

# 低锆铝酸钙红外光学玻璃

李玉林 杨广治 王世焯

**摘要:** 本文探讨了铝酸钙玻璃中 $Al_2O_3/CaO$ 的作用。找出了各种氧化物对玻璃析晶能力的影响及对玻璃化学稳定性的作用规律。在实验工作的基础上获得了透 $6\mu m$ 低锆铝酸钙玻璃的实用配方并给出了有关物化性质及工艺数据。

## 一、前 言

为了发展透过延伸至长波红外波段的氧化物红外玻璃, 满足 $1\sim 6\mu m$ 红外窗口材料及整流罩材料的需要, 我们开展了铝酸钙红外光学玻璃的研究。有关铝酸钙玻璃的研究工作, 无论是玻璃结构还是其实用价值, 早已引起各国科学工作者的兴趣。如Shepherd, Rankin, Wright等最早研究了 $MgO-CaO-Al_2O_3$ 系统的成玻璃范围。Zachariasen最初提出 $Al^{3+}$ 可能取代 $Si^{4+}$ 离子进入晶态硅酸盐网络。Weyl认为只有 $Al_2O_3$ 和 $CaO$ 结合才起玻璃生成体氧化物的作用。从 $Al_2O_3-CaO$ 二元相图中(见图1)我们可以看出: 在该系统内 $CaO$ 或 $Al_2O_3$ 都没有

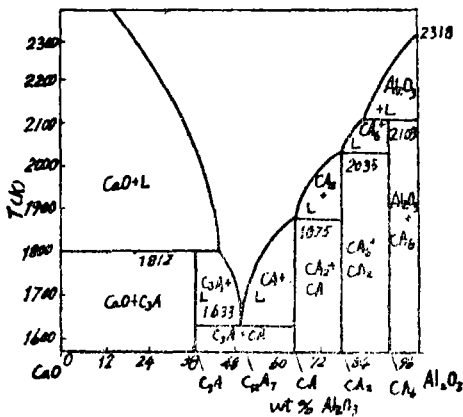


图1  $Al_2O_3-CaO$ 二元系统相图

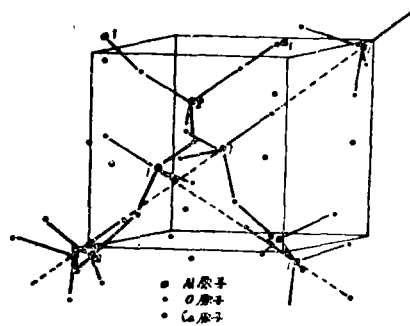


图2  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 结构单元的(1/8)部分空间模式

单独充当玻璃网络形成体。但围绕着 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 组份点的较窄区域却可以形成相对稳定的玻璃。这是很有意义的。显然, 由于该系统所有的低共熔点温度均在 $1630K$ 以上。给研制铝酸钙玻璃带来较大困难。在玻璃形成能力方面, Bussem和Eitel<sup>[1]</sup>从结晶钙铝酸盐 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 的结构出发提出了 $[AlO_4]$ 可能存在的形式(见图2)及以下观点:

1. Al原子以4配位形成 $[AlO_4]$ 四面体。

2. 记号为“2”的 $[AlO_4]$ 被4个记号为“1”的 $[AlO_4]$ 连接, 而记号为“1”的那些沿对角轴方向上的 $[AlO_4]$ 中含有一个仅属于该 $[AlO_4]$ 的氧原子, 这个氧原子和沿同一对角轴邻接的下一个 $[AlO_4]$ 中的Al原子的距离是 $0.34nm$ , 比 $[AlO_4]$ 内部的Al-O距

离0.178nm大。

3. Ca原子可以填补 [AlO<sub>4</sub>] 结构的空隙。

Bussem和Eitel还认为：少量的Si<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, 可以加强沿着对角线的轴线方向的连接。按孙观汉的观点<sup>[2]</sup>, [AlO<sub>4</sub>]的单键强度小于诸如[SiO<sub>4</sub>]等的单键强度, 可见铝酸钙玻璃的稳定性比硅酸盐玻璃要差得多, 不易形成稳定的玻璃, 极易析晶。

作者较系统地进行了铝酸钙系统玻璃的实验工作, 得出各种氧化物对铝酸钙系统玻璃稳定性的影响及各类氧化物对铝酸钙系统玻璃化学稳定性的作用规律, 在这些实验工作基础上, 获得实用的铝酸钙红外光学玻璃HWC31, 并给出了该玻璃的物理化学性质数据及其熔制工艺。

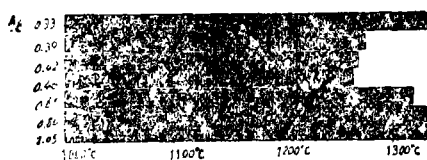
## 二、实验与结果

熔制玻璃用原料均为化学试剂三级品。全部原料均为粉料, 熔化加料前必须混合均匀。玻璃熔化在硅碳棒电阻炉中进行, 每次配料 100g。加料温度为 1480℃。为使试验玻璃的结果可靠、数据准确, 玻璃的熔制工艺尽量保持一致。玻璃出炉浇注后送入退火炉中退火。玻璃冷却后加工成各种测试样品。

### 1. 各种氧化物对铝酸钙玻璃的析晶能力的影响

#### (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO的作用 (以下简记为A/C)

以28.94Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 47.20CaO · 15.43BaO · (100-91.5)(La, Ge, Pb, Mg, Si……)<sub>n</sub>O<sub>n</sub> 作为基础系统, 进行了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO对玻璃稳定性的实验。其结果见图3、4。由图可见: 在



图例 ■ 全部析晶  
图3 mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nCaO-BaO系统玻璃的析晶本领(保温20分钟)

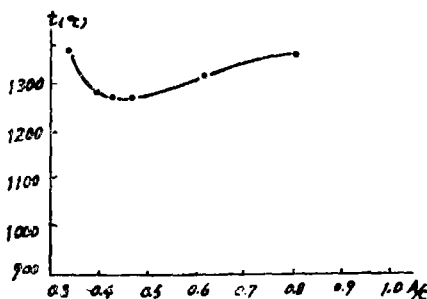


图4 mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nCaO · BaO系统的液相线温度

该系统玻璃中, 由于A/C值的改变而引起其对应的组份玻璃的液相线温度产生相应的变化。在该系统实验中, 当A/C值由0.33增加至1.05时, 在相应的液相温度曲线上出现一个最低点。这就说明: A/C值过大或过小均使其系统玻璃的析晶本领变大, 液相线温度显著提高, 析晶层厚度显著增加。从而证实了铝酸钙系统玻璃的组成中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO值应处于12Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 7CaO这一低共熔区域中, 才能使该系统玻璃的析晶本领最低。就Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO二元系统而言, 组成为12Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 7CaO的A/C值为0.58, 但在本文的实验系统中, 由于引入了不同

种类的阳离子，破坏了原来结构网络中各离子间的电场力平衡，导致其A/C值产生相应的变化。系统复杂化的结果势必在一定程度上降低其液相线温度。

(2) II A(B), III A(B) 及高场强阳离子的作用

引入周期表中II A(B), III A(B) 及其它一些高场强阳离子的目的是为了改善该玻璃的物理化学性能，降低该类玻璃的熔炼温度。实验系统以A/C = 0.46为基础，在  $28.94\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 47.20\text{CaO} \cdot 15.43\text{BaO} \cdot (100-91.57) (\text{La, Ge, Pb, Mg, Si}\dots)_m\text{O}_n$  系统中用各种氧化物取代  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ，观察该系统析晶本领的变化。实验结果见图5。由图中，我们可以看出： $\text{Ba}^{++}$ 的引入能使该系统玻璃的析晶本领增加，但引入量较大。 $\text{Mg}^{++}$ 的引入，在一定范围内降低玻璃的析晶本领，但当大量引入时则使该系统玻璃的析晶本领变大。少量  $\text{La}^{+++}$  的引入，明显增加了玻璃的析晶本领。在铝酸钙系统玻璃中，引入  $\text{Ge}^{4+}$ ，显然迅速降低了该类玻璃的析晶本领，增加了铝酸钙玻璃的稳定性。在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  二元系统中，当大量引入  $\text{GeO}_2$ 时，便可以获得性能优良的铝钙锗酸盐红外光学玻璃<sup>[3]</sup>。 $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  等阳离子的引

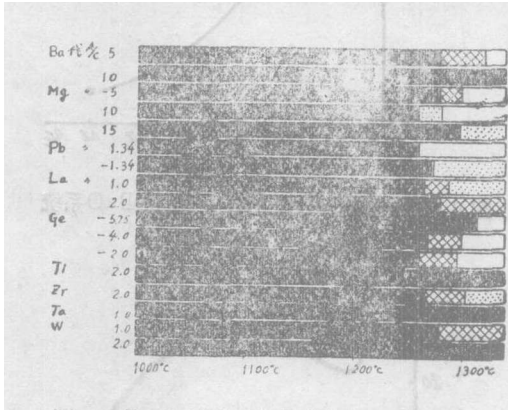


图5  $R_mO_n$ 取代  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  (A/C = 0.46) 后， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-BaO}$  系统失透本领 (保温20分钟)

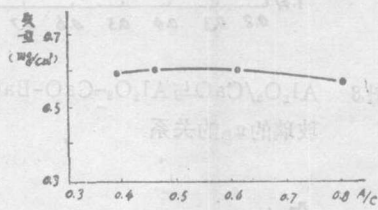


图6 A/C与  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-BaO}$  系统玻璃的耐酸失重的关系

入，大大提高了该系统玻璃的析晶本领。引入  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  等阳离子，也显著增加该系统玻璃的析晶本领。

2. 各种氧化物对铝酸钙玻璃的化学稳定性的作用

综上所述，铝酸钙系统玻璃是一种较不稳定的玻璃，该类玻璃的化学稳定性较差，易受环境气氛 (特别是酸性气氛) 的侵蚀，给实际应用带来一定困难。所以，为了提高该类玻璃

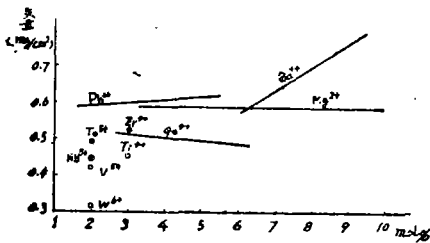


图7  $R_mO_n$ 与  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-BaO}$  系统耐酸失重的关系

的化学稳定性，研究各种阳离子对该系统玻璃的化学稳定性的作用是十分必要的。系统实验玻璃组份同上所述。化学稳定性实验采用表面失重法。将玻璃样品加工成  $30 \times 30 \times 4\text{mm}$  薄片，两大面抛光，侧面细磨，浸于  $0.02\text{N}$  盐酸溶液中，在  $40^\circ\text{C}$  恒温水浴中保持 1 小时。最后测定玻璃失重及浸液电导度，进行相对比较、校正，实验结果见图 6、7。

由图 6 中，我们可以看出： $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$

值对该系统玻璃的耐酸能力的影响并不十分显著, A/C值由0.39增加至0.80, 表面失重变化值并不大。由图7中, 可以看出:  $W^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$  等一些高价离子可使该系统玻璃的耐酸能力显著增加, 其中以 $W^{6+}$ 最为显著。而 $Ba^{2+}$ 等低价阳离子却使该系统耐酸能力随着其取代量的增加而降低, 但 $Mg^{2+}$ 随着其取代量变化并不十分显著。

### 3. 光学性质

该系统玻璃 $n_D$ 随A/C及其他组份的变化规律见图8、9、10。该系统玻璃的红外光谱透过曲线见图11。

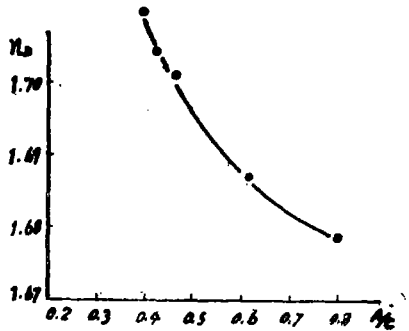


图8  $Al_2O_3/CaO$ 与 $Al_2O_3-CaO-BaO$ 系统玻璃的 $n_D$ 的关系

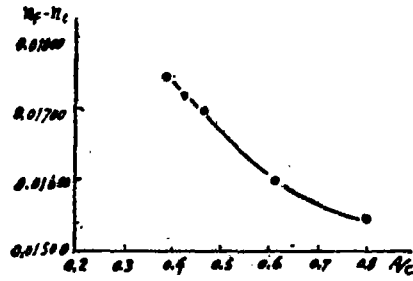


图9  $Al_2O_3/CaO$ 与 $Al_2O_3-CaO-BaO$ 系统玻璃 $n_F - n_C$ 的关系

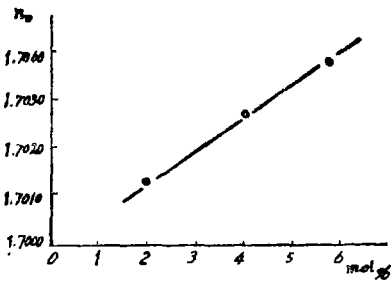


图10  $GeO_2$ 引入 $Al_2O_3-CaO-BaO$ 系统玻璃中后 $n_D$ 的变化

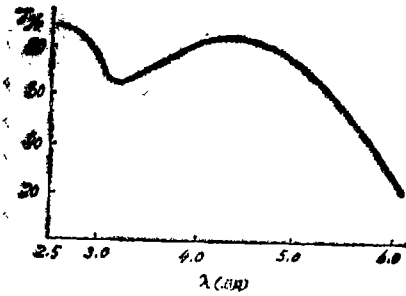


图11  $Al_2O_3-CaO-BaO$ 系统玻璃(HWC31)的红外光谱透过曲线

### 4. 定型配方及工艺

在进行上述系统实验的基础上, 最后获得了一种实、用的低锆铝酸钙红外光学玻璃。其实用玻璃配方、工艺及其物理化学性质见表1、2、3及图12、13、14。

表1 HWC31 红外玻璃组成

组成	$Al_2O_3$	CaO	$GeO_2$	BaO	$La_2O_3$	PbO	MgO	$SiO_2$	其他
HWC31	20—30	40—50	5—10	5—10	0—5	0—5	0—10	0—10	0—10

表2 HWC31红外玻璃物理化学性质

牌 号	性 质			硬度 kg/ mm <sup>2</sup>	密度 g/cm <sup>3</sup>	热膨胀系数 $\alpha \times 10^7$	T软化 (°C)	耐潮 等级	耐酸 等级	G kg/ mm <sup>2</sup>	E kg/ mm <sup>2</sup>	$\mu$
	$n_D$	$n_F - n_C$	$v$									
HWC31	1.6980	0.01655	42.2	505	3.339	73(-60-20) 81(20-120)	781	2	3	4.135	10706	0.295

表3 HWC31红外玻璃的红外折射率

牌 号	$n_{\lambda}$						
	1.0139	1.1286	1.3622	1.595	1.7012	2.74	
HWC31	1.680	1.678	1.675	1.671	1.671	1.658	

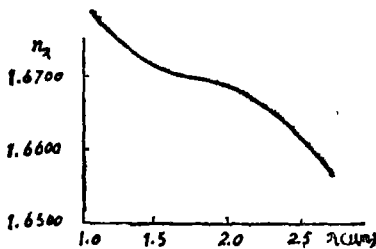


图12 HWC31红外玻璃的红外折射率曲线

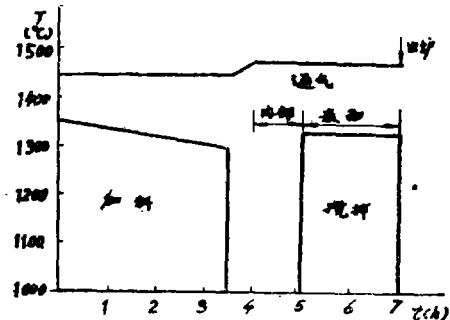


图13 HWC31红外玻璃的熔炼工艺

### 三、结果分析与讨论

由 $Al_2O_3-CaO$ 二元相图及以下的系统实验,我们可以看出:铝酸钙玻璃存在两个方面的问题:一是该类玻璃的析晶本领较强,二是该类玻璃的化学稳定性较差。实验证实了适当的A/C值是获得具有低的析晶本领的铝酸钙玻璃的重要条件之一。A/C值的过高或过低均使该类玻璃呈现严重析晶。结晶钙铝酸盐 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 的组成和结构对铝酸钙玻璃有重大关系。在系统玻璃析晶能力的实验中,我们认为:高极化阳离子 $Pb^{++}$ ,可明显地降低玻璃的析晶上线温度。

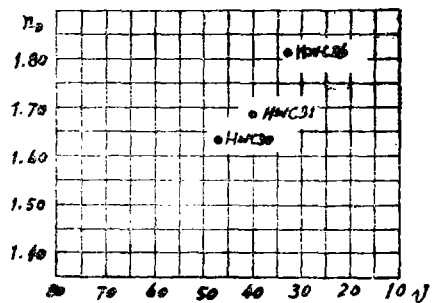


图14 HWC31红外玻璃在 $n_D-v$ 图中的位置

因为 $PbO$ 可以作为玻璃形成体的一种氧化物,在适当条件下, $Pb^{++}$ 离子有能力作为玻璃网络结构的离子,它的配位数低,并且, $Pb^{++}$ 与邻近的 $O^-$ 的结合是共价键,可以认为: $Pb^{++}$ 可以起连接两个孤立的网络结构的“架桥”作用。这显然有利于加强玻璃结构网络。在系统实验中, $Ge^{4+}$ 的作用显然是促进铝酸钙系统玻璃的稳定性。 $GeO_2$ 本身就是一种玻璃生成体氧化物。由图2, $Ge^{4+}$ 可以加强沿着对角轴线方向的连接,从而使玻璃的析晶本领降低。

Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup>等这些高场强的阳离子则对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO系统玻璃的结构网络容易产生局部的积聚作用,其结果势必削弱结构网络,从而使玻璃的析晶本领显著增加。

在化学稳定性的系统实验中, V<sup>5+</sup>具有明显提高该系统玻璃化学稳定性的作用(见图8)。V<sup>5+</sup>离子与O<sup>-</sup>形成四配位,其中有三个氧与V<sup>5+</sup>形成双键,说明V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>有促进玻璃网络稳定的作用,从而提高了该系统玻璃的耐酸能力。W<sup>6+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ta<sup>5+</sup>等高价阳离子,尽管其键力较低,但由于其在酸溶液中的溶解度极低,因此,含高价阳离子的玻璃的耐酸性能均较好。

众所周知,在红外玻璃的研制中,引入低的〔电荷/质量〕值的阳离子,可引致在长波段的高透过。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO系统玻璃中,其〔电荷/质量〕=0.111,所以,在我们的实验中引入诸如Ti<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup>等〔电荷/质量〕值很低(<0.111)的阳离子,从而使后截止波长向长波方向移动,获得了高红外透过的HWC31红外光学玻璃。

## 四、结 论

由以上实验工作,我们可以获得以下结论:

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO对铝酸钙玻璃具有重要作用,适当的A/C值可以获得稳定的铝酸钙玻璃。
2. 降低铝酸钙玻璃的熔炼温度,可以通过系统组份的复杂化来实现。Ge<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>等阳离子的引入可以对此产生有利作用。
3. 引入高场强阳离子是提高铝酸钙系统玻璃化学稳定性的一个有效途径。

### 参 考 文 献

- [1] J. E. Stanworth, M. Sc. Tech. F. S. G. T.; On the Structure of Glass, J. S. G. T., 1948, 32, 157.
- [2] Kuan—Han Sun, Fundamental Condition of Glass Formation, J. Am. Ceram. Soc., 1947, No. 9, 277.
- [3] 李玉林, 谭忠, 铝、钙、锆酸盐红外光学玻璃的研究, 硅酸盐通报, 1982, 2, No. 1, 15.

## Low GeO<sub>2</sub> Containing Alumino-Calcium Glass

Li Yulin Yang Guangzhi Wang Shizhuo

### Abstract

In this work a useful glass composition, which contains rather low GeO<sub>2</sub>, was obtained. The relationship between the properties and the glass compositions of Al-Ca glasses was investigated.