

文章编号:1004-4213(2011)02-0186-4

酸溶法光纤传像束材料匹配性设计

崔媛¹,周德春¹,于凤霞¹,谭芳²,杨军¹

(1 长春理工大学 材料科学与工程学院,长春 130022)

(2 长春大学 理学院,长春 130022)

摘 要:为使光纤传像束具有良好的传光、传像性能,需要对原始材料的匹配性进行优化设计.本文引入 PbO 等阳离子半径大的材料作纤芯,用低折射率 SiO₂ 和 B₂O₃ 材料作包层,选择 BaO 等酸溶速率高的材料作为酸溶层,研究了纤芯、包层和酸溶层玻璃材料之间物化性能和光学性能的匹配性.通过差热分析和光谱透过率等多种实验手段,对这三种玻璃材料的光学和热学性能进行了测试和分析,优化设计出了酸溶法光纤传像束所需要的原料配方.结果表明:在纤芯、包层和酸溶玻璃材料中分别引入质量分数为 45%PbO、60% SiO₂ 和 40%(B₂O₃+BaO)以上时,酸溶法光纤传像束材料的匹配性最佳,该研究和设计对高质量光纤传像束的制备和应用具有重要意义.

关键词:光纤传像束;酸溶法;匹配性;性能分析

中图分类号:TN253

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114002.0186

0 引言

用酸溶法工艺制造的光纤传像束具有单丝直径细、柔性好、数值孔径大、分辨率高等优点^[1].因此,用酸溶法工艺制备的光纤传像束被广泛应用于各种高清晰度光纤医疗成像仪器、工业探测、军事、航天等领域^[2].目前,在光纤传像束制备技术方面,只有美国、日本、俄罗斯等少数几个国家能够利用酸溶法制备光纤传像束,且单丝直径已做到 8 μm 以下,分辨率达到 50 LP/mm 以上^[3].而我国传像束的制造技术还较为落后,大部分传像束产品是利用叠片法工艺生产的,这种工艺成本高,且单丝直径较大,导致其鉴别率较低^[4].所以开展酸溶法光纤传像束工艺以及材料匹配性研究,对提高传像束的制备水平有着非常重要的意义.

本文以工程光学和热力学理论为基础,在选择玻璃材料时,根据传像束的透过率和拉丝工艺的难易性要求,选用高纯玻璃原料对纤芯玻璃、包层玻璃和酸溶玻璃的配方进行优化和改进,并对这三种玻璃材料的结构及性能的匹配性进行系统而深入的研究,最终优化设计出了酸溶法光纤传像束所需要的原料配方.研究结果表明:这三种物化性能相互匹配的光学玻璃材料配方具有原始创新性.

1 光纤结构与材料的性能要求

1.1 酸溶法光纤传像束的结构

用酸溶法制造的光纤传像束单根光纤结构均为双包层光纤,其单丝结构截面如图 1.在图 1 结构中,除了具有高折射率的纤芯和低折射率的耐酸性良好的光学包层玻璃外,外围还附着一层能够被酸溶解的酸溶玻璃层.

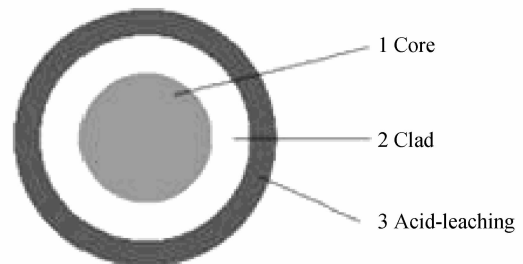


图 1 酸溶法传像束单丝结构截面

Fig. 1 Cross-section of single fiber by acid-leaching method

1.2 光学性能的要求

根据光纤传输的条件,要使光能完全限制在纤芯内传输,必须满足式(1)和式(2)才能在纤芯与包层分界面上产生全反射^[5]

$$\sin \phi_0 = n_2/n_1 \quad (1)$$

$$\phi \geq \phi_0 = \arcsin(n_2/n_1) \quad (2)$$

式中 n_1 、 n_2 分别为纤芯玻璃的折射率和包层玻璃的

基金项目:吉林省科技发展计划项目(No. 20100115)资助

第一作者:崔媛(1977—),女,助理研究员,硕士,主要研究方向为材料物理与化学. Email: cuiyuan@cust.edu.cn

收稿日期:2010-05-31;修回日期:2010-11-03

折射率, ϕ 为光线在纤芯—包层分界面上的入射角, ϕ_0 为临界角。

由式(1)和式(2)可知,对光纤传像束的光学性能的具体要求为:纤芯玻璃的折射率 n_1 大于包层玻璃的折射率 n_2 ,而酸溶层玻璃在酸溶工艺后要被溶解掉,对光的传递不起作用,因此对酸溶玻璃的折射率不做要求^[6-7];此外,为提高光纤的透光性能,在制造纤芯和包层玻璃时应选择纯净度高的原材料,以避免带进过渡金属杂质,因为这些过渡金属离子如: Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 等,即使在光纤材料中只有 $10^{-9}\%$ 的含量,在光纤传输过程中也会产生吸收损耗,从而使光纤的透光性能显著降低^[8-9]。因此要求纤芯和包层玻璃材料的纯度要高,实现在可见光范围内具有很高的透光性能。

1.3 热学性能的要求

根据图 1 结构,为满足光纤预制棒拉丝工艺的要求,避免热应力过大而引起光纤炸裂,以及在纤芯和包层玻璃的界面因粘结不牢而使光纤包层局部脱落,所以,一般要求纤芯玻璃比包层玻璃的热膨胀系数大几个单位,包层玻璃的热膨胀系数也要比酸溶玻璃的热膨胀系数高几个单位^[10]。这样在拉丝时,由于纤芯玻璃受到包层玻璃的压应力作用,使纤芯和包层玻璃可以牢固紧密地粘结在一起,从而保证光纤机械强度和几何结构的完整。同时还可保证光纤具有一定的机械性能、柔软性能以及在不同温度下稳定的使用性能。

1.4 化学稳定性的要求

纤芯和包层玻璃间的化学稳定性要有较好的匹配,在拉丝温度以上不会出现结晶、离子扩散等现象。此外,还要求这两种玻璃具有耐酸、耐碱及耐水性能,以保证在常规条件下具有稳定的使用性能。

2 配方与性能测试

2.1 光纤材料的配方设计

根据图 1 的光纤结构以及玻璃材料性能的最佳匹配性要求,纤芯玻璃采用 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃。通过玻璃成分的计算机辅助设计优化^[11],确定

纤芯玻璃的基本组成配方见表 1。

表 1 纤芯玻璃的基本组成配方
Table 1 Composition formula of core glass

Material composition	SiO_2	B_2O_3	ZnO	R_2O	BaO	PbO
Contents/(%)	18~23	10~15	1~3	11~15	9~11	40~45

根据表 1 配方中纤芯玻璃的各项性能,确定包层玻璃材料和酸溶层玻璃材料的性能。试验过程中,针对芯玻璃材料的匹配性要求,对包层玻璃和酸溶玻璃分别调试了三种不同的玻璃配方,其中包层玻璃采用 $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃,酸溶层玻璃采用 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃。其原料的基本配方见表 2 和表 3。

表 2 包层玻璃的基本组成配方
Table 2 Composition formula of cladding glass

Material composition	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	ZnO	R_2O	Sb_2O_3
1# (B_1)/(%)	61~67	9~13	1~3	2~5	11~15	0~1.0
2# (B_2)/(%)	60~65	11~15	1~3	3~6	12~15	0~1.0
3# (B_3)/(%)	61~65	10~13	2~6	5~8	11~15	0~1.0

表 3 酸溶层玻璃的基本组成配方
Table 3 Composition formula of acid-leaching glass

Material composition	SiO_2	B_2O_3	BaO	ZnO	Al_2O_3	R_2O	Sb_2O_3
1# (C_1)/(%)	18~25	29~37	10~15	7~9	2~5	10~15	0~1.0
2# (C_2)/(%)	17~22	31~37	12~16	6~9	2~6	11~16	0~1.0
3# (C_3)/(%)	17~21	26~35	11~15	5~9	2~7	11~15	0~1.0

2.2 性能测试

分别对表 1~3 三种不同配方制备的玻璃样品进行光学性能和热学性能测试,其玻璃材料性能参量的测试结果如表 4。对测试结果进行比较,选择其中一组最佳玻璃配方用来作为酸溶法光纤传像束的材料。测试过程中玻璃样品的特征温度采用型号为 STA449C Jupiter 型同步热分析仪;热膨胀系数采用型号为 DIL402 型膨胀仪测量,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;通过 V 棱镜折射仪测量玻璃的折射率;此外,还采用光纤透过率仪进行光谱透过率分析。以上所有的测量,如果没有特别说明均在室温下进行。

表 4 玻璃材料性能测试参量
Table 4 Testing parameters of glass materials performance

Performance parameters	Core glass	Clad glass			Acid-leaching glass		
		1#	2#	3#	1#	2#	3#
Refractive index n_d	1.613 9	1.510 1	1.515 8	1.516 2	1.517 9	1.519 9	1.520 9
Transmission% (400~1 000 nm)	99.2	97.1	96.7	93.3	95.5	93.9	94.6
Thermal expansion coefficient $\alpha/(10^{-7} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	96	90	93	91	83	89	90
Transition temperature $T_g/(\text{ }^\circ\text{C})$	436	488	490	492	479	477	495
Softening temperature $T_f/(\text{ }^\circ\text{C})$	489	542	539	552	528	537	555
Recrystallization temperature $T_x/(\text{ }^\circ\text{C})$	582	592	591	595	576	584	586

3 结果分析与讨论

3.1 玻璃的热力学性质

纤芯、包层和酸溶层玻璃的热膨胀系数曲线如图 2, 图中曲线 A、B、C 分别代表纤芯、包层、酸溶玻璃. 从图 2(a) 可明显看出, A、B₁、C₁ 的 T_f 分别为 489 °C、542 °C、528 °C, 尽管该组配方的热膨胀系数曲线上升趋势一致, 但由于软化点的温度相差 14 °C, 所以 1# 配方不适合用于制备光纤单丝. 从图 2(b)

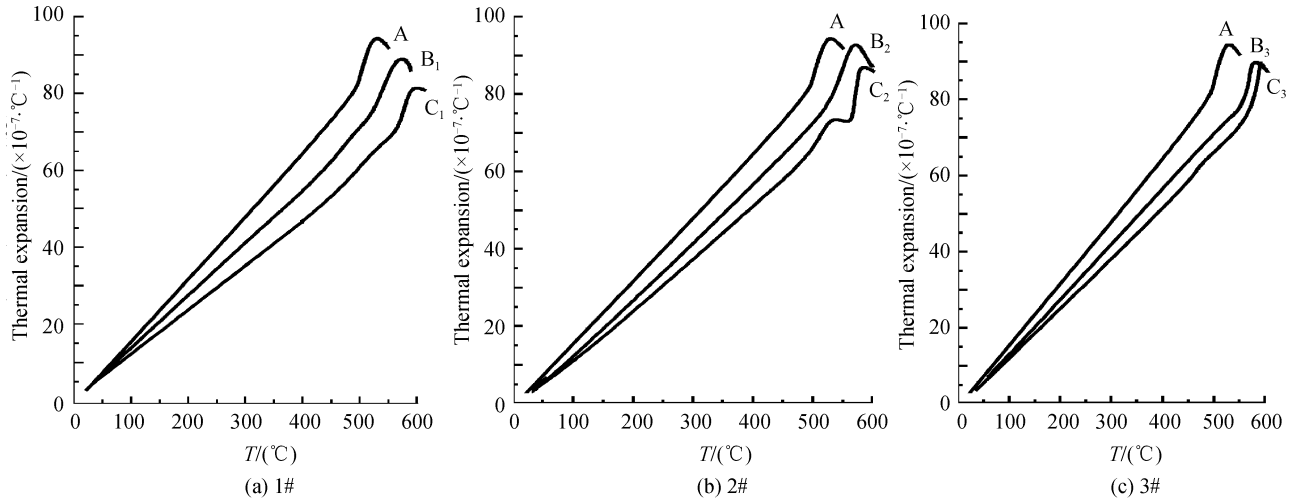


图 2 配方玻璃材料的热膨胀系数曲线

Fig. 2 Thermal expansion coefficient curves of formula

3.2 差热分析

玻璃的热力学稳定性 ΔT 通常用玻璃的析晶开始温度 T_x 和转变温度 T_g 之间的差值大小来衡量, 即

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (3)$$

从式 (3) 可知, ΔT 越大, 玻璃的热稳定性就越好; ΔT 越小, 玻璃的热稳定性就越差. 一般情况下, 当 $\Delta T > 100$ °C 时, 玻璃的热稳定性较好^[12-13].

由 2# 配方玻璃材料的差热分析曲线 (Differential Thermal Analysis Curves, DSC) (如图 3) 可以看到, A、B₂、C₂ 的转变温度 T_g 分别为 436 °C、490 °C、477 °C, 通过式 (3) 的计算, 三者 ΔT

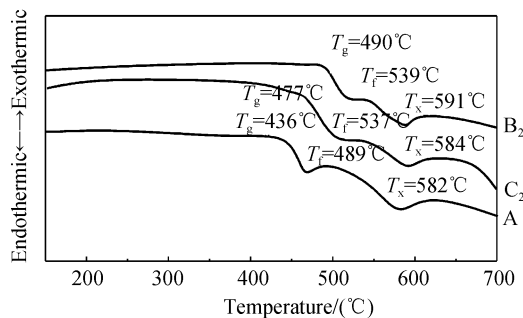


图 3 2# 配方玻璃材料的 DSC

Fig. 3 Differential thermal analysis curves of formula 2# glass material (DSC)

可知, A、B₂、C₂ 的热膨胀系数上升趋势一致, B₂、C₂ 的 T_f 分别为 539 °C、537 °C, 保证了包层玻璃和酸溶玻璃的软化点接近、拉丝温度一致, 从而易于控制成型. 因此, 2# 配方是一组比较理想的选择. 从图 2 (c) 来看, A、B₃、C₃ 的热膨胀系数曲线的走向非常一致, 并且软化温度接近, 似乎是比较理想的一组配方, 但由于 B₃、C₃ 的热膨胀系数相差太小, 在拉丝过程中极易导致光纤的单丝无强度、韧性差, 所以 3# 不能作为光纤控制材料的配方来使用.

均大于 100 °C, 证明其玻璃材料的热稳定性较好, 而且玻璃的析晶上限温度至少低于玻璃的拉丝温度 40~50 °C 以上, 保证了拉丝时不受析晶或分相问题的影响.

3.3 玻璃的光谱透过率

图 4 是 2# 配方在不同波长下玻璃样品厚度为 1 mm 时, 测得的纤芯玻璃 A、包层玻璃 B₂、酸溶玻璃 C₂ 的光谱透过率曲线. 从图 4 可明显看出, 在可见光范围内 A、B₂、C₂ 的透过率均大于 90% 以上. 而从表 4 可知, 纤芯玻璃的折射率 n_1 大于包层玻璃的折射率 n_2 . 由此可见, 酸溶法制备传像光纤所用 2#

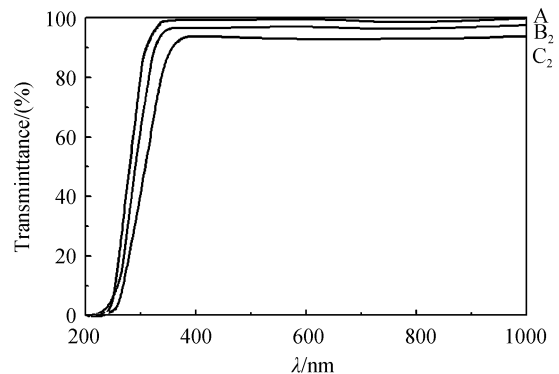


图 4 2# 配方三种玻璃在不同波长下光谱透过率曲线

Fig. 4 Spectrum transmission curves of three kinds of glass at different length of formula 2#

配方的玻璃材料,无论是光学性能(折射率、透过率等)还是热学性能(软化温度、热膨胀系数等)均具有较好的匹配性,满足了酸溶法光纤传像束制备工艺的要求。

通过分析和讨论,在纤芯、包层和酸溶玻璃材料中分别引入质量分数为 45% PbO、60% SiO₂ 和 40% (B₂O₃+BaO)时,酸溶法光纤传像束材料的匹配性最佳。

4 结论

采用差热分析和光谱透过率等现代分析方法,运用光波传输条件和热力学理论,成功设计并制备出物化性能和光学性能相互匹配的纤芯玻璃、包层玻璃和酸溶层玻璃材料。实验结果表明:这三种玻璃材料的透过率均大于 90%,热稳定性较好,而且纤芯和包层玻璃材料之间的相对折射率差满足了光波在传像束内的传输条件。这项研究为高质量光纤传像束的制备和应用奠定了良好的基础。

参考文献

- [1] ZHOU De-chun, YU Feng-xia, TAN Fang. Preparation and optical performance of high resolution optical fiber image bundle[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, **36**(3): 723-726.
周德春,于凤霞,谭芳. 高分辨率光纤传像束的制备及其光学性能[J]. *中国激光*, 2009, **36**(3): 723-726.
- [2] FAN Guang-zhao, LI Rui-jun, SONG Xin-ming. An innovative micro-3D measurement system with fiber image transmission [J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2004, **2**(4): 302-307.
- [3] YU Feng-xia, ZHOU Yan-yan. Study of dark wire problem of acid-leaching fiber image bundle [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2003, **30**(Sup): 116-118.
于凤霞,周艳艳. 酸溶法光纤传像束暗丝问题研究[J]. *中国激光增刊*, 2003, **30**(Sup): 116-118.
- [4] ZHANG Zhen-yuan, SUN Lei, LI Li, et al. Study of Integration large array fiber image bundle experiment [J]. *Class Fiber*, 2004, **4**: 1-6.
张振远,孙磊,李莉,等. 集成大阵面光纤传像束试验实验研究[J]. *玻璃纤维*, 2004, **4**: 1-6.
- [5] 郁道银,谈恒英. 工程光学[M]. 北京:机械工业出版社,2006. 2-4.
- [6] INOUE K, MUKAI T. Experimental Study on noise characteristics of gain-saturated fiber optical parametric amplifier[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2002, **20**(1): 969-974.
- [7] CAO Hui, SUN Jun-qiang, CHEN Guo-jie, et al. Study on unique saturation properties in fiber optical parametric amplifiers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(2): 225-229.
- [8] ZHOU De-chun, YU Feng-xia, TAN Fang, et al. Study and synthesis of large section soft image transfer fiber photonic material[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, **37**(3): 836-841.
周德春,于凤霞,谭芳,等. 大截面柔性传像光纤光子材料的研制[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 836-841.
- [9] 廖延彪. 光纤光学[M]. 北京:清华大学出版社,2000. 54-55.
- [10] ZHOU De-chun, YU Feng-xia, TAN Fang, et al. Preparation and optical performance detection of acid-leaching optical fiber image bundle[C]. *SPIE*, 2008, **7282**: 72823k-72826k.
- [11] WANG Ze-bin. Optimum design for the glass component by computer[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2003, **4**: 81-85.
王泽斌. 计算机辅助玻璃配方优化设计[J]. *硅酸盐通报*, 2003, **4**: 81-85.
- [12] CHEN Dong-dan, ZHANG Qin-yuan. Fabrication and characterization of amplified spontaneous emission from Er³⁺-doped single-mode tellurite fiber [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(6): 1095-1098.
陈东丹,张勤远. 掺铒碲基单模光纤的制备及其放大自发辐射光谱[J]. *无机材料学报*, 2007, **22**(6): 1095-1098.
- [13] YUE Yun-long, XU Yan-chao, WU Hai-tao, et al. Effect of the mole ratio of cao and mgo on glass characteristics in borosilicate glass [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, **35**(7): 926-929.
岳云龙,徐言超,吴海涛,等. 硼硅玻璃中钙镁氧化物摩尔比对玻璃性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2007, **35**(7): 926-929.

Matching Design of Optical Fiber Image Bundle by Acid-leaching Technique

CUI Yuan¹, ZHOU Dechun¹, YU Fengxia¹, TAN Fang², YANG Jun¹

(1 School of Materials Science and Technology, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022, China)

(2 School of Science, Changchun University, Changchun, 130022, China)

Abstract: The original materials matching of optical fiber image bundle should be optimized to get better light and imaging propagation. The material of the large radius cation was employed such as PbO as fiber core, the low refractive materials SiO₂ and B₂O₃ as cladding layer and the high acid-leaching rate material such as BaO as the acid-leaching layer. The matching of physico-chemical and optical performance among fiber core, cladding layer and acid-leaching glass materials were analyzed and designed. The optical and calorific performances of three glass materials were tested and analyzed by the experiments such as differential thermal analyzing and spectrum transmission rate testing, then the original materials formula of the acid-leaching optical fiber image bundle were desined optimally. The result shows that the matching performance is the best when the contents of 45% PbO, 60% SiO₂ and 40% (B₂O₃+BaO) or over the contents are led in the fiber core, cladding layer and acid-leaching glass individually.

Key words: Fiber image bundle; Acid-leaching technique; Matching; Performance analyzing