

# 钠锌硅系统光学玻璃的低温熔制技术

沈 洋, 胡 勇, 赵 娟, 沈艳华, 肖 勇

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

**摘 要:** 研究了低温熔制钠锌硅系统玻璃的组成和加热工艺参数, 结果表明: 玻璃的组成应与三元相图中三相低温共熔点的组成相对应, 加入少量外加剂可以显著提高玻璃的熔制速度; 玻璃熔制温度为 1 370 ~ 1 380 ; 对熔制过程中出现的一些问题, 提出了相应的解决方法。

**关键词:** Na<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> 玻璃; 组成; 加热工艺\*

**中图分类号:** TQ171.73<sup>+</sup>4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-7643(2003)03-0069-03

随着激光技术的发展和运用, 研究和开发高效的激光防护材料对保护人和光学系统的安全是十分重要的。硒硫化镉颜色玻璃具有优良的光截止吸收性能, 可能成为制备激光防护器的理想材料<sup>[1,2]</sup>。近年来相关的研究受到了广泛的重视。

硒硫化镉颜色玻璃的原料中必须含有足够数量 ZnO, 玻璃的制备工序比较复杂, 产品合格率低。影响玻璃质量的主要因素是着色剂 Se 和 CdS 的熔点比较低, 高温下易挥发, 导致玻璃中着色剂含量变化, 玻璃着色不均匀<sup>[3,4]</sup>。为减少着色剂等组分的挥发, 必须研究快速的玻璃低温熔制技术。

## 1 实验部分

**实验原料:** 采用分析纯的 SiO<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaO 等化学药品作为熔制玻璃的原料, 各种药品有效成分的质量分数均大于 99 %;

**实验设备:** 硅碳棒高温炉、马弗炉、刚玉坩埚、日本岛津(SHIMADZU)公司 UV-3101PC 紫外-可见分光光度计等。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 设计玻璃组成的理论分析

按无规则网络结构理论<sup>[5]</sup>, 玻璃的组成为 3 类, 即: 网络生成体, 如 SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 它们构成玻璃的网络结构, 对提高玻璃的力学性能、化学稳定性能

等有利; 通常在熔制条件许可时, 玻璃中网络生成体含量应尽可能高。网络外体, 如 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、CaO 等, 它们处于玻璃网络结构的空隙中, 网络外体能降低玻璃熔制温度, 有利于玻璃形成。网络中间体, 如 MgO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 其作用介于网络生成体与网络外体之间。

Na<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> 三元相图参见文献[6]。为降低玻璃的熔制温度, 选择多相低温共熔点的组成为玻璃的理论设计组成。有 3 个 SiO<sub>2</sub> 含量比较高的低温共熔点, 低温共熔点的组成和熔点温度列于表 1。

表 1 低温共熔点的组成质量分数与熔点温度

Table 1 Compositions and melting temperature of eutectic points

序号	w(Na <sub>2</sub> O) / %	w(ZnO) / %	w(SiO <sub>2</sub> ) / %	t /	固相(*)
1	28.68	18.52	52.80	735	NS, NS <sub>2</sub> , NZS <sub>2</sub>
2	21.13	15.49	63.38	680	NS <sub>2</sub> , NZS <sub>2</sub> , quartz
3	16.27	27.74	55.99	750	Quartz, NZS <sub>2</sub> , Z <sub>2</sub> S

(\*) : NS = Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub>; NS<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>O · 2SiO<sub>2</sub>; NZS<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>O · ZnO · 2SiO<sub>2</sub>; Z<sub>2</sub>S = ZnO · 2SiO<sub>2</sub>

由表 1 可见, 低温共熔点 2 号试样的熔点温度比较低, 有利于低温熔制; 并且组成中 SiO<sub>2</sub> 含量比较高, 有利于提高玻璃的力学等性能。因此, 低温共熔点 2 号试样是比较理想的玻璃组成点。

根据简单三元相图的理论分析, 设计玻璃原料组成的实验范围为: 54 % ~ 64 % 网络生成体, 13 % ~ 21 % 网络中间体, 18 % ~ 24 % 网络外体。按照相变

\* 收稿日期: 2002-10-08

基金项目: 江苏省应用科学基金(BJ98061)

作者简介: 沈 洋(1962-), 男, 江苏泰兴人, 副教授, 博士, 主要从事水泥混凝土耐久性研究和特种玻璃材料的研究与开发。

原理,多组分系统高温冷却过程中易形成玻璃态结构<sup>[7,8]</sup>。因此,在制备玻璃时,常同时使用多种原料。本文设计的玻璃组成中,网络生成体以  $\text{SiO}_2$  为主,少量使用  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,网络中间体为  $\text{ZnO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,网络外体为  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{CaO}$ 。为提高玻璃的熔制速度,部分试样中加入少量外加剂,促进玻璃液澄清、均化,部分试样的组成列于表 2。

## 2.2 低温熔制工艺

### 2.2.1 熔制温度与高温保温时间

普通玻璃的熔制温度为  $1\ 500 \sim 1\ 600$ ,高温段澄清、均化的时间为  $3 \sim 5$  h。本文研究快速低温熔制工艺技术,设计玻璃的熔制温度不超过  $1\ 400$ ,高温段保温时间不超过 2 h。对各种玻璃组成进行试验,主要试验结果列于表 2。

表 2 玻璃试样的熔制结果

Table 2 Melting results of glass

序号	$w(\text{SiO}_2)$ / %	$w(\text{R}_2\text{O}_3)$ / %	$w(\text{RO})$ / %	$w(\text{R}_2\text{O})$ / %	外加剂	加热条件		结果
						/h	t/	
1	60	4	18	18		2	1 350	粘度很大,气泡
2	58	4	18	20		2	1 350	粘度较大,气泡
3	56	4	20	20		1.5	1 370	粘度较大,气泡
4	54	4	20	22		1.5	1 370	粘度较大
5	52	4	20	24		1	1 350	粘度较大
6	52	4	19	24	1	1.5	1 370	粘度适中
7	50	4	21	24	1	1.5	1 370	粘度较低
8	56	4	13	26	1	1.5	1 370	粘度较低
9	58	4	13	24	1	1.5	1 370	粘度适中
10	58	4	13	24	1	1	1 380	粘度适中

$$w(\text{R}_2\text{O}_3) = w(\text{B}_2\text{O}_3) + w(\text{Al}_2\text{O}_3), w(\text{RO}) = w(\text{ZnO}) + w(\text{CaO}), w(\text{R}_2\text{O}) = w(\text{Na}_2\text{O}) + w(\text{K}_2\text{O}).$$

一方面,虽然相图显示低温共熔点的熔点温度仅为  $700$  左右,但实际的玻璃原料在  $1\ 350 \sim 1\ 370$  高温条件下,短时间 ( $1 \sim 2$  h) 内很难形成无气泡、均匀的玻璃液,如表 2 中前 5 个试样的试验结果所示。另一方面,加入少量外加剂可以明显地提高玻璃的熔制速度,6、9、10 号试样的试验结果能符合要求。考虑到网络生成体含量高对玻璃理化性能有利,9 号和 10 号试样的组成和加热条件比较理想。

### 2.2.2 一些工艺问题的讨论

加料方法:当玻璃原料中  $\text{ZnO}$  加入量比较大时,熔制过程中易出现“扑料”现象,对玻璃的熔制影

响很大。本文采用高温分批加料的方法,较好地解决了此问题。加料温度为  $900 \sim 1\ 100$ ,每批料经  $3 \sim 4$  次可以加完,2 次加料之间间隔  $15 \sim 25$  min。玻璃的熔制工艺曲线见图 1。

在刚玉坩埚上加盖:为减少  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、着色剂等组分在高温下的挥发,本文在高温熔制玻璃时,在坩埚上加刚玉盖板。实验结果表明:在未加盖的坩埚中熔制的玻璃,经显色处理后,玻璃的颜色不均匀,有时甚至没有明显的颜色;而在加盖的坩埚中熔制的玻璃,经显色处理后,玻璃着色均匀、颜色鲜艳。由此可见,加盖后玻璃中相关组分的挥发明显

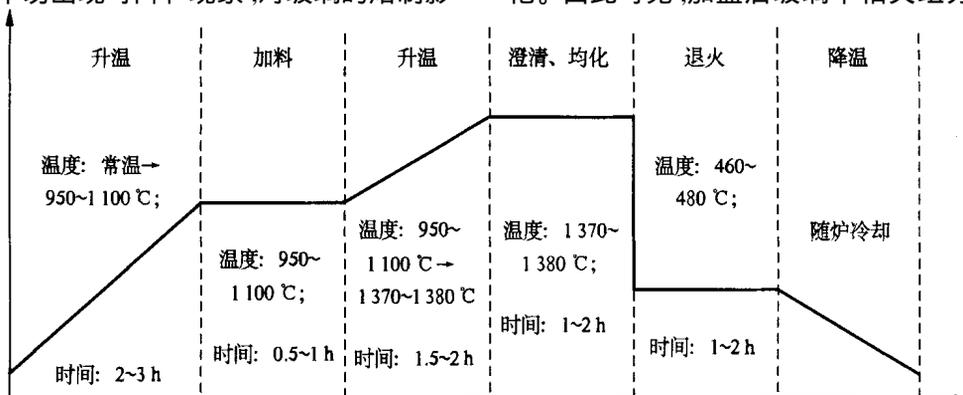


图 1 玻璃的熔制工艺曲线

Fig. 1 Melting curve of glasses

减少。

### 2.3 玻璃退火工艺

为减少玻璃中的应力,玻璃制品必须经过退火工序。退火温度与玻璃的高温粘度有关,玻璃的退火上限温度对应的粘度为  $10^{12}$  Pa·s,下限温度为  $4 \times 10^{13}$  Pa·s<sup>[9]</sup>。按 M. B. 奥赫金关系式,可以计算粘度随玻璃组成的变化,如下式所示。

$$t = Ax + By + Cz + D \quad (1)$$

$t$  为对应粘度的温度; $x$  为  $\text{Na}_2\text{O}$  质量分数; $y$  为  $\text{CaO}$  质量分数; $z$  为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数;玻璃中的其他组成可按有关的方法换算; $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  为实验常数,可查有关的实验手册<sup>[9,10]</sup>。

按式(1)计算表2中9号和10号试样的退火温度,上限为 503 左右,下限为 458 左右。考虑到硒硫化镉颜色玻璃退火后,还要经过热处理显色工序,退火温度不应过高,选择 470~480 比较合理。

低温熔制玻璃的光透过谱示于图2。曲线1为未经过显色处理玻璃的光透过谱,在可见光到红外

光的范围内,玻璃具有比较高的光透过率;曲线2为经过显色处理后玻璃的光透过谱,在 570 nm 波长处玻璃具有明显的光截止吸收性能。

### 3 结论

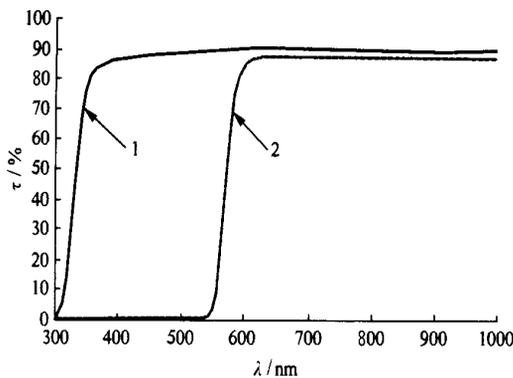
由以上实验结果与讨论可得钠锌硅系统玻璃的低温熔制工艺如下。

玻璃原料的质量分数为:58%  $\text{SiO}_2$ 、4%  $\text{R}_2\text{O}_3$ 、13% RO、24%  $\text{R}_2\text{O}$ 、1% 外加剂。

低温熔制的热工参数为:加料温度为 950~1100、熔制温度为 1370~1380、保温时间为 1~2 h、退火温度为 460~480。

### 参考文献:

- [1] 沈洋,赵娟,沈艳华,等,截止吸收型颜色玻璃的着色技术[J]. 南京工业大学学报,2003,25(2):32-35.
- [2] 许仲梓,陆春华,张其土. 纳米  $\text{CdSe}_3\text{S}_1$  微晶玻璃的光吸收性能[J]. 南京工业大学学报,2002,24(1):21-25.
- [3] 赵娟,沈洋. 相关组分在制造硒硫化镉玻璃中的作用[J]. 南京工业大学学报,2002,24(4):103~106.
- [4] 天津硅酸盐材料试验厂. 光学玻璃汇编[M]. 北京:机械工业出版社,1977. 242-245.
- [5] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京:轻工业出版社,1982. 16-22.
- [6] Levin E M, Mcmurdie H F. Phase diagrams for ceramics 1975 supplement[M]. US, Ohio: The American Ceramic Society,1975. 206-207.
- [7] 浙江大学,武汉建筑材料工业学院,上海化工学院,等,硅酸盐物理化学[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1980. 290-302.
- [8] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京:轻工业出版社,1982. 64-65.
- [9] 玻璃生产手册编写组,玻璃生产手册(上卷)[M]. 北京:轻工业出版社,1985. 56-75.
- [10] 马特维耶夫,马特维耶夫,弗伦凯尔. 玻璃化学与工艺学计算[M]. 张秀中,张后尘译,北京:中国建筑工业出版社,1980. 196-212.



1 未经过显色处理;2 经 600、1 h 显色处理

图2 玻璃的光透过谱

Fig. 2 Transmission spectrum of glasses

## Low temperature melting technique for optical glass with $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ system

SHEN Yang, HU Yong, ZHAO Juan, SHEN Yan-hua, XIAO Yong

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The compositions and heating parameters were investigated on low temperature melting technique for optical glasses with  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  system. The results showed that the compositions of glass are approximated with the compositions of eutectic point of three phases in phase diagram. Additives effectively improves the melting speed of glasses. The melting temperature is 1370~1380. Some solving methods were proposed for the problems appearing in experiments.

**Key words:**  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  glasses; compositions; low temperature melting