

文章编号: 1000-324X(2000)05-0787-04

热处理对卤化银多晶光纤显微结构的影响

高建平, 卞蓓亚, 张 议, 武忠仁

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 热挤压法成型的卤化银多晶光纤, 经不同温度热处理后, 光纤的显微结构发生了变化. 扫描电镜形貌分析结果显示, 热处理温度 $T \leq 170^\circ\text{C}$, 显微结构未发生变化, 晶粒尺寸 $1\sim 2\mu\text{m}$. $T=200^\circ\text{C}$ 时, 晶粒尺寸 $10\sim 20\mu\text{m}$; $T=250^\circ\text{C}$ 时, 晶粒尺寸 $20\sim 30\mu\text{m}$; $T=300^\circ\text{C}$ 时, 晶粒尺寸 $30\sim 40\mu\text{m}$. 光纤显微硬度测量结果也显示, 热处理温度 $> 170^\circ\text{C}$ 后, 光纤的显微硬度随热处理温度的升高而降低, 在 200°C 附近硬度降至最低值.

关 键 词: 红外光纤; 卤化银; 热处理; 显微结构

中图分类号: YQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

卤化银多晶光纤 $[\text{AgCl}_x\text{Br}_{(1-x)}]$, $0 \leq x \leq 1$ 是一种传输中红外光谱和中红外激光能量性能良好的光纤^[1,2]. 它有传输红外光谱波段宽(传输范围在 $2\sim 20\mu\text{m}$, 其中在 $4\sim 16\mu\text{m}$ 为最佳)、无毒、不潮解、柔软性好、弯曲半径小, 且传输 $5.3\mu\text{m}$ 的 CO 激光、 $10.6\mu\text{m}$ 的 CO_2 激光能量阈值高(传输 CO_2 激光的阈值为 $10\text{kW}/\text{cm}^2$) 等显著优点, 可广泛应用于中红外光谱传输、红外传像、红外辐射测温等红外技术领域以及激光医疗领域^[3]. 卤化银多晶光纤是采用热挤压法成型, 类似于金属材料的超塑成型技术. 卤化银单晶光纤预制棒在温度、压力作用下, 被挤压形成光纤. 因而, 各宏观和微观区域受到的应力状态及变形不完全一致, 这就导致了材料内部产生残余应力, 晶体缺陷增多, 晶体畸变能增加, 内能升高, 使多晶光纤处于热力学上不稳定的状态. 所以, 对卤化银多晶光纤进行适当的热处理, 可降低多晶光纤的内在缺陷, 有效地提高和改善光纤的力学和光学性能.

2 实验过程

卤化银多晶光纤由热挤压法制得^[4], 光纤的组份为 $\text{AgCl}_{0.1}\text{Br}_{0.9}$, 光纤的直径 $\phi 1.0\text{mm}$. 挤压温度 190°C , 速度 $1.5\text{cm}/\text{h}$, 压力 30MPa . 将光纤剪成 1cm 长数段, 放入石英舟内, 在电烘箱内加热进行处理. 处理温度分别为 170 、 200 、 250 、 300°C , 保温 1h . (电烘箱型号 $101-1$, 温度控制器型号 WMZK-01). 热处理后的光纤样品进行扫描电镜 (SEM) 显微结构分析和显微硬度测试分析. 光纤扫描电镜 (SEM) 显微结构分析样品的制备, 是将光纤的一个端面抛光至光滑、光亮, 在光学反光显微镜下观察无明显划痕. 然后用新鲜配制的 $4\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液腐

收稿日期: 1999-11-08, 收到修改稿日期: 2000-01-29

基金项目: 八六三计划新材料领域资助项目 (715-001-0211)

作者简介: 高建平 (1962-), 男, 副研究员.

蚀端面数分钟,经超声波清洗后,用扫描电镜分析和观察光纤端面的显微结构(扫描电镜型号 Japan EPMA-8208QH2). 光纤显微硬度测量样品的制备,是将光纤剪成 0.5cm 长的样品,用黄胶把光纤固定在一孔径 $\phi 1.0\text{mm}$ 的有机玻璃圆柱体内,样品一端面抛光至平整、光洁、无划痕. 制备好的样品连同有机玻璃体置于显微镜下进行显微硬度测试. 显微硬度用下载荷维氏硬度试验,维氏硬度是以压痕单位面积上承受的载荷(即应力值)作为硬度计量指标. 载荷 10g,用锥面夹角为 136° 的金刚石四方角锥体的压头压入样品表面,压头完全静止后,保持 15s,在样品上获得四方角锥形压痕. 由于压痕小,压痕对角线长度以微米计量,硬度测量过程在显微镜下进行,通过测量四方行压痕的对角线长度 d 以计算硬度值,并用符号 HV 表示:

$$\text{HV} = P/A = 0.1891P/d^2$$

式中 P 为载荷(N), A 为压痕表面积(mm^2). 在同一样品的不同区域进行硬度测试,取平均值作为该样品的维氏硬度值.

3 结果与讨论

用超塑成型工艺制成的卤化银多晶光纤与其它超塑性材料的显微结构特征一样,具有细微晶粒($\leq 10\mu\text{m}$)的结构. 细微晶粒意味着单位体积内存在有大量晶界,而导致晶体缺陷增多,增加了晶体的畸变能,使内能升高,处于热力学上不稳定的状态. 如果升高温度使原子获得足够的活动性,材料将自发地恢复到稳定状态^[5]. 因此,卤化银多晶光纤经适当的温度热处理是必要的,可以有效地消除光纤内的残余应力及多晶光纤内的一些缺陷.

3.1 热处理温度与卤化银多晶光纤的显微结构

用 $\text{AgCl}_{0.1}\text{Br}_{0.9}$ 的光纤一根,剪成四段,分别用 170、200、250、300 $^\circ\text{C}$ 进行热处理,保温时间 1h,图 1(b)、(c)、(d)、(e) 为各段温度处理后光纤端面形貌的 SEM 照片. 从 SEM 照片中可清晰的看出,经过不同温度的热处理,卤化银多晶光纤的显微结构发生了较大的变化. 图 1(a) 为未经热处理的光纤端面 SEM 照片,晶粒大小约 $1\sim 2\mu\text{m}$. 热处理保温温度 170 $^\circ\text{C}$ 时,多晶光纤的显微结构没有发生改变,晶粒大小仍为 $1\sim 2\mu\text{m}$ (图 1(b)). 随着热处理温度的升高,光纤中开始出现重结晶晶粒,晶粒也逐渐长大,当 $T=200^\circ\text{C}$ 时,晶粒尺寸为 $10\sim 20\mu\text{m}$ (图 1(c)). 当 $T=250^\circ\text{C}$,晶粒尺寸为 $20\sim 30\mu\text{m}$ (图 1(d)). 当 $T=300^\circ\text{C}$,晶粒尺寸长至 $30\sim 40\mu\text{m}$ (图 1(e)). 从上述的变化过程可得出,热处理温度在 $>170^\circ\text{C}$ 后,多晶光纤的结构开始发生变化,这个变化分为晶体重结晶和晶粒长大两阶段^[6]. 在重结晶阶段,高温下的晶粒长大是一种自发过程,它可使晶界减少,能量降低,晶体结构更趋稳定. 完成重结晶后,继续升高温度,进入晶粒长大阶段. 晶粒长大是通过大角度晶界的移动,使一些晶粒吞并另一些晶粒,从而使平均晶粒尺寸增加. 图 2 为热处理温度与晶粒尺寸的关系.

3.2 热处理温度对卤化银多晶光纤显微硬度的影响

将 170、200、250、300 $^\circ\text{C}$ 热处理后的样品,进行显微硬度的测量,图 3 为温度与硬度的变化关系. 由图 3 中看出,当热处理温度 170 $^\circ\text{C}$ 时,多晶光纤硬度与未经热处理的光纤相比,没有什么改变,虚线表示未处理的光纤显微硬度,约 $204\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$. 当处理温度高于 170 $^\circ\text{C}$ 后,随温度的升高,光纤的硬度开始下降,这与 SEM 照片中看出的晶粒变化情况相吻合,即热处理温度越高,晶粒尺寸越大,硬度也越低. 在 200 $^\circ\text{C}$ 附近时硬度下降至最低值. 因此,从热处理后卤化银多晶光纤的显微结构变化和硬度的变化的分析得出,卤化银多晶光纤的热处理温度应 $<170^\circ\text{C}$.

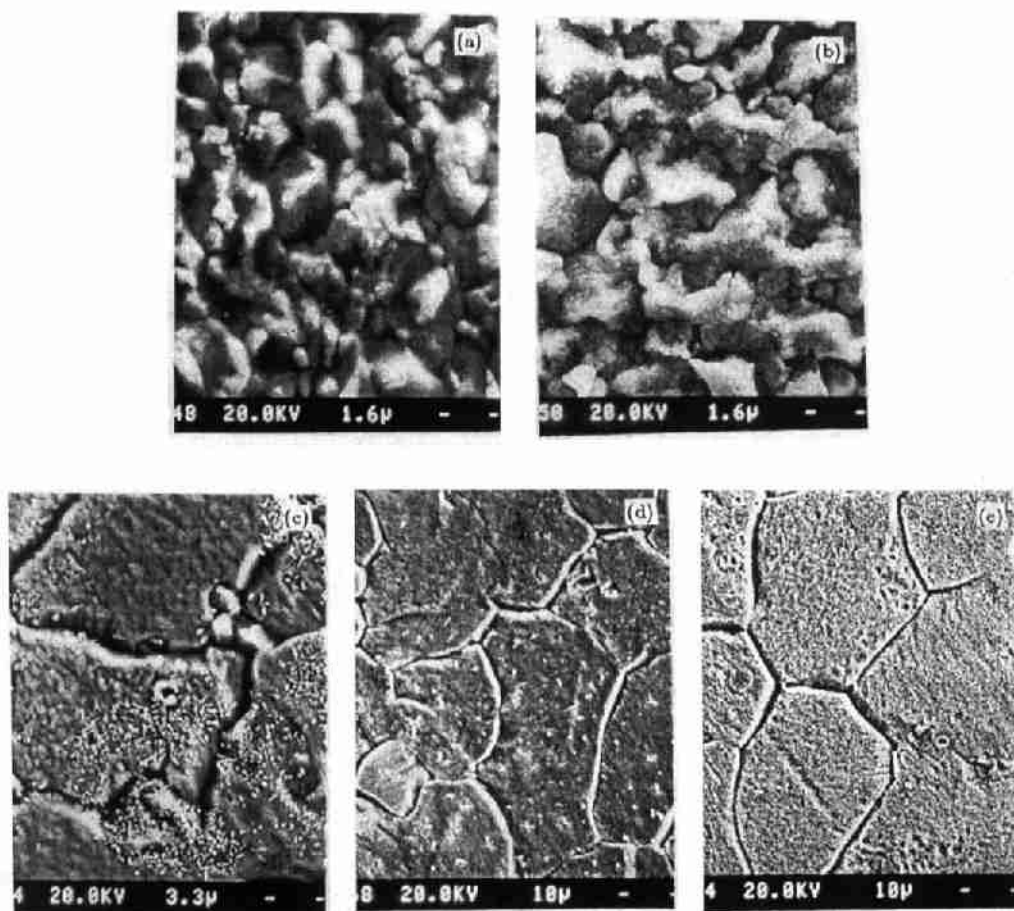


图 1 不同温度处理后光纤显微结构 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of the fiber microstructure at different thermal processing temperatures
(b) $T=170^{\circ}\text{C}$; (c) $T=200^{\circ}\text{C}$; (d) $T=250^{\circ}\text{C}$; (e) $T=300^{\circ}\text{C}$; (a) Unprocessed

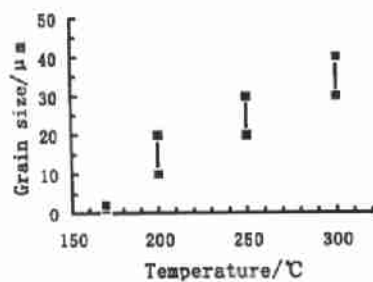


图 2 光纤热处理温度与晶粒尺寸的关系

Fig. 2 Relation between thermal processing temperature and grain size

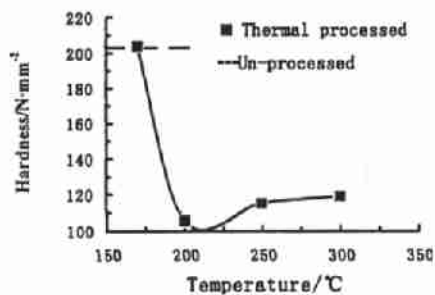


图 3 光纤热处理温度与显微硬度的关系

Fig. 3 Relation between thermal processing temperature and microhardness

4 结论

1. 卤化银多晶光纤的热处理温度要 $\leq 170^{\circ}\text{C}$, 此时光纤的显微结构和硬度与未热处理相比没有发生变化, 晶粒尺寸 $1\sim 2\mu\text{m}$.

2. 热处理温度 $> 170^{\circ}\text{C}$ 后, 卤化银多晶光纤的晶体结构中出现了重结晶和晶粒长大现象, $T=200^{\circ}\text{C}$, 晶粒 $10\sim 20\mu\text{m}$; $T=250^{\circ}\text{C}$, 晶粒 $20\sim 30\mu\text{m}$; $T=300^{\circ}\text{C}$, 晶粒 $30\sim 40\mu\text{m}$.

3. 热处理温度 $> 170^{\circ}\text{C}$ 后, 光纤的硬度随热处理温度升高而降低, 在 200°C 附近时, 硬度下至最低值.

参考文献:

- [1] Paiss I, et al. *SPIE Vol. 1591 "Infrared Fiber Optics III"*, 1991. 70-82.
- [2] Paiss I, et al. *SPIE Vol.1420 "Optical Fibers in Medicine"*, 1991. 141-148.
- [3] Moser F, et al *SPIE Vol.1228 "Infrared Fiber Optics II"*, 1990. 128-139.
- [4] Masaru Ikeda, et al. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60** (9): 3035-3039.
- [5] 机械工程手册编辑委员会. 机械工程手册, 第三卷. 北京: 机械工程出版社, 1982. 11-48, 11-51.
- [6] Bunimovich D, et al. *Applied Optics*, 1997, **36** (1): 285-290.

Effect of Thermal Treatment on the Microstructure of Polycrystalline Silver Halide Fibers

GAO Jian-Ping, BIAN Bei-Ya, ZHANG Yi, WU Zhong-Ren

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The silver halide fibers were made by hot extrusion. The microstructure of the fibers changed after thermal treatment at different temperatures. SEM micrographs showed that the microstructure of the fibers did not change when temperatures of thermal treatment $T < 170^{\circ}\text{C}$, and their grain sizes were $1\sim 2\mu\text{m}$. The grain size grew up when $T > 170^{\circ}\text{C}$. The relation of grain size and T was as follows: $10\sim 20\mu\text{m}$, $T = 200^{\circ}\text{C}$; $20\sim 30\mu\text{m}$, $T = 250^{\circ}\text{C}$; $30\sim 40\mu\text{m}$, $T = 300^{\circ}\text{C}$, respectively. The measurements of microhardness also showed that the microhardness of the fibers decreased as temperatures of thermal treatment increased when $T > 170^{\circ}\text{C}$ and the lowest microhardness appeared at 200°C .

Key words infrared optical fiber; silver halide; thermal treatment; microstructure