

УДК 535
 EDN: ERSZVX

PACS: 42.70.–a



Технологические особенности производства нейтральных марок стёкол для видимого и ближнего инфракрасного спектральных диапазонов

М. Е. Бут, Е. А. Иващенко, Ю. А. Фирсова, М. Н. Гулюкин,
 Д. А. Храмогин, Д. Г. Денисов

Проведены серии производственных варок для исследования нейтрального оптического стекла марки НС6 в электрических печах в сосудах объёмом 150 мл. Исследовано влияние соотношения между химическим составом вводимых в шихту красителей оксидов железа и спектральными коэффициентами пропускания и ослабления полученных нейтральных стёкол заданной марки.

Ключевые слова: цветное оптическое стекло, нейтральные стёкла, ионные красители, нейтральный светофильтр, фотометрия, коэффициент ослабления.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-2-84-89

Введение

Стекланные светофильтры широко используются в фотометрии в качестве рабочих стандартов спектрального и светового пропускания. Стёкла, которые приблизительно нейтральны, представляют особую ценность, поскольку их спектральное пропускание может быть измерено с высокой точностью без точного определения длины волны падающего

света, и ошибки на рассеяние света при измерении пропускания сводятся к минимуму. Такие стёкла получают путём введения в шихту дополнительных красителей – элементов переменной валентности, и разделяют на группы по кратности уменьшения потока излучения, от 1 до 14 раз и именуют соответственно НС1, НС2, ... НС14.

Марки НС1, НС2, НС3 используются для защитных очков от яркого света.

Марки с НС6 по НС12 – в фотометрии и спектрофотометрии.

Марки НС13, НС14 – для ослабления яркости излучения от раскалённых предметов.

Теоретические сведения

В современном представлении всякое вещество состоит из атомов, представляющих собой сложную систему электрически отрицательных электронов и положительных ядер. Электроны вращаются вокруг ядра по специальным квантованным орбитам, при этом система стремится иметь минимальное значение энергии. Тем не менее незначительное время электрон в атоме может находиться не на самом низком уровне, на котором он мог бы

 Бут Михаил Евгеньевич¹, студент.

 Иващенко Евгения Александрович², н.с.

 Фирсова Юлия Александровна², н.с.

 Гулюкин Михаил Николаевич³, вед. технолог.

 Храмогин Дмитрий Анатольевич³, вед. технолог.

 Денисов Дмитрий Геннадьевич¹, доцент, к.т.н.

E-mail: denisov_dg@mail.ru

¹ МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5.

² МИРЭА – Российский технологический университет.

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

³ АО «Лыткаринский завод оптического стекла».

Россия, 140080, г. Лыткарино, Московская обл.,

ул. Парковая, 1.

Статья поступила в редакцию 2.04.2023

Принята к публикации 17.04.2023

 © Бут М. Е., Иващенко Е. А., Фирсова Ю. А.,
 Гулюкин М. Н., Храмогин Д. А., Денисов Д. Г., 2023

быть, и в этом случае атом называется возбуждённым. В конце времени жизни в таком состоянии атом, переходя в нормальное может терять часть энергии в виде порции светового кванта, связанного соотношением:

$$\nu = \frac{W_2 - W_1}{h} \quad (1)$$

Где ν – частота излучаемой электромагнитной волны; $W_2 - W_1$ – разность энергий в возбуждённом и нормальном состоянии атома; h – постоянная Планка.

Обратно, при поглощении электромагнитной волны атом переходит в возбуждённое состояние, причём разность энергий в обоих состояниях определяется тем же самым соотношением.

Молекула, связанная из нескольких атомов электродинамически, представляет собой более сложную систему. По характеру связи между атомами, молекулы делятся на гетерополярные и гомеополярные.

Гомеополярные молекулы состоят из одинаковых атомов или из атомов, близких по своим электрическим свойствам. В такой связи электроны на самых внешних орбитах принадлежат одновременно двум ядрам.

Гетерополярные молекулы образуются из атомов щелочного или щелочноземельного металла и атома галоида или кислорода. Атом металла в этом случае легко отдаёт один или два своих электрона атому галоида или кислороду. Далее положительный ион металла и отрицательный ион металлоида связываются друг с другом посредством притяжения.

Таким образом поглощение веществом видимых, ультрафиолетовых и лучей ближнего инфракрасного диапазона лучей обусловлено переходами внешних электронов. Для окраски веществ, то есть для поглощения световой энергии, оказывается существенным устойчивость электронных орбит атома [1, 5].

В нашем случае мы рассматриваем нейтральные стёкла, которые отличаются между собой главным образом составом введенных красителей, состоящих из элементов переменной валентности, таких как железо и кобальт. В данной группе атомы имеют в неустойчивом состоянии электроны на двух орбитах. Железо бывает двухвалентным и трёхвалентным и даёт окислы: закись FeO и окись

Fe₂O₃. В стекла оно всегда находится в обеих степенях окисления и получить стёкла, содержащие только закись или только окись, не удавалось. Тем не менее начальное соотношение между содержанием FeO и Fe₂O₃ в шихте играет важную роль, определяя окислительно-восстановительные свойства среды.

Экспериментальные опыты

Для изучения влияния на коэффициент ослабления нейтрального стекла добавляемых в него красителей переменной валентности, был проведён ряд экспериментальных варок. За основу была взята марка стекла НС6, содержащая в соответствии с ОСТ 3-4375-79 в составе красителей суммарную долю закиси и окиси железа 0,98 %: SiO₂ – 59,09 %, В₂O₃ – 18,58 %, Al₂O₃ – 1,47 %, ZnO – 3,90 %, K₂O/KNF₂ – 2,86 %, K₂O/K₂CO₃ – 11,80 %, F – 2,30 %, CoO – 0,003 %, NaCl – 1,00 %, Fe₂O₃/FeO – 0,98 % [3, 4]. Таким образом были проведены 5 варок с различным соотношением содержания FeO и Fe₂O₃ в шихте при этом сохраняя общее содержание в составе в 0,98 %.

Таблица 1

Содержание оксидов железа в составах варок

| Варка | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Fe ₂ O ₃ , % | 0,49 | 0,33 | 0,24 | 0,65 | 0,74 |
| FeO, % | 0,49 | 0,65 | 0,74 | 0,33 | 0,24 |

Данные варки были проведены в электрической печи, в сосудах объёмом 150мл. Следует отметить, что кроме состава, важным фактором, влияющим на итоговые свойства стекла являются окислительно восстановительный баланс в атмосфере печи во время варки и температура. В процессе варки стекла, состав шихты активно взаимодействует с кислородом в атмосфере и часть компонентов вступают с ним в химические реакции, образуя тем самым, например, наши оксиды различной валентности, а часть компонентов улетучивается. Следовательно, если данные варки проводить в газовых печах, результат может оказаться другим. В нашем эксперименте варки стекла проводились при температуре 1420 °С.

Полученные результаты

Целью измерения является определение спектрального коэффициента пропускания и расчёт по нему коэффициента ослабления. Согласно ГОСТ 3520-92 показатель ослабления рассчитывается по формуле:

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{s} \lg \tau_i(\lambda). \quad (2)$$

Где s – толщина образца, мм; $\tau_i(\lambda)$ – спектральный коэффициент внутреннего пропускания образца, в долях единицы.

Значение коэффициента внутреннего пропускания $\tau_i(\lambda)$ рассчитывают по формуле:

$$\tau_i(\lambda) = \sqrt{\left[\frac{1}{\tau(\lambda)} \cdot \frac{8n^2(\lambda)}{(n(\lambda)-1)^4} \right]^2 + \left[\frac{n(\lambda)+1}{n(\lambda)-1} \right]^4} - \frac{1}{\tau(\lambda)} \cdot \frac{8n^2(\lambda)}{(n(\lambda)-1)^4}. \quad (3)$$

Где $\tau(\lambda)$ – спектральный коэффициент пропускания, измеренный на приборе; $n(\lambda)$ – показатель преломления материала образца для длины волны λ [2].

Таким образом были измерены спектры пропускания образцов и коэффициенты преломления, затем подсчитаны спектральные коэффициенты внутреннего пропускания и соответственно коэффициенты ослабления.

Коэффициент преломления получился постоянный на всём спектре и равен 1,5.

Следует отметить, что в соответствии с ГОСТ 3520-92: Размер образца в направлении прохождения излучения (толщины) должен обеспечивать проведение измерения коэффициента пропускания от 0,10 до 0,90 [2]. Затем рассчитанный спектральный коэффициент внутреннего пропускания получился немного выше измеренного на приборе спектрального коэффициента пропускания.

В таблице 2 представлены результаты полученного коэффициента ослабления на длинах волн 532 и 1064 нм.

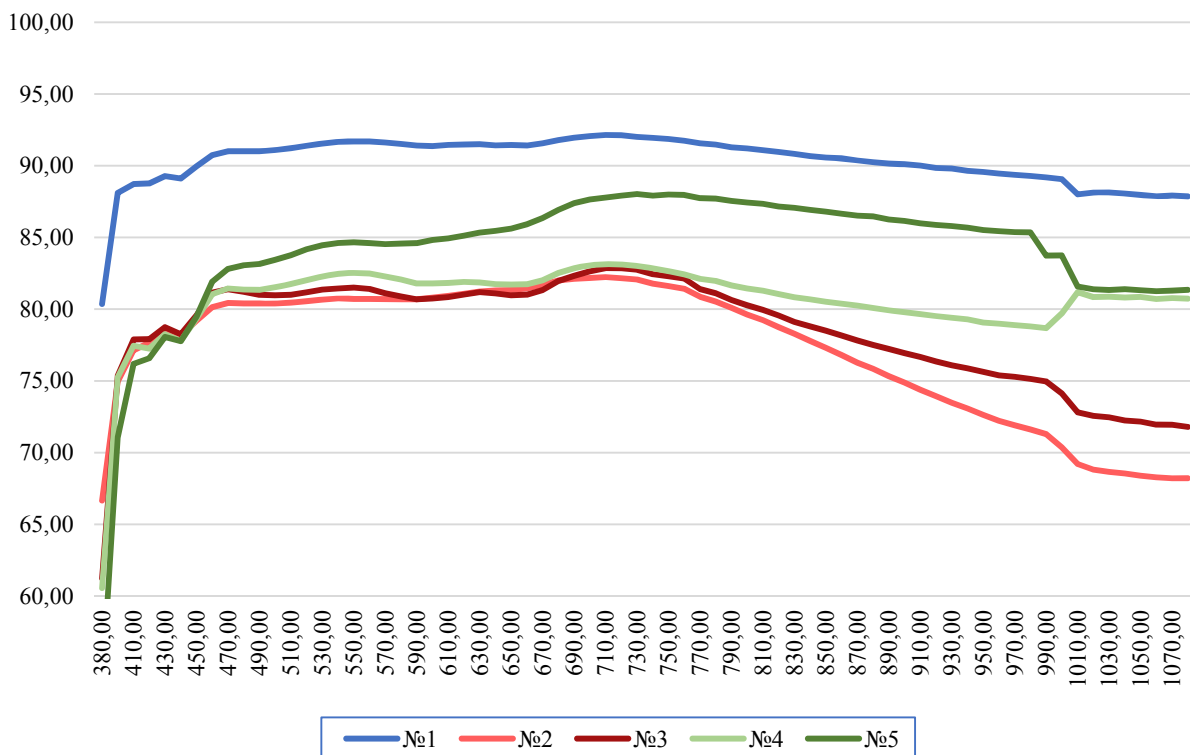


График 1. Зависимость спектральных коэффициентов внутреннего пропускания от длины волны

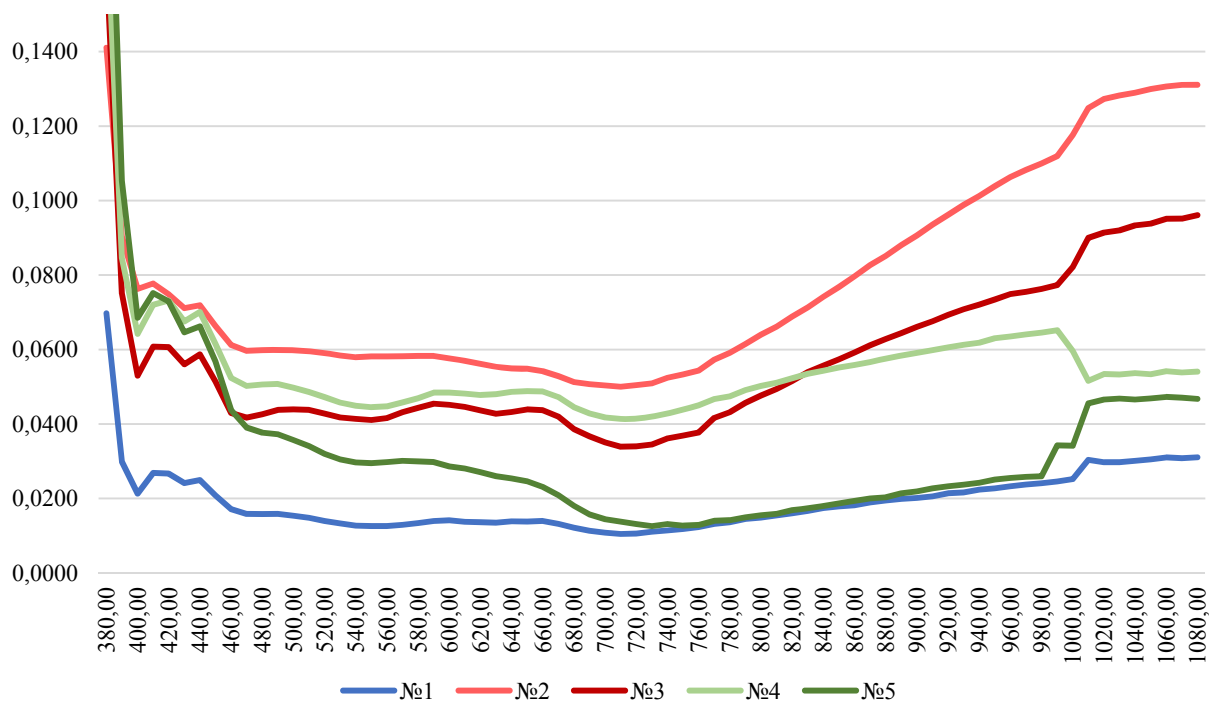


График 2. Зависимость коэффициентов ослабления от длины волны

Таблица 2

Коэффициент ослабления в составах варок

| Варка | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\mu(532), \text{мм}^{-1}$ | 0,0254 | 0,0586 | 0,0221 | 0,0355 | 0,0208 |
| $\mu(1064), \text{мм}^{-1}$ | 0,0599 | 0,1306 | 0,0508 | 0,0421 | 0,0310 |

Обсуждение

Как можно заметить, начальное соотношение содержания оксидов различной валентности вносит достаточно ощутимый вклад в спектральный коэффициент пропускания получаемого в результате варки стекла, причём отчётливо видно в видимом диапазоне: не столько важно абсолютное большинство того или иного оксида, сколько именно присутствие самой разницы в начальном составе шихты. Данное явление обуславливается тем, что в процессе варки стекло активно взаимодействует с кислородом в атмосфере и оксиды начинают переходить друг в друга, но при наличии их изначального равенства они пропорционально равно оказывают влияние на кислород, и как следствие, уменьшается их общее количество перерождений.

Тем не менее с переходом по спектру в ближний ИК картина заметно меняется. Полу-

ченные различные структуры в составах образцов начинают по-разному взаимодействовать с более длинноволновым излучением. Как мы видим составы с изначальным более высоким содержанием FeO имеют меньший коэффициент пропускания, чем составы с доминированием Fe₂O₃, и составом с равным соотношением оксидов. Также прослеживается снижение спектрального коэффициента пропускания в парах с общим доминирующим компонентом при уменьшении процентный различий между содержанием разных оксидов. Это объясняется тем что, при доминации одного из оксидов хотя он и преобладает в реакциях с кислородом в атмосфере, из-за этого и увеличивается общее количество его переходов в форму с другой валентностью, и как следствие – уравнивание их баланса. Тем не менее мы можем заметить, что даже такие преобразования при доминации различных оксидов неодинаковы.

Что касается взаимосвязи с коэффициентом ослабления, как можно заметить из (2), он логарифмически связан с коэффициентом пропускания, следовательно, его графики являются просто отмасштабированными графиками спектрального коэффициента внутреннего пропускания.

Заключение

Нейтральные стёкла являются основой для широкого спектра промышленных изделий из стекла. Понимание взаимосвязи между их составом и свойствами очень важно, поскольку это может позволить предсказывать возможные свойства непосредственно по химическому составу, что в свою очередь предоставит возможность адаптировать свойства стекла под конкретную задачу. В этой работе мы исследовали зависимости содержания главного красящего компонента, а именно оксидов железа на состав, и полученную в результате варки структуру стекла и свойств нейтральных стёкол марки НС6 поглощать излучение в видимой и ближней ИК области спектра. При изучении мы обнаружили связь между соотношением красящих компонентов в составе нейтрального стекла и значением коэффициента ослабления. Например, мы обнаружили характерную зависимость между соотношением закиси и окиси железа в составе нейтрального стекла и способностью поглощать излучение в диапазоне 380–1080 нм. Мы утверждаем, что значения соотношения

оксидов железа в составе шихты и окислительно-восстановительный баланс явно коррелирует со значением коэффициента ослабления в областях 1064 нм. Понимание зависимости коэффициента ослабления в ближнем ИК диапазоне от содержания красящего компонента железа различной валентности основывается на понимании тесной взаимосвязи между составом, условиями варки и получаемой при этих условиях структурой стекла.

В качестве рекомендаций по выбору необходимо состава стекла марки НС-6, если требуется получить низкий коэффициент пропускания стекла в ближнем ИК-диапазоне, как видно из Графика 1, наиболее подходящим будет состав с повышенным содержанием закиси железа, а именно: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,33\%$ и $\text{FeO} = 0,65\%$. Например, в качестве применения можно использовать такой состав в защитных очках от лазерного излучения в ближнем ИК-диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Варгин В. В.* / Производство оптического стекла. – М., Л.: Гизлегпром, 1940.
2. ГОСТ 3520-92. Материалы Оптические. Методы определения показателей ослабления.
3. ОСТ 3-4375-79. Стекло оптическое. Синтетический состав.
4. ГОСТ 9411-91. Стекло оптическое цветное. Технические условия.
5. *Павлушкин Н. М.* Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983.

PACS: 42.70.–a

Technological features of the production of neutral glass grades for the visible and near infrared spectral ranges

M. E. But¹, E. A. Ivaschenko², U. A. Firsova², M. N. Gukukin³, D. A. Hramogin³ and D. G. Denisov¹

¹ Bauman Moscow Technical University
5 2-nd Baumanskaya st., Moscow, 105005, Russia
E-mail: denisov_dg@mail.ru

² MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russia

³ JSC "Lytkarinsky Optical Glass Plant"
¹ Parkovaya st., Lytkarino, Moscow Region, 140080, Russia

Received 2.04.2023; accepted 17.04.2023

A series of production brews were carried out for the study of neutral optical glass of the HC6 brand in electric furnaces in vessels with a volume of 150 ml. The relationship between the ratio of iron oxides introduced into the charge as dyes and spectral transmission and attenuation coefficients is investigated.

Keywords: colored optical glass, neutral glasses, ionic dyes, neutral light filter, photometry, attenuation coefficient.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-2-84-89

REFERENCES

1. Vargin V. V., Production of optical glass, Moscow, Leningrad, Gizlegprom, 1940.
2. GOST 3520-92. Optical materials. Methods for determining the indicators of weakening.
3. OST 3-4375-79. Optical glass. Synthetic composition.
4. GOST 9411-91. Optical colored glass. Technical conditions.
5. Pavlushkin N. M., Chemical technology of glass and metals, Moscow, Stroiizdat, 1983.