

透6 μ m无锆铝酸钙红外光学玻璃

李玉林 杨广治 王世焯

摘要: 为了降低玻璃的制造成本,本文叙述了在玻璃组成中不含二氧化锆的玻璃。由于该种玻璃具有一系列优越性质,如4—5 μ m区域红外透过率好,弹性系数高等等。因而对发展红外技术很有用。

一、前 言

铝酸钙玻璃透红外光波长可达6 μ m,由于玻璃的软化温度高,机械强度高,在红外新技术应用中,是很有适用价值的红外光学材料。

有关铝酸钙玻璃的研究,国内外玻璃工作者已从不同角度进行了多方面工作^[1]。由于铝酸钙系统的玻璃生成能力很差,玻璃析晶倾向大,熔制温度高,这为红外玻璃适用配方的研制,构成了一系列技术难题。用引入SiO₂、GeO₂等玻璃生成体氧化物,加强玻璃网络结构的小办法来改进玻璃的稳定性也存在一系列问题。因为引入SiO₂会使玻璃的红外透过截止波长移向短波,使玻璃的红外透过性质变差。向玻璃中引入GeO₂虽可以降低熔制温度,降低析晶倾向,但GeO₂价格高昂,使玻璃成本过高,会影响玻璃的广泛应用。

本工作是在过去《低锆铝酸钙红外光学玻璃》研究的基础上,进一步开展了无锆铝酸钙玻璃系统的研究。工作中系统地研究了析晶性能及其他物化性质之间的关系,找出了各种氧化物对Al₂O₃/CaO系统玻璃析晶本领、物理化学性质的作用规律。最后研制成功了性能优良的定型配方。突破了铝酸钙玻璃整流罩成型的关键技术。可以按需要批量生产,供给使用。

二、实验工作

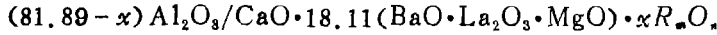
熔制玻璃用原料为化学试剂或工业纯。原料粉料在加料前必须混合均匀。玻璃熔化在硅碳棒电阻炉中进行。使用铂坩埚作容器,用铂搅拌器搅拌。每次配料量100g。加料温度为1480℃左右。为使试验玻璃的结果可靠,玻璃的熔制工艺应尽量保持一致。玻璃出炉浇注成型后送退火炉中退火。冷却后,加工成各种测试样品。玻璃的析晶本领用梯温炉测定。玻璃的化学稳定性(耐酸性能)采用表面失重法测定。

(一) 各种氧化物对无锆铝酸钙玻璃析晶本领的影响

1. Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ 的作用

Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺等阳离子具有18或(18+2)电子层结构,极化作用最强。将该类阳离

子引入



系统中, 对玻璃液相线的影响如图 1。

实验结果指出, 将 ZnO 、 CdO 、 PbO 引入 Al_2O_3/CaO 系统中后, 玻璃的液相线温度均发生变化, 其中 Pb^{2+} 显著降低了该系统的液相线温度。液相线温度最低。

2. V^{5+} 的作用

V_2O_5 具有较低的熔点 ($690^\circ C$), 而且具有较低的[电荷/质量]比值, 这对于降低玻璃熔化温度, 延长红外波段是有利的。图 2 是引入 V_2O_5 对玻璃液相线温度的影响。

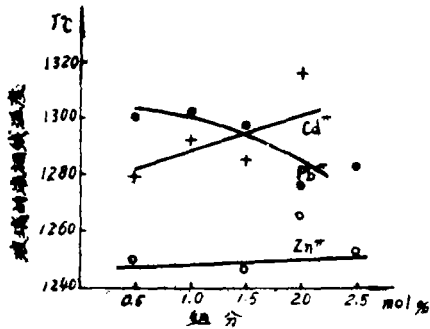


图 1 含有 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的 Al_2O_3/CaO 玻璃的液相线温度

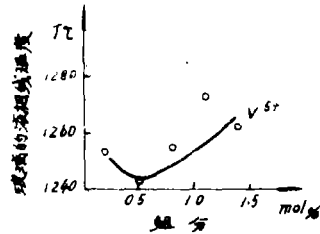


图 2 V^{5+} 对 Al_2O_3/CaO 玻璃液相线温度的作用

3. Ge^{4+} 的作用

众所周知, GeO_2 是一种玻璃生成体氧化物, 由于 Ge^{4+} 具有低的[电荷/质量]比值, 所以对该系统玻璃的稳定性及红外光谱均具有良好的作用。事实证明: 将 GeO_2 引入该系统中, 大大降低了该系统玻璃的液相线温度, 结果见图 3。

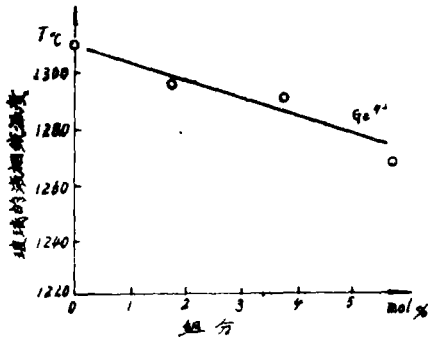


图 3 Ge^{4+} 对 Al_2O_3/CaO 玻璃液相线温度的作用

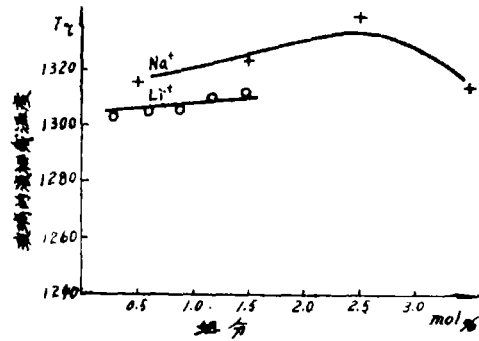


图 4 Li^+ 、 Na^+ 对 Al_2O_3/CaO 玻璃液相线温度的作用

4. Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及一些高价阳离子的引入

实验结果见图 4, 5, 6, 7。由图可以看出: 一、二价阳离子的引入虽然提高了玻璃的液相线温度, 但在一定范围内表现并不十分显著; 而高价阳离子, 诸如 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 等的引入, 尽管引入量不多, 但使玻璃的析晶本领迅速恶化, 玻璃析晶上限温度有的超过 $1340^\circ C$ 。显然, 由于这些阳离子的引入, 使玻璃变得极不稳定。玻璃的工艺性能变差。

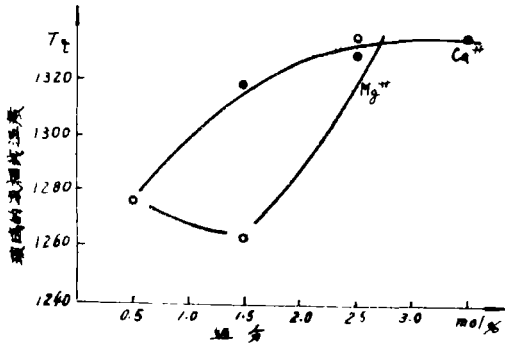


图5 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 玻璃液相线温度的作用

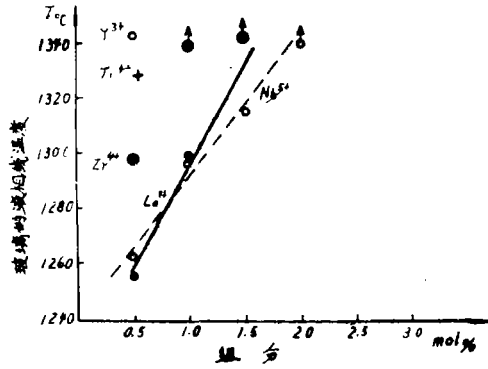


图6 高价阳离子对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 玻璃液相线温度的作用

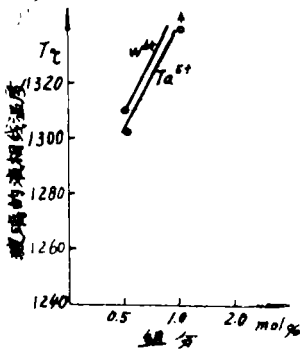


图7 W^{6+} , Ta^{5+} 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 玻璃液相线温度的作用

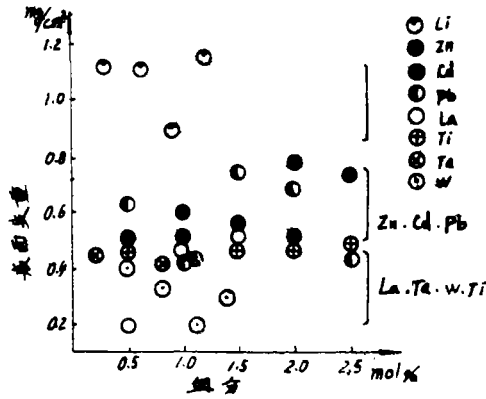


图8 各种阳离子对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 玻璃耐酸能力的影响

(二) 各种氧化物对无锆铝酸钙玻璃化学稳定性的作用

将 Li_2O , ZnO , CdO , PbO , La_2O_3 , Ta_2O_5 , WO_3 等氧化物引入 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 系统中, 对该系统玻璃耐酸失重的作用。见图8。由图, 我们可以看出, Li^+ 等低价阳离子的引入, 使该系统玻璃具有较高的表面失重量 ($0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上), 亦即化学稳定性最差。 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 等高价阳离子的引入, 使该系统玻璃具有中等程度的表面失重 ($0.5\text{mg}/\text{cm}^2$), 亦即化学稳定性与引入 Li^+ 的结果相比较变好。而 La^{3+} , Ta^{5+} , W^{6+} 等高价阳离子引入, 则大幅度降低 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 系统玻璃的表面失重量, 显著改善了玻璃的化学稳定性。

(三) 各种阳离子对铝酸钙玻璃红外透射光谱的影响

将 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} 等各种阳离子引入 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 系统中, 玻璃红外透射光谱后截止波长位置会发生变化, 其结果见图9, 10, 11, 12。

由图, 我们可以看出: 随着这些阳离子的引入, 一般使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 系统玻璃的红外透射光谱后截止波长向长波方向移动, 其中以 Zn^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , W^{6+} 的作用较为显著。

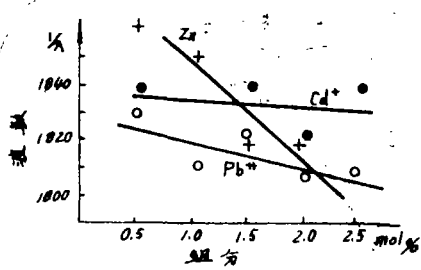


图9 各种阳离子对Al₂O₃/CaO玻璃红外透射光谱的影响

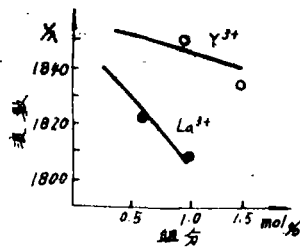


图10 Y³⁺, La³⁺对Al₂O₃/CaO玻璃红外透射光谱的作用

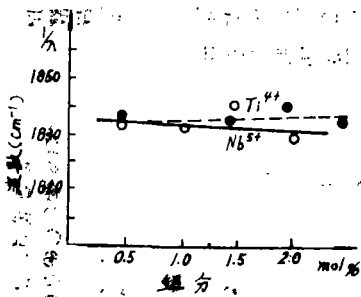


图11 Ti⁴⁺, Nb⁵⁺对Al₂O₃/CaO玻璃红外透射光谱的作用

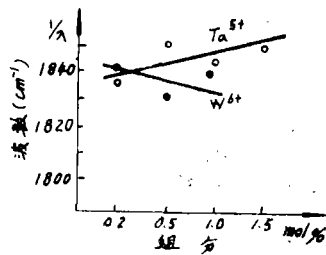


图12 Ta⁵⁺, W⁶⁺对Al₂O₃/CaO玻璃红外透射光谱的作用

三、结果分析与讨论

以上实验结果指出：无锆无硅铝酸钙玻璃较之铝、钙磷酸盐玻璃及低锆铝酸钙玻璃更加不易形成稳定玻璃。在上述玻璃析晶能力的系统实验中，Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺等高价阳离子的引入明显降低了玻璃的析晶上限温度，其中以Pb²⁺的作用最为显著。这是因为在某些情况下，铅离子有可能作为玻璃网络结构的离子存在。它的配位数低，并且铅离子与邻近氧的结合是共价键。铅离子的作用如同架桥似的连接起两个孤立的结构单元。Pb²⁺的这种作用显然有利于玻璃结构网络的加强。所以，向Al₂O₃/CaO系统中引入PbO，可以显著改善玻璃的稳定性。Zn²⁺具有共价键性质，其离子半径和Cd²⁺分别为0.74 Å，0.97 Å，都不太大，所以引入ZnO、CdO均可以改善玻璃的稳定性，但效果较PbO差。向Al₂O₃/CaO系统中引入V₂O₅能显著降低玻璃的液相线温度（见图2），这是由于钒离子与氧形成的4配位，其中三个氧与钒离子形成双键。因此，Zachariasen学说曾预言V₂O₅可以形成玻璃。在V₂O₅-P₂O₅系统中，V₂O₅的含量能达到89%，这也可以说明V₂O₅有促进玻璃网络稳定的作用。Al₂O₃/CaO系统中，引入其他阳离子诸如：Na⁺、Li⁺及La³⁺、Y³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Nb⁵⁺、W⁶⁺等均对该系统玻璃的生成能力产生不利影响，这是由于Li⁺及Na⁺等离子电负性低，与氧形成的键实际上是离子键，显然不能进入网络。而La³⁺等高场强阳离子容易产生局部的积聚作用，势必削弱结构网络，从而使Al₂O₃/CaO玻璃的析晶本领显著增加。在Al₂O₃/CaO系统的化学稳定性实验中，按其结果可以划分为三种情况：

- ①以Li⁺为代表的高失重区；
- ②以Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺为代表的中等程度失重区；
- ③以La³⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺为代表的低失重区。

显然，在第一种情况下，由于用碱金属氧化物（Li₂O等）取代 Al₂O₃/CaO 后，结构网络的断裂程度增加，使玻璃的表面失重高达 1.0mg/cm² 左右，耐酸能力差。而用 La³⁺, Ti⁴⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ 等高价阳离子取代 Al₂O₃/CaO，则表面失重最低（仅为 0.3mg/cm² 左右）耐酸性能最好。这是由于尽管 La—O 的键力较低，但由于其在酸溶液中的溶解度也低，因此，含高价阳离子玻璃的耐酸性能均表现很好。各种阳离子对该系统玻璃红外透射光谱的影响，可用双原子振动模型表示（如下式）：

$$\bar{\nu} \propto (f/\mu)^{1/2}$$

式中：f—力常数，μ—阳离子质量，

$\bar{\nu}$ —振动频率

在铝酸盐玻璃中，由于 Al₂O₃ 的〔电荷/质量〕比为 0.111，数值较小，故显示有较远的红外透过波长。如向系统中引入 SiO₂（见图13），由于 Si⁴⁺ 的〔电荷/质量〕比为 0.142，比值较 Al₂O₃ 大，所以使该系统玻璃后截止波长向短波方向移动，红外透过性质变差。

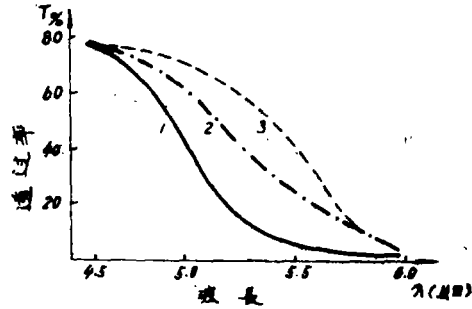


图13 含Si⁴⁺ Al₂O₃/CaO玻璃的红外透射光谱
 1—含8%SiO₂(mol%)
 2—含2%SiO₂
 3—不含SiO₂

四、定型配方及工艺

在进行系统实验的基础上，我们找出了各种阳离子对 Al₂O₃/CaO 系统玻璃的作用规律。在总结和分析这些规律的基础上，确定了HWC32的玻璃配方（见表1）。

表 1

组分 牌号	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	La ₂ O ₃	PbO	MgO	SiO ₂	ZnO	V ₂ O ₅	其它
HWC32	25—30	55—60	5—10	0—5	0—5	5—10	0—5	0—5	0—5	0—5

玻璃具有良好的红外透过性质，在 4.8μm 处透过大于 80%，在 5μm 处不少于 70%（玻璃厚度 d = 2mm）。在红外玻璃领域图中的位置见图14。玻璃的物理化学性质见表 2。

表 2

性质 玻璃	n _D	n _F - n _C	ν	α × 10 ⁻⁷ /°C	T _g /°C	d/g/cm ³	H/kg/mm ²	耐潮	耐酸	E/kg/mm ²	G/kg/mm ²	μ
HWC32	1.7110	0.01870	37.9	68(-60—20°C) 76(20—120°C) 81(20—300°C)	771	3.36	660	C	2—3	10718.3	4125.5	0.299

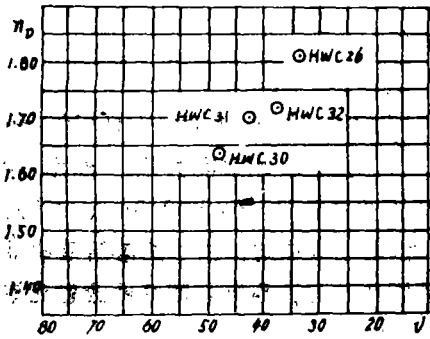


图14 HWC32在玻璃领域图中的位置

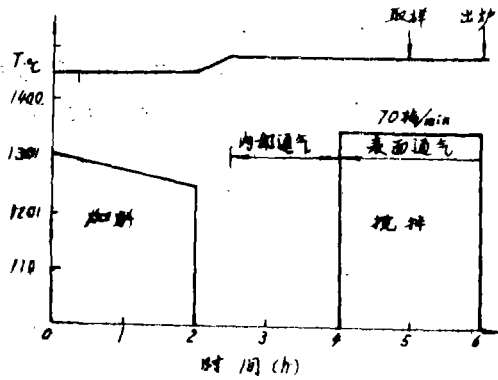


图15 HWC32生产工艺参考规程

扩大生产工艺参考规程见图15。利用本规程可以获得 $\phi 250 \times 15\text{mm}$ 以上口径成品玻璃。还用特种工艺，成型了一批红外整流罩。

五、结 论

1. 为获得稳定的不含 GeO_2 , SiO_2 透红外波较远的铝酸钙玻璃，引入 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 等高价阳离子及某些低[电荷/质量]比值的阳离子是必要的。
2. 铝酸钙系统玻璃中，引入高场强阳离子 (La^{3+} , W^{6+} , Ta^{5+} 等)，能显著提高该类玻璃的耐酸能力。
3. 获得了一种透红外波段远的无锗无硅铝酸钙红外光学玻璃的实用配方及生产工艺。

参 考 文 献

[1] Z. A. Manir, M. A. Taylor, Journal of Materials Science, 1979, 14, No. 3, 648.
 [2] Kuan-Han Sun, J. Am. Ceram. Soc., 1947, 30, No. 9, 277.
 [3] 李玉林, 谭忠, 硅酸盐通报, 1983, No. 1, 15.
 [4] 铝、钙、锗酸盐红外光学玻璃技术鉴定证书, 长光产字(81)第5号。
 [5] 低锗铝酸钙红外光学玻璃科学技术成果鉴定证书, 长光所(83)产鉴字第5号。

New Infrared Optical Glass

Li Yulin Yang Guangzhi Wang Shizhuo

Abstract

In order to decrease the manufacturing cost of glass, a composition of glass introduced in this paper is free of germanium dioxide. Because this glass has a series of good properties such as high transmission in 4—5 μm region and high young's modulus etc., it is very useful for developing infrared technology.