

氟钨酸盐光纤玻璃中的析晶和分相现象*

李瑞华 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

陈金庆

(浙江大学 材料系, 杭州)

提 要

氟化物光纤玻璃中的夹杂物,分相颗粒和微晶颗粒等缺陷,造成光纤的散射损失,影响了实际制备工作。本文利用大视场光学显微镜, X 射线衍射,透射电子显微镜和差热分析,研究了 ZBLA 氟化物玻璃中的分相和析晶现象,观察到了以成核生长机理进行的分相颗粒,析晶颗粒的成分是 $\beta\text{-BaF}_2\cdot\text{ZrF}_4$ 和 $\alpha\text{-BaF}_2\cdot 2\text{ZrF}_4$, 通过 DTA 分析确定了这些相的析晶活化能。

关键词: 氟钨酸盐玻璃, 玻璃的析晶, 玻璃的分相。

一、前 言

重金属氟化物玻璃以其理想的红外透射性能及良好的物理化学性能,引起了各国研究者的关注,理论上分析用它制备的红外光纤有可能达到小于 10^{-3} dB/km 的传输损耗,但事实上,至今为止还没有制得小于 0.1 dB/km 的具有超低透射损失的氟化物玻璃光纤,其中主要原因之一是玻璃中如析晶和分相等的微观缺陷造成的散射损失,因此探讨氟化物玻璃中的析晶和分相机理,由此指导玻璃的熔制工艺过程,提高玻璃的光学均匀性,对实现远距离无中继红外光通讯就具有重要的意义。

对 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ 和 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaF}$ 玻璃中的析晶分析国外已经有一些报道^[1,2],我们利用大视场光学显微镜、粉末 X 射线衍射分析、透射电子显微镜和差热分析研究了 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$ 玻璃中的析晶和分相现象。

透射电子显微镜是分析玻璃中分相、析晶现象的最有效的设备之一,利用选区电子衍射,可以很方便地确定晶体和非晶体,并分析它们的结构。

差热分析是获得玻璃的各特征温度,并由此决定玻璃的等温热处理温度的快速有效的方法,根据 Augis 和 Benett 方程^[3],利用热分析还能决定玻璃中晶体生长的活化能。

二、实 验

1. 玻璃的制备

我们所分析的玻璃的组成为 57 $\text{ZrF}_4\text{-36 BaF}_2\text{-4 LaF}_3\text{-3 AlF}_3$ 。利用特制的化学纯氟钨酸铵、氟化钡、氟化镧和氟铝酸铵按比例配 150 g 料,同时加入 15% 的氟化氢铵作为氟化

剂,在玛瑙研钵中混合均匀,放入铂金坩埚内,利用电阻炉加热升温,在 450°C 预烧 1 小时左右,然后将温度升到 900°C ,通 N_2 作为保护气氛,保温均化一小时,再将熔体降温至 600°C ,浇入预热铸铁模中,在 270°C 下退火,即得所需的块状玻璃。

2. 差热分析

利用差热分析得到如图 1 所示的玻璃差热分析曲线,加热速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,并通入干燥的 N_2 作为保护气氛。由图知在玻璃的转变温度区域存在两个吸热峰,说明存在两个 T_g 温度,三个析晶放热峰对应的温度分别为 385°C , 420°C 和 450°C ,改变加热速度,玻璃的析晶峰发生漂移,由此可以分析玻璃在再加热过程中的析晶动力学。

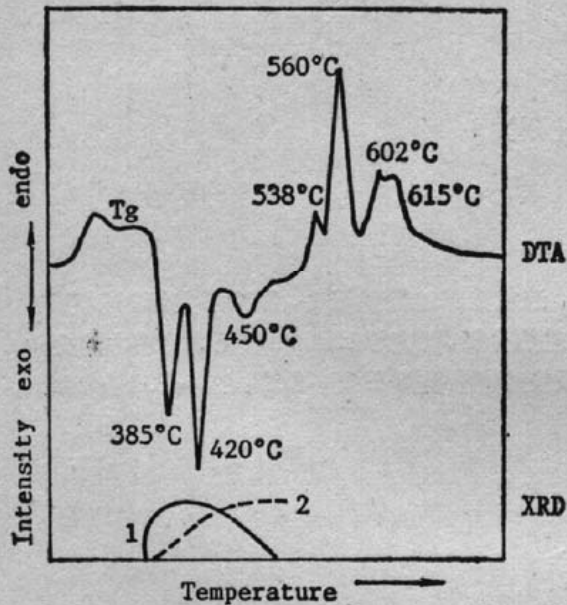


Fig. 1 DTA trace for the glass with phases identified by XRD in samples heat treated at different temperatures
1: $\beta\text{-BaF}_2 \cdot \text{ZrF}_4$, 2: $\alpha\text{-BaF}_2 \cdot 2\text{ZrF}_4$

分析了利用离子减薄制成的薄膜样品及粉末样品,并通过仔细控制电子束的大小及强度,防止电子束污染样品。

3. X 射线衍射物相定性分析

我们利用差热分析曲线在玻璃的析晶温度及附近选定七个热处理温度,将玻璃在这些温度经一定时间的等温热处理使其失透,然后进行粉末 X 射线衍射分析,确定玻璃在不同温度区域热处理后析出的晶相。实验时我们采用日本理学的旋转阳极 X 射线衍射仪,阳极为铜靶。

4. 透射电子显微镜分析

实验时采用带有 X 射线能谱仪的 JEM-200 Cx 透射电子显微镜,分辨率可达 2.4 \AA ,分别

三、结果和讨论

图 2 为在透射电子显微镜下观察到的颗粒尺寸为 $30 \sim 1000 \text{ \AA}$ 的分相颗粒,图左上角

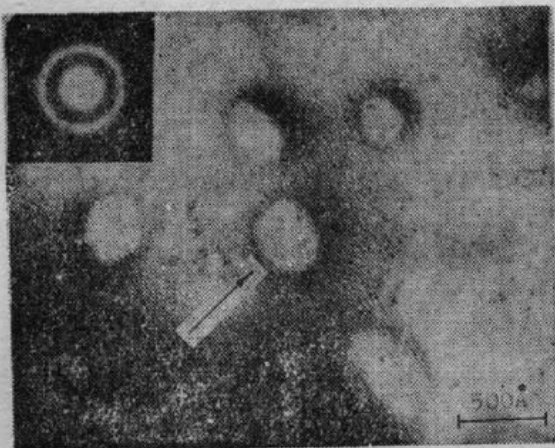


Fig. 2 TEM micrograph and SAED pattern of the phase separated particles

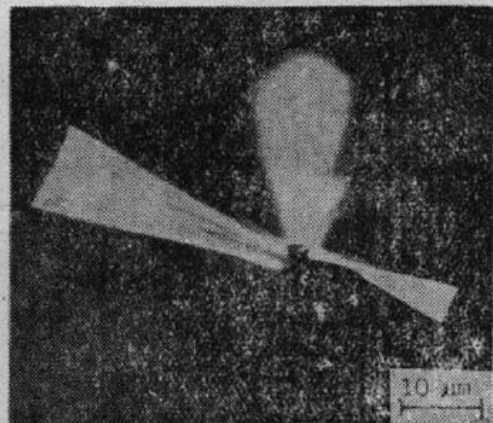


Fig. 3 The optical micrograph of a branched crystal existing around a bubble

为其选区电子衍射花样,它呈弥散的环状,表明这些颗粒处于非晶态。玻璃中发生的分相有两种形式,不稳分解和成核生长,根据分相颗粒的形貌判断在这种玻璃里分相是按后一种方式发生的,差热分析也证明了这一点,DTA 曲线上在玻璃转变温度区域有两个吸热峰,意味有两个 T_g 温度,较大的一个峰对应体积分数较大的玻璃基体,另一个则对应分相颗粒。

光学显微镜和透射电子显微镜分析表明玻璃中有一些微晶颗粒存在,图 3 中生长在气泡旁边的晶体已被证明是 $\beta\text{-BaF}_2\cdot\text{ZrF}_4$ ^[4],它意味着气泡除了本身将成为散射中心外,还可能成为晶体的成核位,透射电子显微镜观察到玻璃有如图 4 所示的针状小颗粒,选区电子衍射证明其处于微晶态。

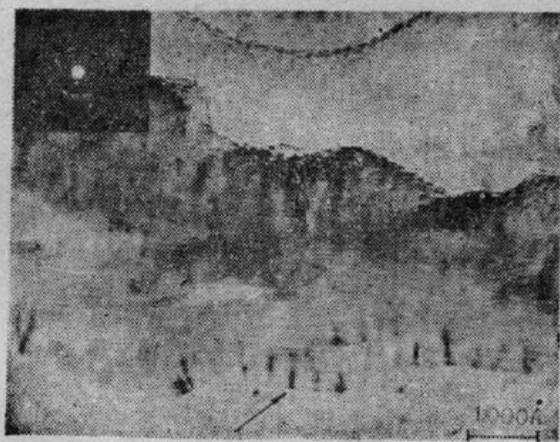


Fig. 4 Micro-crystallites observed by TEM and their SAED pattern

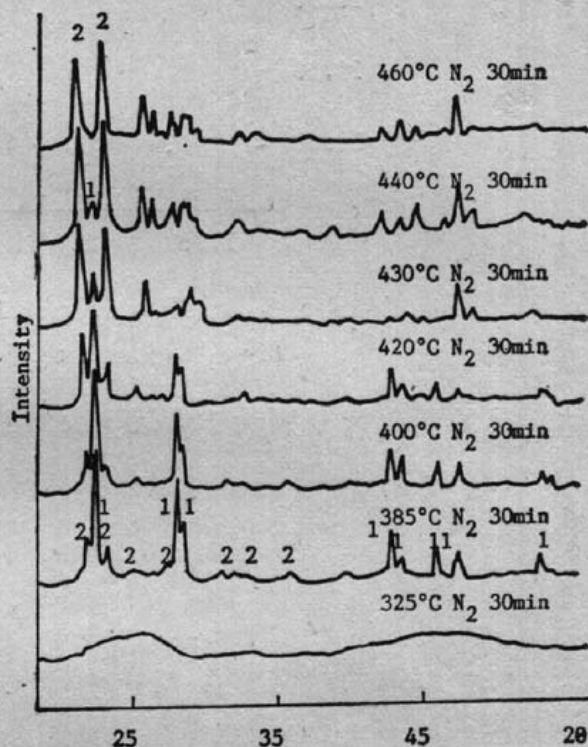


Fig. 5 The X-ray diffraction patterns of the glasses heat treated at different temperatures
1: $\beta\text{-BaF}_2\cdot\text{ZrF}_4$, 2: $\alpha\text{-BaF}_2\cdot 2\text{ZrF}_4$

从图 5 玻璃热处理后的 X 射线谱图可知,385°C 时, $\beta\text{-BaF}_2\cdot\text{ZrF}_4$ 对应的峰比较强,说明析出的晶相主要是 $\beta\text{-BaF}_2\cdot\text{ZrF}_4$, 同时有少量的 $\alpha\text{-BaF}_2\cdot 2\text{ZrF}_4$ 出现,但是随着热处理温度的升高, $\beta\text{-BaF}_2\cdot\text{ZrF}_4$ 对应的峰降低, $\alpha\text{-BaF}_2\cdot 2\text{ZrF}_4$ 对应的峰特别是低角度时变强,到 460°C 时,不再有 $\beta\text{-BaF}_2\cdot\text{ZrF}_4$ 出现,好象是 $\beta\text{-BaF}_2\cdot\text{ZrF}_4$ 得到一个 ZrF_4 单元而转变为 $\alpha\text{-BaF}_2\cdot 2\text{ZrF}_4$,不同热处理温度下,由 X 射线衍射得到的相关的相如图 1 所示,各相存在的数量是定性地由它们的最强峰的高度估计的。

利用非等温热分析的方法容易求得析晶的特征动力学指数,常用的方法是由 Avrami 方程^[5,6] 通过不同的数学、物理近似演变而来,象氟化物玻璃这样的低熔融玻璃的情况下,析晶活化能 E 可通过 Augis 和 Benett 方程:

$$\ln(T_p^2/\alpha) = E/RT_p + m$$

以 $\ln(T_p^2/\alpha)$ 对 $1/T_p$ 作图所得直线的斜率而求得,其中 T_p 是不同加热速度下析晶放热峰的峰值温度, α 是加热速率,不同加热速度下 ZBLA 玻璃的 $\ln T_p^2/\alpha$ 对 $1/T_p$ 关系如图 6 所示,

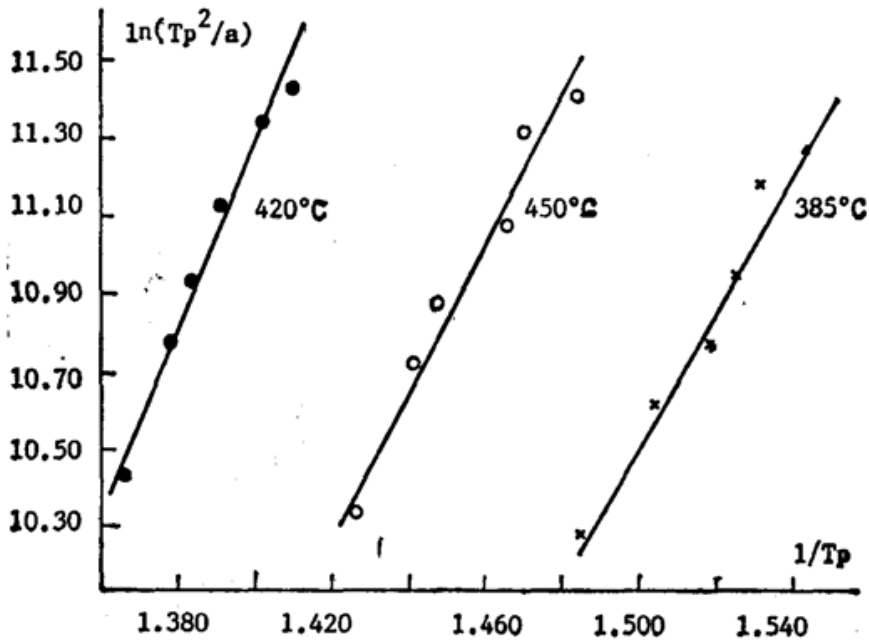


Fig. 6 $\ln(T_p^2/a)$ versus $1/T_p$ for the crystallization of ZBLA fluoride glasses at 380°C, 420°C and 450°C from DTA

晶体生长的活化能分别为 183 kJ/mol, 157 kJ/mol 和 1829 kJ/mol。450°C 时的活化能特别大, 说明 α -BaF₂·2ZrF₄ 直接从玻璃中析出是比较困难的。

四、结 论

显微观察揭示了 ZBLA 氟化物玻璃中分相和析晶颗粒的存在, 该玻璃中的分相证明是按成核生长机理进行的, 再加热玻璃中的析晶相是 β -BaF₂·ZrF₄ 和 α -BaF₂·2ZrF₄, 385°C、420°C 和 450°C 时的析晶活化能分别是 183 kJ/mol, 157 kJ/mol 和 1829 kJ/mol。

参 考 文 献

- [1] J. M. Parker, A. G. Clare *et al.*; *Material Science Forum*, 1985, 5 (Complete Volume Proceedings of the third International Symposium on Halide Glasses, Held in Rennes, France, June), 257~262.
- [2] N. P. Bansal, R. H. Doremus *et al.*; *Mater. Res. Bull.*, 1984, 19, No. 5 (May), 577.
- [3] J. A. Augis, J. E. Benett; *J. Thermal Anal.* 1978, 13, No. 8 (Aug), 283.
- [4] 孙洪维, 宋修玉; 《硅酸盐学报》, 1985, 13, No. 4 (Dec), 408.

Phase separation and crystallization in fluorozirconate glasses

LI RUIHUA GAN FUXI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

CHEN QUANQING

(Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou)

(Received 14 July 1989)

Abstract

Optical waveguide fluoride glasses face a number of difficult problems despite their potential for ultra-low loss. One of the most serious is scattering loss from defects such as inclusions, phase separation particles and crystallites. By means of a Leitz optical microscope, X-ray diffraction, transmission electron microscope (TEM) and differential thermal analysis (DTA), we have investigated the phase separation and crystallization phenomena in ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 fluoride glasses. Phase separated particles, which formed via the nucleation and growth mechanism, were observed in the glass. The crystallites in the glass are confirmed to be β - $BaF_2 \cdot ZrF_4$ and α - $BaF_2 \cdot 2ZrF_4$. The activation energies of crystallization of these phases were determined by DTA.

Key words: fluorozirconate glasses; crystallization of glass; phase separation.