

# 高耐辐射光学玻璃ZF<sub>701</sub>的研制

赵东来 于中洋

**摘要:** 本文简要地叙述了研制高耐辐射光学玻璃ZF<sub>701</sub>的实验结果。探讨了高铅玻璃辐射着色机理。提出了引入氟化物是提高该类玻璃耐辐射性能、降低玻璃光吸收的有效途径。

## 一、引言

耐辐射光学玻璃是耐辐射军用光学仪器及原子核反应堆观察系统不可缺少的重要光学材料。但迄至目前止,作为商品出售的只有耐辐射剂量为 $10^5$ 伦琴(即500系列)的光学玻璃,而耐辐射剂量为 $10^7$ 伦琴的高耐辐射光学玻璃研究工作,却未见报导。根据核反应堆潜望镜光学设计要求,本工作从配方研究及机理入手,研究了降低光吸收的技术途径,进一步提高了玻璃的耐辐射性能,首次在国内研制成功了耐辐射剂量为 $10^7$ 伦琴的ZF<sub>701</sub>耐辐射光学玻璃。用Co<sup>60</sup>- $\gamma$ 射线源辐照前后的光谱透过率差小于7%,满足了使用要求。

关于一般玻璃辐射着色机理及防止着色途径的研究,国内外虽已作了较多工作<sup>[1][2]</sup>。但在高铅玻璃系统中,有关耐辐射剂量为 $10^7$ 伦琴的实用玻璃配方及工艺研究,尚未见报导。本文以SiO<sub>2</sub>-PbO-K<sub>2</sub>O玻璃系统为基础,研究了引入适量的CeO<sub>2</sub>后,玻璃的耐辐射性能的变化规律,同时指出了在该系统中加入氟化物是改善玻璃的耐辐射性能及提高玻璃光透过的有效途径。

## 二、实验方法和实验结果

本实验采用化学纯和工业纯的化工原料来熔制实验玻璃,其纯度及产地见表1。

表1 玻璃原料纯度及产地

名称	SiO <sub>2</sub>	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CeO <sub>2</sub>	KNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KHF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
纯度	99.94	98.22	99.95	99.76	99.39	99.83	98.61	99.71
含Fe <sup>III</sup> 量	0.004			0.002		0.0005	0.005	0.001
产地	山东	上海	上海	北化	常熟	济南	北化	营口

在硅碳棒电炉内,用200ml刚玉坩埚熔制实验玻璃,在马福炉内进行初退火。得到的均质玻璃分别加工成测定光学常数的直角样品和测定耐辐射性能的块状样品。耐辐射样品的尺寸是20×15×10mm,两大面抛光。

实验玻璃的折射率及色散用英国 Hilger V-棱镜折光仪测定,测试精度 $2.5 \times 10^{-5}$ 。

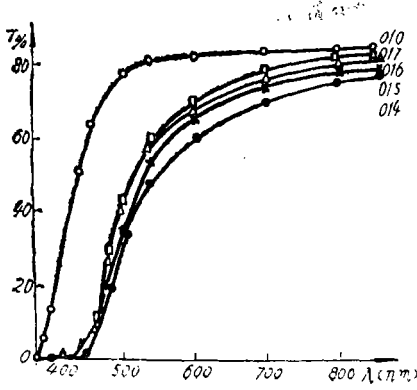
玻璃样品的耐辐射性能采用Co<sup>60</sup>- $\gamma$ 射线源照射,Co<sup>60</sup>- $\gamma$ 射线源强度为 $2.5 \times 10^4$ 格瑞/小时

时，照射22.8小时后，达到 $2.6 \times 10^7$ 伦琴剂量要求。

玻璃样品辐照前后的光谱透过曲线用日本岛津UV-210自动记录分光光度计测定。

### 实验结果

以重火石光学玻璃ZF<sub>1</sub>组成做为实验玻璃参考配方，在此基础上分别引入0, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0wt%的CeO<sub>2</sub>，玻璃样品辐照前后的光谱透过曲线见图1和图2。



含CeO<sub>2</sub>% - 0 0.10; · - 1.4-014; × - 1.6 015 Δ - 1.8 016; □ 2.0 017

图1 辐照前玻璃的光谱透过曲线

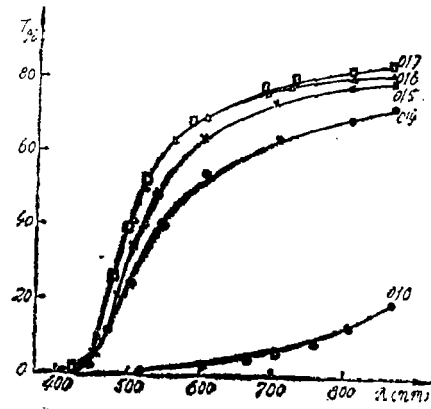
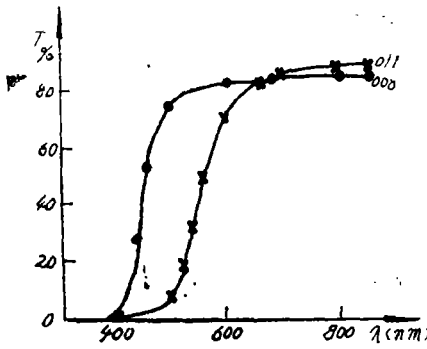


图2 辐照后玻璃的光谱透过曲线

由图可见，辐照前实验玻璃的光谱透过随CeO<sub>2</sub>含量的增加而明显降低，而辐照后实验玻璃的光谱透过随CeO<sub>2</sub>含量的增加而增加，同时，辐照前后同一样品的光谱透过之差，随CeO<sub>2</sub>含量的增加而明显减小。

用氧化钛代替氧化铅是改善重火石玻璃化学稳定性、降低比重、简化熔炼成型工艺的有效途径<sup>[3]</sup>。为此我们做了对比实验，分别在含TiO<sub>2</sub>系统玻璃和含PbO系统玻璃引入1%CeO<sub>2</sub>，并测定了玻璃辐照前后的光谱透过曲线，其结果见图3和图4。



008 PbO 1% CeO<sub>2</sub>

011 TiO<sub>2</sub> 1% CeO<sub>2</sub>

图3 含TiO<sub>2</sub>和含PbO玻璃辐照前的透过

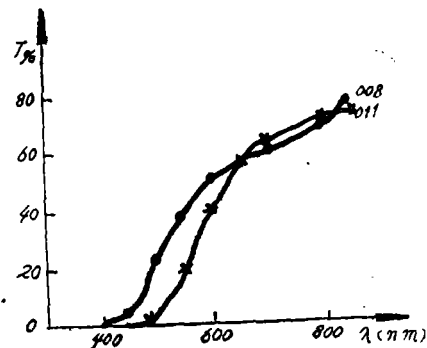


图4 含TiO<sub>2</sub>和含PbO玻璃辐照后的透过

由图可见，含TiO<sub>2</sub>玻璃的光谱透过曲线明显低于含PbO玻璃的光谱透过曲线，同时前者的起波波长移向长波段，辐照后的结果更明显。

为提高玻璃在可见区的光谱透过，同时改进玻璃的耐辐射性能，在实验玻璃中引入适量的KHF<sub>2</sub>。玻璃样品辐照前后的光谱透过曲线见图5和图6。

由图可见，KHF<sub>2</sub>的引入，使玻璃样品辐照前后的光谱透过均明显提高，尤其是短波部

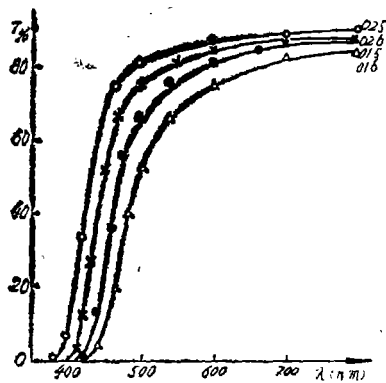


图5 含KHF<sub>2</sub>玻璃辐照前光谱透过曲线

•—015 CeO<sub>2</sub>1.6%; △—016 CeO<sub>2</sub>1.8%;  
 ◦—025 含 KHF<sub>2</sub> CeO<sub>2</sub>1.6%;  
 ×—026 含 KHF<sub>2</sub> CeO<sub>2</sub>1.8%

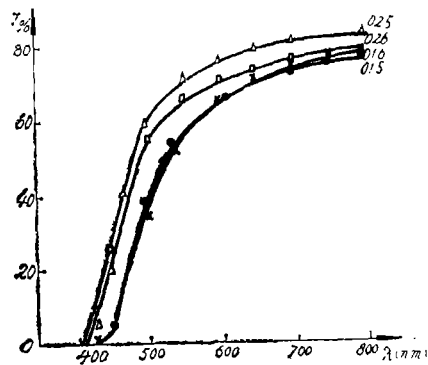


图6 含KHF<sub>2</sub>玻璃辐照后光谱透过曲线

◦—015; ×—016; △—025; □—026

分透过提高的更为显著,同时,辐照前后的透过率之差也明显减小。

高耐辐射光学玻璃 ZF<sub>701</sub> 定型配方的组成范围见表 2。得到的成品玻璃的辐照前后光谱透过曲线见图 7。由图 7 可见,玻璃样品辐照前后光谱透过率之差低于 7%,满足了核反应堆潜望镜光学设计要求。

表 2

氧化物	SiO <sub>2</sub>	PbO	K <sub>2</sub> O	KHF <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wt%	38—42	49—53	5—10	0—4	1.6—2.0	0—3

高耐辐射光学玻璃 ZF<sub>701</sub> 玻璃样品辐照后经过 7 天,玻璃的光谱透过率又恢复到辐照前的水平,说明玻璃具有光漂白作用,其曲线见图 8。ZF<sub>701</sub> 玻璃的光密度曲线见图 9。

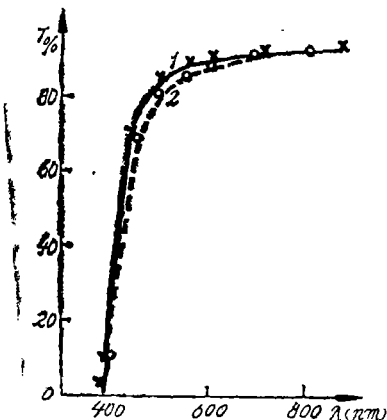


图7 ZF<sub>701</sub>玻璃辐照前后的光谱透过率

图中曲线 1 为辐照前;曲线 2 为辐照后  
 (定型玻璃配方 047)

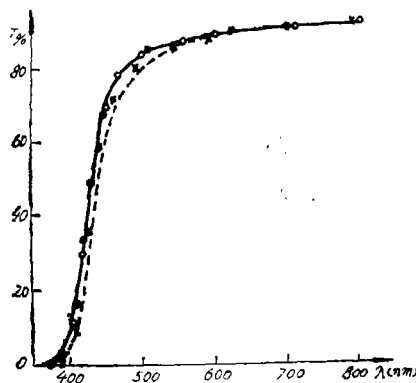


图8 ZF<sub>701</sub>玻璃的褪色曲线

图中 • 表示辐照前; × 表示辐照后;  
 ◦ 表示辐照 7 天 (定型玻璃配方 047)

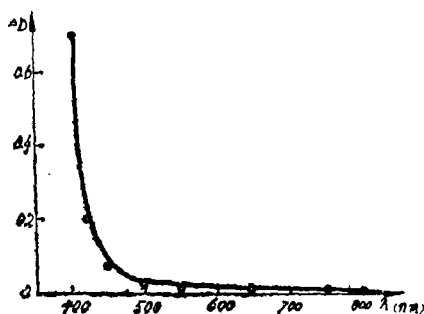


图9 ZF<sub>701</sub>玻璃的光密度曲线

### 三、讨 论

高能粒子和高能辐射作用于玻璃后，玻璃中形成色心。一般认为玻璃中氧离子空位与游离电子结合会形成F色心而在紫外、可见光区及红外区域产生一系列吸收峰，使玻璃变暗和着色。为了防止玻璃辐射着色，可采用减少结构缺陷的形成，加强玻璃结构网络。也就是添加其它阴离子来填补氧离子空位以及防止被激发电子落入结构空位而采用的俘获游离电子方法。对成分变化范围较广的光学玻璃而言，以添加某些变价金属离子去俘获被释放电子来防止辐射着色最为合适。最常用的方法是向玻璃中添加氧化铈，Ce<sup>4+</sup>离子能俘获经辐射线作用后被释放的电子，变成Ce<sup>3+</sup>，使玻璃不形成色心。由于铈离子价态变化而引起的光谱透过变化仅在紫外区，基本上不影响可见光区域的透过率。但是，实验表明，过多的Ce<sup>4+</sup>存在，将使紫外强烈吸收延伸至近紫外，使可见光区域光透过降低使玻璃呈棕黄色。引入量不可过多。根据核反应堆潜望镜耐辐射剂量要求，我们实验得出CeO<sub>2</sub>含量以1.8—2.2wt%比较合适。

在选择出合适氧化铈添加量，满足了耐辐射剂量要求的同时，进一步提高耐辐射光学玻璃白光的透过率也成为一个问题。有关重火石玻璃的着色特点已有很多研究报导<sup>[4]</sup>。由于过渡金属杂质的存在，未充满的3d轨道部分填充，吸收不同波长的可见光，使玻璃着色。在高铅玻璃中铁离子及变价阳离子均以高价低配位形式存在<sup>[5]</sup>，这是因为在重火石玻璃中二氧化硅含量较低，网络外体较多，玻璃属碱性，变价离子易形成高价低配位形态，因而三价铁离子Fe<sup>3+</sup>倾向于形成[FeO<sub>4</sub>]，具有与硅氧四面体相似的结构而进入网络。此时玻璃中的Fe<sup>3+</sup>的着色较强，强烈地吸收紫外光和蓝光。这一吸收带延伸至可见光区后，使玻璃显现黄绿色，为此必须降低化工原料中铁杂质的含量，才能保证耐辐射玻璃有较好的光谱透过。

高铅玻璃中含有TiO<sub>2</sub>时，由于TiO<sub>2</sub>和CeO<sub>2</sub>共存，会使玻璃颜色加深，同时由于CeO<sub>2</sub>的电离电位高于TiO<sub>2</sub>，CeO<sub>2</sub>可以氧化TiO<sub>2</sub>，使铈离子位于低价(Ce<sup>3+</sup>)，会降低耐辐射效能。因此在研制高耐辐射光学玻璃时，不宜采用TiO<sub>2</sub>组成。

防止玻璃着色的另一个途径是添加其它阴离子以添补氧离子空位。在氧化物玻璃中，引起色心形成的主要结构缺陷有氧离子空位、非桥氧离子及网络外离子。随着玻璃中网络外体的增加，使紧密的结构网络受到一定程度的破坏，部分硅氧键断裂，增加了氧离子空位，易俘获被激发的电子而形成色心。为此，我们引入KHF<sub>2</sub>，引入氟离子填补这些氧离子空位，修补结构缺陷，从而增强了玻璃的耐辐射性能。另外，由于氟的电负性大，氟离子对外层电

子束缚力强，外层电子不易被激发，不会象单键连接的氧离子那样因外层电子容易被激发而给出游离电子，在玻璃中形成色心。从这种意义上讲，氟化物的引入也能改善玻璃的耐辐射性能。

在高铅玻璃中引入  $\text{KHF}_2$ ，能使光谱透过的起波波长向短波方向移动，透过率明显提高，玻璃颜色变浅。这是由于氟离子易于与半径小的变价阳离子形成稳定的络合物，如氟离子与铁离子 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 可能形成无色络阴子  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，其光谱曲线在可见区不产生吸收峰，使玻璃的光透过增加。

由实验结果可知，辐照后的样品经一段时间后，玻璃的透过率基本上又恢复到辐照前的水平。由此可以证明，玻璃的辐射着色是一个可逆过程。可以用光照和加热办法缩短辐照着色的退色时间。因此在实际应用中有重要意义。

## 四、结 论

1. 本工作研制出了高耐辐射光学玻璃  $\text{ZF}_{701}$  的实用配方及熔制工艺。得到的玻璃成品耐辐射剂量为  $2.6 \times 10^7$  伦琴，辐照前后玻璃样品的光透过率之差小于7%，满足了核反应堆潜望镜的设计要求。

2. 研究了重火石玻璃辐射着色机理，指出了当  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  共存时，会降低玻璃耐辐射性能的原因。

3. 向高铅玻璃中引入氟化物，可提高玻璃的耐辐射性能，同时降低玻璃的光吸收系数。

4. 证明了玻璃辐射着色具有可逆性质。

## 参 考 文 献

- [1] 于福熹、孙中鸣，硅酸盐学报，2[2] 1964,5
- [2] Bishey and Maklad, Phys. Chem. Glasses, 149. 1966
- [3] 王勋等，光学工程, No.1, 1979
- [4] 李秀芳等，光学材料, No.4, 1982
- [5] 曹志峰编，特种玻璃，光机学院，28

## Development of the $\text{ZF}_{701}$ Optical Glass with High-irradiated Resistance

Zhao Donglai Yu Zongyang

### Abstract

This paper describes the experimental results for developing the  $\text{ZF}_{701}$  optical glass with high-irradiated resistance, including the colouring mechanism. A new method for improving the irradiated resistance of the optical glass by adding the fluorid into the glass composition is proposed in order to obtain high-quality products.