# 微量氧化铜对锑红宝石玻璃二次显色的影响

王日尧12,姚 健12,宁 伟12,汪庆卫12,孙成果12,孙亦嘉12 (1. 东华大学材料科学工程学院, 上海 2000512先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 200051)

摘要: 在  $N_a$  O-C lphaO-SO, -K, O玻璃系统中添加着色剂  $S_b$  O, 和 S熔制锑红宝石玻璃。 在相同工艺条件下,讨论了 氧化铜掺加量和显色时间对截止吸收型锑红宝石玻璃透过率曲线的影响。结果表明: 微量氧化铜是影响锑红宝石 玻璃稳定性的重要因素,且随着 C·O含量的增加,截止吸收波长向短波移动;随着显色时间的延长,截止吸收波长 向长波移动。通过 SEM测试, 探讨锑红玻璃的着色机理, 锑红玻璃截止吸收波长与胶体粒子的大小、数量和分散状 态有关。

关键词: 锑红玻璃: 截止型吸收波长; 二次显色; 显色时间

中图分类号: TQ171.734

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2008)05-0968-04

The Influence of Micro CuO on the Recopration of Antimony Ruby Glass

WANG Riyad<sup>2</sup>, YAO Jian<sup>1</sup>, NING Wel<sup>2</sup>, WANG Qing wel<sup>2</sup>, SUN Cheng gub<sup>2</sup>, SUN Yi jid<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering Donghua University Shanghai 200051 China

2 Advanced Glass Manufacture Technology Research Center of Ministry of Education, Shanghai 200051, China)

Abstract Antimony ruby glass was prepared in the Na O-CaO-SO -K O system. The colorant were  $Sh_2Q$  and S, The dosages of CuO and color developing time that affected the transmission curves at the same melting condition were investigated. The results showed micro CuO played a key role in chancing the stability of antimony ruby glass With the increase of CuQ the cutoff wave length moved towards the short wave of visible spectrum. Similarly it shifted to the long wave of visible spectrum along with the color developing time extending By means of SEM, the coloration mechanism was discussed. It can be concluded that the size quantity and dispersed state of colloidal particles contributed to the cutoffwave of the ruby glass

Keywords antimony ruby glass curoffwave length recoloration color developing time

#### 引言 1

锑红玻璃是发现比较晚的一种红色玻璃,1918年威廉士第一次叙述了锑红宝石玻璃的配方。在随后的 40多年中,世界各国在锑红宝石玻璃方面所作的研究工作并不多<sup>[1]</sup>。 20世纪 60年代, Dietzel<sup>[2]</sup>系统研究了 锑红玻璃,并将其与铜红、硒红、金红玻璃的光吸收曲线作了比较。结果表明硒红玻璃的截止吸收性能最好, 锑红玻璃次之。

随着科学技术迅速发展,近红外截止吸收型玻璃研究又引起了人们的重视,且已研制出许多近红外滤光 玻璃[3]。虽然硒红玻璃制备工艺比较成熟,应用广泛,深受生产厂家及消费者的喜爱,但是由于在制备硒红

基金项目: 上海市重点学科建设资助项目(B603)

作者简介: 王日尧(1983-), 男, 硕士研究生. 主要从事颜色玻璃的研究.

通讯作者: 汪庆卫. Email wqwq888@ dhu edu cn

玻璃过程中引入了重污染元素镉,从而限制了硒红玻璃在许多技术领域的应用。因此通过优化工艺,改良配方,提高锑红玻璃截止吸收性能,取代硒镉红玻璃是非常有必要的。

## 2 实 验

### 2 1 试样制备

按照表 1. 表 2准确称量配合料,研磨混合均匀,加入到已预热至 1400 <sup>©</sup>石英坩埚中。在 1420 ~1450 <sup>©</sup>下熔制 3 <sup>1</sup>后浇铸到预热的铁模中成型。将样品放入 540 <sup>©</sup>马弗炉中退火。将退火后玻璃样品切割成形状规则的玻璃块,选无条纹,无气泡的样品放入马弗炉中进行二次显色。二次显色即再次加热显色过程,将马弗炉从室温升至二次显色温度,保温一段时间后关掉马弗炉,样品随炉冷却至室温,二次显色结束。

表 1 锑红玻璃的化学组成

Tab 1 Composition	of antimony	red glass
-------------------	-------------	-----------

The composition	SiQ	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	С
Weight∕g	63	17. 5	10	8	1. 5	2	2	0 25

### 表 2 配合料中 CuO的用量

Table 2 Content of CuO in samples				
Samp Je	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4
CrO	0	0.02	0. 03	0.05

#### 2.2 性能测试

将样品加工成  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样,二次显色后抛光,利用 722 N型可见光分光光度计测试样品在可见光范围内的透过率曲线。 JSM-5600 LV型扫描电镜观察样品断面形貌,分析着色机理。

# 3 结果与讨论

### 3.1 不同氧化铜用量对锑红玻璃透过率的影响

根据 Shivel知 Weyll<sup>9</sup> 在制备硒镉红玻璃中引入微量重金属氧化物做显色促进剂的理论。本文探讨了不同含量 CuO对锑红宝石玻璃二次显色的影响。

没有加  $^{\rm CO}$ 显色促进剂的  $^{\rm N}$  . 1 样品,650  $^{\rm C}$ 显色 200  $^{\rm m}$  . 1 后熔制出淡黄色样品,得不到锑红玻璃;而加入显色剂的  $^{\rm N}$  . 2  $^{\rm N}$  . 3  $^{\rm N}$  . 4 样品均能熔制出颜色深浅不同的锑红玻璃。  $^{\rm N}$  . 2  $^{\rm N}$  . 3  $^{\rm N}$  . 4 样品透过率曲线见图 1.

由图 1知: Nº 2样品肉眼观察为深红色,截止吸收波长为 690 m. 透过率由 620 m开始增大,在波长往长波移动过程中,透过率迅速增大,波长增至 760 m时透过率达到最大值 81.2%,波长达到 760 m以后透过率基本保持不变。

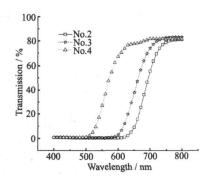


图 1 不同试样显色 200 <sup>m in</sup>的透过率曲线 Fig 1 Transm is sign Curves of different samples

Nº 3样品肉眼观察为玫瑰红色,截止吸收波长为 640 m 透过率由 570 m开始增大,随着波长的增加,透过率迅速增大。波长增至 710 m时,透过率达到最大值 84.5%,透过率在 710 m后基本保持不变。

N9.4样品肉眼观察为橙红色,截止吸收波长为  $610~{\rm m}$ 。透过率从波长  $520~{\rm m}$ 开始增大,透过率在  $700~{\rm m}$  处达到最大值 81.8%。透过率变化趋势与 N9.2. N9.3样品基本相同。

综合比较  $N_{\odot}$  2  $N_{\odot}$  3  $N_{\odot}$  4样品透过率曲线可知: 在相同的熔制与显色工艺条件下, 随着配合料中氧化铜含量的增加, 锑红宝石玻璃的截止吸收波长向短波方向移动 (见表 3)。

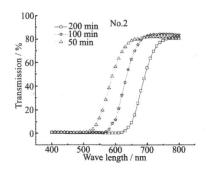
表 3 不同样品透过率性能比较

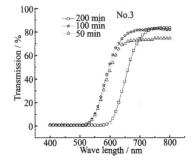
Tab 3 The comparison of transmission of diffierent samples

Sample	Cut off wave length/mm	The max of transn ission $N_0$	Color
Nº 2	690	81. 2	Deeb neq
Nº 3	640	84. 5	R ose red
Nº 4	610	81. 8	Orange red

### 3.2 不同显色时间对透过率曲线的影响

在二次显色过程中,由于温度相对低,粘度大,着色剂离子形成晶核,长大成为胶粒。离子位移、重排,需要一定时间。不同显色时间对  $N \circ 2$   $N \circ 3$   $N \circ 4$ 样品透过率的影响见图 2





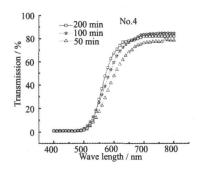


图 2 Nº 2 Nº 3 Nº 4样品不同显色时间的透过率曲线

Fig 2 No 2 No 3 No 4 sample transmission curves for different coloration

由图 2可知:  $^{\text{No}}$  2配方三块样品截止吸收性能良好。显色 50  $^{\text{min}}$  100  $^{\text{min}}$  200  $^{\text{min}}$ 样品截止波长分别为 590  $^{\text{min}}$  630  $^{\text{min}}$  690  $^{\text{min}}$  截止波长随着显色时间延长,往长波方向移动。

Nº 3样品显色 200 m i 100 m i 50 m i 的截止波长分别为 680 m 640 m 610 m 显色 200 m i 的样品截止波长明显大于另外两个样品。显色 100 m i 样品与显色 50 m i 样品相比,截止吸收性能好,最大透过率高。

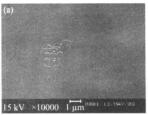
Nº 4样品显色 200 m in 100 m in、50 m in的截止波长分别为 630 m 640 m 650 m 从图 2中可以看出 Nº 4样品对显色时间极不敏感,显色工艺容易控制。随着显色时间的延长,截止波长略向长波方向移动,样品截止吸收性能明显提高。

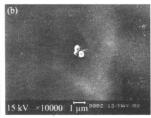
综合比较  $N_{\odot}$  2.  $N_{\odot}$  3.  $N_{\odot}$  4样品不同显色时间的透过率曲线可知: 微量氧化铜是使锑红玻璃二次显色稳定的重要因素。

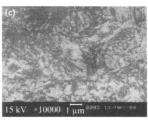
### 3.3 SEM分析锑红玻璃显色机理

黄熙怀<sup>[7]</sup>提出的 CdS-CdS<sup>3</sup>玻璃半导体着色机理已被大家广泛接受。此观点认为如果半导体在玻璃中具有与晶体相同的有序结构,那么玻璃的光吸收应与相应半导体单晶基本一致。微晶具有半导体光学性质使玻璃着色<sup>[8]</sup>。但仅据此对玻璃的着色机理做出比较完备的解释是很困难的。在随后四十年来,在此理论基础上,研制出一系列近红外滤光玻璃,并对玻璃的显色机理进行了大量的研究工作<sup>[9]</sup>。

No 1 No 2 No 3 No 4配方样品在 650 ℃下显色 200 min后样品断面 SEM照片见图 3







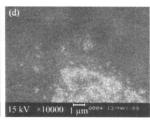


图 3 不同玻璃试样断面 SEM照片(×10000) Fig 3 SEM spectra of fracture of samples(×10000)

由图 3<sup>2</sup>知,没有加  $C^{U}$ 显色促进剂 N<sup>2</sup> 1 配方样品,断面除了杂质外为均一相,玻璃中无胶状颗粒、小微晶析出;加不同量  $C^{U}$ 0显色促进剂 N<sup>2</sup> 2 N<sup>2</sup> 3 N<sup>2</sup> 4 配方样品 如图 3 b~图 3 d3 断面均有明显的分相现象。

Nº 1配方样品为淡黄色。 Nº 2配方样品为深红色,且有 20 mm左右胶粒颗粒零星分布在玻璃相中。由此可知:锑红玻璃的分相是其着色的根本原因,微量  $C^{u}$  是锑红玻璃分相,析出着色胶粒的良好促进剂。此结论一定程度上验证了袁怡松 对锑红玻璃制备中氧化铜促进着色机理的解释。

如图 3 d中,加 CuC显色促进剂(0.025%) N? 4配方样品为橙红色,从断面可观察到聚集态胶体颗粒分布在玻璃相中,胶粒大小分布不均,且胶粒聚集程度比 N? 3样品高。比较分析认为:图 1中,N? 2样品截止吸收波长比 N? 3 N? 4长,是由于胶粒分散状态不同,N? 3样品比 N? 4样品截止吸收波长长,是由于胶粒的聚集程度不同。

# 4 结 论

- (1) 在基础玻璃中引入 0 01  $\sim 0$  025%  $C^{1}Q$  对锑红玻璃的二次显色非常有利,其中  $C^{1}Q$ 含量为 0 025% 时,锑红玻璃的显色最稳定。
  - (2)样品的截止吸收波长随着显色时间的延长向长波方向移动。本实验中最佳显色时间为  $200 \, \mathrm{min}$
- (3)玻璃中析出的胶体粒子使锑红玻璃显色,且胶体粒子的大小、数量、分散状态影响样品的截止吸收波长移动方向。

# 参 考 文 献

- [1] 袁怡松 郭以遹. 锑红玻璃的研究[1]. 硅酸盐 1962 36-40
- [2] 袁怡松. 颜色玻璃 [ M . 北京: 轻工业出版社, 1987 157.
- [3] 沈 洋, 胡 勇, 赵 娟. 截至吸收型颜色玻璃的着色技术 [ ]. 南京工业大学报, 2003 25(2), 32-34.
- [4] 孙成果 宁 伟, 汪庆卫. 锑红宝石玻璃的研制与探讨[1]. 玻璃与搪瓷, 2007, 35(2): 10-14.
- [5] WeylW A Coloured glasses M. London Dawsons of PallMall 1959.
- [6] 赵 娟 沈 洋. 截止吸收型玻璃着色过程动力学及其控制技术[D]. 南京: 南京工业大学硕士学位论文, 2003
- [7] 黄熙怀. 关于铜红、硒红及锑红玻璃的着色机理问题 [ J]. 硅酸盐学报,1962 1(2); 98-102.
- [8] 赵 娟 杨耐德. 硒硫化镉颜色玻璃制造中的若干问题[ ]. 山西建筑, 2002. 28(3): 89-90.
- [9] 刘智恩 程续健. 硫属铋镉作色玻璃显色过程的研究 [1]. 硅酸盐学报, 1990. 18(6): 203-209.
- [10] 王承遇 陶 瑛 玻璃成分设计与调整 [M] 北京 化学工业出版社 2006 1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net