацеевич, М. Н. Попова, А. А. Аскадский // Вестник МГСУ. – 2015. – №6. – С. 50-63.
110. Болотин В. В. Статистические методы в строительной механике / Болотин В. В. – 2-е изд. – Москва: Стройиздат, 1965 – 279 с.
111. Epstein B. Application of the Theory of Extreme Values in Fracture Problems / B. Epstein // J. American Statistical Association. – 1948. – Vol. 43. – № 243. – P. 403-412. – DOI: 10.2307/2280277.
112. Волков С. Д. Статистическая теория прочности / Волков С. Д. – Москва: Свердловск : Машгиз. [Урало-Сиб. отд-ние], 1960 – 176 с.
113. Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability / W. Weibull // J. Appl. Mech. – 1951. – Vol. 18. – P. 293-297.
114. Gogotsi G. A., Bashta A. V. Investigation of a ceramic in indentation of a Vickers diamond pyramid / G. A. Gogotsi, A. V. Bashta // Strength of Materials. – 1990. – Vol. 22. – P. 1306-1313. – DOI: 10.1007/BF00770972.
115. Башта А. В. Определение твердости и трещиностойкости конструкций керамики методом индентирования / А. В. Башта // Вестник национального

- технического университета XIII. Харьковский политехнический институт. – 2010. – №65. – С. 106-113.
116. Саранова И. Д. Исследование стойкости волоконных световодов в герметичном углеродном покрытии к проникновению водорода / И. Д. Саранова, М. И. Булатов, К. С. Трутнев, И. С. Азанова, А. Ф. Косолапов // Фотон-экспресс. – 2019. – №6. – С. 382-383.
117. Уэндландт У. Термические методы анализа / Уэндландт У. – 2-е изд. – Москва : МИР, 1978 – 526 с.
118. Kissinger H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // J Res. Natl. Bur. Stand. – 1956. – Vol. 57. – №4. – P. 217-221.
119. Спивак Л. В., Ратт А. В. Дифференциальный калориметрический анализ и термограмметрия при фазовых переходах в конденсированных средах / Л. В. Спивак, А. В. Ратт. – 2-е изд. – Пермь : Перм. Гос. нац. иссл. ун-т., 2012 – 88с.
120. Bulatov M. I. Strength, crack resistance and optical losses of heat-treated silica fibers coated with non-ferrous metal / M. I. Bulatov, A. A. Shatsov, N. S. Grigorev, N. A. Malkov //Optical Fiber Technology. –2023. – Vol. 75. – P. 103174. – DOI:10.1016/j.yofte.2022.103174.
121. Harding D. S., Oliver W. C., Pharr G. M. Cracking During Nanoindentation and its Use in the Measurement of Fracture Toughness / D. S. Harding, W. C. Oliver, G. M. Pharr // MRS Online Proceedings Library. – 1994. – Vol. 356. – P. 663-668. – DOI: 10.1557/PROC-356-663.
122. Scholz T., Schneider G. A. Fracture toughness from submicron derived indentation cracks / T. Scholz, G. A. Schneider // Applied physics letters. – 2004. – Vol. 84. – №16. – P. 3055-3057. – DOI: 10.1063/1.1711164.
123. Guadrado N. Geometry of nanoindentation cube-corner cracks observed by FIB tomography: Implication for fracture resistance estimation / N. Guadrado, J. Seuba, D. Casellas, M. Anglada, E. Jimenez-Pique // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – №10. – P. 2949-2955. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.031.

124. Pauchard V. Measurement of sub-critical crack-growth rates in glass fibers by means of acoustic emission / V. Pauchard, S. Brochado, A. Chateauminois, H. Campion, F. Grosjean // *Journal of Materials Science Letters*. – 2000. – Vol. 19. – №23. – P. 2141-2143.
125. Yoshihiko A. Strain-rate dependence of the tensile strength of glass fibers / A. Yoshihiko, N. Taniguchi, T. Nishiwaki, N. Hirayama, H. Kawada // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 47. – №12. – P. 4895-4903. – DOI: 10.1007/s10853-012-6360-z.
126. Vygodskii Y. In situ synthesis of copolymers based on polyviylpyrrolidone and condensation polymers and their use as optical fibers coatings / Y. Vygodskii, D. A. Sapozhnikov, B. A. Bayminov, S. L. Semjonov, A. F. Kosolapov, E. A. Plastinin // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – Vol. 99. – P. 210-215. – DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2016.05.023.
127. Biswas D. R. Optical fiber coatings for biomedical applications / D. R. Biswas // *Optical Engineering*. – 1992. – Vol. 31. – P. 1400-1403. – DOI: 10.1117/12.57701.
128. Popelka M. A new polyimide coating for optical fibers: demonstration of advantageous characteristics in harsh environments / M. Popelka, A. A. Stolov, A. S. Hokansson, Jie Li, M. J. Hines // *Optical Components and Materials XIX*. – 2022. – P.13.
129. Stolov A. A. Behavior of Specialty Optical Fibers in Crude Oil Environment / A. A. Stolov, D. A. Simoff, Jie Li, A. S. Hokansson, M. J. Hines // *Journal of Lightwave Technology*. – 2020. – Vol. 38. – №38. P. 3759-3768. – DOI: 10.1109/JLT.2020.2980812.
130. Muller G., Lutz M., Harder S. Methyl Group Conformation-Determining Intermolecular C – H···O Hydrogen Bonds: Structure of *N*-Methyl-2-pyrrolidone / G. Muller, M. Lutz, S. Harder // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 1996. – Vol. 52. – № 6. – P. 1014-1022. – DOI: 10.1107/s0108768196008300.
131. Ахмед Б. Б. Определение термостойкости оптических волокон / Б. Б. Ахмед, К. Н. Нищев, А. А. Пыненков, Н. В. Моисеев // *Прикладная физика*. – 2017. – №5. – С. 82-86.

132. Stolov A. A., Simoff D. A. Thermal stability of optical fiber coatings: comparison of experimental thermogravimetric approaches / A. A. Stolov, D. A. Simoff // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2021. – Vol. 146. – P. 1773-1789. – DOI: 10.1007/s10973-020-10146-7.
133. Vincenzo M. S. Mechanical properties of resorbable calcium-phosphate glass optical fiber and capillaries / M. S. Vincenzo, P. Diego, S. Francesco, G. B. Nadia, C. G. Edoardo, F. Giuseppe, M. Daniel // *Journal of alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 778. – P. 410-417. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.033.
134. Андреев В. А. Анализ надежности подземных оптических кабелей при различной технологии их прокладки / В. А. Андреев, В. А. Бурдин, С. А. Гаврюшин, Б. В. Попов // *Инфокоммуникационные технологии*. – 2014. – Т. 12. – №2. С. 31-35.
135. Цибиногина, М. К. Физико-химические процессы MCVD метода изготовления фторосодержащих изгибоустойчивых световодов : специальность 02.00.04 «физическая химия» : Диссертация на соискание кандидата химических наук / Цибиногина, М. К. ; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2008. – 136 с.
136. Леко, В. К. Свойства кварцевого стекла / В. К. Леко, О. В. Мазурин; Отв. Ред. Б. Г. Варшал – Л.: Наука : Ленингр. отд-ние, 1985 – 165 с.
137. Kurkjian C. R. The intrinsic strength and fatigue of oxide glasses / C. R. Kurkjian, P. S. Gupta, K. R. Brow, N. P. Lower // *Journal of Non-crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 316. – P. 114-124. – DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01943-9.
138. Булатов М. И. Истинная прочность оптических волокон различного диаметра / М. И. Булатов, Д. А. Панькова, А. А. Шацов // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 57-63. – DOI 10.15593/2224-9877/2022.3.07.
139. Иоффе М. А. Теория литейных процессов / Иоффе М. А. – ТОМ 1. – Санкт-Петербург: СЗТУ, 2009 – 166 с.

140. Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов / Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: МИСИС, 2005 – 432 с.
141. Cherpak P., Shaidullin R., Ryabushkin O. Dependence of optical attenuation on radiation wavelength and waveguide geometry in copper-coated optical fibers / EPJ Web of Conferences. – 2020. – Vol. 238. – №11013. – P. 1-2. – DOI: 10.1051/epjconf/202023811013.
142. Попов С. М. Влияние высоких температур на оптические потери в волоконных световодах с металлическими покрытиями : специальность 01.04.21 «лазерная физика» : Диссертация на соискание кандидата физико-математических наук / Попов С. М. ; Ин-т общ. физики РАН. – Москва, 2012. – 148 с.
143. Ибрагимова С. И., Джабаров С. Г., Гусейнов Г. Г., Гулиева Х. М. рентгеноструктурный и дифференциальный сканирующий калориметрический анализ CuInZnSe_3 / С. И. Ибрагимова, С. Г. Джабаров, Г. Г. Гусейнов, Х. М. Гулиева // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Том 55. – Вып. 11. – С. 1011-1014.
144. Смирягин А. П. Промышленные цветные металлы и сплавы / Смирягин А. П. – 2-е изд.. – Москва: Металлургиздат, 1956 – 559 с.
145. Bulatov M. I. Optical Loss in Copper-Coated Multimode Optical Fibers of Different Diameters / M. I. Bulatov, N. S. Grigoriev, A. F. Kosolapov, S. L. Semjonov // Physics of Wave Phenomena. – 2022. – Vol. 30. – № 6. – P. 397-400. – DOI: 10.3103/S1541308X22060036.
146. Волошин В. В. Потери на поглощении света при высоких температурах в оптических волокнах с покрытием из алюминия или меди / В. В. Волошин, И. Л. Воробьев, Г. А. Иванов, В. А. Исаев, А. О. Колосовский, Б. Ленардич, С. М. Попов, Ю. К. Чаморовский // Радиотехника и электроника. – 2010. – Т. 55. – №6. – С. 1-8.

147. Хоникомб Роберт Уильям Кэрр пластическая деформация металлов / Хоникомб Роберт Уильям Кэрр – Пер. с англ. Под. ред. [и с предисл.] д-ра физ. -мат. наук Б. Я. Любова. – Москва: Мир, 1972 – 408 с.
148. Plotnichenko V. G. Influence of molecular hydrogen diffusion on concentration and distribution of hydroxyl groups in silica fibers / Plotnichenko V. G., G. A. Ivanov, E. V. Kryukova, V. A. Aksenov, V. O. Sokolov, V. A. Isaev // Journal of Lightwave Technology. – 2005. – Vol. 23. – P. 341-347. – DOI: 10.1109/JLT.2004.834836.
149. Сакало В. И. Гусева Ю. С. Иншакова Т. В. Влияние температуры термообработки на механические свойства меди М1 / В. И. Сакало, Ю. С. Гусева, Т. В. Иншакова // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2015. – №3. – С. 94-97.
150. Булатов М.И., Григорьев Н.С., Шацов А.А., Симонов Ю.Н. Разрушение кварцевых оптических волокон с медными покрытиями в различных средах // Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение. – 2023. – Том 25. – №3. – С. 55-64. DOI: 10.15593/2224-9877/2023.3.06

Приложение А
Акт внедрения результатов кандидатской (диссертационной) работы
Булатова Максима Игоревича (ПАО «ПНППК»)

Публичное акционерное общество
**«Пермская научно-производственная
 приборостроительная компания»**
 Россия, 614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106
 Тел.: +7 (342) 240 05 28; факс: +7 (342) 280 97 19
 Приемная: +7 (342) 240 05 02
 Справочная: +7 (342) 240 05 12
 ИНН 5904000395, КПП 590401001
 E-mail: root@pnppk.ru
 www.pnppk.ru



Public Joint Stock
**«Perm Scientific-Industrial
 Instrument Making Company»**
 Russia, 614007, Perm, 25th October St., 106
 Phone: +7 (342) 240 05 02, Fax: +7 (342) 280 97 19
 E-mail: root@pnppk.ru www.pnppk.ru



№ 65/63-54-а от 02.12.2022



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ПАО «ПНППК»

А.Г. Андреев
 А.Г. Андреев

« 8 » 12 2022 г.

внедрения (использования) результатов диссертационной работы
 Булатова Максима Игоревича.

Настоящий акт свидетельствует о том, что разработанные в диссертации М.И. Булатова «Прочность, трещиностойкость и оптические потери кварцевых волокон с защитными покрытиями» практические рекомендации используются в виде:

1. методик исследования и прогнозирования прочности и трещиностойкости специальных оптических волокон, что позволило повысить выход годной продукции на 10 %;
2. совершенствования технологии изготовления оптического волокна с полиимидным и углерод/полиимидным покрытиями и прогнозирования свойств волокон с полимерными покрытиями.

Теоретические выводы, содержащиеся в работе Булатова М.И., используются при подготовке специалистов компании.

Согласовано:

Зам. генерального директора по науке –
 директор НТЦ – главный конструктор

А.В. Субботин
 8.12.22

А.В. Субботин

Приложение Б
Информационное письмо использования результатов кандидатской
(диссертационной) работы

Булатова Максима Игоревича (ПАО «ПНППК»)

Публичное акционерное общество
**«Пермская научно-производственная
 приборостроительная компания»**
 Россия, 614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106
 Тел.: +7 (342) 240 05 28; факс: +7 (342) 280 97 19
 Приемная: +7 (342) 240 05 02
 Справочная: +7 (342) 240 05 12
 ИНН 5904000395, КПП 590401001
 E-mail: root@pnppk.ru
 www.pnppk.ru



Public Joint Stock
**«Perm Scientific-Industrial
 Instrument Making Company»**
 Russia, 614007, Perm, 25th October St., 106
 Phone: +7 (342) 240 05 02, Fax: +7 (342) 280 97 19
 E-mail: root@pnppk.ru www.pnppk.ru



№ 65/63-3-ИнфП. от 06.10.2023

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора

ЗОК ПАО «ПНППК»

А.В. Плотноков
 А.В. Плотноков

« 6 » 10 2023 г.

Информационное письмо

использования результатов диссертационной работы

Булатова Максима Игоревича.

Настоящее информационное письмо свидетельствует о том, что благодаря введенным по рекомендациям диссертационной работы М.И. Булатова изменениям в техпроцесс производства оптических одномодовых и многомодовых волокон в покрытиях полиимид и углерод/полиимид удалось увеличить минимальную строительную длину получаемого контура волокна с 2000 м до 5000 м, а количество годного волокна, получаемого из каждой вытяжки преформы увеличилось более, чем на 10%.

Согласовано:

Начальник лаборатории ЗОК



Н.Т. Джанджгава