

截止吸收型颜色玻璃的着色技术

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: 研究了着色剂加入量对玻璃着色的影响和着色剂配比、热处理条件等对玻璃光截止吸收性能的影响。结果表明,着色剂 Se 加入的质量分数为 0.6% 左右,着色剂 CdS 加入的质量分数为 0.6% ~ 1.0% 时,能制备出着色均匀的颜色玻璃;玻璃的光截止吸收性能主要取决于 Se 与 CdS 质量比和热处理条件;采用光谱纯着色剂可以明显提高玻璃的光透过效率。

关键词: 截止吸收型颜色玻璃;着色剂加入量;热处理;CdS 品质*

中图分类号: TQ171.73⁺⁴

文献标识码: A

文章编号: 1671-7643(2003)02-0032-04

CdSe-CdS 着色玻璃的光吸收谱具有截止型吸收的特征^[1],近年来已用它研制出适合可见光和近红外光的多种滤光玻璃,这种玻璃在光学仪器的研究开发中有广泛的应用前景^[2,3]。截止吸收型颜色玻璃的着色常采用二次显色^[4]工艺,着色过程比较复杂,影响着色效果的因素比较多,控制也比较困难。系统地研究着色技术对开发和提高截止吸收型颜色玻璃产品的品质十分有益。

1 实验部分

选用铈硼硅酸盐系统玻璃作为基体材料,基体玻璃的质量分数:SiO₂ 为 58%,R₂(B,Al)O₃ 为 4%,R₂(K,Na)O 为 24%,RO(Zn,Ca) 为 13% 及少量助熔剂。着色剂加入量为:w(Se) = 0.4% ~ 1.0%、w(CdS) = 0.8% ~ 1.6%,采用感量为 0.001 g 的电子天平配料,原料充分混合均匀,所有的基体材料原料均以分析纯药品引入。采用氧化铝坩埚在硅碳棒高温炉内熔制玻璃,熔制温度为 1380,保温时间为 1 h。将经高温熔制的无气泡玻璃液倾倒在预先加热的铸铁模具内,浇注成块状玻璃毛坯。然后立即将毛坯送入马弗炉内退火,退火温度为 480,保温 1 h;随炉冷却后,得到无色玻璃。

将玻璃切割、研磨,制成 2 mm × 20 mm × 30 mm 的试样。采用二次显色法对玻璃进行热处理显色;

将热处理过的玻璃双面抛光成镜面试样。采用日本岛津公司 UV-3101PC 紫外-可见分光光度计测试玻璃样品的光吸收性能,测试波长为 300 ~ 1000 nm。

2 实验结果与讨论

2.1 着色剂 Se 和 CdS 加入量(质量分数)的确定

着色剂 Se 和 CdS 的加入量必须恰到好处,才能得到着色均匀的颜色玻璃。确定着色剂 Se 加入量实验的结果列于表 1。着色剂 Se 加入量为 0.6% 左右时,试样显色后颜色均匀。当加入量大于 0.6% 时,常有滴状的金属硒沉于坩埚底部,有时在已成型的试样中有黑色的硒斑。在试样显色过程中,硒加入量过高,易引起着色不均匀、玻璃失透等缺陷。当 Se 的加入量小于 0.6% 时,玻璃着色不均匀,显色后玻璃试样颜色呈花斑状。在本文的实验条件下,着色剂 Se 的加入量必须控制在 0.6% 左右。

表 1 着色剂 Se 加入量的确定

Table 1 Determining for adding of colorant Se

No.	着色剂		显色结果	
	w(Se)/%	w(CdS)/%	颜色	均匀性
1	1.0	1.6	黑色	失透
2	0.8	1.6	深褐色	块状不均匀
3	0.6	1.6	褐色	条纹状不均匀
4	0.6	1.0	黄色	均匀
5	0.5	1.0	黄色	条纹状不均匀
6	0.4	1.0	淡黄色	花斑状不均匀

* 收稿日期:2002-09-12

基金项目:江苏省应用科学基金项目(BJ98061)资助

作者简介:沈洋(1962-),男,江苏泰兴人,副教授,主要研究方向为水泥混凝土材料耐久性、特种玻璃材料。

确定着色剂 CdS 加入量的实验结果列于表 2。着色剂 CdS 的加入量可以有一定的变化范围,当加入量为 0.6%~1.0%时,能制备出着色均匀的颜色玻璃;当 CdS 加入量不在此范围内时,玻璃的颜色不均匀。

表 2 着色剂 CdS 加入量的确定

Table 2 Determining for adding of colorant CdS

No.	着色剂		显色结果	
	w(Se)/%	w(CdS)/%	颜色	均匀性
1	0.6	1.2	淡褐色	花斑状不均匀
2	0.6	1.0	黄色	均匀
3	0.6	0.8	橙红色	均匀
4	0.6	0.6	红色	均匀

由表 1、2 的实验结果可以看出,着色剂的加入量是影响截止吸收型颜色玻璃质量的重要因素。一方面,加入着色剂是玻璃产生颜色的必要条件,如果着色剂加入量太少,玻璃着色不够,颜色不均匀;另一方面,着色剂本身在高温玻璃熔体中有一定的溶解度限制,如果着色剂加入量太多,会出现过饱和和沉淀;高温玻璃熔体的性质限制了不能加入太多的着色剂。本文关于着色剂 Se 的加入量必须控制在 0.6%左右的实验结果与文献[5,6]给出的 Se 加入量可以在 0.6%~1.0%范围内变化的结果不完全一致,其原因可能与基体玻璃的高温熔体性质等因素有关,有待进一步研究后确定。

2.2 着色剂质量比对玻璃光吸收性能的影响

着色剂 Se 与 CdS 质量比对玻璃试样光吸收性能的影响示于图 1。截止吸收型颜色玻璃的光吸收谱中存在截止吸收波长(如图 1 所示),位于光吸收谱线中透过率等于最大透过率一半的波长位

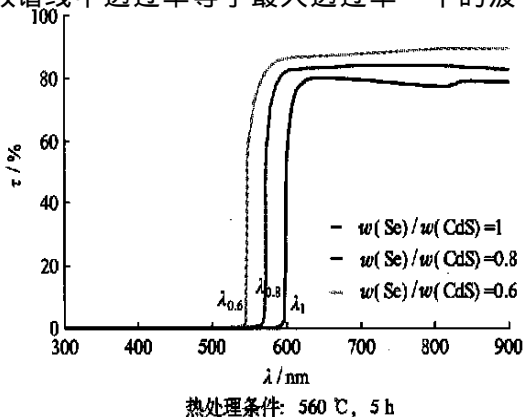


图 1 Se 与 CdS 质量比对玻璃试样光吸收曲线的影响
Fig. 1 Influences of Se/CdS ratio on adsorption of glasses

置。随 Se 与 CdS 质量比增加,试样的截止吸收波长向长波移动。

如前所述,本文试样中着色剂 Se 的加入量为 0.6%,Se 与 CdS 质量比增加表示试样中着色剂 CdS 加入量减少。即:在着色剂 Se 加入量保持不变的情况下,增加着色剂 CdS 加入量,向短波方向移动;减少着色剂 CdS 加入量,向长波方向移动。实验结果与 CdSe-CdS 颜色玻璃的半导体着色机理假说^[7]相一致。

Se 与 CdS 质量比是影响玻璃颜色的重要因素,降低 Se 与 CdS 质量比,玻璃颜色向黄色的方向变化;提高 Se 与 CdS 质量比,玻璃的颜色向红色,甚至黑色(位于红外光区)的方向变化。确定合适的 Se 与 CdS 质量比是控制玻璃颜色的主要手段。

2.3 热处理对玻璃光吸收性能的影响

热处理对玻璃试样光吸收性能的影响示于图 2。未经热处理的参考试样在整个可见光范围(400~800 nm)内,光透过率均比较高。经 520、10 h 热处理后,试样在 520 nm 波长附近出现截止吸收。经 560、5 h 热处理后,试样在 565 nm 波长附近出现截止吸收。

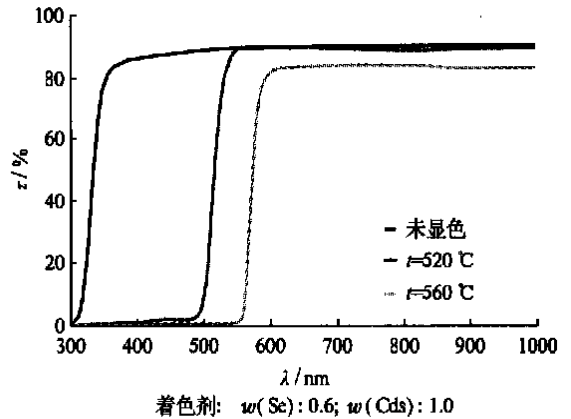


图 2 热处理对玻璃试样光吸收曲线的影响
Fig. 2 Influences of heat treatments on adsorption of glasses

一些研究^[8~10]显示:热处理显色过程的本质是 CdSe、CdS 等半导体晶体在玻璃中成核、生长的过程;热处理温度、时间等动力学因素对半导体晶体的形成以及玻璃的光学性能有影响。由图 2 可见,一方面,经过比较低的温度(520)热处理后,玻璃试样对小于截止吸收波长光的吸收不彻底,在 440 nm 附近有约 1%的光透过;另一方面,经过比较高的温度(560)热处理后,玻璃对波长大于截止吸收波长光的透过率下降 6%左右,光透过效率明显降低。

因此,对不同的玻璃应研究与其相适应的热处理工艺条件。

从研究着色技术的方面考虑,在着色剂加入量及配比相同的情况下,在一定范围内改变热处理条件后,玻璃的颜色会发生相应的变化。可以认为调整热处理工艺是控制玻璃颜色的一个辅助手段。

2.4 着色剂品质的影响

着色剂 Se 为元素药品,药品纯度比较高,质量稳定。着色剂 CdS 为化合物药品;药品的纯度和质量差别比较大。为研究着色剂品质对玻璃光学性能的影响,分别采用纯度为 95% 的化学纯 CdS 药品和纯度为 99.8% 的光谱纯 CdS 药品熔制玻璃。玻璃试样的光吸收谱如图 3 所示。

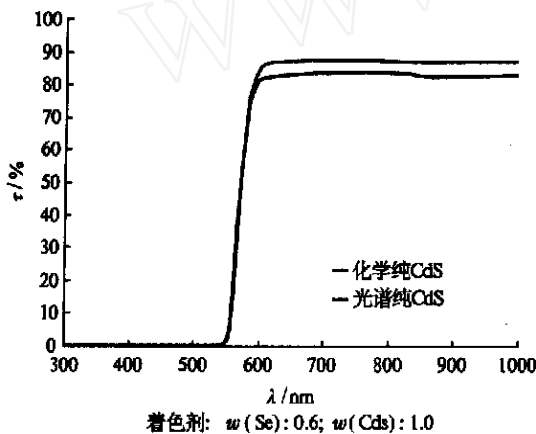


图3 CdS 着色剂品质对玻璃光透过率的影响

Fig. 3 Influences of grades of colorant CdS on transparency of glasses

在光吸收谱的透过部分,采用光谱纯着色剂试样的透过率比采用化学纯着色剂试样的透过率高,透过率可提高 5% 左右。由于其他条件基本相同,可以认为化学纯着色剂中的杂质是导致玻璃光透过率明显降低的主要原因。此外,使用化学纯 CdS 药品时,试样在熔制过程中常出现硒沉淀、玻璃瓷化等缺陷。因此,在研制高质量的截止吸收型颜色玻璃时,应选用高质量的 CdS 着色剂药品。

3 结 论

3.1 着色剂 Se 和 CdS 的加入量是影响玻璃着色均

匀的重要因素。当 Se 的加入量为 0.6% 左右、CdS 加入量为 0.6% ~ 1.0% 时,能制备出着色均匀的高质量颜色玻璃。

3.2 玻璃光吸收曲线的截止吸收波长位置主要取决于 Se 与 CdS 质量比。当 $w(\text{Se})/w(\text{CdS})$ 为 0.6 时,玻璃呈黄色;当 $w(\text{Se})/w(\text{CdS})$ 为 1.0 时,玻璃呈红色。当 $w(\text{Se})/w(\text{CdS})$ 在 0.6 ~ 1.0 之间变化时,可以制备出具有不同截止吸收波长的滤光玻璃。

3.3 热处理温度对玻璃试样的截止吸收波长有影响,提高热处理温度后,玻璃的截止吸收波长向长波方向移动。

3.4 CdS 着色剂品质对玻璃试样的光透过率有明显的影响,采用光谱纯着色剂试样的光透过率比采用化学纯着色剂的试样高 5% 左右。

参考文献:

- [1] 赵娟,沈洋.相关组分在制造硒化镉玻璃中的作用[J].南京工业大学学报,2002,24(4):103-106.
- [2] 郑国培.近红外截止型有色光学玻璃[J].玻璃技术,1984,13(1):11-15.
- [3] 刘智恩,程继健.硫属镉化物着色玻璃显色过程的研究[J].硅酸盐学报,1990,18(3):203-207.
- [4] 袁怡松.颜色玻璃(七)——硫、硒及其化合物的颜色[J].玻璃与搪瓷,1997,25(4):61-66.
- [5] 王德培,朱国章.硒-硫化镉在锌-硼酸盐玻璃中的着色作用及大型五角星玻璃制造工艺总结[A].1959年硅酸盐研究工作报告会议论文集[C].北京:科学出版社,1959.
- [6] 袁怡松,吴柏诚.颜色玻璃[M].北京:轻工业出版社,1987.155.
- [7] 黄熙怀.关于铜红、硒红及镉红玻璃的着色机理问题[J].硅酸盐学报,1962,1(2):98-102.
- [8] Ekimov A I, Efros A L, Onushchenko A A. Quantum size effect in semiconductor micro-crystals [J]. Solid State Commun, 1985, 56(11):921-924.
- [9] 黄社松,陈东明.半导体纳米微晶的光吸收系数与尺寸的关系[J].化学物理学报,1999,12(6):663-669.
- [10] 向卫东,孙小君.硫化镉纳米微晶掺杂 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的制备及光学性质的研究[J].量子电子学报,2000,17(3):251-258.

Studies on dyeing stained glasses with cut-off adsorption performance

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 influences of colorants on dyeing of glasses, and the relations between cut-off adsorption performances of stained glass and colorant batches and conditions of heat treatment were studied. The results showed that when the colorant Se is about 0.6% and colorant CdS is about 0.6% ~ 1.0%, the homogeneous stained glasses can be obtained. The performance of cut-off adsorption depends on the colorant batches as well as conditions of heat treatment. The stained glass made with superpure colorants is more transparent.

Key words : stained glass with cut-off adsorbed performance; adding of colorants; heat treatment; colorant CdS

简 讯

《石油化工生产中的常温脱氯技术的开发》项目通过鉴定

2002年12月6日,由南京工业大学化学化工学院刘晓勤教授主持承担的《石油化工生产中的常温脱氯技术的开发》项目通过专家鉴定。鉴定委员会一致认为,开发的NC-L型脱氯剂及脱氯技术达到了国际先进水平。

NC-L型脱氯剂采用数种碱金属和碱土金属化合物优选配制,加工形成多微孔结构。该脱氯剂的活性组分含量高,对HCl吸附的动态氯容量大于25%,净化度指标小于 0.5×10^{-6} ,动态氯容量指标国内领先,达到了国际先进水平。扬子石油化工股份有限公司将NC-L型脱氯剂成功应用于重整氢气和液化气脱氯和脱硫生产装置。该脱氯技术也在天津石化公司和韩国INCHON炼油有限公司等国内外多套同类装置上使用,操作简便,经济效益显著。

NC-L型脱氯剂在制备过程中无废物排放,使用后脱氯剂的组分为碱金属和碱土金属的氯化物,对环境无污染。

(科技处)