

LaK 747/509 玻璃配方的研究

米庆洲 吕文荣

摘要: 本工作中我们选择了 $B_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ 系统作为玻璃基础组成。最后获得的 LaK747/509 玻璃组成中, 不含有钍的成份。由于该玻璃具有一系列好的性质, 如析晶范围窄、析晶速度慢以及粘度大等等, 因此可以成功地在12—30L 铂锅中进行熔制, 并获得了尺寸为 $\phi 200 \times 25\text{mm}$ 的高质量玻璃。

一、前 言

无钍镧系玻璃的研究, 国内外均先后开展了较多的工作, Morey、泉谷彻郎等人^[1-9]曾作过某些较为系统的理论研究, 并发表了某些专利。国内一些单位也开展了某些类似研究工作, 取得了某些成果。747/509 镧系玻璃是一种光性优越的稀土玻璃, 由于原有配方中含有害元素, 性质不理想, 因而我们开展了747/509 镧系玻璃配方的研究工作。747/509 玻璃去钍试验所采用的系统比较多, 国内一些单位采用的系统是 $B_2O_3-La_2O_3-ZrO_2-CdO$, $B_2O_3-La_2O_3-ZrO_2-ZnO$, $B_2O_3-La_2O_3-ZrO_2-CdO-ZnO$ 等。以这几个系统作为基本组成, 适当加入一定量 SiO_2 , BaO , CaO 等氧化物, 先后定出一些符合747/509玻璃光学性质的配方。这些配方由于去掉了 ThO_2 , 存在的主要问题是: 析晶上限温度高, 析晶速度快, 粘度小, 不适于扩大生产, 很难满足光学设计的需要。

我们参照了国内有关747/509玻璃去钍工作经验, 根据文献^[10]及干福熹、钟奖生^[11]、姜中宏^[12]等人对硼酸盐玻璃的研究工作, 采用了 $B_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-CdO$ 系统, 在此基础上定出了符合747/509玻璃光性要求的配方。此配方析晶上限温度低, 析晶范围小, 析晶速度慢, 粘度较大, 能满足12L熔炼工艺要求。

二、实验方法和步骤

调整配方在硅碳棒电炉内进行, 用铂锅熔制。每次配料50g, 加料温度1300—1320°C, 搅拌温度1350°C, 断电后降至980—1000°C出炉, 取出光性和析晶条样品。

利用温度梯度炉测定玻璃的析晶性能。

用V一棱镜折光仪测定玻璃的折射率和色散。

配方定型后, 进行300ml, 2L, 12L扩大试验, 并作物理化学性能和工艺性能测试。

配方调整分两步进行:

第一、确定 LaK₃ 玻璃配方基本组成

B_2O_3 , La_2O_3 是高折射率, 低色散镧系玻璃的主要生成体和网络外体, 二者同时兼有高折射率, 低色散的优越光性, 因此 B_2O_3 , La_2O_3 是747/509玻璃中必需的组成部份。

Y_2O_3 : 据专利和一些科学工作者^[10]的计算系数, 其光学性能略优于 ThO_2 , 并且 Y_2O_3 和 La_2O_3 是同族氧化物。 Y_2O_3 的引入, 可以较有效的杂化 La_2O_3 , 克服在镧系玻璃中, 由于较难杂化 La_2O_3 而带来的析晶性能差、粘度小的不足。因此引入 Y_2O_3 代替 ThO_2 , 是目前747/509玻璃去钍的关键。

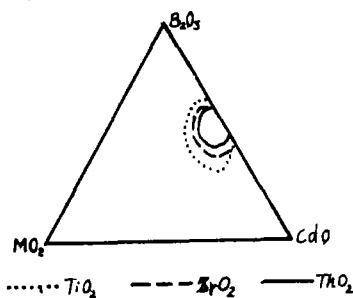


图1 B₂O₃—MO₂—CdO 三元系统玻璃生成图

ZrO₂: 镧系玻璃中可以引入的四价氧化物, 有TiO₂、ThO₂、ZrO₂。其中ThO₂有放射性, 不能考虑; TiO₂有较大玻璃生成范围(见图1 B₂O₃—CdO—RO₂系统)但色散又相对偏高, 在747/509玻璃中, 从光性考虑不能采用。ZrO₂在镧系玻璃中有较大的玻璃生成范围(图1, 4) ZrO₂的高折射率, 低色散的光学性能略次于ThO₂, 因此在无钍的747/509配方中ZrO₂也是主要组成。

CdO: CdO 具有仅次于 Y₂O₃、ThO₂、ZrO₂ 的光学性能, A. Dietzel认为Cd是六配位, 也可以是四配位, K. N. Sun认为Cd和Pb, Zn一样, 在玻璃中是假二配位, 多数科学工作者^[12]认为Cd在玻璃中是六配位。他们认为CdO是能较好地改进玻璃析晶性能的中间氧化物。

由图2可见, C₂O₃—La₂O₃—RO三元系统中, CdO 有较大的生成范围, 因此在747/509玻璃配方中引入CdO可以改进析晶性能。因此, 我们初步确定747/509去钍配方的基本组成是B₂O₃—La₂O₃—Y₂O₃—ZrO₂—CdO。

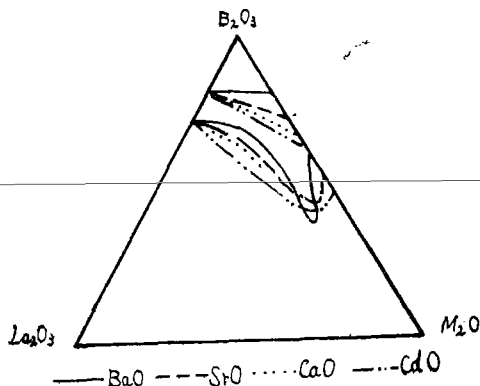


图2 B₂O₃—La₂O₃—MO三元系统玻璃生成范围

第二、调比例, 确定析晶性能好的747/509配方

1. 调 B₂O₃与SiO₂ 的比例

在硼硅酸盐玻璃中, 硼可能有一部份由四面体变成四面体。[BO₄]⁻是带有负电的, 带有相同电荷四面体彼此不能联接, 必须由中性的[BO₃], [SiO₄]团给以间隔。因此引入一定量的SiO₂代B₂O₃时, 会使[SiO₄]代替[BO₃], 并使[BO₃]在合适的条件下转成[BO₄]⁻, 增加了三度空间结构, 提高了玻璃粘度, 降低了玻璃析晶倾向。

2. 调La₂O₃与Y₂O₃比例

由于网络外体 La₂O₃和 Y₂O₃ 离子半径、场强各有不同, 因此寻求La₂O₃:Y₂O₃适当比例, 使修饰体最有效地充添骨架空隙及合理满足离子共价键这一要求, 是改进析晶性能的重要一环。据 W. Geffcken 专利^[3]指出: B₂O₃—La₂O₃—Y₂O₃ 三元系统中, 当 La₂O₃:Y₂O₃ 比为4—6时, 是析晶最佳区(见图3), 因此在多元的B₂O₃—La₂O₃—Y₂O₃—ZrO₂—CdO

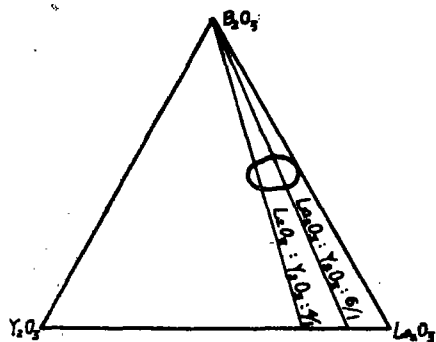


图3 B₂O₃—La₂O₃—Y₂O₃三元系统玻璃生成范围及最佳比例(Wt%)

中寻找这一比例范围, 调整好 La₂O₃:Y₂O₃在玻璃中恰当比例, 可以改进玻璃的析晶性能。

3. 确定ZrO₂和CdO的含量

在LaK玻璃中ZrO₂是唯一能代替ThO₂的四价氧化物, 无论是 B₂O₃—CdO—MO₂三元系统(见图1)还是 B₂O₃—La₂O₃—MO₂系统, 均有较大的玻璃生成范围, 同时还兼有良好的光学性能。在 B₂O₃—La₂O₃—ZrO₂三元系统中, La₂O₃:ZrO₂ 的比例为5:1时, 析晶性能最好。因此在多元的747/509玻璃中, 适当找出这一比例, 能改善玻璃的析晶性能。

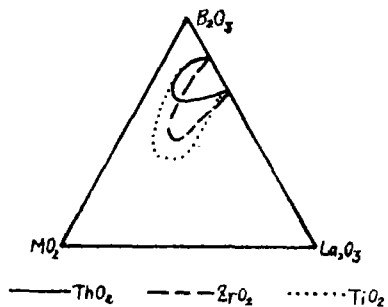


图4 B₂O₃-La₂O₃-MO₂ 三元系统玻璃生成范围

众所周知，在镧系玻璃中可以引入大量 CdO 以改进玻璃析晶性能，但我们考虑 CdO 光学性能较差，目前原料中含有着色杂质较多，生产出的玻璃光吸收不理想，加上氧化镉侵蚀铂的作用较强，引入量多了易产生黑三角状铂酸盐析晶。因此，在配方调整时要选择适当的 CdO 含量。

三、实验结果

调 B₂O₃:SiO₂ 比的结果，见图 5、6。从图可见 B₂O₃:SiO₂ 为 6.35 时析晶较好。

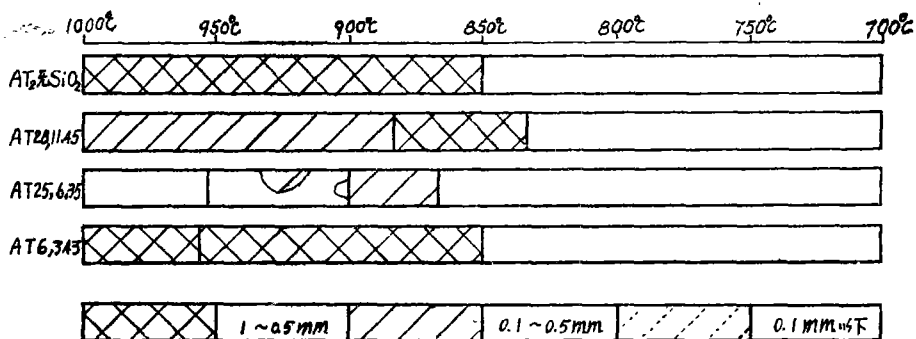


图5 调 B₂O₃:SiO₂ 比及析晶程度

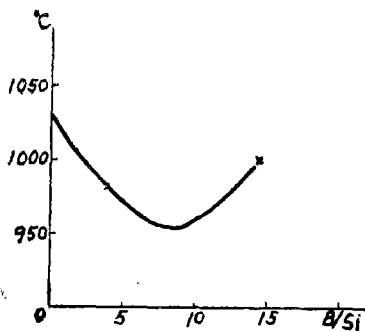


图6 调 B₂O₃:SiO₂ 析晶上限温度

调 La₂O₃:Y₂O₃ 比的结果，见图 7。从图 7 可见，Y₂O₃ 在无钼 747/509 玻璃中，当含量为 6~10% 时，析晶性能均较好，

ZrO₂: 在调完 B₂O₃:SiO₂ 及 La₂O₃:Y₂O₃ 比之后，把 ZrO₂ 从 4% 增加至 8% 时玻璃析晶略有好转，但改进不大。当完全去掉或低于 4% 时，析晶又明显变坏，在 747/509 配方中，选定 ZrO₂ 含量为 7.5% 便和 La₂O₃ 的比值近似于 1/5 左右，接近其析晶最佳区，这和 B₂O₃-La₂O₃-ZrO₂ 三元系统中，ZrO:La₂O₃ 比结果相符合。

最后调试 CdO 含量为 7.5%。在不大幅度变动 CdO 的含量时，对玻璃本身的析晶影响不大，747/509 无钼光学玻璃定型配方见表 1。

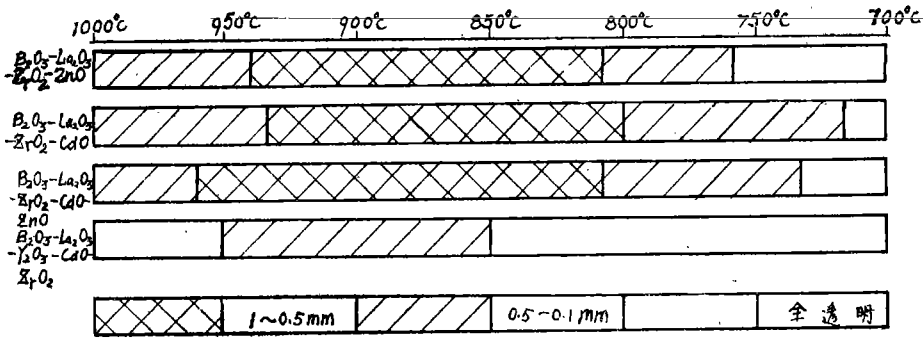


图7 调 $Y_2O_3:La_2O_3$ 比及析晶情况

表1 LaK₅玻璃配方

成 份	B ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CdO	ZrO ₂	As ₂ O ₃
配 方	32.8	4.3	41.9	6.0	7.43	7.43	0.32

工艺性能和物化性能见表2、3。

表2 747/509玻璃增加1Wt%氧化物的光性变化及其它

	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	CdO	退火增值	出炉温度
Δn	-35	24	24	30	15	62~67	980~1000℃
$\Delta(n_F - h_1)$	-15	10	10	16.5	10		

表3 747/509 玻璃物化性质

光学性能			膨 胀	软 化	退 火	化 性		析晶范围
n_D	$n_F - h_C$	v	系 数	温 度	温 度	耐 潮	耐 酸	℃
1.7468	0.01466	50.9	66×10^{-7}	696℃	682℃	1—2	4	850~960

熔炼12L质量情况：成品率50%，条纹1C，气泡C级，光性一级，光吸收5级。

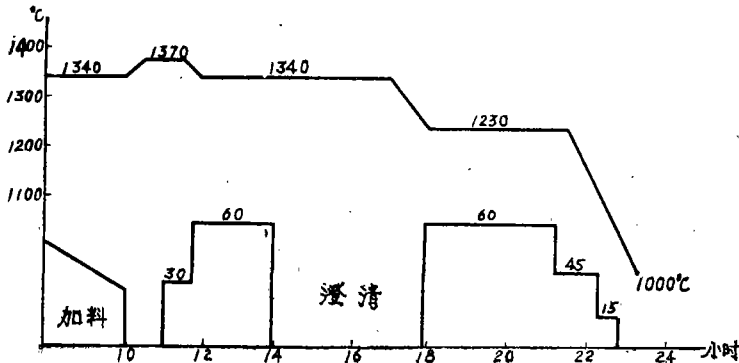


图8 747/509 玻璃熔制工艺规程。(12L)

四、讨 论

1. 高折射率，低色散性能的获得

747/509 玻璃是无钍的边缘光性商品玻璃，各种氧化物光学性质的变化规律，用一般的计算系数不能满足调光性的要求，必须先取得在 747/509 玻璃中某几种氧化物的光性变化规律，才能在满足光性的前提下，改进玻璃的析晶性能。为求得这一规律，应注意以下两个问题：

(1) 排除工艺条件对玻璃光性的影响。

在小型试验过程中，由于熔炼和退火工艺很难重复，造成 n_D 有较大偏差。因此可以进行多次试验并在保证不引起结构变化的前提下，较多量地引入待测氧化物的含量，来求得各种氧化物对 747/509 玻璃光性的影响。

(2) 求出各种氧化物光性相对比值。

在调整光性时，不但要注意光性变化的绝对值，而且还要求得 Δn_D 和 $\Delta(n_F - n_C)$ 。比值越大，引入玻璃后，越趋向于高折射率，低色散方向，因此求得此比值是十分重要的。在 747/509 玻璃中，引入氧化物的 $\Delta n_D / \Delta(n_F - n_C)$ 比值如表 4。

表 4 加 1Wt% 各氧化物 Δn , $\Delta(n_F - n_C)$ 和它们比值

成 份	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	CdO
Δn	-35	24	24	30	15
$\Delta(n_F - n_C)$	-15	10	10	16.5	10
$\Delta n / \Delta(n_F - n_C)$	2.34	2.4	2.4	1.82	1.5

从表 4 可以看见，在玻璃中以 La₂O₃, Y₂O₃, B₂O₃, ZrO₂, CdO 为顺序，光性越来越不利于 747/509 玻璃。

为了得到上面的精确值，可以作不同引入量的色散和折射率变化关系曲线，一般可近似直线，这个直线的斜率即所求的比值。

2. 调整 B₂O₃:SiO₂ 比、改进析晶性能

以 B₂O₃-La₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-CdO 为基本组成的玻璃，必须引入一定量的 SiO₂，才能得到析晶性能较好的玻璃。从图 5 可以看出不含 SiO₂ 的玻璃析晶性能很差。从 1030℃ 左右到软化点，玻璃全部失透，且析晶速度很快。引入一定量的 SiO₂，析晶性能好转。由图 6 可见，当 B₂O₃:SiO₂ 分子比在 6.35 左右，玻璃析晶上限很快出现极小值。大于或小于 6.35，玻璃的析晶上限温度均升高。

引入一定量的 SiO₂，使玻璃内 [BO₄]⁻ 增多。由于每个 [BO₃] 转变成 [BO₄]⁻ 四面体，需要吸收一个氧离子。这样促使已经断裂的结构，重新联结起来。形成较完整的网络结构。由于两个四面体 [BO₄]⁻ 之间，必须有中性的 [SiO₄], [BO₃] 隔离。因此 SiO₂ 引入了网络结构，从而使玻璃粘度增大。SiO₂ 的引入，起到了修补网络结构的作用，使玻璃趋于稳定。但 SiO₂ 的量继续增加，并超过了 [BO₄]⁻ 四面体存在的极大值时（实质上硼的量相对减少了）已经形成的网络又会遭到破坏，使析晶变坏。不同的硼酸盐系统的 B₂O₃:SiO₂ 比是不一样的。在稀土玻璃中，随高场强大半径阳离子增多，所需 SiO₂ 的量越来越少，即 B₂O₃:SiO₂ 之比越

来越大。

3. Y_2O_3 杂化 La_2O_3 , 改进析晶性能

加入二种以上网络外体, 其玻璃生成范围比加单一网络外体离子要大, 这一点已被动力学观点所说明。 Y_2O_3 引入747/509玻璃后, 在配位数和场强等方面有效地杂化了 La_2O_3 , 改进了玻璃的析晶性能 (见图7)。

根据E. M. Levin^[3, 14]等人的实验结果 (见表5), 钇的氧化物和在 $B_2O_3-Y_2O_3$ 二元系统玻璃中以六配位存在, 结构模型如图9。

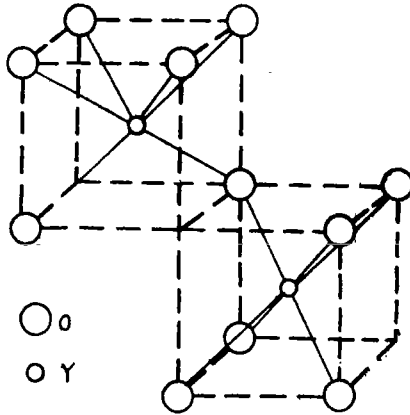


图9 Y^{+++} 六配位结构模型

钇要求有六个氧离子配位形成 $Y_2O_3 \cdot B_2O_3$ 的初晶结构。 La^{+++} 占据着八配位空隙, 形成 $La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ 结构。 Y^{+++}, Zr^{+++} , 二者占据玻璃结构中不同空隙。所以在玻璃冷却和形成过程中, Y^{+++} 要求六配位, 而 La^{+++} 要求八配位。形成结晶的倾向是相互制约的。使得各自形成结晶的机率将大大减小。 Y^{+++} 的配位数不同于 La^{+++} 是杂化 La^{+++} 的主要因素。

由于三价钇离子的场强大于二价的铈, 镉离子, 在我们选定的配方中, 引入一定量大场强离子时, 因为交出“游离氧”的能力较小, 也能阻止玻璃析晶。 Y^{+++}, La^{+++} 是同族元素, 但场强不同, 它们吸引氧离子在自己周围的能力也不同 (见表5电负性)。

表5 四种离子结构参数及结晶特征

名 称	离子半径	电负性	配位数	结 晶 形	偏晶温度
Ba^{++}	0.135mm	1.0	8	$BaO \cdot 4B_2O_3$	—
La^{+++}	0.104	1.1	8	$La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$	1132
Cd^{++}	0.099	0.9	6	$CdO \cdot 2B_2O_3$	935
Y^{+++}	0.093	1.2	6	$Y_2O_3 \cdot B_2O_3$	1375

由于互相干扰了各自要求排列成有序晶体的结构能力, 减慢了玻璃析晶速度。因此利用二者场强不同的杂化作用, 也是 Y^{+++} 能有效杂化 La^{+++} 的第二个因素。

所以引入 Y_2O_3 能有效地杂化 La^{+++} , 降低析晶温度, 缩小析晶范围, 增大玻璃粘度, 改善玻璃析晶性能。我们的试验, 也证明了在多元747/509玻璃中, 当 Y_2O_3/La_2O_3 之比大于四分之一或小于六分之一, 玻璃析晶性能均变坏 (见图7)。这个结论和W. Geffcken^[3]在 $B_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3$ 三元系统中所得结果相一致。

4. 获得析晶性能较好的747/509去钍玻璃

我们所定747/509玻璃配方中出现的析晶，与其它超重冕光学玻璃一样，可分二种。一种是因为熔炼温度偏高，熔炼时间长，玻璃中的一些重金属离子和硝酸盐对铂坩埚的侵蚀，生成铂酸盐结晶，灯光下观察是一些小闪光点，数量较多。在偏光显微镜下观察，为黑三角形或六边形的小晶体，其大小与工艺条件有关。选择合适的熔炼工艺和在配料中少用或不用硝酸盐，是可以避免这类晶体出现的。另一种晶体是玻璃本身析出的晶体，在析晶范围内如保持时间较长，则析出一种白色放射状的多晶，通过快速降温，提高出炉温度可以消除。

现在定型的747/509玻璃配方已初步满足了扩大生产对析晶性能的要求（12L）。该玻璃的析晶上限温度较低（950~960℃），较无钷系统降低约80℃。析晶范围较窄，约100℃。较无钷系统缩小100℃。析晶速度较小，只有无钷系统的十分之一左右。（见图10所示），因玻璃粘度较大，有利于浇注和越过析晶区。

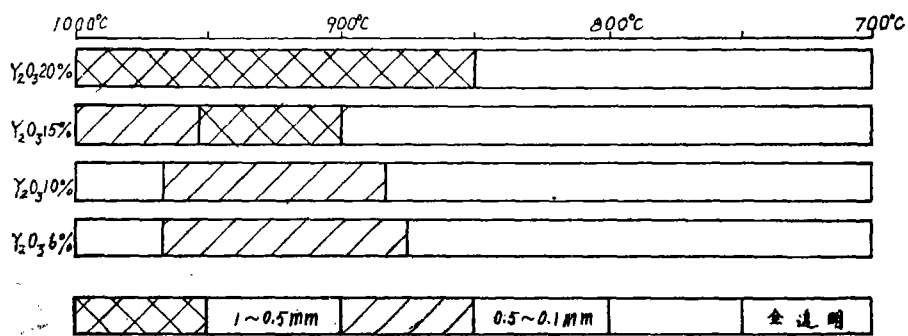


图10 各系统的析晶情况

五、结 论

通过无钍747/509玻璃配方调整可得如下结论：

1. 氧化钷的引入，改进了无钍747/509玻璃的析晶性能，基本满足了12L熔炼工艺要求。
2. 在调整配方中，所采用的方法如选择玻璃组成，调整比例，求极值等，在定型新品种商品光学玻璃过程中，证明可用。
3. 有关玻璃结构的规律，在定型商品光学玻璃可用以指导工作，在调整747/509无钍玻璃配方过程中，得到的有关结果和解释与简单系统工作结果相一致。

参 考 文 献

- [1] G. W. Morey; The Availability of Optical Glass in America, J. O. S. A., 1938, 28, 5.
- [2] K. N. Sun & L. L. Sun; Neutron Absorbing and Transmitting Glasses, Glass Ind., 1950, 31, 507.
- [3] W. Geffcken & M. Faulstich; Optical Glass with High n_d and High ν_d -Value, U. S. P., 1961, 300981; Thorium Free Optical Glass of High Refractive Index, U. S. P., 1963, 3080240; Rare Earth Containing Borosilicate Glasses of High n_d and High ν_d -Values, U.S.P., 1965, 3174871.
- [4] E. Leitz; Improvements in or Relating to Glasses, B.P., 1969, 1150838.
- [5] 泉谷彻郎，新種光学ガラスの基礎的研究，大版工業技术实验所报告，1958，第311号。

- [6] G.F. Brester et al., Lanthanum and Barium in Glass-Forming System, J. Soc. Glas. Tech., 1947, 31, 153.
- [7] E. Stransky, The Reaction Between La_2O_3 and B_2O_3 , Z. Phys. Chem., 1970, 243, 1/2, 86.
- [8] 今岡 稔; 硼酸盐系のガラス化范围について, 窯业协会誌, 1961, 69, 9, 282.
- [9] 今岡 稔; 山崎敏子, 硼酸盐ガラスの光学性质, 窯业协会誌, 1962, 70, 4, 89.
- [10] W. Geffeken, Optilcal Glass Having Extremely High Refractive Index and v_d -Values, U. S. P., 1965, 3193400.
- [11] 钟奖生, 干福熹; 硼酸盐系统玻璃性质的综合研究, 硅酸盐学报, 1962, 1, 3, 119.
- [12] 姜忠宏; 高折射率低色散光学玻璃的研究, 硅酸盐学报, 1963, 2, 1, 21.
- [13] E.M. Levin et al; Immiscibility and the System Lanthanum Oxide-Boric Oxide, J. Amer. Cer. Soc., 1961, 44, 87.
- [14] E. M. Levin; Liquid Immiscibility in the Rare Earth Oxide-Boric Oxide Systems, Phys. Chem. Glasses, 1966, 7, 90.

A Study of the Glass Composition of LaK 747/509

Mi Qingzhou Lü Wenrong

Abstract

In this work we chose B_2O_3 — La_2O_3 — Y_2O_3 — ZrO_2 system as the base glass composition. The glass composition of LaK 747/509 which we obtained at last is free of Thorium. Because this glass has a series of good properties such as narrow devitrification range, Slow devitrification speed and high viscosity etc, so it can be melted successfully in 12—30L platinum pot and glass blocks about $\phi 200 \times 25\text{mm}$ with good quality were obtained.