

*На правах рукописи*

**БУЛАТОВ МАКСИМ ИГОРЕВИЧ**

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

2.6.17 Материаловедение (технические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Пермь 2023**

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

**Научный  
руководитель:**

**Симонов Юрий Николаевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

**Официальные  
оппоненты:**

**Корсаков Александр Сергеевич**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технологии стекла» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

**Пономарев Роман Сергеевич**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Нанотехнологии и микросистемная техника» ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Защита состоится «27» декабря 2023 года в 15.00 на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.16, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, д. 29, ауд. 423б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (сайт <http://pstu.ru>).

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д ПНИПУ.05.16,  
кандидат технических наук, доцент

Кульметьева В.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

**Степень разработанности темы исследования.** В восьмидесятых годах Дианов Е. М. стоял у истоков Российской волоконной оптики и был одним из основателей научного центра волоконной оптики. Проблемам прочности оптических волокон посвящено 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 с металлическими покрытиями внесли Богатырев В.А., Семенов С.Л., Бубнов М.М., Румянцев С.Д., Вечканов Н.Н., Гурьянов А.Н. и др., благодаря научным работам которых созданы фундаментальные основы получения оптических волокон с требуемыми характеристиками механических свойств. В трудах известных ученых рассмотрен срок службы на основе параметра интенсивности напряжений и параметра

динамической усталости при нормальных климатических условиях, но нет данных об измерении трещиностойкости волокон с покрытиями.

Вклад в решение проблем 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. 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 свойствах волокон в тяжелых условиях эксплуатации неполны и носят фрагментарный характер. Как правило, приводятся данные о деградации оптических или механических свойств оптических волокон при максимально возможной температуре, когда процессы занимают часы или дни без попыток экстраполяции на более длительное время, практически нет данных о влиянии технологических факторов изготовления оптических волокон на их стойкость.

**Объектом исследования** являются кварцевые оптические волокна без покрытия, с полиимидным, углерод/полиимидным, медным и алюминиевым покрытиями.

**Предметом исследования** являются механические параметры и оптические потери в кварцевых оптических волокнах с покрытиями при воздействии температуры в широких интервалах варьирования.

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

Чтобы достичь поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

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 состоит в следующем:

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  $K_{1c}$  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% (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 РНФ №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.

**Методология и методы 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), Еспес МС-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 графопостроитель Origin и программы для исследования на микроскопах (Atlas и Axalit).

**Основные 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.

**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 обсуждали 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.), 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.** Результаты диссертационных исследований опубликованы в 19 печатных работах, 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. Работа включает 61 рисунок и 14 таблиц. Общий объем диссертационной работы составляет 139 страниц, библиографический список охватывает 150 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, обозначены цель и задачи. Раскрыта научная новизна выполненной работы, практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена фундаментальным научным работам, 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.

**Вторая глава** посвящена методическим вопросам экспериментального исследования кварцевых волокон без покрытия и с различными защитно-упрочняющими покрытиями (полиимид, медь и алюминий). Оптические волокна представляли собой сердцевину из чистого кварца с оболочкой легированной фтором для создания эффекта полного внутреннего отражения. Описаны методики измерения прочности, твердости, трещиностойкости, дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и испытаний при воздействии температуры, измерения оптических потерь методом обрыва, в том числе в водороде. Описан рентгенофазовый анализ кварца при воздействии высоких температур. Проведен анализ отечественных и зарубежных стандартов по методикам испытаний. Приведено описание испытательных систем и обработки данных, в том числе анализ данных 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 в условиях промышленного производства.

**В третьей главе** рассмотрены оптические волокна без покрытия их структура, прочность и трещиностойкость. Выполнено сравнение механических характеристик оптических волокон, вытянутых без покрытия и волокон, у которых покрытие удаляли 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, что у ОВ, если удалить покрытие химическим путем сразу же после вытяжки, то прочность будет в 3 раза больше, измеренная методом двухточечного изгиба, это связано с заполнением трещин волокна материалом покрытия (обратный эффект Ребиндера). Также в главе сделан акцент на оптические волокна с полиимидными и углерод/полиимидными покрытиями, определены важнейшие характеристики механики разрушения, а именно прочность и трещиностойкость. С помощью термогравиметрического анализа исследовано испарение остаточного растворителя и рассчитана энергия активации деструкции покрытия по методу Киссинджера и определен срок службы с экстраполяцией на длительные периоды времени на воздухе и в водороде.

Приведены оптические потери при рабочих температурах ( $T = \text{от } -70 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $+300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Построены графики В. Вейбулла, найден показатель

плотности напряжений  $m$ , рассчитан параметр динамической усталости  $n_d$  и спрогнозирован срок службы оптических волокон как в нормальных климатических условиях, так и при повышенных температурах.

Геометрические параметры, структура и наличие дефектов изучены на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1).

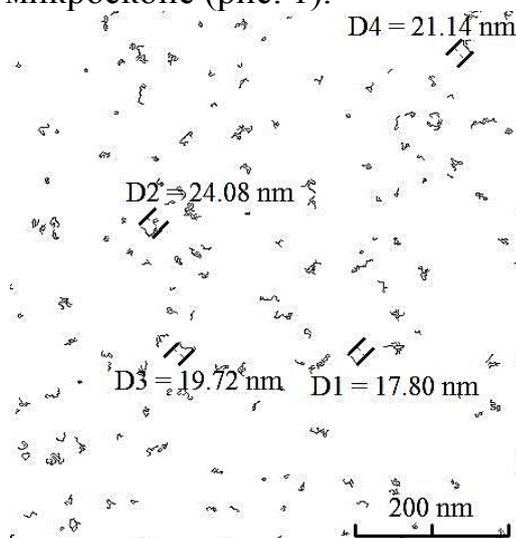


Рисунок 1. Структура кварцевых волокон с применением детектора Кэнни,  $\times 300\ 000$

Использование детектора границ Кэнни (обнаружения границ изображения) позволило выявить размер минимального характерного дефекта структуры кварцевого волокна при увеличении  $\times 300\ 000$ . Средняя длина трещин составила порядка 20 нм, что полностью подтверждает теорию А. Гриффитса о наличии в хрупких телах трещин, ответственных за хрупкое разрушение материала. При исследовании поверхностные дефекты представляли в виде эллипса. Независимо от глубины шлифовки и полировки изменения характерных дефектов не наблюдали.

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 2, 3) измеренные методом двухточечного изгиба.

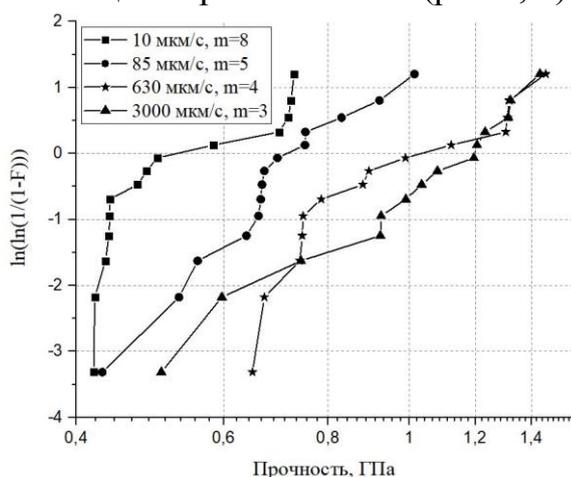


Рисунок 2. Распределение В. Вейбулла для ОВ без покрытия

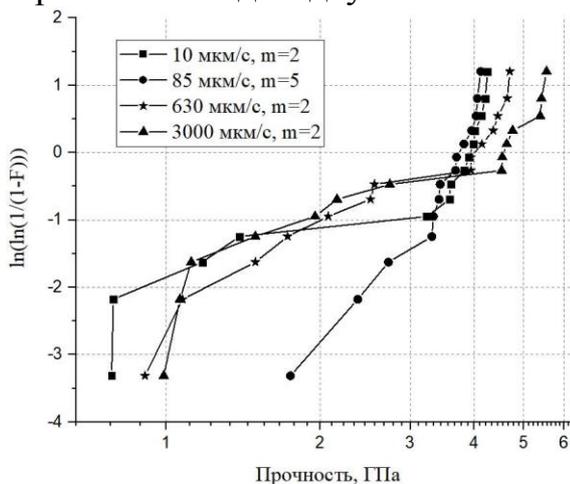


Рисунок 3. Распределение В. Вейбулла для ОВ без покрытия, (полиимид, стравленный в кипящей серной кислоте)

Из рисунка 2 видно, что при вероятности разрушения  $F = 50\%$  (-0,2) 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. Установлена прямая зависимость прочности от скорости нагружения. Показатель плотности напряжений имеет большой наклон кривой,  $m \sim 3-8$ .

При вероятности разрушения  $F = 50\%$  (рис. 3) 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 4 раза больше, чем у ОВ без покрытия после вытяжки. Показатель плотности напряжений имел такой же большой наклон, как и при стандартной вытяжке ОВ без покрытия. Разрушение происходило под действием, в том числе, агрессивной окружающей среды, взаимодействие с которой минимизирует заполнение трещин покрытием. Исключение активного взаимодействия среды не приводит к падению прочности больше, чем в 3 раза. По-видимому, дальнейшее увеличение прочности обусловлено обратным эффектом Ребиндера.

В таблице 1. представлены результаты по прочности и динамической усталости ОВ с полиимидными и углерод/полиимидными покрытиями, измеренными методами осевого растяжения и двухточечного изгиба при разных скоростях нагружения.

Таблица 1. Результаты механических испытаний оптических волокон с органическими покрытиями

Наименование	$\sigma$ двухточечный изгиб*, ГПа	$\sigma$ 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 скоростях 10, 85, 630, 3000 мкм/с, \*\*При скоростях 10,50, 100, 500 мм/мин

Из таблицы 1 следует, что при увеличении скорости нагрузки возрастает и предел прочности ОВ с полиимидным покрытием. Обширное количество публикаций подтверждает тот факт, что величина  $\sigma$  для волокон с полиимидным покрытием находится в диапазоне 5-6 ГПа. Предел прочности ОВ с углерод/полиимидным покрытием значительно меньше, чем у ОВ с полиимидным защитным покрытием. Причина падения прочности состоит в растрескивании углеродного подслоя раньше самого кварца из-за разницы коэффициента линейного теплового расширения.

По формуле А. Ниихары  $K_{Ic} = 0,203a^2 HVc^{-3/2}$ , где  $a$  – полудиagonalь отпечатка индентора, [мкм];  $HV$  – твердость материала, [МПа];  $c$  – длина радиальной трещины, [мкм] найдена расчетная величина параметра интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  для

радиальных трещин (рис. 4). Средняя длина радиальных трещин составила 11 мкм в волокне без покрытия.

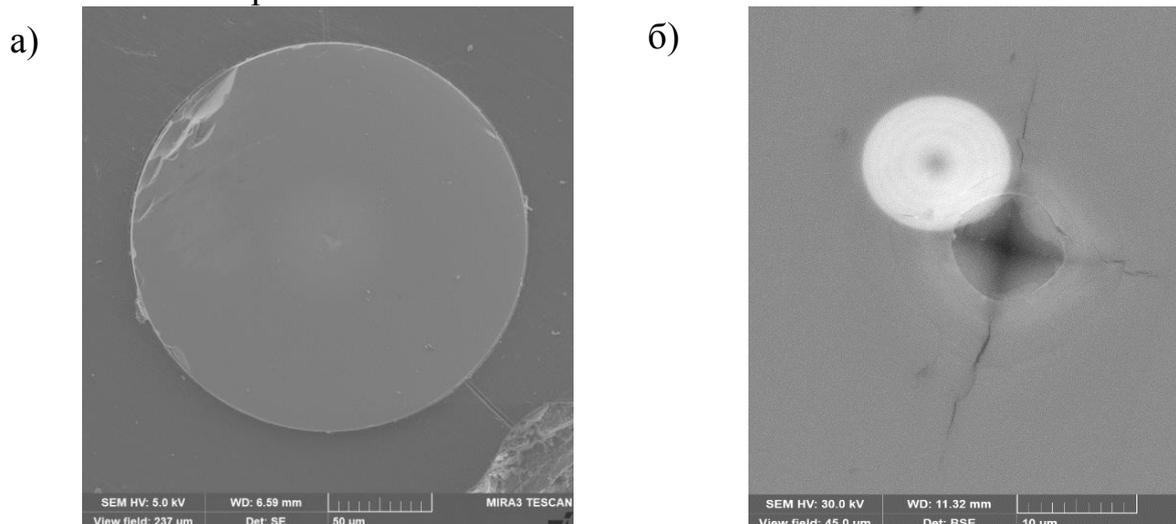


Рисунок 4. а) внешний вид торца кварцевого волокна без покрытия, увеличение  $\times 877$ . б) отпечаток индентора вблизи с сердцевиной, увеличение  $\times 4610$

Микротвердость ОВ без покрытия составила 950 HV 0,1, у волокна, потравленного в кипящей серной кислоте, твердость была 812 HV 0,1, средняя полудиагональ отпечатка индентора  $\alpha = 5$  мкм, трещиностойкость составила  $K_{1c} = 1,17 \pm 0,33$  МПа $\cdot$ м $^{1/2}$  и  $K_{1c} = 1,31 \pm 0,18$  МПа $\cdot$ м $^{1/2}$ , соответственно. Изменения параметра интенсивности напряжений находятся в пределах погрешности. В ряде работ представлены близкие результаты по трещиностойкости кварца  $K_{1c} = 0,79$  МПа $\cdot$ м $^{1/2}$ . Таким образом, показано, что метод А. Ниихары при использовании алмазного индентора Виккерса позволяет корректно определять трещиностойкость кварцевых волокон.

Из рисунка 5 (а) по формуле Киссинджера рассчитана энергия активации процесса деструкции полиимидного покрытия.

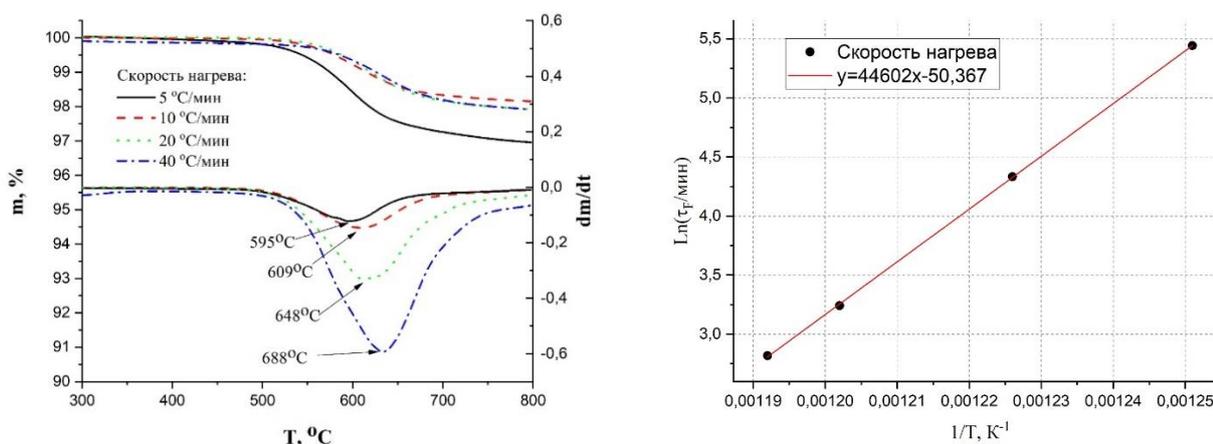


Рисунок 5. а) График зависимости массы ОВ, скорости изменения массы от температуры после термообработки в водороде при разных скоростях нагрева б) График Аррениуса для ОВ в водороде при потере массы полиимидного покрытия 25%

Энергия активации деструкции полиимидного покрытия на воздухе составила:  $E_a=131 \pm 32$  кДж/моль. При точно такой же термообработке, но в атмосфере водорода, энергия активации деструкции полиимидного покрытия составила:  $E_a=371 \pm 34$  кДж/моль. За критерий отказа ОВ с полиимидным покрытием была взята потеря массы в 25% при деструкции. С использованием уравнения Аррениуса произведена экстраполяция на длительные периоды времени. 20 лет способно эксплуатироваться волокно с полиимидным покрытием при температуре 215 °С на воздухе и точно такое же время, но уже при температуре 397 °С в атмосфере водорода.

**Четвертая глава** посвящена результатам определения прочности, твердости, трещиностойкости в оптических волокнах с металлическими покрытиями. Микротвердость ОВ с медным и алюминиевым покрытием составила 1020 HV 0,1 и 896 HV 0,1, соответственно. Средняя длина радиальных трещин составила 5,10 мкм и 5,58 мкм для медного и алюминиевого покрытия, соответственно. Доверительные интервалы для значений  $K_{Ic}$  составили  $4,45 \pm 0,15$  МПа·м<sup>1/2</sup> для ОВ с медным покрытием и  $3,99 \pm 0,34$  МПа·м<sup>1/2</sup> для ОВ с алюминиевым покрытием, измеренных в нормальных климатических условиях. Нанесение металлического покрытия на ОВ способствовало увеличению трещиностойкости в 3-4 раза, по сравнению с ОВ без покрытия, что вероятно связано со смачиваемостью покрытия медью или алюминием и высокими сжимающими напряжениями, возникающими на поверхности при охлаждении.

Напряжения в вершине трещины вычислены по формуле Ирвина  $\sigma=K_{Ic}/Y\sqrt{\pi l}$ , где  $Y$  безразмерный множитель описывающий геометрию трещины (1,24 для эллиптической трещины),  $l$  – характерный размер дефекта (20 нм). Подставив в формулу Ирвина найденные параметры трещиностойкости для ОВ с медным покрытием и без покрытия, а также размер характерного дефекта, найдем отношение напряжений  $\sigma_1/\sigma_2 \sim 3$ . Это означает, что напряжения в вершине трещины в кварцевом волокне с медным покрытием в 3 раза больше, чем у волокна без покрытия.

Таким образом, это подтверждает тот факт, что высокая прочность и трещиностойкость по сравнению с волокнами без покрытия обусловлена сжимающими напряжениями, эти данные по высокой прочности совпадают с данными других исследователей металлических волокон (Семенов С. Л., Попов С. М., Богатырев В. А., Бубнов М. М., Чаморовский Ю. К.).

Результаты измерения предела прочности и динамической усталости ОВ с медными покрытиями измеренными разными методами при нормальных климатических условиях представлены в таблице 2.

Таблица 2. Прочность и динамическая усталость ОВ с медным покрытием

Наименование	$\sigma$ двухточечный изгиб*, ГПа	$\sigma$ растяжение**, ГПа	$n_d$ изгиб, ГПа	$n_d$ растяже- ние, 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 скоростях 10, 85, 630, 3000 мкм/с, \*\*При скоростях 10,50, 100, 500 мм/мин

Из таблицы 2 следует, что прочность у ОВ с медным покрытием при увеличении скорости растяжения увеличивается в пределах погрешности. Параметр динамической усталости  $n_d$  у волокон с металлическими покрытиями по литературным данным превышает 100 измеренного методом двухточечного изгиба. В дальнейшем это играет роль в прогнозировании срока службы.

Замечено, что в образцах ОВ разного диаметра, наблюдался «масштабный эффект» (увеличение скорости распространения хрупкой трещины у образцов больших по геометрической форме) при разрушении ОВ с медным и алюминиевым покрытием разного диаметра. На рисунке 6 представлен график В. Вейбулла осевого растяжения ОВ с алюминиевыми покрытиями различного диаметра.

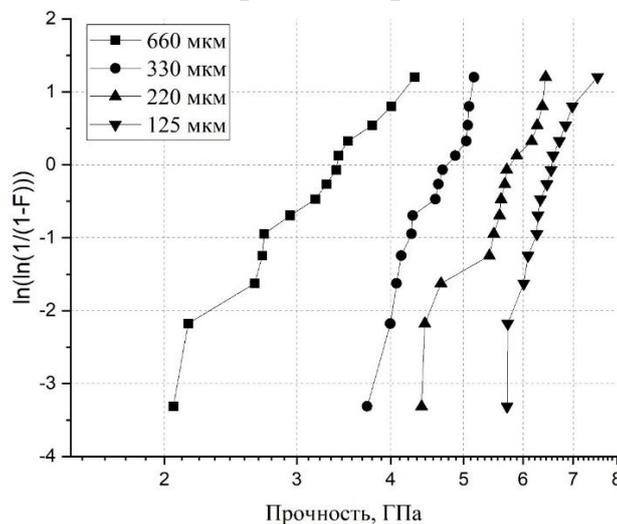


Рисунок 6. Распределение В. Вейбулла для оптического волокна с алюминиевыми покрытиями полученные методом осевого растяжения при скорости нагружения 500 мм/мин

По рисунку 6 найден параметр  $m$ , который описывает дисперсию прочности оптического волокна с различной толщиной кварца с алюминиевым покрытием: 870 мкм – 18, 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.

**Пятая глава** посвящена результатам 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 температурах выше 800 °С в вакууме прочность, трещиностойкость и оптические потери ухудшаются из-за кристаллизации кварца. Для рабочей длины волны  $\lambda = 1550$  нм рост оптических потерь после термоцикла до 800 °С можно считать приемлемым. После 800 °С оптические потери увеличивались, что также связано с кристаллизацией кварца.

В таблице 3 представлены результаты испытания оптических волокон с медным покрытием после термической обработки.

Таблица 3. Механические и оптические характеристики волокон после испытаний в вакууме

Температура выдержки	$\sigma$ , ГПа Двухточечный изгиб	$\sigma$ , ГПа Осевое растяжение	Твердость по Виккерсу, HV 0,1	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Оптические потери ( $\lambda=1550$ нм), дБ/км
24°C	9,81 ± 0,38	3,89 ± 0,19	1025	4,15 ± 0,15	3,46
400°C	9,83 ± 0,25	4,18 ± 0,26	914	4,40 ± 0,38	5,37
600°C	9,22 ± 0,60	3,99 ± 0,39	806	4,25 ± 0,22	4,47
800°C	8,85 ± 0,46	3,52 ± 0,32	812	2,26 ± 0,15	9,83
1000°C	6,45 ± 1,40	1,00 ± 0,80	805	1,66 ± 0,13	39,68

Испытания проводились в вакууме для предотвращения окисления с разряжением воздуха  $10^{-2}$  Па. Из таблицы 3 следует, что при повышении температуры более 800 °С уменьшается прочность и трещиностойкость, это можно объяснить кристаллизацией кварца. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были исследованы волокна без покрытия. На рисунке 7 показаны кривые ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур  $100 \leq T \leq 800$  °С для кварцевого волокна без покрытия.

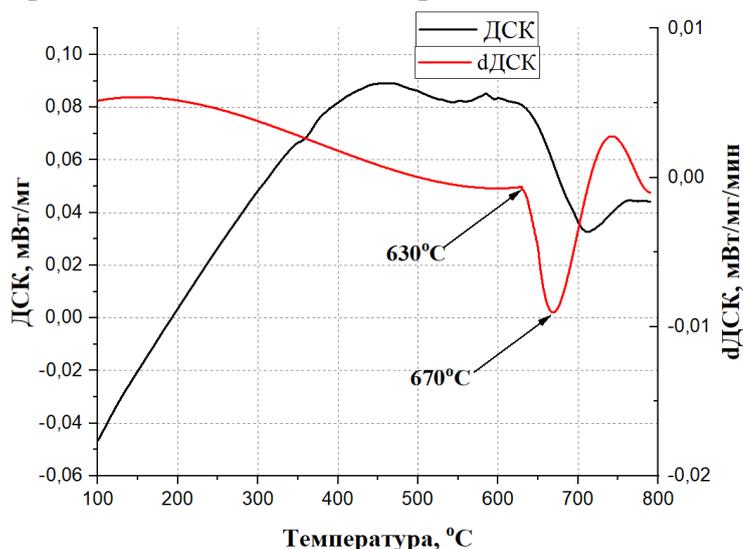


Рисунок 7. Кривая ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур  $100 \leq T \leq 800$  °С для кварцевого волокна без покрытия

На рисунке 7 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 8.

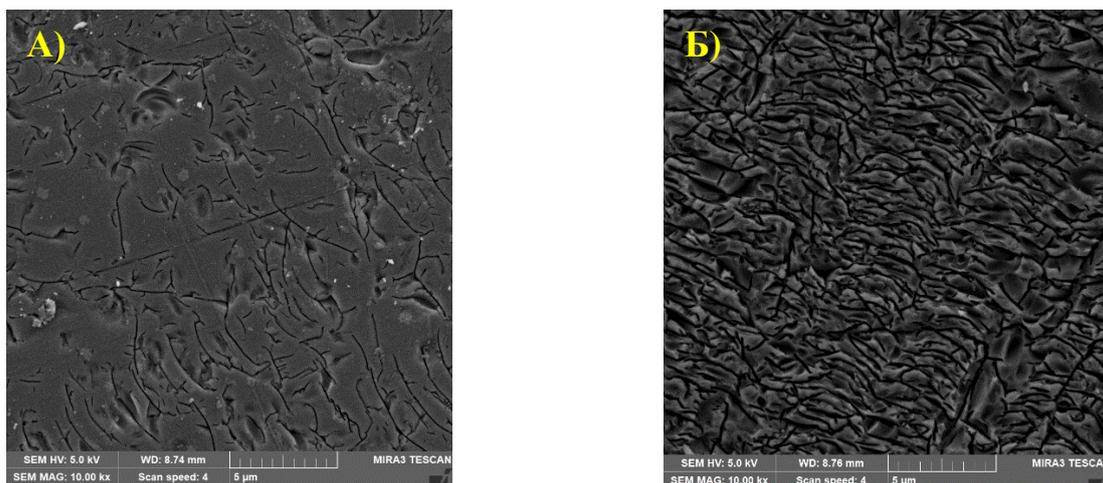


Рисунок 8. Структура кварца, а) при нормальных условиях, б) после выдержки при 1000 °С в течение 0,5 ч, увеличение  $\times 10\,000$

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

При температурных испытаниях волокна в аргоне наблюдали снижение оптических потерь на 15 дБ/км ( $\lambda = 800\text{-}1600$  нм), что связано с рекристаллизацией медного покрытия. При нашей чистоте металла 99,997 % рекристаллизация должна протекать при температурах 300-400 °С, для удобства шлифовки был выбран образец с медным покрытием диаметром по медному покрытию 440 мкм и протравлена для выявления структуры. На рисунке 9 представлена структура медного покрытия после вытяжки и после нагрева до 350 °С и последующим быстрым охлаждением.

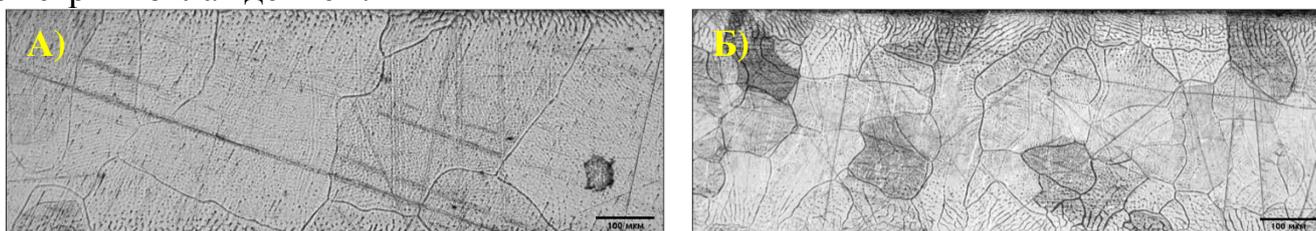


Рисунок 9. Медное покрытие, а) после вытяжки, охлаждение газообразным гелием, при скорости вытяжки волокна 50 м/мин, увеличение  $\times 200$  б) после закалки на температуре 350 °С с последующим быстрым охлаждением в воде, увеличение  $\times 200$

Из рисунка 9 (б) 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.

**В заключении** подведен итог результатов исследований, сформулированы основные выводы.

### Основные результаты работы

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.

#### **Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:**

- *Опубликованные в журналах, включенных в перечень ВАК (по направлению):*
  1. Булатов М. И., Шацов А. А. Разрушение кварцевых оптических волокон с различными защитными покрытиями // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2021. – Т. 23. – № 3. – С. 47-52. (ВАК)
  2. Булатов М. И., Панькова Д. А., Шацов А. А. Истинная прочность оптических волокон различного диаметра // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 57-63. (ВАК)
  3. 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. – Т. 25, № 3. – С. 55–64. (ВАК)
- *Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в МБЦ:*
  4. Булатов М. И., Шацов А. А., Григорьев Н. С., Мальков Н. А. Трещиностойкость, прочность и динамическая усталость кварцевых волокон с медными покрытиями // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2022. – Т. 16. – № 1. – С. 57-65. (Scopus)

5. **Bulatov M. I.**, Azanova I. S., Kosolapov A. F., Smirnova A. N., Saranova I. D. Effect of Below-Freezing Temperature on Optical Loss of Polyimide Coated Optical Fibers // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2019. – Vol. 46. – No 9. – P. 276-278. (**Web of Science, Scopus**)

6. **Bulatov M. I.**, Shatsov A. A. Strength and Fracture Resistance of Quartz Fibers with Polyimide Coatings // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – Vol. 62. – No 6. – P. 756-762. (**Scopus**)

7. **Bulatov M. I.**, Grigoriev N. S., Kosolapov A. F., Semjonov S. L. Optical Loss in Copper-Coated Multimode Optical Fibers of Different Diameters // Physics of Wave Phenomena. – 2022. – Vol. 30. – № 6. – P. 397-400. (**Web of Science, Scopus**)

8. **Bulatov M. I.**, Shatsov A. A., Grigorev N. S., Malkov N. A. Strength, crack resistance and optical losses of heat-treated silica fibers coated with non-ferrous metal // Optical Fiber Technology. – 2023. – Vol. 75. – P. 103174. (**Web of Science, Scopus**)

9. Konin Y. A., **Bulatov M. I.**, Mosheva E. V. [et al.] Investigation of the Properties of an All-Fiber Temperature Sensor Created Using the Melting Effect // Instruments and Experimental Techniques. – 2020. – Vol. 63. – No 4. – P. 511-515. (**Web of Science, Scopus**)

10. Konin Y. A., Petrov A. A., Scherbakova V. A., **Bulatov M. I.**, [et al.] Structural characteristics of internal microcavities produced in optical fiber via the fuse effect // Journal of Optical Technology. – 2021. – Vol. 88. – No 11. – P. 672-677. (**Web of Science, Scopus**)

11. Азанова И. С., Шевцов Д. И., Вохмянина О. Л., Саранова И. Д., Смирнова А.Н., **Булатов М.И.** [и др.] Опыт разработки термостойкого, радиационно-стойкого и водородостойкого оптического волокна // Фотоника. – 2019. – Т. 13. – № 5. – С. 444-451. (**Scopus**)

• *В других изданиях:*

12. Саранова И. Д., **Булатов М. И.**, Трутнев К. С. [и др.]. Исследование стойкости волоконных световодов в герметичном углеродном покрытии к проникновению водорода // Фотон-экспресс. – 2019. – № 6(158). – С. 382-383. (**ВАК**)

13. **Булатов М. И.**, Саранова И. Д., Смирнова А. Н. Исследование оптических волокон с полиимидным защитно-упрочняющим покрытием при воздействии высоких температур // Фотон-экспресс. – 2019. – № 6(158). – С. 192-193. (**ВАК**)

14. Мальков Н. А., **Булатов М. И.**, Азанова И. С. Прочность оптических волокон с органическими покрытиями после воздействия аммиака // Вестник Пермского университета. Физика. – 2022. – № 1. – С. 16-21. (**ВАК**)

15. **Булатов М. И.**, Смирнова А. Н., Григорьев Н.С. [и др.]. Прочность и долговечность оптического волокна в полиимидном покрытии // Физика для Пермского края : Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Пермь. – 2019. – Выпуск 12. – С. 7-10.

16. **Булатов М. И.**, Шацов А. А. Трещиностойкость кварцевого волокна // Уральская школа молодых металловедов: Сборник материалов XX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов-молодых ученых, Екатеринбург. – 2020. – С. 528-530.

17. Мальков Н. А., Булатов М. И. Исследование влияния аммиака на механические характеристики оптических волокон с органическими покрытиями // Физика для Пермского края: материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Пермь. – 2021. – Выпуск 14. – С. 7-11.

18. Konin Y. A., Cherbakova V.A., Starikov S. S., **Bulatov M. I.**, Lutsenko A. S. Optical Discharge Velocity Measurement in Graded-Index Fiber // Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2021, Moscow. –2021. – P. 1314-1316.

19. **Булатов М. И.**, Шацов А. А. Предел прочности кварцевых оптических волокон с органическими покрытиями // Физическое материаловедение. Актуальные проблемы прочности: Сборник материалов X Международной школы и LXIII Международной конференции, Тольятти, – 2021. – С. 117-119.