

“75”红外光学玻璃的研制

一室红外玻璃研制组 李玉林

一、前言

红外光学玻璃是发展现代红外技术，制造红外探测、追踪、导航、夜视及红外摄影仪器不可缺少的重要材料。为满足科学及国防需要，各国都很重视该方面的研究工作。

我们以前研制的红外光学玻璃均属较高折射率、较高色散的红外光学玻璃，气泡条纹没有提出严格要求，随着红外光学技术的发

展，为了保证高质量成像的设计要求，我们进行了新型红外光学玻璃的研制。

“75”红外光学玻璃属于一种较低折射率，较低色散 ($n_D = 1.5236$, $n_F - n_C = 0.00916$, $v = 57.1$) 在可见到近红外的光谱波段 ($0.3 - 4.2\mu$) 均具有高透过的新的红外光学玻璃，具有较高的硬度，较低的析晶本领，可以进行二次成型等优越的物理化学性质。

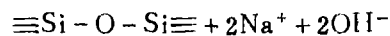
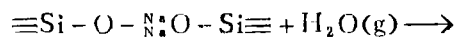
我们最初采用的玻璃组成如下：

	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	As ₂ O ₃	F ⁻	P ₂ O ₅
I	60.55	9.30	6.50	22.93	0.03	2.5	(wt%)
II	59.20	9.00	7.28	23.03	0.13	1.74	0.44—0.17(wt%)

可以看出：做为玻璃结构骨架的 SiO₂ 含量是较高的，借此亦满足光学设计及使用的强度要求。K₂O、Na₂O 作为玻璃生成的网络外体起助熔作用，ZnO 对化学稳定性，粘度、硬度等均起较大作用^[1]，“F”的引入则对光谱的红外区产生特殊作用^[2]。以此配方为基础熔制玻璃的光谱曲线见图（1）可以看出：玻璃在 2.8—4.2 μ 的透射能量很低，可以确定这是由于玻璃中“水”的吸收峰所引起的结

果。显然，这种红外光学玻璃属于碱硅酸盐系统玻璃，在硅酸盐系统玻璃中，透射光谱的近红外区“水”的吸收峰依赖于玻璃中“水”的含量，OH 基在玻璃结构中与非桥氧相结合，严重影响玻璃的电磁辐射的特征吸收和诱导吸收等各种性质。因此，减少玻璃的透射光谱曲线中吸收峰并最大可能地消除，就成为解决该种玻璃红外透射能力的关键。

在高碱玻璃中，C.R. Kuikjian 和 L. E. Rusill 认为^[3]：进入玻璃的每一水分子形成两种实体（可假定为羟离子），其溶解机理如下：



或通过氢结合；

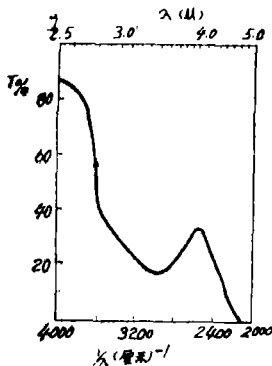
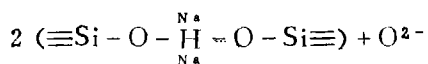
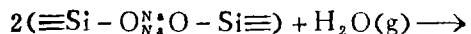


图1 玻璃的红外透射光谱
($d = 2\text{mm}$ 以下同)

水的溶解度也可以用化学活度来考虑, H. Fang认为^[1]: 当 $a_{H^+} \approx a_{OH^-}$ 时出现水的溶解度最小(式中 a_{H^+} = 质子活度, a_{OH^-} = 氢离子活度)。所以, 熔体的酸、碱性及离子 R 的场强对水在玻璃中的溶解度产生很大影响。

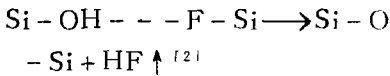
为此, 降低水在硅酸盐系统玻璃中的溶解度便成为一个重要课题, R. V. Adams, J. W. Tomlinson 论述了一些可能的途径^[2]。

对此, 本文进行以解决这方面问题为主的研究工作。

二、实验

(一) 引入氟化物提高透过率

有关资料指出:^[2] $(OH)^-$ 和 F^- 是“等电位”的, 大小也相同。所以, 羟基被氟化物族在玻璃中取代是可能的, 而氟化物的作用可以理解为下式反应:



由于 $(OH)^-$ 的释出, 将大大降低玻璃中水的吸收峰, 提高 2.8μ 透过率。

将 KF , PbF_2 , SrF_2 , KHF_2 , K_2SiF_6 等分别以同样的克分子数 (1.42 Mo.1%) 引入基质玻璃组份中, 对其脱水性能进行了试验, 其光谱透射曲线见图 (2)。可以看出:

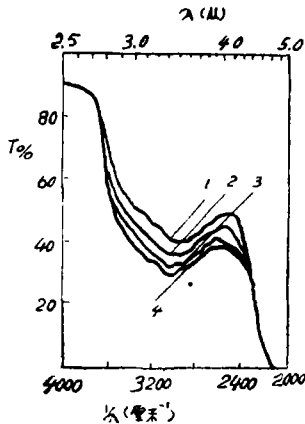
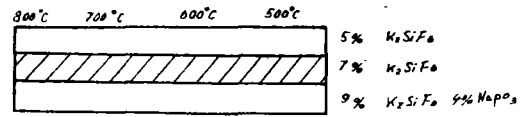


图2 分别引入 1.42 Mo.1% 的 K_2SiF_6 (曲线1); PbF_2 (曲线2); $KF \cdot 2H_2O$; $KHF_2 \cdot AlF_3$ (曲线3) SrF_2 (曲线4) 的光谱透射曲线

其中以引入 K_2SiF_6 形式为最佳。 K_2SiF_6 中含有 6 个 “F” 1 个 Si^{4+} 有利于玻璃的稳定及 $(OH)^-$ 的消失, 每一克分子 K_2SiF_6 将有 51% 左右的 F^- 被引入。

随着氟化物的引入, 也增强了玻璃的析晶本领, 所以 F^- 的引入量存在一个极限值, 况且组份中含有大量的 ZnO ^[5], 引入 7% K_2SiF_6 (wt.%) 时玻璃很易产生乳白。当 K_2SiF_6 增至 9% 时, 则全部失透。后来我们引入磷酸盐, 发现当 K_2SiF_6 引入 9% (其中加入 4% $NaPO_3$) 也未见失透现象, 结果见图 (3)。由上所述 F^- 的引入 (在不失透的前提下) 有利于吸收峰的消除。



注: □ 玻璃透明 ▨ 玻璃失透
图3 基质玻璃引入不同量的 F^- 、 $NaPO_3$ 保温 8 小时后结晶情况

(二) 原料的处理

C. R. Kuckjian 和 L. E. Russell^[6] 认为: 水在熔融钠硅酸盐玻璃及其他硅酸盐玻璃中的溶解度和 $[PH_2O]^{1/2}$ 成正比, 为了降低水气分压 $[PH_2O]^{1/2}$, 我们将原料经 $200^\circ C$ 烘干二小时, 除去其中的吸附水, 从而降低熔化时玻璃表面 $[PH_2O]^{1/2}$, 有利于高温熔化时玻璃中 H_2O 的逸出。结果见图 (4)

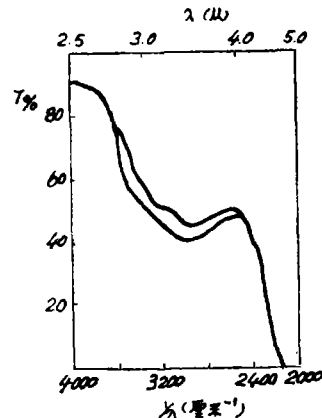


图4 原料经烘干前(下曲线)后(上曲线)玻璃透射光谱曲线

由图中可以看出：原料的烘干是必要的，在 3.4μ 处提高透过率5—10%。这也是为什么熔制条件最好在干燥气氛中进行的道理。

(三) 通气实验

为了提高玻璃的红外透过率，向玻璃中通入干燥空气，其装置见示意图(5)

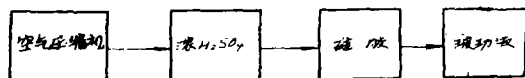
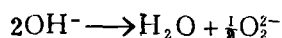


图5 通气装置示意图

通干燥气体除水可以简单地理解为增加反应表面积、熔体表面的氧的分压低，加速了除水效果。典型的表面反应为：



除内部通气外，并进行表面封闭，使已经降低了的溶体中 H_2O 的溶解度不致由于一系列的工艺过程而又破坏了平衡，平衡要始终有利于 $(\text{OH})^-$ 的消除，结果见图(5)

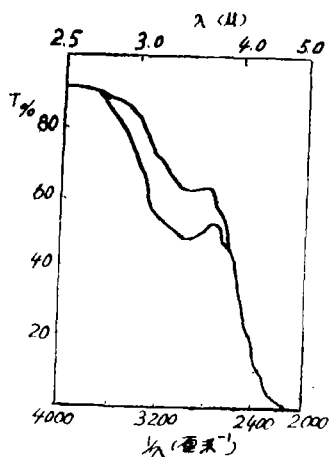
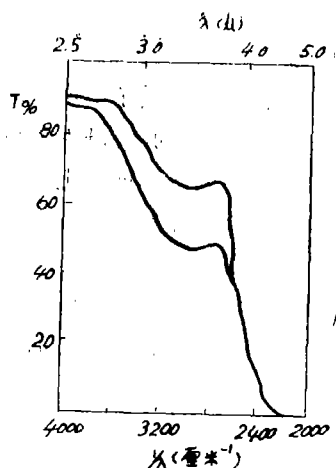


图5 玻璃中通入干燥气体后(上曲线)透射光谱曲线(下曲线:未通气)

(四) 碱金属的引入形式

我们将碱金属以硝酸盐形式引入，进行提高红外透过率的实验，也收到一定效果。结果见图(6)。



注：上曲线：硝酸盐 下曲线：碳酸盐

图6 将碱金属以硝酸盐形式引入后透射光谱曲线

(五) 改变组份对吸收峰及起始波长的影响

以 BaO 代10% ZnO (wt%); 以 BaO 、 TiO_2 代全部 ZnO 结果见图(7)、(8)

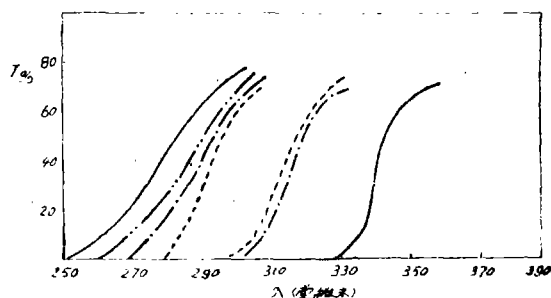


图7 改变组份引起的光谱曲线起始波长变化

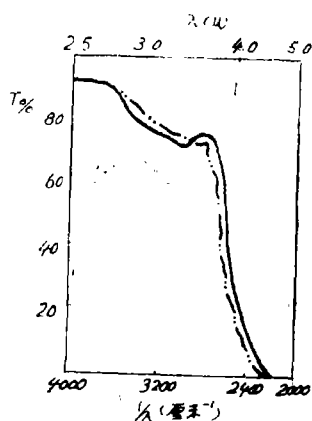


图8 改变组份引起吸收峰位置的改变

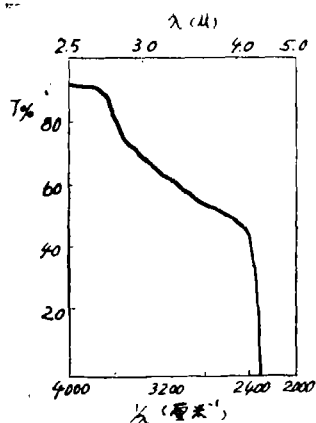


图9 改变组份引起(OH)⁻吸收峰强度的变化

由(7)(8)(9)图中可以看出：随着组份的改变，3.4 μ 处吸收峰变得“平滑”；起始波长位置发生变化；吸收峰位置发生变化。吸收峰位置和强度的变化表明：(OH)⁻的振动位置和玻璃主要组份间的结合强度有关，谱带的准确位置可以作为同玻璃结合强度的一种表征。

(六) 工艺实验

由于在该玻璃组份中 SiO₂ 含量较高，必须具有较高的熔化温度，但组份中又具有

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	As ₂ O ₃	K ₂ SiF ₆	NaPO ₃
I	60.55	9.30	6.50	22.93	0.03	9.0	4.0(wt%)
II	60.55	9.30	6.50	22.93	0.03	7.0	2.0(wt%)

(其中Na₂O K₂O 以硝酸盐形式引入)

光性校正借助于变化高温时间，变化通气时间来实现，其中变化通气时间而引起的光性变化最为显著，其光性随通气时间变化的关系见图(11)

三、结果及讨论

测得玻璃诸项性质见表及图12,13。

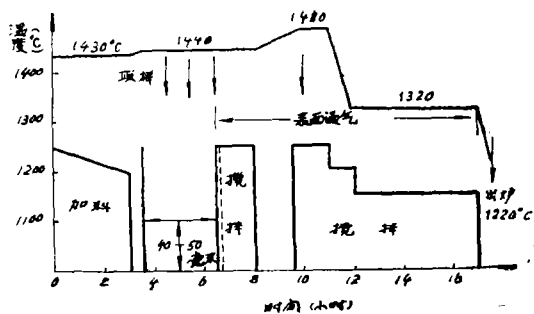


图10 2L³电炉(铂坩)熔炼工艺

相当数量的氟化物(9%)致使由于氟化物在高温时的剧烈挥发而产生的条纹十分严重。这一点在对玻璃侧面条纹的检查中，可以很明显地看出大量条纹束的存在。由于组份中含有大量 ZnO (22.93%) 在通气时产生的气泡也是十分严重的，所以关键问题就是气泡，条纹。对此，我们从工艺上作了改进，按以上规程在 2L³ 电炉中进行，在1430°C加生料前，先加一部份玻璃糨，致使坩埚底部“挂釉”借以减少原料中的氟化物对铂坩的不良作用；尽量缩短高温时间(高温时高速搅拌，澄清)；延长低温搅拌时间，使气泡逐渐消失，条纹好转。定型配方如下：

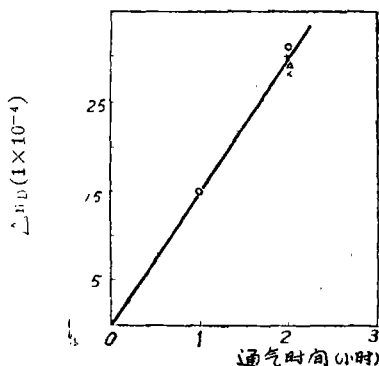


图11 2L³工艺、通气时间与光性增值的关系。

n_d	$n_F - n_C$	热膨胀 $\alpha \times 10^{-7}$	软化温度 ℃	退火温度 ℃	化学稳定性 (耐酸)	硬度 (kg/mm ²)
1.5236	0.00916	85	520℃	460	1级	616

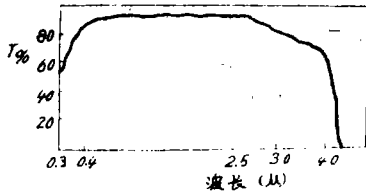


图12 “75”红外光学玻璃光谱曲线

5. 在含 F⁻ 的红外光学玻璃 (硅酸盐系统) 中, 校正光性可以借助于变化通气时间来实现。

通过一系列实验, 对这种低折射率, 低色散的红外光学玻璃可以进一步探讨和提高。

1. 改变玻璃组份, 改变对 (OH)⁻ 的结合键力, 可以找到对 H₂O 溶解度的最低点。
2. 可以探讨玻璃中通氮气的规律及将 “N” 引入玻璃中的途径。
3. 通气管形式的改进。

四、结 束 语

本实验要求时间很紧迫, 工作不够系统, 水平有限, 所以其中一些结论难免有误, 望同志们批评指正。

参 考 文 献

- [1] Диаграммы Стекл, образных Систем стр 111.
- [2] Phys and Chem of glasses Vol.2. №.2. 1961.
- [3] J. Soc. Glass Technol. 42, 130—144, 1958.
- [4] J. Am. Ceram. Soc. Vol. 49, №9 462, 1966.
- [5] Хрустальные цветные и опаловые стекла стр. 198.
- [6] J. Am. Ceram. Soc. 30 (12) 262—366 1947.
- [7] 耐高温红外光学玻璃的研究。

王世焯

光学材料论文集 (1964年)

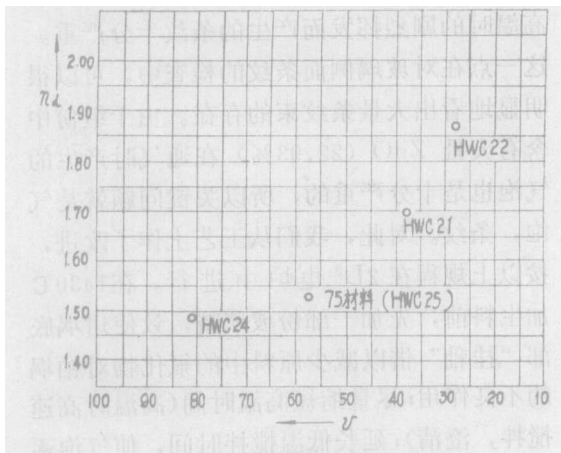


图13 “75”红外光学玻璃在红外光学玻璃领域图中的位置

通过对“75”红外光学玻璃的研制, 我们可以得到如下结论:

1. 引入氟化物是提高硅酸盐系统红外光学玻璃透过率的一个有效途径; 氟化物的引入形式是有选择的; 其引入量存在一个极限值; 磷酸盐的引入, 可以增加 F⁻ 的引入量。
2. 通气的充分性对玻璃的吸收峰的消失起重要作用。
3. 原料的烘干是必要的, 可以降低 (PH₂O)^{1/2} (水气分压)。
4. 吸收峰的变化和组份有一定关系, 实质上是改变了 OH 键和组份间的结合强度。