

一、二、三价氟化物对重燧 光学玻璃光谱透过的影响

李秀芳 李维民

一、前 言

光学常数 >1.8 以上的重燧玻璃,已在光学仪器中得到了广泛的应用,但此类玻璃存在着光吸收大,特别是蓝光吸收更大等毛病,对要求三色(蓝、绿、红)透过系统,如彩色电视变焦距摄像机镜头中的应用十分不利。

重燧玻璃着色的主要原因是由于玻璃中存在着过渡金属杂质(3d轨道部分填充离子),这些杂质离子在玻璃中吸收不同波长的可见光使玻璃着色。其过渡金属杂质来源是由于采用的玻璃和坩埚原料不合理想或熔炼操作工艺不当而引入的。

为了提高重燧光学玻璃的透过率,近年来,国内外都做了较多的工作,如西德肖特厂一九七六年十二月发表了铅硅盐玻璃专利^[1],他们在氧化铅含量为35~72.5Wt%玻璃中,引入了 Na_2SiF_6 、 KF 及 KHF_2 等氟化物,均明显地提高玻璃的透过率,特别是蓝光的透过率(当样品厚度为100mm时,在波长为436nm处,透过率提高6%),紫外吸收截止波长也向短波方向移动了2.2nm。

国内方面1980年长春光机所在ZF7玻璃中添加了氟化物提高了玻璃的透过率。在波长为440~550nm范围内,透过率提高了3~5%,透过率为80%的位置能向短波方向移动35nm^[2], (样品厚度为50mm)。

为了深入研究氟化物在重燧光学玻璃中的消色规律,寻找最佳氟化物及其添加量,研究添加物的消色规律是目前急待解决的生产和科研课题之一。

本工作系统的将一、二、三、价氟化物引入到ZF7玻璃中,实验和研究了氟化物对重燧玻璃部分光学性质的影响。并讨论了一、二、三、价氟化物的消色规律,得到较好的结果。

二、实 验

(一) 实验方法:

本实验是在自动控温的硅碳棒电炉中进行的,使用的氟化物原料、产地、纯度、杂质等如表1中所示。实验采用粘土坩加料,铂坩二次熔炼方法,将做为基质玻璃的ZF7玻璃渣在100ml的铂坩中熔化,引入各种添加物,加料温度为1200℃,熔化温度为1220℃,熔化时间为1小时,搅拌转速为80r/min,均化好的玻璃降温至900℃出炉浇注,玻璃在茂福炉中退火,退火温度为400℃,保温1小时断电,降温速度为25℃/h。

(二) 样品的加工和测试

退火冷却后的玻璃，加工成 $25 \times 15 \times 5$ ， $25 \times 15 \times 10$ mm 的两块玻璃样品，两大面抛光，平行度 $< \pm 20 \mu\text{m}$ 。用外差接受法在岛津 UV-210 型光谱仪上测定光谱透过曲线，仪器精度为 $\pm 1\%$ ；玻璃折射率与色散用英产 V 棱镜折光仪测定，仪器精度为 2×10^{-5} 。

表 1 实验用原料的杂质含量

元素名称	产地	纯度	杂质含量			
			Fe	Pb	Cl	SO ₄
SiO ₂	招 远	99.78	0.007		0.0038	微量
B ₂ O ₃		99.86	0.0008		0.0038	0.09
As ₂ O ₃	湖 南					
PbO	上 海	99.31	0.003		0.01	0.01
LiF		≥ 98.0	0.004			0.02
NaF			0.01	0.01	0.01	0.1
KF ₂ H ₂ O		98.5	0.0005	0.002	0.002	0.02
KHF ₂	济 南					
MgF ₂	天 津	98.0	0.03		0.01	0.1
CaF ₂	天 津	98.0	0.025	0.01	0.02	0.15
SrF ₂	天 津	98.0	0.01	0.005	0.005	
BaF ₂	天 津	98.0	0.05	0.005	0.005	0.05
PbF ₂	广 州	≥ 99.0	0.002		0.01	0.01
ZnF ₂	北 京	≥ 97.0	0.001	0.003	0.005	0.005
CdF ₂	北 京		0.075			
YF ₃	天 津					
LaF ₃	上 海					
AlF ₃ ·3 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	天 津		< 0.003			
K ₂ SiF ₆	北 京	98.0	0.005	0.005	0.005	0.01
Na ₂ SiF ₆	广 州	≥ 97.0	0.01	0.01	0.02	
K ₂ TiF ₆	广 州	≥ 99.5	0.001	0.001	0.005	

(三) 实验结果

用做基质玻璃的 ZF7 玻璃位于光学玻璃领域图右上角，折射率 n_D : 1.8060，色散 $n_F - n_C$: 0.03178，玻璃的配方和引入原料如表 2 所示

系统试验添加物和添加量见表 3。基质玻璃的透过曲线见图 1。

1. 对添加氟化物的金属阳离子按不同价态分组后，看到基质玻璃光谱曲线发生如下变化（添加氟化物均以分子百分数计数）。

表 2

ZF7玻璃配方及引入氧化物

氧化物	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	K ₂ O
Wt%	26.20	70.25	0.20	0.50	0.30	1.70
mol%	56.24	40.60	0.37	0.32	0.13	2.33

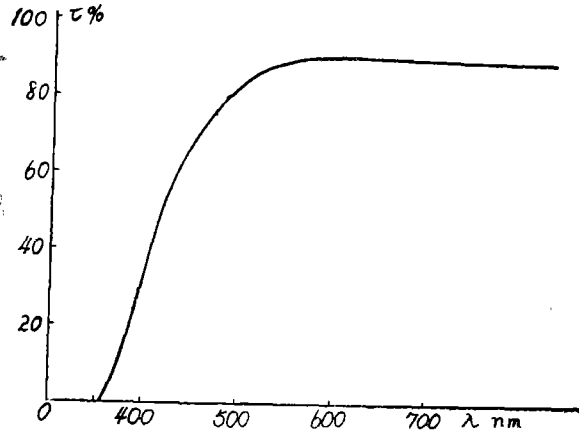


图 1 ZF7基质玻璃光谱透过曲线

(1) 一价氟化物: 当引入玻璃中的一价氟化物含量为 1% 时在整个可见光谱范围内, 增加光谱透过的顺序为: KHF_2 — LiF — NaF — KF (如图 2) 即离子半径 r 增大, 紫外吸收截止波长向长波方向移动。

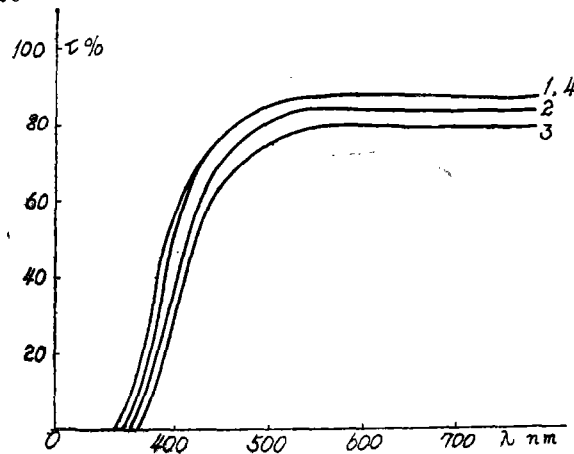


图 2 1%一价氟化物对 τ 的影响

1— LiF ; 2— NaF ; 3— KF ; 4— KHF_2

当引入到玻璃中的一价氟化物含量增加到 3% 与 5% 时, 基本上仍有上述规律存在, 只是在近紫外区 KF 增加 τ 的作用增大了 (图 3)

(2) 二价氟化物: 与一价的情况相同, 当引入到玻璃中的二价氟化物含量为 1% 时, 随阳离子原子序数的增加, 使光谱透过增加的幅度加大, 紫外吸收截止波长向长波方向移动, 加入 BaF_2 光谱透过 τ 出现全波段最低值 (图 4)。

表 3

系统试验添加物及添加量

添 加 物	LiF				NaF			KF			KHF ₂			
实验锅号	13	14	15	1	3	4	5	10	11	12				
添加物Wt%	0.26	0.78	1.30	1.81	0.42	1.26	2.10	0.58	1.74	0.59 0.78 2.34 3.91				
添加物mol%	1	3	5	7	1	3	5	1	3	5	0.7	1	3	5

添 加 物	MgF ₂			CaF ₂			SrF ₂			BaF ₂		
实验锅号	34	35	36	37	38	39	40	41	42	19	20	21
添加物Wt%	0.42	1.87	3.12	0.78	2.34	3.91	1.26	3.77	6.28	1.75	5.26	8.77
添加物mol%	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5

添 加 物	ZnF ₂			CdF ₂			PbF ₂			AlF ₃		
实验锅号	22	23	24	25	26	27	16	17	18	47	48	05
添加物Wt%	1.03	3.10	5.17	1.50	4.51	7.50	2.45	7.36	12.26	1.47	4.41	7.35
添加物mol%	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5

添 加 物	YF ₃			LaF ₃			K ₂ TiF ₆		K ₂ SiF ₆	Na ₂ SiF ₆
实验锅号	28	29	30	31	32	33	43	44	45	46
添加物Wt%	1.46	4.38	7.30	1.96	5.88	9.80	2.40	7.20	5.64	
添加物mol%	1	3	5	1	3	5	1	3	4	3

添 加 物	PbF ₂ 3%					PbF ₂ %	ZnF ₂ 5%			
添 加 物	LiF	NaF	KHF ₂	ZnF ₂	BaF ₂	CdF ₂	LiF	NaF	KHF ₂	BaF ₂
实验锅号	49	50	51	52	58	57	53	54	55	56
添加物Wt%	0.26	0.42	0.59	1.03	1.75	1.504	0.26	0.42	0.59	1.75
添加物mol%	1	1	0.7	1	1	1	1	1	1	1

当引入二价氟化物的含量为3%与5%时，重复上述规律。

添加一价与二价氟化物出现的上述现象可以用物质结构学说给予解释。

对于外层电子18的副族氟化物，我们试验了ZnF₂、CdF₂和PbF₂三种。如图5所示当引入这三种氟化物含量为1%时，在450~700nm的长波区，随着原子序数增大紫外吸收截止波长向长波方向移动，三条曲线在450nm处交叉。这说明原子序数小的Zn在近紫外区能较好的增加透射率，而原子序数大的PbF₂能在长波较好的增加τ。

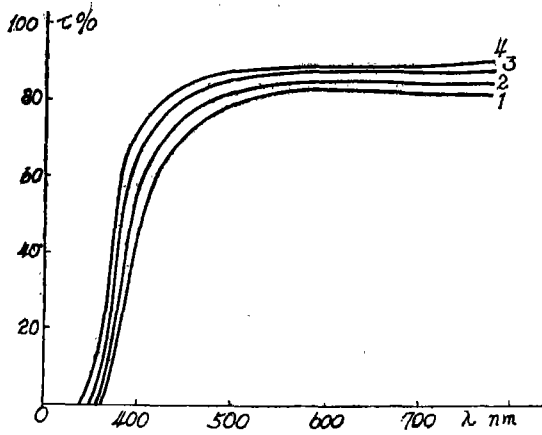


图3 5%一价氟化物对 τ 的影响
1—KF; 2—NaF; 3—LiF; 4—KHF₂

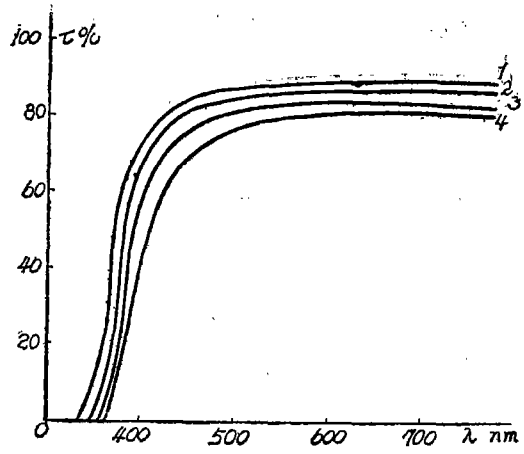


图4 1%二价主族氟化物对 τ 的影响
1—MgF₂; 2—CaF₂; 3—SrF₂; 4—BaF₂

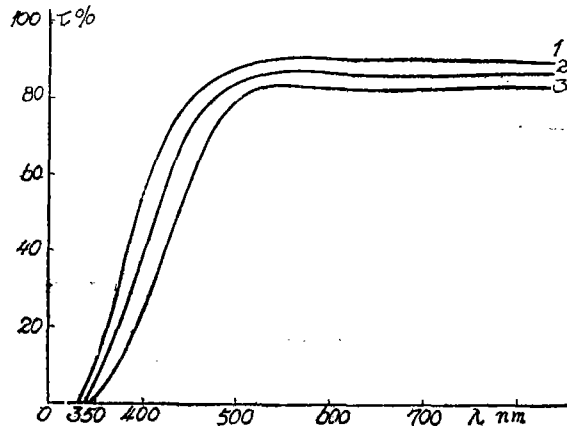


图5 1%二价副族氟化物对 τ 的影响
1—PbF₂; 2—CdF₂; 3—ZnF₂

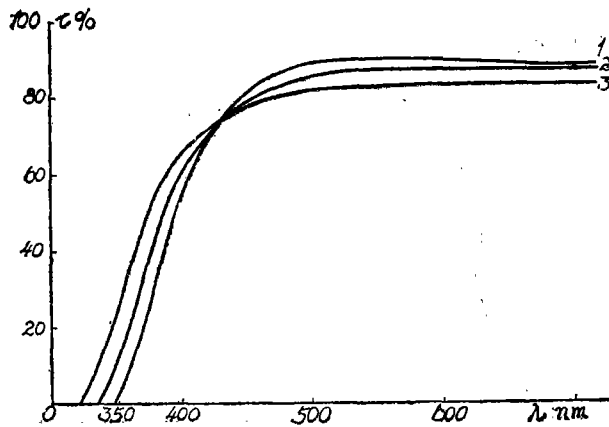


图6 3%二价副族氟化物对 τ 的影响
1—PbF₂; 2—CdF₂; 3—ZnF₂

当添加量增加到3%与5%时, PbF_2 保持了它在长波区增加 τ 幅度大的特点,而在短波区大大地提高了 τ 的增加幅度,使起波波长向紫外移动了12nm ($\tau=50\%$),相当于 τ 增加了8%左右;同时也降低了长波区 τ 的增加幅度。 ZnF_2 和 CdF_2 仍继续遵守1%含量时的变化规律,透过率除在短波区略有增加外,长波区亦有显著的增加。如图6所示。

这进一步说明二价副族阳离子原子序数的大小对光谱透过的作用是影响很大的,二价主族较二价副族改善紫外截止吸收要来的显著,其变化规律相似,规律性较强。

(3) 三价氟化物:当含量为1%时,在长波区(450~700nm),阳离子的原子序数越小,透过率的幅度增加越大(图7)。 AlF_3 增大光谱透过的幅度比 LaF_3 大2.5左右。在短波区随着原子序数的增大紫外截止波长向长波方向移动,如: LaF_3 比 AlF_3 的截止波长右移10nm左右。

引入量增加到3%与5%时重复上述规律。

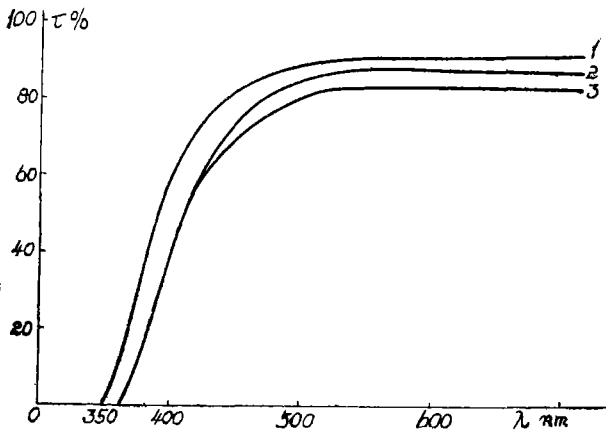


图7 1%三价氟化物对 τ 的影响

1— AlF_3 ; 2— YF_3 ; 3— LaF_3 ;

2. 对添加氟化物按添加量分组后,看到基质玻璃光谱透过曲线变化规律如下:

(1) 一价氟化物:随其在玻璃中添加量的增加,对其透过率的影响,大体上是随着引入量的增加而增大。紫外吸收截止波长向短波方向移动。 KF 在添加3%时出现极小值。 NaF 其透过率增加和添加量成反比,加入 KHF_2 , KF 的曲线较典型,透过率的增加和含量成正比,如图8所示。

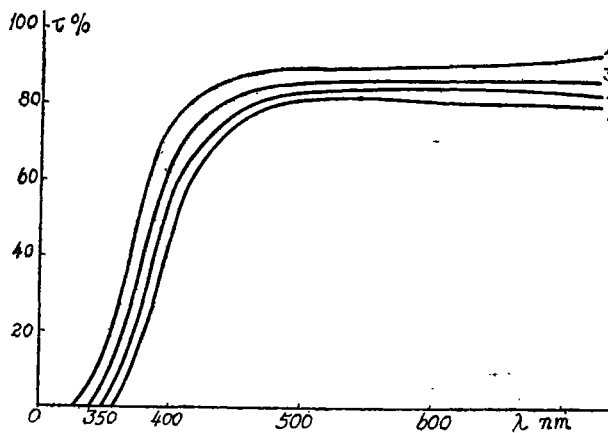


图8 KHF_2 对 τ 的影响

1—1%; 2—3%; 3—5%; 4—7%

(2) 二价氟化物: MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , ZnF_2 , CdF_2 按不同含量加入都能使紫外吸收截止波长向短波方向移动。对透过率的影响是添加 MgF_2 在可见光区透过率增加和添加量成正比。在5%处出现极大值, 继续增加玻璃析晶, CaF_2 , SrF_2 在420~720nm波段内, 和添加量成反比, 添加5%时玻璃分相。 BaF_2 , CdF_2 对透过率的影响较典型在420~700nm波段内, 透过率和添加量成正比, 7%时增加的最大, 继续增加玻璃出现析晶, 如图9所示。
 PbF_2 , ZnF_2 对透过率的影响是和添加量成反比。

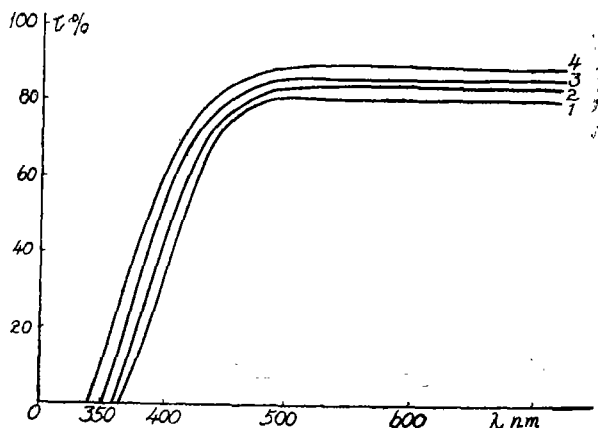


图9 BaF_2 对 τ 的影响

1—1%; 2—3%; 3—5%; 4—7%

(3) 三价氟化物: 添加氟化物不同量后, 紫外吸收截止波长均向短波方向移动, 对透过率的影响是和其添加量成反比, 以 YF_3 为例, 见图10。

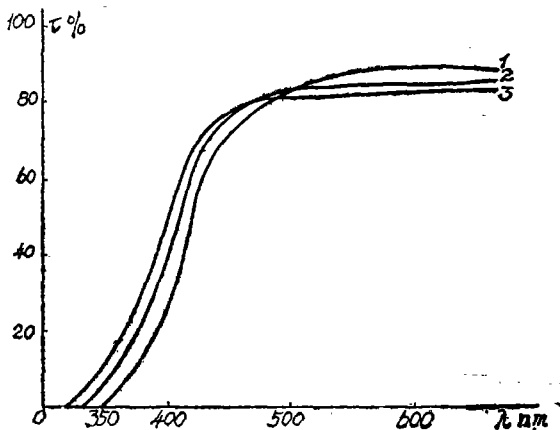


图10 YF_3 对 τ 的影响

1—1%; 2—3%; 3—5%

3. 二种氟化物进行组合

首先我们参照前面的实验结果, 将提高透过率大的氟化物及最佳添加量, 按光性增值正负偏差相互搭配着引入到基质玻璃中; 将3% PbF_2 与0.7% KHF_2 ; 1% LiF , NaF , BaF_2 分别组合后, 0.7% KHF_2 和3% PbF_2 组合的效果最好, 如图11所示, 光性变化情况见表4。

综上所述, 在多数情况下, 添加氟化物都使基质玻璃的光谱透过有较大程度的提高, 详见表5。

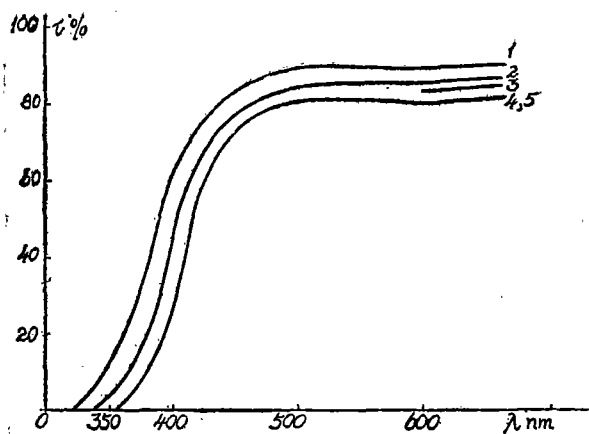


图11 在含3%PbF₂的玻璃添加其它的氟化物
1—0.7%KHF₂; 2—1%LiF; 3—1%NaF; 4—1%BaF₂; 5—1%ZnF₂

表4 添加单种氟化物及二种氟化物后光性增值

氟化物	引入单种氟化物产生的光性增值						与3%PbF ₂ 组合后光性增值				
	0.7% KHF ₂	1% LiF ₂	1% NaF	1% BaF ₂	1% ZnF ₂	3% PbF ₂	0.7% KHF ₂	1% LiF ₂	1% NaF	1% BaF ₂	1% ZnF ₂
Δn	-52	-20	-30	-28	-19	+33	+12	+34	+13	+22	+34
Δ(n _F -n)	-13	-16	-20	-18	-10	+20	+3	+17	+3	-3	+12

表5 添加氟化物前后ZF7玻璃光谱特性

原子价	元素	离子半径 (Å)	紫外吸收截止波长nm		蓝绿光透过率%			
					436nm		546nm	
			3mol%	5mol%	3mol%	5mol%	3mol%	5mol%
一价	Li	0.68	343	342	79.0	78.0	83.0	
	Na	0.97	344	346	81.0	81.0	85.0	84.0
	K	1.33	348	347			84.4	
	K;H	1.33	340	340	88.6		84.4	84.8
二价	Mg	0.66	341	339				
	Ca	0.99	342		79.8		84.8	
	Sr	1.12	342					
	Ba	1.34	346	343	78.0	76.0	83.0	
	Zn	0.74	348		77.0	78.0	85.6	85.0
	Cd	0.97	349		78.0	78.0	85.0	86.0
	Pb	1.20	350	344	77.0	78.0	84.0	84.0
	Al	0.51	340		78.0		86.0	
	Y	0.89	342	340	76.0	78.0	84.0	85.0
	La	1.02	350	348	76.0	76.0	82.0	83.0
基质玻璃			353		75.0		85.0	

三、讨 论

(一) 重燧玻璃的着色特点及机理。

中外科学工作者的工作结果表明^[4]：如果使重燧玻璃原料达到足够纯，并且不有意引入着色剂，重燧玻璃是无色的，故可认为重燧玻璃的着色，不是本征吸收，而是由于玻璃中存在着过渡金属着色杂质，这些过渡金属离子在玻璃中吸收不同波长的可见光使玻璃着色，通过光谱分析可以证明，在重燧玻璃中，光吸收完全是由于氧化铁 (Fe^{3+}) 和其他过渡金属着色杂质所引起的，氧化亚铁实际上并不存在^[4]。从玻璃原料的杂质分析和坩埚的杂质分析可知，主要杂质是过渡金属离子铁，故 Fe^{3+} 离子的存在是重燧玻璃着色的主要原因。

Fe^{3+} 的着色，不仅取决于它的浓度，也取决于它的结构状态及基质玻璃的组成^[7]。在玻璃中 Fe^{3+} 能以六配位和四配位两种结构状态存在。当以 $[\text{FeO}_4]$ 存在时，具有与硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 相似的结构，并能进入网络，此时 Fe^{3+} 着色加强，强烈吸收紫外和蓝光，使重燧玻璃着色。

属硅酸盐系统重燧玻璃的着色程度比含等量氧化铅和等量铁杂质的磷酸盐和硼酸盐玻璃严重^[3]。此为重燧玻璃的着色特点。

(二) 氟化物的脱色作用

我们在重燧玻璃中系统的加入一、二、三价氟化物后，其重燧的颜色变浅，透过率提高，多数的起波波长（紫外吸收截止波长）向短波方向移动如表 5 所示，其移动的基本规律是：在同族元素中随着阳离子半径的减少紫外吸收截止波长向短波方向移动。

这一实验结果可以认为是由于玻璃中的氟离子与铁离子生成了稳定的无色络合物 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，其光谱曲线在可见光区不产生吸收峰^[8]，苏联学者 И. И 基泰戈罗德斯基等则认为：在玻璃熔制过程中，氟离子与铁生成挥发性的氟化铁 (FeF_3) 而逸出。国内也曾有人研究过采用将转化为易挥发的氯化铁 (FeCl_3) 的方法，进行了从玻璃中除铁的试验，取得了一定的效果。

但是 J. Enns, W. Weyl 和 H. Radow, 的研究认为，氟的引入降低了铁在玻璃中的着色程度，不能用 FeF_3 的挥发来解释，而应该是由于氟与铁生成无色络合物 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的原故。此观点也得到了国内学者的承认^[9]。

由于目前国内外氟化物在玻璃中的消色机理方面的研究工作还很少见，因而对氟化物的消色规律只能作如下粗略的解释：加入氟化物紫外吸收截止波长向短波方向移动，顺序是随着离子半径的增大而减少的这一实验结果，可做如下的解释，在重燧玻璃中引入的氟化物有一部分生成无色的络合物 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，一部分生成 FeF_3 挥发掉，其余部分进入玻璃结构网络和硅氧四面体生成连续的均匀与统一的结构^[10]，它服从在玻璃中加入 R^+R^{++} 的规律，随着加入 R^+ 阳离子的半径的增加，紫外截止波长向长波方向移动，也和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 玻璃一样，随着玻璃中铁杂质含量的增加吸收曲线的紫外吸收截止波长向长波方向移动^[9]。反之吸收曲线的紫外吸收截止波长向长波方向移动，也说明了玻璃中铁杂质含量增加了，故可以认为氟化物的脱色能力也应是阳离子半径越小越好，氟化物添加量越多越好。

四、结 论

1. 氟化物对重燧玻璃有良好的消色作用，在 ZF7 玻璃中引入一、二、三价氟化物都

能程度不同的提高玻璃的透过率，尤其是近紫外和蓝光波段的透过率。

2. 加入一、二三价氟化物都能程度不同的使紫外吸收截止波长移向短波方向。其移动的基本规律是：在同族元素中随着阳离子半径的减小，紫外吸收截止波长向短波方向移动。

3. 加入一、二、三价氟化物使重燧玻璃透过提高的大小（在不影响光学性质和析晶性能的前提下）和氟离子的引入量成正比，即随着引入的克分子数的增加而提高。

参 考 文 献

- [1] D.T.offenlegungsschrift,2603450,1976。
- [2] 李秀芳, 杨延荣, 光学材料, 1982, 4, 33。
- [3] Erast Kordes, ernst wörster, Glastech, Ber, 1959, 267。
- [4] T.S.Stroud, Journal of the American Ceramic Society, 1971, 54, 401。
- [5] И.Е.Шапиро, Сметло и Керам, 1952, 12, 7。
- [6] J.S.Sfroud, Journal of the American Ceramic Society, 1971, 54, 554。
- [7] W.A.Wegl, «Coloured Glasses», 1964.94。
- [8] 郑国培, 玻璃与搪瓷, 1976, 4, 57。
- [9] 千福喜, «光学玻璃», 1982再版, 科学出版社, 180。
- [10] Ж.Г.Жуковец, Неорганические Материалы, 1974, 3, 518。