

熔制工艺因素对LaF744/449玻璃 光吸收的影响

王青民 黄良钊

(长春光机学院)

摘要: 本工作探索了熔制气氛、熔制温度、熔制时间、降温速率以及退火温度等工艺因素对LaF744/449玻璃光吸收的影响,利用这些方法研究成功了光吸收小的LaF744/449光学玻璃。

一、前 言

众所周知,光学系统是光能的传递系统。评价一台光学仪器的质量好坏,除考虑成像的质量外,还必须考虑是否有足够的照度,以便为光能接收器所感受。所以,光学仪器的窗口、棱镜、透镜和其它光学元件所需要的材料,其工作波段范围内要求有高透过。现行的镧系光学玻璃,由于紫外可见光谱区光透过率低,严重影响光学仪器的质量,例如,用于彩色摄影的物镜所使用的玻璃,由于对紫外光吸收严重,使镜头彩色还原极不平衡,严重偏黄。为此,其关键是提高光学玻璃在360—440nm波段的透过率^[1]。

本工作是LaF744/449光学玻璃化学组成($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$)和引入原料所含的着色杂质种类含量均已确定的情况下^[2],从玻璃液的气氛、熔制温度和熔制时间、玻璃液的炉内降温速率以及退火制度等工艺因素角度,进一步探索了提高LaF744/449玻璃光谱透过性能的熔制工艺制度。

二、实验过程及结果

(一) 实验及测试条件

用80ml纯铂坩埚熔化实验玻璃样品,玻璃重量为140g。在电阻炉中熔制的玻璃经过搅拌均匀后,按给定温度浇注在预热的铁模内成型,随即送马弗炉粗退火。使用原料及其纯度见表1。退火降温速率实验是在生产用的精密退火炉内进行的。

表 1

原料名称	SiO_2	H_3BO_3	La_2O_3	BaCO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ZnO	ZrO_2	Ta_2O_5	Nb_2O_5	KNO_3
纯度(%)	99.91	99.84	99.95	98.13	99.81	99.43	99.50	99.95	99.95	99.41

光谱透过率使用日立—340分光光度计测定，测定波长范围为280—850nm，扫描时间为3分钟。样品厚度为 7 ± 0.05 mm，两个通光面抛光， $N_1 = N_2 = 3$ ， $\angle N_1 = \angle N_2 = 0.5$ ， $B = IV$ ，楔形差 ≤ 2 分。

(二) 实验结果

1. 玻璃液气氛的影响

在熔制工艺条件相同的情况下，引入 $BaCO_3$ 和 $Ba(NO_3)_2$ 的比例分别为10:0(B1)、8:2(B2)、7:3(B3)、5:5(B4)、3:7(B5)、2:8(B6)、0:10(B7)，玻璃光谱透过性能，随 $BaCO_3/Ba(NO_3)_2$ 比值的变小而变好，见图1。

2. 熔制温度和时间的影响

在玻璃中引入原料相同及熔制时炉内玻璃液降温速率和粗退火制度等条件基本相同的条件下，熔制温度和时间（见表2）对光谱透过性能的影响，见图2。由图2可见，玻璃的光谱透过性能随熔制温度的升高和时间的延长而变差。

3. 炉内玻璃液降温速率的影响

在引入原料和其它熔制工艺制度等条件基本相同的条件下，当炉内玻璃液降温速率分别为 $80^\circ C/h$ (B11)、 $120^\circ C/h$ (B12)、 $240^\circ C/h$ (B13)时，玻璃光谱透过性能的变化，见图3。由图3可见，玻璃的光谱透过性能随玻璃液炉内降温速率的变慢而变差。

表 2

坩 号	熔 制 温 度($^\circ C$)	熔 制 时 间(h)
B8	1300	2
B9	1330	2
B10	1330	4

4. 退火温度和降温速率的影响

将坩号为B5的样品放到马弗炉中分别加热到 $600^\circ C$ (B51)和 $630^\circ C$ (B52)，并分别保温50分钟后停电。玻璃光谱透过性能，见图4。降温速率（见表3）对玻璃光谱透过性能的影响，见图5。由图4图5可知，玻璃光谱透过性能随退火温度的升高和降温速率的变慢而变差。

表 3

退火温度 $630^\circ C$ ，保温4小时， $300^\circ C$ 停电		
温度区间($^\circ C$)	降 温 速 率($^\circ C/h$)	
	B511	B512
630—530	2	1
530—430	5	3
430—300	7	5

三、讨 论

在玻璃组成既定的条件下，玻璃在紫外及可见光谱区的光吸收主要是由于过渡元素和稀

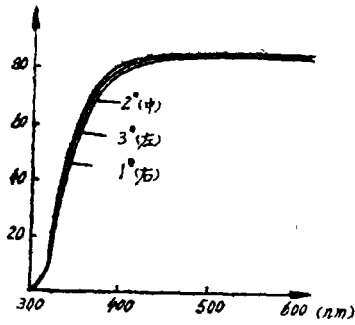


图 1 1*—B2 2*—B4 3*—B6

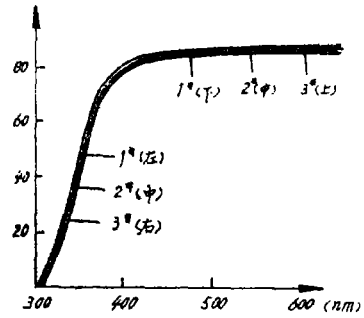


图 2 1*—B10, 2*—B9, 3*—B8

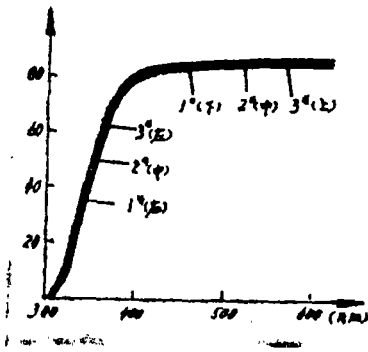


图 3 1*—B11, 2*—B12, 3*—B13

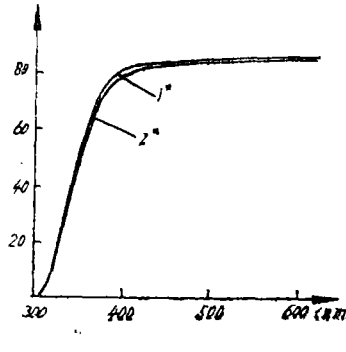


图 4 1*—B51, 2*—B52

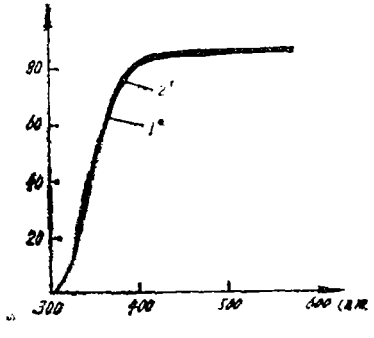


图 5 1*—B512 2*—B511

土元素离子的选择吸收以及玻璃中气泡、条纹、结晶等夹杂物引起的光能散射损失等综合作用所造成。决定稀土离子光谱性质的内壳层4f电子为外层5S²5P⁶电子壳层所屏蔽，故其光谱性质受玻璃组成和熔制工艺因素影响较小。而过渡元素离子的配位场带和荷移带中心波长的位置及强度，在原料所含杂质种类和含量均已确定的情况下，则主要决定于离子的价态和配位态。过渡元素离子价态和配位态除与基质玻璃的组成有关外，尚与熔制工艺因素（如温度高低、时间长短、氧化还原气氛等）密切相关。

由玻璃原料和熔制过程中带入的有害的着色杂质一般为Fe、Cr、Cu、Mn、Co、Ni等过渡元素。其中Co和Ni在玻璃中一般不变价，钴以Co²⁺(d⁷)、镍以Ni²⁺(d⁸)状态存在于玻璃中，其价态受组成和熔制工艺因素影响亦较小。稀土Ce和过渡元素Fe、Cu、Mn、Cr等元素的离子在玻璃中都变价，其价态受玻璃组成和熔制工艺因素影响较大。它们在各系统玻璃中的光谱特性等数据列于表4。

由表4可知，处于还原态的低价Cr³⁺离子，在可见光区的特征吸收一般位于中短波部分。Fe²⁺除在近红外光谱区的特征吸收尾部延伸至红光区对可见光区的透过率影响较大外，在远紫外光谱区也产生一较强的特征吸收。低价态的Ce³⁺离子的特征吸收位于近紫外光谱区。上述离子的特征吸收，对可见光区和紫外可见光谱区的透过率影响较大。处于氧化态的高价Fe³⁺、Ce⁴⁺和Cr⁶⁺离子，其特征吸收都发生在远紫外光谱区。Fe³⁺在可见光区只产生微弱的吸收，在可见光区400—700nm范围内单位吸收指数，Fe²⁺为0.079，Fe³⁺为0.007，

表 4

离 子	吸收带中心波长 (nm)	分子消光系数 L/g分子·cm	玻 璃 系 统
Fe ²⁺	1050	22	CaO—P ₂ O ₅
	1124—1302		R ₂ O—SiO ₂
	1254		Al ₂ O ₃ —B ₂ O ₃ —P ₂ O ₅
	2000		硅酸盐和硼酸盐
	200		3000
Fe ³⁺	380—444	弱	硅 酸 盐
	505—710		磷 酸 盐
	230	7000	硅酸盐和硼酸盐
Cr ³⁺	450	22	Na ₂ O—CaO—SiO ₂
	650	20	Na ₂ O—CaO—SiO ₂
	650		铅 硅 酸 盐
	654	19	磷 酸 盐
Cr ⁶⁺	<4000	>100	Na ₂ O—CaO—SiO ₂
	370	4200	钠 硅 酸 盐
	270		钠 硅 酸 盐
	360		碱硼或碱土硼酸盐 (酸性)
	260		碱硼或碱土硼酸盐 (碱性)
Cu ²⁺	870	宽 带	Na ₂ O—P ₂ O ₅
	740—800	20	Na ₂ O—PbO—SiO ₂
	840		Na ₂ O—B ₂ O ₃
	450	<1	Na ₂ O—B ₂ O ₃
	235	8500	Na ₂ O—B ₂ O ₃
Cu ⁺	237	800	CaO—P ₂ O ₅
Mn ²⁺	430—1000	0.1—1	Na ₂ O—CaO—SiO ₂
	342—372	0.2	R ₂ O—P ₂ O ₅
	309	0.2	CaO—P ₂ O ₅
	228	0.2	Na ₂ O—B ₂ O ₃
Mn ³⁺	500	10	Na ₂ O—CaO—SiO ₂
	490		Na ₂ O—SiO ₂

Fe²⁺比Fe³⁺的着色能力高10倍多^[3]。

如玻璃液氧化气氛较强,并且,在低温下作短时间熔制,则玻璃中的Fe³⁺/Fe²⁺、Cr⁶⁺/Cr³⁺和Ce⁴⁺/Ce³⁺比值增大,可减弱既定含量的Fe、Cr和Ce杂质的特征吸收对可见光区和紫外可见光谱区光透过率的影响。此外,熔制温度低及时间短对避免玻璃出现闪点,减弱光能散射损失也是有好处的。

高价态的Cu²⁺离子对可见光谱区的透过率虽产生一定的不利影响,但较Cr³⁺、Ce³⁺和Fe²⁺离子的影响还是比较小的。Cu²⁺离子虽产生一消光系数较大的荷移带,但因发生在远紫外光谱区。Mn³⁺比Mn²⁺着色虽强得多,但根据Weyl氧化还原电对顺序,可以通过引入As₂O₃使Mn³⁺得到还原以减弱其着色^[4]。特纳和韦尔也认为在Na₂O—CaO—SiO₂玻璃中引入砷和锑(还原剂),可使玻璃中只存在Mn²⁺^[5]。

对玻璃液进行快速冷却时，由于粘度迅速增大，原子或离子不易重新排列，将限制玻璃析晶和分相的产生。减弱光能散射损失。另外，分相还易使着色离子（如 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 等）存在于某一相中，降低了着色离子间的平均距离，从而，使着色离子间产生缔合作用，使玻璃的光吸收线性增加^[6]。因此，使玻璃熔体作快速冷却，可使高温状态下着色离子高度分散的状态保留下来，使之不易缔合。

退火温度高、保温时间长、降温速率慢都会给原子或离子重新排列创造条件，不仅促使玻璃析晶和分相，同时，亦导致部分 $[\text{CoO}_4]$ 和 $[\text{NiO}_4]$ 转变为 $[\text{CoO}_6]$ 和 $[\text{NiO}_6]$ ，使 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸收峰值移向可见光区的短波部分，致使吸收带的尾部严重影响紫外可见光区的光谱透过率。

四、结 束 语

在玻璃组成和原料中杂质种类及含量已经固定的条件下，调整碳酸盐和硝酸盐的比例，使玻璃液在较强的氧化气氛中熔炼；尽量降低熔制温度和缩短熔炼时间，使炉内玻璃液快速冷却；尽量采用较低退火温度、缩短保温时间等等都是提高玻璃光透过率（特别是紫外可见光谱区的光透过率）行之有效的办法。

参 考 文 献

- [1] 齐钰、蒋筑英，“摄影物镜的光谱透过率和彩色还原特性的校正”，中国科学院长春光机所，内部资料。
- [2] 王青民、黄良钊等，特种玻璃，1988，第4期，第18页。
- [3] 西北轻工业学院，玻璃工艺学，轻工业出版社，1982。
- [4] W.A.Weyl, Coloured Glasses, Sheffield, Society of Glass Technology, Reprinted by Dawson's of Pall—Mall, London(1959)。
- [5] 友泽实R.H.多尔马斯，金刚等译，玻璃与电磁辐射的相互作用，中国建筑工业出版社，1981。
- [6] 刘贵志等，光学工程，1972，第4期。

The Effect of Melting Technological Factors on Optical Absorption of LaF 744/449 Glass

Wang Qingmin Huang Liangzhao

(Changchun College of Optics and Fine Mechanics)

Abstract

In this paper the effect of technological factors (melting atmosphere fusion temperature melting time temperature drop speed and annealing temperature etc) on optical absorption of LaF 744/449 glass has been studied. Using these method, a LaF 744/449 glass with low light absorption has been obtained.