

УДК 620.174.25

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ДЕГРАДАЦИИ ВОЛОКОННОГО СВЕТОВОДА В МЕДНОМ ПОКРЫТИИ

© 2024 г. М. И. Булатов^{1,2}, Н. С. Григорьев², А. В. Фофанов², А. Ф. Косолапов³, С. Л. Семенов^{3,*}

Представлено академиком РАН В.И. Коновым 16.11.2023 г.

Поступило 16.11.2023 г.

После доработки 16.11.2023 г.

Принято к публикации 27.11.2023 г.

Показано, что прочность волоконных световодов в медном покрытии в условиях высоких температур на воздухе снижается со временем в первую очередь из-за деградации медного покрытия за счет окисления, приводящей далее к появлению и росту точечных дефектов на поверхности кварцевого стекла. При этом световоды сохраняют работоспособность при 600°C в течение ~1.5 ч, а при 500°C – в течение ~16 ч. Величина энергии активации процесса находится в диапазоне 120–123 кДж/моль. Полученные результаты позволяют прогнозировать стабильность работы световодов на воздухе при 300°C в течение ~1.5 лет, а при 250°C – в течение ~17 лет.

Ключевые слова: волоконный световод, металлическое покрытие, прочность, энергия активации, срок службы

DOI: 10.31857/S2686740024020108, EDN: KGVYUK

Одним из важнейших факторов, ограничивающих применение волоконных световодов в различных условиях эксплуатации, является стойкость защитного покрытия. Используемые в большинстве случаев стандартные акрилатные полимерные покрытия допускаются к использованию при температурах до 85°C, специальные акрилатные покрытия допускают эксплуатацию до 150°C, на основе силиконовой резины – до 200°C, полиимидные лаковые покрытия – до 350°C. Герметичные металлические защитные покрытия существенно расширяют области применения волоконных световодов. Они позволяют использовать волоконные

световоды при более высоких температурах, не разлагаются под действием ионизирующего излучения, не выделяют газов (важно в условиях высокого вакуума или высокочистых веществ), а также допускают пайку – очень важное свойство для герметизации разъемов и вводов в вакуум или другие тяжелые условия.

Нанесение металла (алюминия) из расплава на кварцевые волокна впервые было продемонстрировано в 1960-е гг. [1] при разработке композиционных материалов типа металл-стекло-волокно. В конце 1970-х гг. такой подход впервые был использован для нанесения алюминиевого покрытия на волоконные световоды [2].

В этой технологии световод, имеющий сравнительно низкую температуру, проходит через тонкий слой (обычно несколько миллиметров) расплавленного металла. Если температура расплава находится достаточно близко к температуре плавления, некоторый слой металла может “намерзнуть” на поверхности световода [3].

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

²Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: sls@fo.gpi.ru

Преимуществом метода намораживания является достаточная толщина покрытия (10–30 мкм), сравнительно высокая скорость нанесения и относительная простота. Понятно, что чем выше температура плавления металла, тем интереснее он как материал покрытия. Однако следует отметить, что при нанесении на световоды металлов возникает проблема взаимодействия горячего металла с поверхностью стекла, что может существенно снизить прочность световода уже в процессе нанесения [4–6]. Этот эффект ограничивает выбор металлов для покрытия температурой плавления до 1100°C. Основным недостатком металлических покрытий являются повышенные оптические потери вследствие микроизгибов, возникающих при намораживании сравнительно толстой металлической оболочки [7–10]. Это делает невозможным использование световодов с металлическими покрытиями в протяженных линиях связи. Тем не менее в ряде важных специальных применений, где не нужна многокилометровая длина, световоды в металлических покрытиях не имеют альтернативы.

Из металлов алюминий является наиболее изученным материалом покрытия. Температура плавления алюминия составляет 660°C, однако даже ниже этой температуры могут протекать химические реакции кварцевого стекла с алюминием [4–6]. В результате поверхность кварцевого стекла повреждается, а прочность волокна снижается. Скорость деградации поверхности сильно зависит от температуры. Начальная прочность на изгиб, которая может достигать 10–12 ГПа, снижается в три раза после старения волокна при температуре 500°C в течение 10 ч. При 400°C такая же деградация прочности происходит через 5 мес [6]. Замечательным свойством алюминиевого покрытия является формирование на его поверхности при старении на воздухе тонкой герметичной оксидной пленки, которая препятствует дальнейшему окислению покрытия, позволяя долговременное использование световодов в алюминиевом покрытии в окислительной атмосфере при повышенных температурах. В то же время эта оксидная пленка препятствует процессу пайки, делая невозможными для световодов в алюминиевом покрытии важные применения, связанные с герметизацией вводов.

Золото, серебро и медь – металлы, которые не вступают в реакцию с кремнеземом при высоких температурах. Их температуры плавления составляют 1064, 962 и 1084°C соответственно. Но золото и серебро являются драгоценными металлами, поэтому эксперименты по нанесению таких покрытий и дальнейшее их применение оказываются крайне проблематичными. В такой ситуации медь оказывается наиболее подходящим материалом.

Нанесение медного покрытия методом намораживания позволяет получить световод с прочностью на разрыв 3.5 ГПа и однородной прочностью на изгиб 10 ГПа [8]. При исключении окисления покрытия в инертной или водородной атмосфере (медь быстро окисляется при температуре выше 300°C) было показано, что снижение прочности волокон с медным покрытием после старения при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 1 ч незначительно, тогда как значительный эффект наблюдается в течение 2–3 ч [8]. Рентгеновский анализ показал, что снижение прочности вызвано кристаллизацией поверхности кварцевого стекла и образованием кластеров меди внутри кремнезема вблизи его поверхности [8]. Последнее происходит за счет диффузии меди. Этот механизм деградации прочности волокна отличается от образования дефектов в волокнах с алюминиевым покрытием, где происходит химическая реакция кварцевого стекла с алюминием.

Во всех работах по изучению свойств световодов в медном покрытии эксперименты проводились только в инертной или восстановительной атмосфере и при этом делалось замечание, что в окислительной атмосфере (на воздухе) механическая стойкость будет существенно ниже из-за окисления меди. То есть медное покрытие будет уступать алюминиевому. Тем не менее, как уже было указано выше, есть ряд важных применений, связанных, в частности, с пайкой световодов, где медное покрытие нельзя заменить алюминиевым. Поэтому вопрос о стойкости световодов в медном покрытии при повышенной температуре на воздухе имеет серьезное практическое значение. Данная работа является первым систематическим исследованием этого вопроса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовался волоконный световод с медным покрытием. Диаметр световода – 125 мкм, толщина медного покрытия – 20 мкм, т.е. диаметр покрытого волокна был 165 мкм. Во время вытяжки световода перед нанесением медного покрытия на стеклянную поверхность методом CVD [11] наносился тонкий (~30 нм) технологический подслоу углерода. Такой подслоу понижает адгезию медного покрытия к кварцевому стеклу, препятствуя повреждению поверхности стекла при охлаждении за счет большой разницы коэффициентов теплового расширения стекла и металла, способствуя сохранению высокой прочности волокна. В экспериментах использовались образцы волоконного световода в свободной намотке с диаметром витка $d = 15.5$ см и длиной $L = 20$ м.

Испытание образцов световодов с медным покрытием происходило при повышенных температурах в воздушной атмосфере в температурной камере АГНИ ПКТ48-1280-13Ф3-Н2-S2 (диапазон температур от 20°C до 1200°C, допустимое отклонение температуры $\pm 5^\circ\text{C}$). Сначала производился нагрев камеры до температуры выдержки ($T = 500^\circ\text{C}, 520^\circ\text{C}, 540^\circ\text{C}, 560^\circ\text{C}, 580^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}$) со скоростью нагрева 10°C/мин. В момент достижения нужной температуры производилась укладка образца световода в свободной намотке в разогретую температурную камеру. После истечения времени выдержки образец извлекался из температурной камеры. Прочность измерялась сразу после остывания.

Измерение изгибной прочности осуществлялось методом двухточечного изгиба (рис. 1) в соответствии с методикой, описанной в [12] на скорости сближения испытательных сжимающих пластин 630 мкм/с. Для измерения предельной прочности использовалась установка двухточечного изгиба Fiber Sigma 2 Point Bend. Момент разрушения образца определялся с помощью акустического датчика, позволявшего с большой точностью измерять расстояние между пластинами при разрушении. Метод двухточечного изгиба позволяет изучать собственную прочность именно стеклянного волоконного световода независимо от состояния защитного покрытия, так как в испытаниях

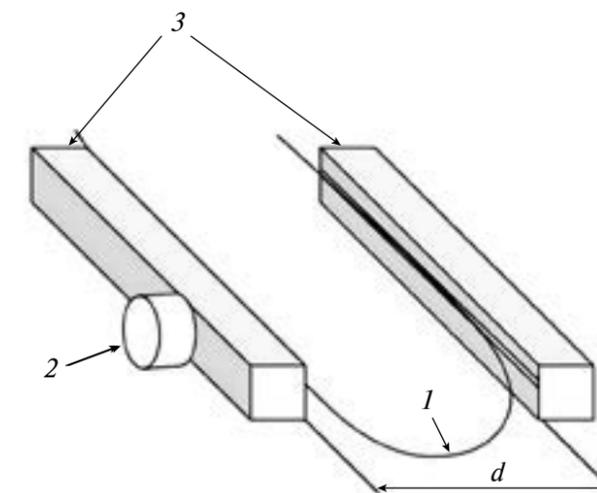


Рис. 1. Схема установки двухточечного изгиба, где 1 – образец световода; 2 – акустический датчик; 3 – сжимающие пластины.

не участвуют какие-либо зажимы (как в случае испытаний на растяжение). При этом в одном тесте нагрузке подвержена эквивалентная длина всего в несколько миллиметров, однако для понимания состояния световода этого оказывается достаточным. Для каждого режима отжига проводилось, как правило, 30 тестов на изгиб. Самое продолжительное время теста при каждой температуре ограничивалось, когда средняя прочность была ниже 1 ГПа и световод в некоторых местах уже рассыпался в руках, что делало невозможным достоверные измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Так как разброс прочности стеклянных волокон описывается распределением Вейбулла, результаты измерений приводятся в координатах Вейбулла. В этом случае результаты измерения прочности дефектов одной природы, как правило, приблизительно ложатся на одну прямую. Чем круче наклон прямой, тем более узким является распределение прочности. Типичные результаты измерений прочности образцов, полученных при различном времени выдержки при температуре 540°C, представлены на рис. 2. Видно, что на фоне изначально узкого исходного распределения, характерного для «бездефектных» световодов, после некоторого времени выдержки при высокой температуре среди результатов начинают появляться более слабые

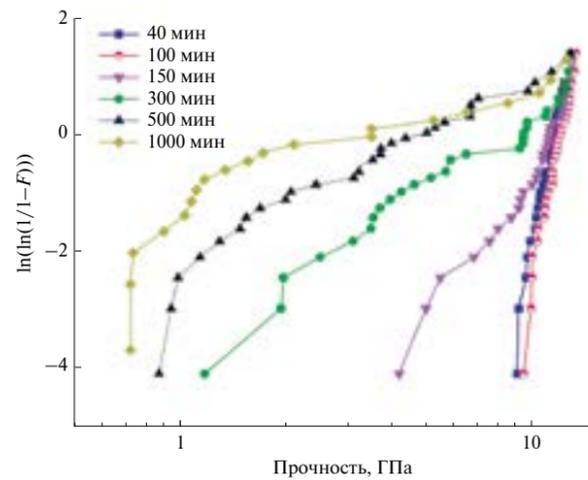


Рис. 2. Результаты измерений прочности образцов волоконного световода в медном покрытии после выдержки на воздухе при температуре 540°C в координатах Вейбулла. F – накопленная вероятность разрушения.

значения прочности, характеризующиеся широким распределением. То есть новые дефекты, связанные с воздействием температуры, появляются поначалу в виде сравнительно редких точек со сравнительно широким разбросом размеров таких дефектов. Это приводит к появлению на графике Вейбулла участка с более пологим наклоном, который смещается в сторону низкой прочности после более продолжительной термообработки. Для описания деградации волоконного световода нам было важно определять положение края распределения со стороны низкой прочности. Использовалась следующая методика: выбирались 6 минимальных значений прочности (из 30 тестов), из них исключались 2 наименьших значения, а для оставшихся вычислялось среднее значение. Такой подход позволяет снизить влияние на результат возможного разброса данных, который характерен для точек на краю распределения.

Полученные таким образом результаты измерений деградации прочности при выдержке при температурах от 500 до 600°C с шагом 20°C представлены на рис. 3. Эксперименты показали, что в течение некоторого «индукционного» времени (которое сокращается с ростом температуры) прочность не меняется, а затем начинает резко снижаться. Снижение прочности

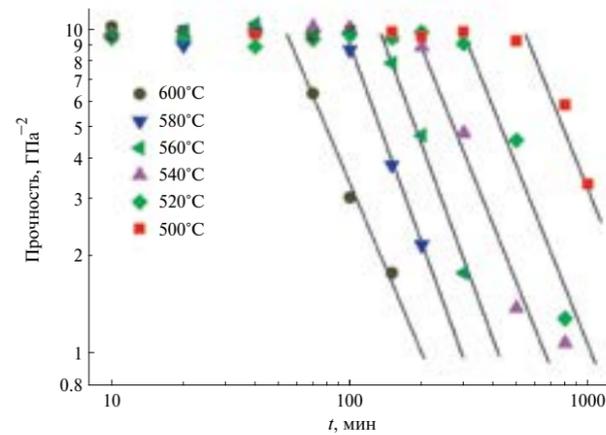


Рис. 3. Результаты измерений прочности образцов волоконного световода в медном покрытии после выдержки на воздухе при разных температурах.

означает появление и рост дефектов на стеклянной поверхности световода. Теория разрушения утверждает, что прочность хрупкого тела σ связана с размером дефекта (глубиной трещины) a следующим соотношением [13]:

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{a}}. \quad (1)$$

Таким образом, используя в качестве координаты σ^{-2} , мы получаем качественные зависимости роста относительного исходного размера дефектов на поверхности световода от времени термообработки. Рисунок 4 показывает, что в течение «индукционного» времени дефекты на поверхности световодов не изменяются, после чего начинают быстро расти. В логарифмических координатах данные приблизительно ложатся на прямые с величиной наклона ~ 4 , что означает зависимость роста размера дефектов от времени $a \sim t^4$.

Как было указано выше, при исключении окисления покрытия в инертной или водородной атмосфере снижение прочности волокон с медным покрытием после старения при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 1 ч незначительно, тогда как значительный эффект наблюдается в течение 2–3 ч. Причиной снижения прочности являлась кристаллизация поверхности кварцевого стекла [8]. В настоящей работе при прокаливании на воздухе основной причиной является окисление медного покрытия и формирование

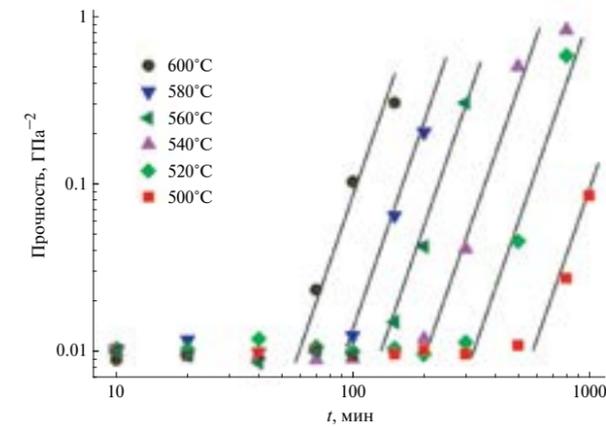


Рис. 4. Качественные зависимости роста относительных размеров дефектов на поверхности световода от времени термообработки.

оксидной пленки. Длительное воздействие окисляющей атмосферы (в данном случае – воздуха) приводит к образованию оксидного слоя сложной структуры: сверху – сформированный сетчатый пористый слой окислов меди, с размерами пор в сотни нанометров-микрон, под которым находится переходный слой, где происходит межкристаллическая коррозия [14]. При этом наблюдается появление и рост пор в еще не окислившимся слоях меди. Можно предположить, что наблюдаемое «индукционное» время (задержка до начала деградации прочности) соответствует времени прорастания пор сквозь медное покрытие до поверхности стекла. Вероятно, проникновение кислорода к поверхности стекла по порам приводит к ускоренной кристаллизации стекла в этих точках. В пользу этой гипотезы может говорить большой разброс данных по изгибной прочности, когда нагружаются совсем маленькие участки волокна, а также присутствие среди этих данных некоторого количества результатов с высокой прочностью. Зависимость скорости деградации от температуры можно описать уравнением Аррениуса:

$$t = t_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где t – время деградации до определенного состояния, t_0 – предэкспоненциальная константа, E_a – энергия активации процесса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К).

Таблица 1. Зависимость энергии активации и предэкспоненциальной константы от времени

	Параметры для t_1	Параметры для t_2
E_0 , кДж/моль	120.7 ± 5.7	122.8 ± 3.7
$\ln t_0$ (t_0 , мин)	-12.55 ± 0.83	-12.23 ± 0.55
t_0 , мин	3.5×10^{-6}	4.9×10^{-6}

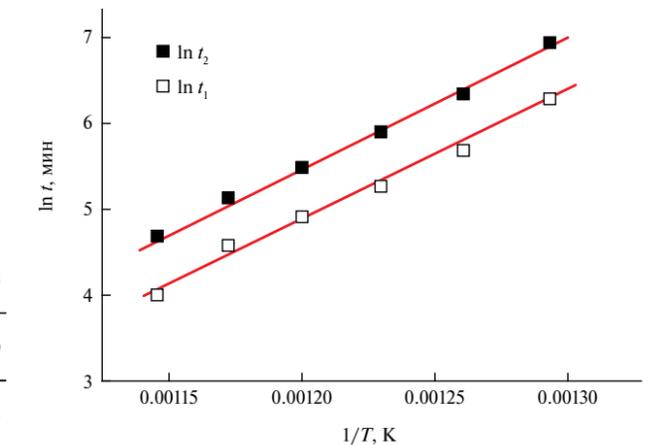


Рис. 5. Зависимости времени начала снижения прочности с уровня 10 ГПа (t_1) и времени снижения прочности до 3 ГПа (t_2).

Используя данные, представленные на рис. 3, мы определили при каждой температуре испытаний время, когда начиналось снижение прочности с уровня 10 ГПа (t_1), а также когда прочность снизилась до 3 ГПа (t_2) – при таком уровне прочности образцы еще оставались работоспособными. Полученные данные приведены на графике в координатах $\ln(t)$ от $1/T$ (рис. 5). На графике в таких координатах данные, удовлетворяющие уравнению Аррениуса, должны ложиться на прямую линию. На рис. 5 экспериментальные точки действительно хорошо ложатся на прямые. В результате линейной аппроксимации для t_1 и t_2 были получены параметры уравнения – величины энергии активации E_a и предэкспоненциальной константы t_0 (табл. 1).

Из приведенных в табл. 1 данных можно сделать вывод, что величины энергии активации для t_1 и t_2 совпадают с учетом погрешности и находятся в диапазоне 120–123 кДж/моль. Здесь следует отметить, что при испытаниях

Таблица 2. Результаты расчетов времени t_1 и t_2 от температуры с использованием данных табл. 1

$T, ^\circ\text{C}$	t_1	t_2
600	59 мин	109 мин
500	8.5 ч	16.3 ч
450	31.1 ч	61.3 ч
400	5.8 сут	11.7 сут
350	32.5 сут	67.9 сут
300	248 сут	538 сут
250	7.7 лет	17.3 лет
200	144.5 лет	344 года

на воздухе световодов в алюминиевом покрытии отчетливо наблюдается рост дефектов линейно со временем (наклон графиков в координатах σ^{-2} от $\ln(t)$ равен ~ 1) при величинах энергии активации в диапазоне 250–290 кДж/моль в зависимости от режима нанесения покрытия [6], что хорошо коррелирует с данными по скорости продвижения фронта реакции от границы раздела между алюминием с кварцевым стеклом [4].

Процесс снижения прочности световодов, покрытых медью, как было указано выше, имеет более сложный многоступенчатый механизм, требующий более детального изучения, тем не менее полученных данных достаточно для оценки срока эксплуатации световодов в медном покрытии при температурах ниже испытательных.

Из табл. 2 следует вывод, что возможна кратковременная эксплуатация волоконного световода в медном покрытии при температуре 600°C в течение ~ 1.5 ч или при 500°C в течение 16 ч. В долгосрочной перспективе эксплуатация световода с медным покрытием при повышенной температуре 300°C возможна в течение 1.5 лет, а при температуре 250°C – в течение 17 лет. Таким образом, как и ожидалось, световоды в медном покрытии при долгосрочной эксплуатации на воздухе заметно уступают по термостойкости световодам в алюминиевом покрытии. Тем не менее результаты подтверждают возможность долгосрочной эксплуатации световодов в медном покрытии при температурах ниже 250°C, что вполне достаточно для ряда применений, особенно требующих

пайки в местах герметичных вводов в зоны с высоким уровнем радиации или с высоким вакуумом. В таких случаях медное покрытие не имеет альтернативы.

Сравнение данных результатов с полученными ранее в инертной или восстановительной атмосферах [8] показывает, что крайне актуальной технологической задачей в настоящее время является создание на поверхности медного покрытия дополнительного защитного слоя, предотвращающего взаимодействие меди с кислородом воздуха. В таком случае возможно радикальное удлинение срока службы при повышенных температурах, а также существенное увеличение диапазона применимости световодов в медном покрытии вплоть до $\sim 1000^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение прочности волоконных световодов в медном покрытии в условиях высоких температур на воздухе показало, что снижение прочности со временем обусловлено в первую очередь деградацией медного покрытия за счет окисления, приводящей далее к появлению и росту точечных дефектов на поверхности кварцевого стекла. При этом световоды сохраняют работоспособность при 600°C в течение ~ 1.5 ч, а при 500°C – в течение ~ 16 ч. Величина энергии активации процесса находится в диапазоне 120–123 кДж/моль. Полученные результаты позволяют прогнозировать стабильность работы световодов на воздухе при 300°C в течение ~ 1.5 лет, а при 250°C – в течение ~ 17 лет.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-29-00795).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arridge R.G.C., Heywood D. The freeze-coating of filaments // Brit. J. Appl. Physics. 1967. V. 18. P. 447–457. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/18/4/308>

2. Pinnow D.A., Robertson G.D., Wysocki J.A. Reductions in static fatigue of silica fibers by hermetic jacketing // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. No. 1. P. 17–19. <https://doi.org/10.1063/1.90581>
3. Biriukov A.S., Bogatyryov V.A., Lebedev V.F., et al. Theoretical Investigation of Metal Coating Deposition on Optical Fibers by Freezing Technique. The Model of the Process // MRS Online Proceedings Library. 1998. V. 531. P. 273–283. <https://doi.org/10.1557/PROC-531-273>
4. Standage A.E., Gani M.S. Reaction between vitreous silica and molten aluminum // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 50. P. 101–105. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15049.x>
5. Inada K., Shiota T. Metal coated fibers // Proc. SPIE. 1985. V. 584. P. 99–106. <https://doi.org/10.1117/12.950973>
6. Semjonov S.L., Bubnov M.M., Dianov E.M., Shchegunyaev A.G. Reliability of aluminum coated fibers at high temperature // Proc. SPIE. 1993. V. 2074. P. 25–33. <https://doi.org/10.1117/12.168642>
7. Voloshin V.V., Vorob'ev I.L., Ivanov G.A., et al. Effect of metal coating on the optical losses in heated optical fibers // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. P. 365–367. <https://doi.org/10.1134/S1063785009040233>
8. Biriukov A.S., Bogatyryov V.A., Lebedev V.F., et al. Strength and Reliability of Metal-Coated Optical Fibers at High Temperatures // MRS Online Proceedings Library. 1998. V. 531. P. 297–300. <https://doi.org/10.1557/PROC-531-297>
9. Popov S.M., Voloshin V.V., Vorobyov I.L., Ivanov G.A., Kolosovskii A.O., Isaev V.A., Chamorovskii Y.K. Optical loss of metal coated optical fibers at temperatures up to 800°C // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2012. V. 21. P. 45–51. <https://doi.org/10.3103/S1060992X12010080>
10. Bulatov M.I., Grigoriev N.S., Kosolapov A.F., et al. Optical Loss in Copper-Coated Multimode Optical Fibers of Different Diameters // Phys. Wave Phen. 2022. V. 30. P. 397–400. <https://doi.org/10.3103/S1541308X22060036>
11. Huff R.G., DiMarcello F.V. Hermetically Coated Optical Fibers for Adverse Environments // Proc. SPIE. 1988. V. 0867. P. 40–45. <https://doi.org/10.1117/12.965061>
12. Matthewson M.J., Kurkjian C.R., Gulati S.T. Strength measurement of optical fibers by bending // J. Amer. Ceram. Soc. 1986. V. 69. No. 11. P. 815–821. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07366.x>
13. Irwin G.R. Fracture / In: Encyclopedia of Physics / Ed. by Flugge. V. VI. B.: Springer, 1958. P. 551–590.
14. Wan Y., Wang X., Sun H., Zhang K. Corrosion behavior of copper at elevated temperature // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 7902–7914. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)17963-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)17963-6)

STUDY OF DEGRADATION OF OPTICAL FIBER IN COPPER COATING

M. I. Bulatov^{a,b}, N. S. Grigoryev^b, A. V. Fofanov^b, A. F. Kosolapov^c, S. L. Semjonov^c

^aPerm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

^bPerm Scientific-Industrial Instrument-Making Company, Perm, Russia

^cProkhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Dianov Fiber Optics Research Center, Moscow, Russia

Presented by Academician of the RAS V.I. Konov

It has been shown that the strength of copper-coated optical fiber in air at elevated temperatures decreases over time, primarily due to degradation of the copper coating due to oxidation, which leads to the appearance and growth of point defects on the surface of silica glass. In this case, the optical fibers remain operational at 600°C for ~ 1.5 hours, and at 500°C for ~ 16 hours. The activation energy of the process is in the range of 120–123 kJ/mol. The results obtained make it possible to predict the stability of the optical fibers in air at 300°C for ~ 1.5 years, and at 250°C for ~ 17 years.

Keywords: optical fiber, metal coating, strength, activation energy, service life