

· 预 测 丛 书 ·

开拓未来的新材料

〔日〕石川欣三等 编

王道生 等 译

中国发明创造者基金会
中国预测研究会

1985·1

前 言

新材料是新技术革命的物质基础和突破口，又是新技术革命的重要组成部分，因此各发达国家无不对新材料的研制寄予重视，把新材料技术列为主流技术。为了配合我国研究、探讨新技术革命及其对策，我们组织翻译了这本《开拓未来的新材料》。

本书是日本森北出版社1983年12月初版的一本全面介绍新材料技术的著作，由东京工业大学教授石川欣造、泽冈昭、田中良平等材料专家主编，参加各章编写者均为该方面的专家、教授与研究员全部是博士，其姓名为宫下忠、山根正之、福长修、米屋胜利、泽冈昭、冈崎清、本间敏夫、杉本孝一、藤森启安、太刀川恭治、宫川松男、田中良平、福田敦夫、井上隆、仲川勤、高久明、石川欣造、源坂启象、长谷川正木等。各人写其所长，有的内容是笔者本人的研究新得。因此，本书内容比较精当、新颖、全面。写法上又注意深入浅出，对了解新材料技术及其发展趋势，具有重要的参考价值，可供我国材料工作者、广大科技人员、管理人员阅读。特别是在国内目前还没有类似书籍的情况下，这本书可以对各地领导决策部门确定对策、选择产业与技术和决定科研新产品项目起到有益的作用。

本书主要由王道生、石玉良等同志翻译，刘振声、刘云俊、金吾史等同志也译了部分章节；丁朋序、谢燮正同志作了校对，译校中遇到的一些难词，询问了张志平、孙展韬等同志。全书由霍俊审定。

由于本书涉及专业面十分广阔，内容比较专深，加以为及早满足社会需要，译校时间有所限制，因此一定存在不足之处，有些高分子化合物名词可能误译，请读者批评指正。

霍俊 1984年8月

序 言

我们生活的三个支柱，那就是能源、情报以及材料。不妨把情报改读为电子技术，自从强调这三根支柱的重要性以来，已经很久了。如今这种重要性的实感只有进一步增强之势。

然而这三根支柱并非相互孤立。恰恰相反，它们相互之间有着密不可分的联系。

没有能源便无法组装电子机器和控制系统，无法使之运转，也不能生产出材料并把它加工成符合目的的产品。

毋庸赘言，运用电子技术的控制系统对能源和材料的开发、对生产是必不可少的。

同样，没有材料也就谈不上能源的变换和利用，更不能设想电子机器和控制系统了。

把从石器时代开始的工具的历史，说成人们制造物品、使用物品而生活的材料的历史，也并不过分。而且，材料是人类生活的重要支柱之一这一事实，即使到了二十一世纪以后的未来也不会改变吧。

但是，现在一切事物正令人眼花缭乱地、不断地进步和发展着。当产生新的理想、想要制造更高级的机器装置或控制系统的时候，用现有的材料已不够用，这种情况逐渐增多。迫切要求新材料的原因就在于此。

采用硅集成电路的电子计算机也有限度。为达到更大的记忆能力和更快的计算速度，需要密度远比硅集成电路高的磁泡存储器和约瑟夫逊器件，因而正在推进其研究。在过去不到四十年的时间里，从电子管发展到超大规模集成电路，一个元件的大小缩小到了万分之一。而现代超巨型电子计算机是由十亿多个元件组成的。如果把在数毫米见方的硅片里嵌入的元件由十万增加到一百万、一千万，那么，每个元件产生的焦耳热也即电阻热合在一起达到高温，足以使硅片融化。

采用约瑟夫逊器件，就不会有这类问题，而且能够制成更大密度的电子计算机。人们预言，到那时电子计算机性能比现在的、大得足以占有大厦大会议室的最新尖端电子计算机高五十倍，大小却只有一册辞典那么大。还说，如果实现了约瑟夫逊电子计算机，超小型的、具有与人相同视觉和会话能力的装置也能制成。

那么，为了确定地做出约瑟夫逊器件，需要使用何种合金、何种材料、以何种方法制成超微电路呢？这就需要开发新材料，开发加工技术。

这不过是单纯的现存材料的改造办法之一例，而新原料的开发冲破技术难关，即所谓掌握开发关键时机的实例很多。与所有机器装置的高级化、高性能化密切相关的就是材料，可以说，其中新原料所要起的作用极大。

一般说来，材料往往分为陶瓷、金属材料和有机材料三大类。

以陶瓷类中的玻璃、碳之类的纤维同塑料结合起来的FRP（玻璃纤维加强塑料）CFRP（碳素纤维加强塑料）为代表的复合材料近年来也特别引人注目，但本书中首先把材料分为如前所述的三大类，从各个领域各挑出六种新原料，向在第一线促进或者指导研究开发的诸位，进行说明。

目 录

前 言.....	(1)
序 言.....	(2)
陶瓷材料	(5)
1. 光纤材料——改变社会面貌的光导纤维.....	(5)
2. 新型玻璃——玻璃的概念已经改变了.....	(15)
3. 高强度氧化物陶瓷——奇异的高强度陶瓷—氧化锆.....	(24)
4. 非氧化物陶瓷——在高温下能够承受高应力的硅陶瓷.....	(32)
5. 超硬材料——最强的材料——金钢石烧结物.....	(43)
6. 电子陶瓷——压倒世界的日本电子陶瓷.....	(51)
金属材料	(61)
7. 形状记忆合金——只要加温即可恢复原状——在废热利用及医疗领域的新武器.....	(61)
8. 减振合金——敲打不出声音的合金.....	(70)
9. 非晶形磁性材料——不规则的原子排列产生低矫顽力、高磁导率.....	(76)
10. 超导电材料——电阻为零的世界——在能量及情报信息机器方面开辟了新领域.....	(83)
11. 超塑合金——具有很大前途的新型组织控制合金.....	(91)
12. 超耐热合金——保证喷气发动机和燃气轮机的大功率输出、高效率化的超耐热合金.....	(99)
有机材料	(110)
13. 液晶——走向微型彩色电视世界.....	(110)
14. 工程塑料——轻型汽车是用何种材料制造的.....	(121)
15. 分离膜——从气体、液体中选取有用的物质.....	(135)
16. 高弹性系数高强度材料——重量轻、强度高、性能超群的材料.....	(146)
17. 有导电性及压电性的高分子材料——把新的可能性蕴藏于第二代的高分子电子材料.....	(161)
18. 感光性树脂——支持超大规模集成电路的感光性材料.....	(172)

前 言

新材料是新技术革命的物质基础和突破口，又是新技术革命的重要组成部分，因此各发达国家无不对新材料的研制寄予重视，把新材料技术列为主流技术。为了配合我国研究、探讨新技术革命及其对策，我们组织翻译了这本《开拓未来的新材料》。

本书是日本森北出版社1983年12月初版的一本全面介绍新材料技术的著作，由东京工业大学教授石川欣造、泽冈昭、田中良平等材料专家主编，参加各章编写者均为该方面的专家、教授与研究员全部是博士，其姓名为宫下忠、山根正之、福长修、米屋胜利、泽冈昭、冈崎清、本间敏夫、杉本孝一、藤森启安、太刀川恭治、宫川松男、田中良平、福田敦夫、井上隆、仲川勤、高久明、石川欣造、源坂启象、长谷川正木等。各人写其所长，有的内容是笔者本人的研究新得。因此，本书内容比较精当、新颖、全面。写法上又注意深入浅出，对了解新材料技术及其发展趋势，具有重要的参考价值，可供我国材料工作者、广大科技人员、管理人员阅读。特别是在国内目前还没有类似书籍的情况下，这本书可以对各地领导决策部门确定对策、选择产业与技术和决定科研新产品项目起到有益的作用。

本书主要由王道生、石玉良等同志翻译，刘振声、刘云俊、金吾史等同志也译了部分章节；丁朋序、谢燮正同志作了校对，译校中遇到的一些难词，询问了张志平、孙展韬等同志。全书由霍俊审定。

由于本书涉及专业面十分广阔，内容比较专深，加以为及早满足社会需要，译校时间有所限制，因此一定存在不足之处，有些高分子化合物名词可能误译，请读者批评指正。

霍俊 1984年8月

序 言

我们生活的三个支柱，那就是能源、情报以及材料。不妨把情报改读为电子技术，自从强调这三根支柱的重要性以来，已经很久了。如今这种重要性的实感只有进一步增强之势。

然而这三根支柱并非相互孤立。恰恰相反，它们相互之间有着密不可分的联系。

没有能源便无法组装电子机器和控制系统，无法使之运转，也不能生产出材料并把它加工成符合目的的产品。

毋庸赘言，运用电子技术的控制系统对能源和材料的开发、对生产是必不可少的。

同样，没有材料也就谈不上能源的变换和利用，更不能设想电子机器和控制系统了。

把从石器时代开始的工具的历史，说成人们制造物品、使用物品而生活的材料的历史，也并不过分。而且，材料是人类生活的重要支柱之一这一事实，即使到了二十一世纪以后的未来也不会改变吧。

但是，现在一切事物正令人眼花缭乱地、不断地进步和发展着。当产生新的理想、想要制造更高级的机器装置或控制系统的时候，用现有的材料已不够用，这种情况逐渐增多。迫切要求新材料的原因就在于此。

采用硅集成电路的电子计算机也有限度。为达到更大的记忆能力和更快的计算速度，需要密度远比硅集成电路高的磁泡存储器和约瑟夫逊器件，因而正在推进其研究。在过去不到四十年的时间里，从电子管发展到超大规模集成电路，一个元件的大小缩小到了万分之一。而现代超巨型电子计算机是由十亿多个元件组成的。如果把在数毫米见方的硅片里嵌入的元件由十万增加到一百万、一千万，那么，每个元件产生的焦耳热也即电阻热合在一起达到高温，足以使硅片融化。

采用约瑟夫逊器件，就不会有这类问题，而且能够制成更大密度的电子计算机。人们预言，到那时电子计算机性能比现在的、大得足以占有大厦大会议室的最新尖端电子计算机高五十倍，大小却只有一册辞典那么大。还说，如果实现了约瑟夫逊电子计算机，超小型的、具有与人相同视觉和会话能力的装置也能制成。

那么，为了确定地做出约瑟夫逊器件，需要使用何种合金、何种材料、以何种方法制成超微电路呢？这就需要开发新材料，开发加工技术。

这不过是单纯的现存材料的改造办法之一例，而新原料的开发冲破技术难关，即所谓掌握开发关键时机的实例很多。与所有机器装置的高级化、高性能化密切相关的就是材料，可以说，其中新原料所要起的作用极大。

一般说来，材料往往分为陶瓷、金属材料 and 有机材料三大类。

以陶瓷类中的玻璃、碳之类的纤维同塑料结合起来的FRP（玻璃纤维加强塑料）CFRP（碳纤维加强塑料）为代表的复合材料近年来也特别引人注目，但本书中首先把材料分为如前所述的三大类，从各个领域各挑出六种新原料，向在第一线促进或者指导研究开发的诸位，进行说明。

在陶瓷领域里

在广义上，将陶瓷、玻璃、水泥等无机材料，全都称作陶瓷，在狭义上指的是把粉体烧结成固态的多结晶体。

文明伊始，陶瓷便成为人类不可缺少的东西，这一点今后也不会改变。这些具有悠久历史的陶瓷，以天然物作为原料，因而容易破碎，曾是缺乏可靠性的工业材料。由于对合成的高纯度原料的严格的制造工艺控制，陶瓷的高性能化一举得以推进。其中，陶瓷作为电子零件、光学材料的实用化已达到完善的境地。本书中将谈及光导纤维、光学玻璃、电子陶瓷的最近的进展。

另一方面，以陶瓷发动机为代表的结构用陶瓷领域，刚刚完成了基础研究，而通向实用化的路程尚遥远。陶瓷既坚又脆，因此在以前把它用到汽车发动机上，曾是不可想象的事情。由于能源价格的猛涨和资源问题，高效率陶瓷发动机的必要性越发紧迫起来。为了适应这种迫切的社会需要，人们正在拼命地努力着。要想把陶瓷当作结构材料使用，必须使它成为偏差小而可靠性强的材料。虽然前途将有许多艰难，但已出现光明之兆。就此将以氧化锆、氮化硅和碳化硅为例进行说明。除此而外，氧化铝、富铝红柱石、碳化钛等许多种陶瓷已被实用化或正在被研究之中。本书由于篇幅的关系，没能够就此许多问题进行说明。但是，就陶瓷类能坚硬到何种程度的问题，以金刚石和高压型氮化硼陶瓷为例，进行了说明。

在金属材料中

铁、钢、铸铁等钢铁材料，铝、钛等轻金属，或铜合金、锌合金等金属材料的种类，到目前为止也相当多，并广泛地被利用了。其中大部分都被作为机械和各种构造物的坚硬、结实或者成型用的结构材料使用。但是另一方面，金属材料中的永久磁铁、硅钢板、强磁性铁镍合金等磁性材料，不因温度高低而变化的因瓦合金、镍铬恒弹性合金、钢琴不可缺少的钢琴弦、电线中的铜和铝等，作为功能材料，也起到了很大的作用。

在最近的新原料展望中，属于后者即属于功能材料类的崭新金属材料的发展，已成为话题。

在新的功能性金属材料中，首先必须提出的是形状记忆合金，还有敲不响的，即具有完全吸收振动特点的防振合金及无电阻合金、超超导合金。另外对具有高强度、磁性特性和耐腐蚀性等多种特性的合金以及首先成为高导磁率材料而实用化起来的非晶质合金等等，就其最近的开发研究和应用的实例，依次进行说明。

现在下面要谈的不是功能材料而是结构材料范围。其中，象金属帆蓬那样、用很小的力就可以进行大的塑性加工的超塑性合金，也是大有魅力的材料。

另一方面，结构材料中有代表性的是高张力钢和超强力钢，对它们的开发已取得了显著的进步，对钢铁材料的室温强度范围的研究则可以说已到极限。那么高温强度范围中又将如何？支持了喷气式发动机进步的超耐热合金即埃罗纳克高硅超耐蚀耐热铸铁也已近极限，从而与陶瓷的竞争也就成了话题，因此就其动向也要阐述。

在有机材料中

与陶瓷、金属材料相比，有机材料所具有的特性有如下几点：

(1) 比重小。在使用材料时可做到轻量化,因而相当有利。有很多高强度的有机高分子已得以开发,并在第二代工业基础技术的开发题目中包括有高结晶性高分子材料,从中可以明显地看出,有机材料作结构材料的重要性。

(2) 特殊功能。象有机材料的名称所表示的那样,有效地置换各种原子团,并把它们复合地组合起来,效仿天然生物尤其是人类为生存而进行的复杂的生理功能,并把它们应用到工业上。已实用化了的各种膜原料就是这样的例子。生物在地球上产生和在现实中生存和生活,全靠非常巧妙的功能。有效地效仿这些功能的,正是有机材料。它使人们对其今后的发展抱有极大的梦想和希望,蕴含着无限的可能性。

(3) 加工性。在有机材料形成过程中,往往要求各种复杂的形状。只要给予适当的温度和融解条件,那么即使粘度不低的材料,也往往富于流动性,又容易成形。另外,当需要精密度加工时,也可以与不变形材料结合起来。目前在各个领域逐渐广泛使用的工程塑料就是它的好例子。

(4) 批量生产特点。精密而具有高度复杂功能的有机材料并不一定要批量生产,但在很多情况下,应该是可以用在批量生产系统的材料。目前已出现了足以同金属材料的生产性相匹敌的有机材料。

(5) 耐化学药品性质。很多有机材料在耐化学药品性能方面,比金属材料更为优越。象聚四氟乙烯(商品名为特氟隆)那种非常出色的材料也已经出现。这种材料比较容易生产,但另一方面,它的分解销毁却相当迟缓而成为问题,因而在使用上必须斟酌。

(6) 耐热性差。目前,改善了耐热性能的各种材料,已经得以开发,而不久的将来,必将充分满足要求。

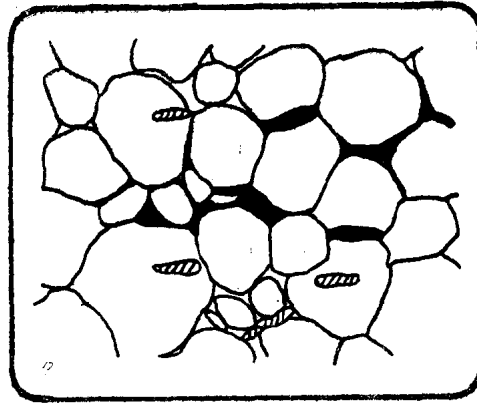
有机材料基本上是由各种原子团集合而成的,而人们对各种原子团的性质与功能,有了相当的了解,因此在此基础上可以进行材料的分子设计。今后将不断更多地具备必要的性能和功能的材料在分子水平上设计和制造出来,并采取恰当的措施使之更容易满足需求。

最后,在本书刊行过程中,得到森北出版社编辑部的柳泽茂八·吉松启视二位的大力协助,为此向他们致以深切的谢意。

昭和58年(1983年)10月

全体编者

陶瓷材料



1. 光纤材料——改变社会面貌的光导纤维

细如发丝却长达100公里

光导纤维细如发丝，光可在其中弯曲自如地传播。近年来，以石英玻璃为材料的光导纤维，在超高纯度化及制造技术方面获得了显著的进展，其对光的透明度可与空气相匹敌，于是长度达100公里以上的光导纤维也被制造出来了。这样一来，包括连接大陆间的海底通讯光缆在内的各种通讯线路等也广泛地实用化了。

此外，采用石英玻璃以外材料的光导纤维的开发工作也获得了很大的进展。其目标是实现长度达1000公里时不产生光的衰减的超高性能要求，同时开拓从未使用过的新的波长带。

现在光纤技术在材料、制造方法、性能及应用等方面尚在发展之中，今后在这些方面还会开展众多的研究。这样，以高度发达的信息通信为首，将会大大促进各种光学技术的导入，给我们的社会生活带来巨大的变革。

能将光封闭其中的纤维

光导纤维是由中心部份折射率高的芯线及包围在其周围的、折射率低的包覆层所组成。从一端入射的光线通过芯线向终端传播。图1.1从原理上将这一点示明，由于在芯线与包覆层的边界处存在着折射率的差，故对光形成一个传播障碍，这样光就被封闭在芯线中了。

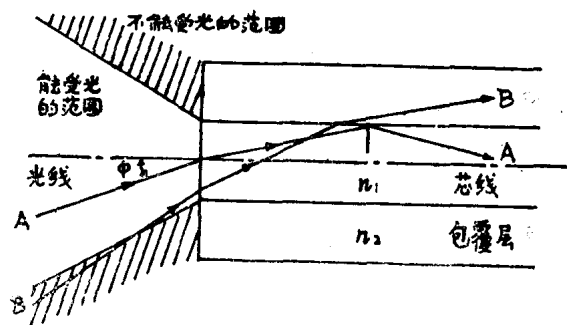


图 1.1 光导纤维的受光情况与光的传播

与芯线的中心轴成角度 ϕ 的入射光线中，光线B的角度比较大，它向包覆层逃逸；但是，光线A的角度 ϕ 比角度 ϕ_c 小，故在交界面处发生全反射，光被封闭在芯线内传播。 ϕ_c 可从芯线与包覆层交界面处的全反射条件求得，即可用

$$\phi_c = \sin^{-1} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = \sin^{-1} (n_1 \sqrt{2\Delta}) \quad (\text{弧度}) \quad (1)$$

式给出。式中, $\Delta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2}$, 叫做比折射率差。通常, n_1 与 n_2 的差很小, 所以 Δ 也非常小。

此时, ϕ_c 及 Δ 可以近似地写成

$$\phi_c \approx n_1 \sqrt{2\Delta} \quad (\text{弧度}) \quad (2) \quad \Delta \approx \frac{n_1 - n_2}{n_1} \quad (3)$$

ϕ_c 表示光纤所能接受的最大受光角, 称作数值孔径。数值孔径是表征光纤特性的重要的量, 举个例子, 若 $n_1 = 1.5$, $\Delta = 0.01$ 时, $\phi_c = 0.21$ 弧度 (12°)。

在图1.1中, 折射率在芯线—包覆层间呈阶跃变化, 除了这种结构以外, 还可以有另外两种结构: 一种是折射率从中心沿半径方向徐徐减低的缓变型光纤, 另一种是芯线尺寸非常小、只允许唯一的光线通过的单模光纤。图1.2示出了上述三种有代表性的光纤的构造。至于其特性, 将在后面予以叙述。

对于光纤来说, 光透过的程度是最重要的特性, 通常, 此特性用其倒数—衰减量 (光损耗) 来表示。假设在长度为 L (km) 的光纤中, 入射端的光强度为 I_i (mW), 输出端的光强度为 I_o (mW), 那么, 光损耗 α (dB/km) 就用上述两个光强度之比的对数来给出:

$$\alpha = \frac{10}{L} \log_{10} \frac{I_i}{I_o} \quad (\text{dB/km}) \quad (4)$$

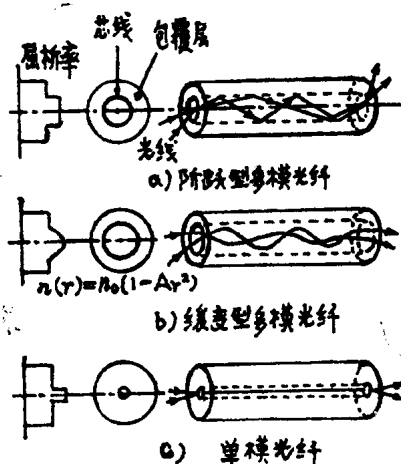


图1.2 光导纤维的构造

例如, 对于长度为1km的光纤来说, 当入射光的10%、79%、97.7%到达终端时, 其 α 分别为10dB/km、1dB/km、0.1dB/km。此外, 现在所能得到的最低的损耗为0.2dB/km, 这相当于每1km的光透射率为95.5%。对于这种光纤来说, 光强度衰减到50%的距离为15km。图1.3示出各种材料的光透射率, 这里的光透射率是以光强度衰减到一半时的距离来表示的。由此图就可以理解光纤的性能是多么优越。

光纤材料的选择

对于光纤材料来说, 其基本条件是: ①能够加工成均匀的、长尺度的细线, ②光透射率

好（低损耗）。除此之外，还希望此等材料能具有长期的可靠性，资源丰富，价格低廉等。满足这些条件的材料有玻璃和晶体。一般地说，玻璃在高温范围内其粘性对温度呈缓慢变化，容易实现拉伸加工。对于其它的晶体来说，只限于两类晶体：一类是具有充分的延伸性、能够承受挤压加工的晶体，另一类是能够从熔融液实现稳定的结晶生长的晶体。

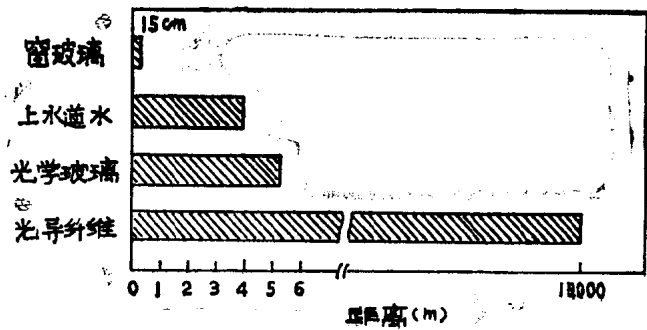


图1.3 光强衰减到一半时的长度

光纤的光损耗由纤维化前存在的损耗和伴随着纤维化而产生的损耗这两部份所组成。此外，这些损耗还可以分为材料所固有的损耗和由于杂质或制作工序所附加的、外因造成的损耗。首先，对于材料固有的损耗来说，主要是由短波长部份的瑞利散射和紫外吸收，长波长部份的红外吸收所引起的。其次，对于外因造成的损耗来说，主要是由于OH基、Fe等杂质的吸收和各种内部缺陷所产生的吸收或散射所引起的。此外，伴随着纤维化加工所产生的芯线一包覆层交界面处的微小起伏等构造不均匀现象也会引起散射。这些外界的原因是由于原料中的杂质或制造工序所引起的，所以，随着原料的高纯度化或制造技术的改善，它们也会随之减小。当这些目标实现之后，光导纤维的损耗就只取决于材料的固有损耗了。对于材料固有损耗的原因来说，它有对于波长呈V字形的光损耗特性。因此，为了获得损耗低的光纤，从根本上说，必须采用具有底部深，宽度广的“V”字形的材料。

V字形的短波长侧取决于紫外吸收与瑞利散射。这里，紫外吸收是由电子在能带间的跃迁而引起的；而瑞利散射则是由热平衡导致光的波长次序的折射率起伏所引起的。因此，在能带间隔大的材料中，短波长侧的“壁”会向左方移动。此外，折射率的起伏依赖于材料的组成或固化温度。当构成元素之间无重量差、并且固化温度低的情况下，一般地，折射率的起伏也较小。长波长侧的红外吸收是由组成离子的共振所引起，对于由重离子构成的、离子间的结合力弱的材料来说，长波长侧的“壁”向右方移动。这三方面的情况就规定了V字形的宽度及底部的位置与深度。在选定光纤材料时，这是必须考虑的基本条件。

表1.1

从材料来看的各种光导纤维

种 别	构 成 材 料 (代表例)	原 料	低损耗波长范围* (μm)
氧化物玻璃			
石英系	① $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ ② SiO_2 , $\text{SiO}_2 + \text{F}$, $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$	SiCl_4 , GeCl_4 , PoCl_3 SiCl_4 , SF_6 , 熔融石英	0.37~2.4
多成分系	① $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{GeO}_2$ ② $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$	SiCl_4 , NaNO_3 , $\text{Ge}(\text{C}_4\text{HgO})_4$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_3	0.45~1.8
非氧化物玻璃			
氟化物	① $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{GdF}_3$ ② $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{GdF}_3 + \text{AlF}_3$	同左氟化物 同左氧化物 + $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$	0.40~4.3
硫族化合物	① $\text{As}_{42}\text{S}_{68}$, $\text{As}_{38}\text{Ge}_8\text{Se}_{57}$ ② $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$	As, Ge S, Se	0.92~6.6(As-S) 1.4~9.5(As-Se)
晶 体			
卤化物单晶	① CsBr , CsI ② —	同左	—
卤化物多晶	① TlBrI ② —	同左	—
塑 料	① D化PMMA ② F化PMA	D化MMA F化MA	0.42~0.94

*) 光损耗为1dB/km以下的波长范围 (注: 原文误为1dB/m——译者)

注: 芯线 = ①

包覆层 = ②

光纤的形形色色

现在, 在开发研究方面获得进展的各种光纤及其低损耗的波长范围示于表1.1。它们由氧化物玻璃、氟化物玻璃以及硫族化合物玻璃、卤化物晶体、塑料等构成; 这里也示出了各种芯线—包覆层的代表性的组成情况。此外, 这里所示出的低损耗波长范围, 系在只考虑上述材料固有的损失原因的情况下得出的。

氧化物玻璃根据其组成可分为以 SiO_2 为主要成分的石英系和以多种氧化物为成分的多成分系两大类。石英系光纤从材料的角度看, 具有资源丰富、化学性能稳定等优点, 同时, 在制造技术方面也最进步, 能够获得优越的性能。在以公用通信为首的各种通信线路中, 已获得了实际应用。非氧化物光纤的特征是, 在 $2\mu\text{m}$ 以上的长波长范围中损耗低。并且, 从理论上说, 非氧化物光纤的低损耗性能, 有可能超过石英光纤。但是, 如下面将要叙述的那样, 由于材料方面的种种问题及制造上的困难性, 其性能至今仍在改善之中。至于塑料光导纤维, 由于其具有弯曲自如, 可挠性好的优点与价格低廉, 故很有魅力。以下, 将就各种光

纤材料、制作方法及性能予以叙述。

出众的石英系光纤

石英系光纤的组成系以二氧化硅 (SiO_2) 为主要成分,再添加少量的 GeO_2 、 P_2O_5 及 F 等,以便控制折射率。 SiO_2 是以地球地壳中蕴藏最多的 O (存在比为45.2%) 与 Si (存在比为27.2%) 为组成元素的,所以从资源的角度看是很优越的。顺便提一下,现在通信线路中使用着的 Cu 的存在比为0.0058%,占第25位。石英玻璃的比重为2.25。外径 $125\mu\text{m}$ 的光纤,每1km的重量至多也不过27g。此外,石英玻璃的热膨胀系数为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,在各种材料中,属于最小的一类。对于石英来说,不仅其在高温下的加工容易实现,同时光纤性能对温度的变化也稳定,其所以如此就是因为它的热膨胀系数小的缘故。再者,其化学性能也极为稳定,并具有耐药品性能(除了氢氟酸等特殊的化学药品以外)和长期可靠性,所有这些优点都是其最大的特征。

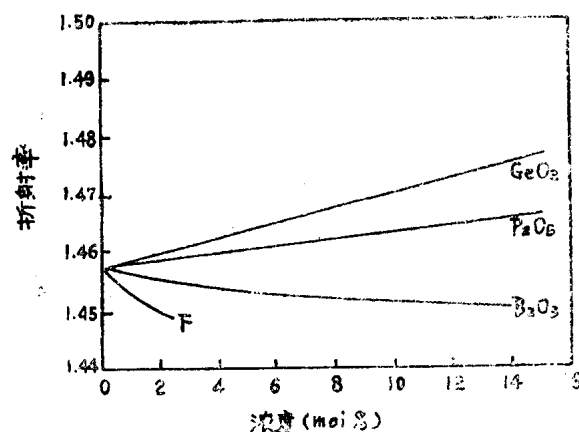


图1.4 SiO_2 中折射率与添加物浓度的关系

图1.4示出了石英玻璃中折射率与折射率控制用添加物浓度的关系。因为芯线的比折射率差,通常为0.2~1.0%,所以添加量以数个克分子%~十克分子%的量进行调节。光纤制作的原始原料通常为 SiCl_4 、 GeCl_4 、 POCl_3 、 SF_6 等,它们的沸点最高不过 100°C ,常态为液体或气体。在合成光纤用的玻璃之际,由于可将上述物质以气体状态来处理,所以很容易将杂质通过精炼除去,此外,它还有如下优点,即通过导入气体流量控制技术,还有可能对折射率进行高精度的控制。这样一来,石英系光纤中所含有的 Fe 等吸收光的杂质的浓度就可达1ppb (10^{-6}) 以下。此外,对于折射率的控制也可达到 1×10^{-4} 的数量级。

各种各样的制造方法

石英系光纤的制造与后面将要叙述的多成分光纤的制造不同,由于其软化点高,故不可能使用坩埚等容器。关于材料的制造,首先是合成其内部具有规定的折射率分布的棒状玻璃体(基材),随后将此基材进行拔丝,使其细线化,遂得光纤。至于基材的合成,其基本做法是,将上述的气相原料送入高温部位,获得氧化物微状粉末,它渐次堆积,然后对其加热实现透明化。这里,根据玻璃的堆积样态,有如图1.5所示的代表性的三种制作法。

MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition——改进的化学气相淀积法) 法,这种方

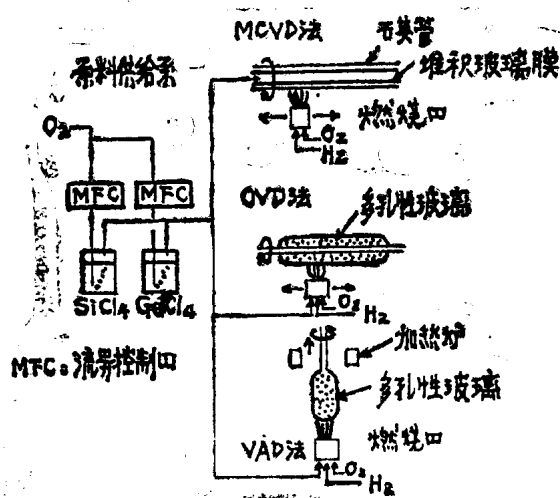


图1.5 石英系光纤基本材料的制作法

法采用外径20mm、内径18mm、长1500mm的石英玻璃管，在该玻璃管的内壁面上堆积了多层的、作为芯线的玻璃膜，在此之后，将其实心化即制成基材。石英玻璃管的外侧用氢氧焰加热到1200~1400℃，因此，送入石英玻璃管内的 SiCl_4 等气体原料，由于同时送入的氧气的存在，通过 $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ 的反应，形成了氧化物，当此氧化物刚一附着在石英玻璃管的内壁面时，就立刻被熔化，形成玻璃膜。氢氧焰在管的长度方向上（即纵向）、从气体原料流的上流起，向下流方向反复移动100次左右。就是说，会淀积100层的玻璃膜。对每一个玻璃层来说，通过控制 GeO_2 等的添加量，就可形成规定的折射率分布。这样，当玻璃膜约堆积了1mm以后，将氢氧焰的火力提高，将石英管加热至1700℃，使其变软成实心体。这样合成的玻璃就变成芯线，原始的石英管就变成包覆层，于是基材就获得了。

OVD法（Outside Vapor-Phase Deposition—外部气相淀积法），在此法中，将 SiCl_4 等送入氢氧焰中，通过加水分解反应 $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ，制成了氧化物微状粉末，令其在耐火性的中心材料周围附着、堆积。这样就得到了与粉笔类似的多孔性玻璃体，接着将中心材料去掉，使这些多孔性玻璃体加热透明化之后就获得了基材。为了获得规定的折射率的分布，与MCVD法同样，可以通过调节玻璃各层（在该种情况下为多孔性玻璃膜）中的 GeO_2 等的添加量来实现之。

VAD法（Vapor-Phase Axial Deposition—气相轴向淀积法），在此法中，玻璃的堆积不像MCVD法及OVD法那样在半径方向进行，而是在纵向（轴向）进行的。此法与OVD法同样，利用氢氧焰获得氧化物微状粉末，将此粉末从下方吹到石英玻璃棒的前端，并在那儿堆积起来。这样就获得了多孔性的玻璃棒状体（多孔质玻璃基材）。接着，利用在上方配置的电炉将此玻璃棒状体加热到1500℃，于是就得到透明玻璃基材了。至于折射率分布的形成，其所采用的方法与上述两种方法不同，这里系采用空间的控制法，而不是采用时间的控制法。就是说，在氢氧燃烧器中设置若干个原料吹出喷嘴，通过分别控制从各个喷嘴吹出的，具有适当成分的原料气体，就能在半径方向一举形成规定的折射率分布。

在含有氯气的气体中将多孔性的玻璃基材加热熔融，可以减少玻璃中的水分及羟基（OH），这样就可将羟基（OH）的浓度降低到1ppb以下，羟基是实现光纤低损耗化的最大障碍。利用这种方法，可将外在的损耗因素几乎完全除掉。

此外，在VAD或OVD法中，都经过了作为中间生成物的多孔性玻璃阶段，这样做的理由是为了对 GeO_2 等的添加量进行高精度的调节，以便控制折射率。对于 GeO_2 等物质来说，当温度约达 1000°C 以上的高温时，显示了高的蒸气压，它将挥发干净。为了将石英玻璃从最初状态合成透明体，需要约 2000°C 以上的高温。因此，需要预先形成 $\text{GeO}_2\text{—SiO}_2$ 等的烧结体，将 GeO_2 等取至内部，然后，通过使其透明化来实现对添加量的高精度控制。

用金太郎拔丝法制造的光纤

通常基材的尺寸为：外径 $12\sim 50\text{mm}$ ，长 $400\sim 1000\text{mm}$ 。利用如图1.6所示的拔丝装置将基材拉伸、使其细径化，得到外径为 $125\mu\text{m}$ 的光纤。在拔丝工序中，重要的是外径的高精度控制与实现均匀、充分的塑料被覆。基材用炭电阻炉加热到约 2100°C 、使其软化，在其下方即可拔出光纤。光纤的外径取决于基材的外径与送径加热部位的速度以及拔丝速度。在加热炉的最下面装有非接触式激光线径测定器，利用它可对光纤的外径进行监控，此测量值被反馈到拔丝速度控制装置。这样一来，数十公里长的光纤，其外径对设定值的误差可以被控制到 $\pm 1\mu\text{m}$ 以下。

塑料被覆的作用是从外面保护光纤的表面，防止其表面发生损伤。结果，就使光纤的强度达到石英玻璃本来的机械强度，外径 $125\mu\text{m}$ 的光纤，每根的拉断强度可高达 6kg 。通常，

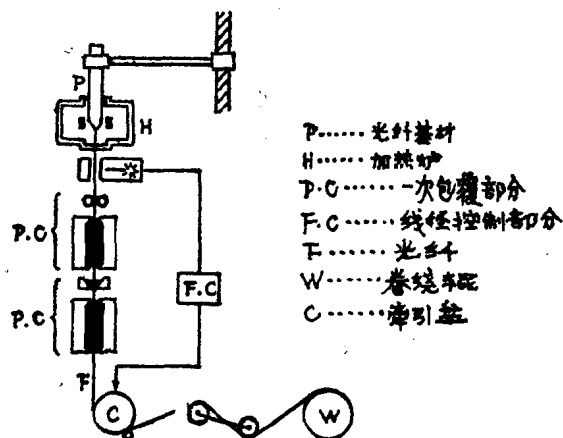


图1.6 拔丝装置

用聚氨脂或硅树脂在光纤外面均匀地被覆二层，其厚度约为 $160\mu\text{m}$ 。此外，这种塑料被覆还可以缓和光纤在侧面所受到的种种压力，以防止光损耗特性的劣化这一点来看，起了重要的作用。至于拔丝速度，通常为 $30\sim 300\text{米/分}$ 。

与空气同样透明

光纤的特性中，最重要的是光损耗和传输频带。前者决定通信的中继距离，后者规定了通信的信息量。光损耗的测量原理是：将来自光源的光线用透镜将其聚焦在光纤一端的芯线上，成为入射光；从光纤终端射出的光为出射光，测量入射光与出射光的强度，并利用(4)式来求之。

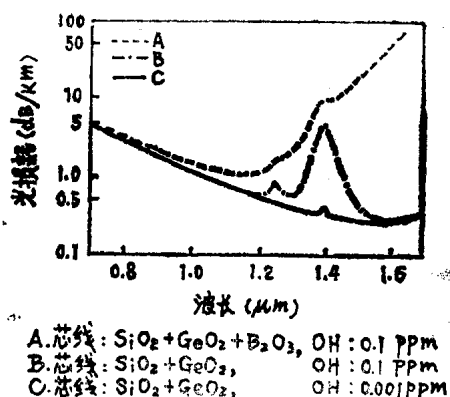


图1.7 光纤的损耗特性

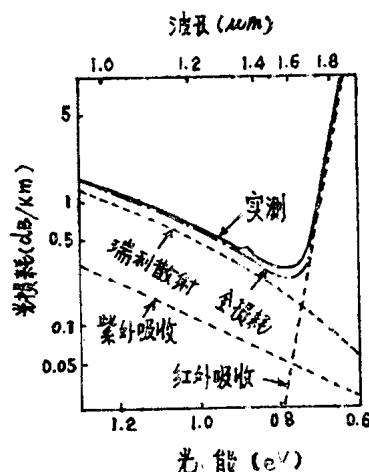


图1.8 光纤中光损耗的原因解析

图1.7示出了芯线的玻璃组成及OH基浓度各异的光纤的光损耗—波长特性。在添加了 B_2O_3 的光纤中,当波长超过 $1.3\mu\text{m}$ 时,光损耗急剧地增加,这是由前述的B—O结合的红外振动吸收所引起的。在该图中也示出了OH基在 $1.24\mu\text{m}$ 、 $1.39\mu\text{m}$ 等处时吸收增大的情况,这就理解为什么为了降低损耗必须将OH基去掉。在图8中,将图7中损耗最低(0.2dB/km)的曲线(c)的光损耗原因进行了解析。如前所述,在不同的波长带,光损耗的支配原因是不同的:短波长侧决定于瑞利散射,长波长侧则取决于红外吸收。

通过上述的损耗原因分析可以看出,对于石英系光纤来说,其最低损耗发生在 $1.55\mu\text{m}$ 附近,并且其值不低于 0.1dB/km 。这样就可以明白,对于现在的石英系光纤来说,材料的损耗几乎已经达到其固有的损耗界限了。这里顺便提一下, 0.2dB/km 这样的损耗值相当于冬季晴朗的天气时,空气中的光损耗的情况。

从发送侧入射的光信号的波形,一般地说,随着在光纤中的传播,会产生形变。这种形变的大小就决定了用一根光纤能够同时传输的通信容量。这种形变过大时,光信号的波形就会散乱,通信容量也就变小。光信号所发生的波形恶化称作色散,共有三种色散:光线传播光路的不同所引起的色散(模式色散),折射率的波长依赖关系所引起的色散(材料色散),以及光线被封闭在狭小的芯线中的效应所引起的色散(构造色散)。在多模光纤中,有多条光线(称作“模”)经过芯线传播,此时,在光纤中心部分行进的光线与蛇行行进的光线之间会发生巨大的路程差。其结果是在这些传播的光线之间产生传输时间差。图1.2b)所示的缓变形多模光纤中,折射率为中心部分最高,沿半径方向缓慢降低,这样,上述传播路径差就可用折射率来补偿。如果这种折射率的变化按抛物线形状分布,就能够使所有光线的光路长(将光的路径除以折射率以后的值)均相等。这样一来,就可使色散减小。于是,在阶跃型多模光纤中,每 1km 的光纤的通信容量为200路电话;而缓变形多模光纤则可传送10,000路以上的电话。

对于单模光纤来说,其色散特性仅由材料色散与构造色散组成,整体色散由这两部分的色散和给出。在波长 $1.3\mu\text{m}$ 附近,其色散为零,此时的通信容量变得极大,可达多模光纤容量的100倍以上。此外,通过调节芯线的比折射率差与直径的关系,可以控制其构造色散,这样一来,就可将零色散的位置移到损耗最小的 $1.55\mu\text{m}$ 处。其结果是,获得了具有极低损耗、极低色散的光纤。当然,决定通信容量的色散系由基材制作时对其折射率的分布进行控

制实现的。从这点就可以明白，光纤材料的正确选定及高水平的制造技术是多么重要的事情。

石英系光纤在以民用通信为首的各种通信系统中，正在获得大规模的使用。

用双重坩埚法制造多成分系光纤

与石英系光纤相比，多成分系光纤不需要有高度的制作技术及设备，价格比较便宜，这是这种光纤的特征，它可作为装饰用，也可用于胃镜等。多成分系玻璃的成分如表 1.1 所示，其中含 SiO_2 40~70%，此外，尚含碱类或碱土类等氧化物3~6种。在选定成分时，需注意形成的玻璃状态要稳定，耐气候性、耐水性要良好，高纯度的原料要易于弄到手等事项。至于多成分系玻璃的纯度，近年来由于原料精制技术的进展，迁移金属杂质已被控制在0.1ppm以下，不会有什么问题。

图 1.9 示出制作多成分系光纤的双重坩埚法。首先将预先制作好的、具有给定成分的芯线及包覆层用的玻璃分别投入铂制双重坩埚的内、外层中，将坩埚加热到700~900℃，从下部的喷嘴拉出光纤。通常在用双重坩埚法时，折射率的分布为阶跃型，但是如果在喷嘴近傍

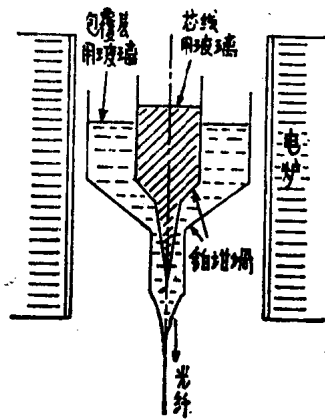


图1.9 利用双重坩埚法的光纤的拔丝

进行离子扩散，也有可能形成缓变型折射率分布。至于多成分光纤的损耗，最低为2~5dB/km (0.8~1.1 μm)，由于内部折射率的紊乱及红外吸收，此最低损耗点会向短波长侧移位，这样一来，这种光纤就比石英光纤逊色了。

非氧化物光纤在长波区的损耗低

如表1.1所示，非氧化物光纤材料有三类，①氟化物玻璃，②硫族化合物玻璃，以及③卤化物晶体。所有这三类光纤的共同特征是，在2 μm 以上的长波区中损耗低，从理论上讲，可望获得0.1dB/km以下的超低损耗。其所以如此，主要的理由是，如前所述，在具有V字型损耗特性的材料的固有损耗中，红外吸收处于长波长部位。与氧化物系的光纤相比，对于非氧化物光纤来说，由于它们都由重离子构成，此外熔点一般又比较低，所以就不难理解，离子间的结合力是比较弱的，这就是为什么这些光纤材料的红外吸收的最低损耗点的波长较长的原因。下面将要叙述的光纤还都处于开发阶段，今后肯定会获得巨大的进展。