

## 多波段激光防护玻璃的研究

茅森 毛涵芬 李文庆

(中国科学院上海光机所)

**提要:** 本文就多波段激光防护玻璃成份、光学、光谱、物理化学性能、激光防护参数等进行了研究。

## Study of antilaser eye-protection glasses

Mao Sen, Mao Hanfen, Li Wenqing

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

**Abstract:** The composition of antilaser eye-protection glasses of multispectral band as well as optical, spectral characters, physical and chemical properties were studied.

## 引言

随着激光技术的发展,激光在打孔、焊接、测距、医学外科手术等方面的应用与日俱增,激光防护工作越来越显得重要,国内外对激光防护问题也已提上议事日程<sup>[1,3]</sup>。虽然我国1980年左右研究过激光防护玻璃<sup>[2,3]</sup>,但至今国内大多数单位仍在用镀膜全反射式防护镜。由于这种防护镜膜层容易脱落,防护波段单一,价格昂贵,所以我们最近研制了一种吸收型防护镜玻璃,其特点是:防护波段的透过率低,制造工艺简单,防护波段多和耐久性好。

本文就这种玻璃的成份、物理化学性能、光学、光谱性能及激光防护性能等进行了研究。

## 一、激光防护玻璃成份的研究

作为激光防护玻璃必须使防护波段的透过率尽量地小,在可见波段的透过率则希望适当地高,这样才能使操作人员清晰地看到激光照射目标。按我国“激光辐射安全手册”草案,规定作为激光防护眼镜在特定波长的光密度必须大于3~4,这是研制激光防护玻璃的基本点,其次还应考虑玻璃的光学性能及物理化学性能以使玻璃折射率与市售眼镜玻璃 $n_D=1.523$ 相近等,这样才便于冷加工时与磨具匹配,防止炸裂。

第三个重要因素是玻璃的化学稳定性要好,使玻璃能适合潮湿环境中使用不发霉,又能用有机溶剂擦洗。

收稿日期:1987年4月14日。

本工作曾试验过磷酸盐、硼硅酸盐及硅酸盐三个基质玻璃体系，掺入过渡金属离子  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等。掺入氧化铜的两种玻璃的透射光谱如图 1。磷酸盐玻璃在可见区的透过率较大，而在近红外波段的吸收也较大，但从化学稳定性来看，磷酸盐玻璃化学稳定性不如硼硅酸盐玻璃好，将新抛光试样置于温度  $50^\circ\text{C}$ ，相对湿度 85% 的恒湿箱中保持 6 小时后磷酸盐玻璃出现斑点，有干涉色，而硼硅酸盐玻璃则无斑点，说明硼硅酸盐化学稳定性比磷酸盐玻璃优越，因此从防护玻璃耐久性考虑，选用硼硅酸盐玻璃作基质是合适的。

为改善玻璃的热稳定性，在玻璃组成中适当增加氧化硼的含量，使“桥氧”增多，但过量的硼会引起玻璃分相， $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增多一则有利于熔化，另外也能使紫外吸收增加，适量的氧化锌使玻璃有安定的着色效果。由于过渡金属离子铜、铁、钴、铬、镍、锰、钒等在玻璃中同时处于两种，有时甚至三种价态，因而便存在着不同的相应吸收光谱。为了在玻璃中得到  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等价态，玻璃成份中必须加入适当的还原剂如硅粉、碳粉、氧化锡、葡萄糖等；由于还原剂的引入玻璃中的气泡往往难以消除，所以在研究玻璃成份时还得加入适量的澄清剂如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{SO}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  等。综合上述因素，经过实验我

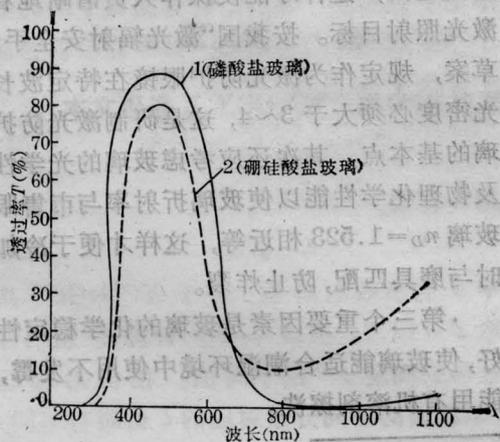


图 1 掺  $\text{CuO}$  玻璃的透过曲线

表 1

氧化物	含量 (wt%)	氧化物	含量 (wt%)
$\text{SiO}_2$	50~65	$\text{ZnO}$	3~6
$\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	15~25	$\text{B}_2\text{O}_3$	6~15
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0~2.5	$\text{CaO}$	4~8
C 粉	0.2~2	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.5~1.0

们得到了较好的 LSG-I 型激光防护玻璃基质的成份如表 1 所示(重量百分比)。

## 二、玻璃的光学、光谱与物化性质

采用硼硅酸盐玻璃中单掺  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等过渡金属离子或多掺这些离子得到光谱曲线如图 2 所示，其中图 2 曲线(a)为掺  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的玻璃，曲线(b)为掺  $\text{FeCl}_2$  2% (wt) 在还原条件下熔制的玻璃，曲线(c)为掺  $\text{CuO}$  2% (wt) 的玻璃，样品尺寸均为  $2 \times 30 \times 30$  mm，测定仪器为 LAMBDA-9 分光光度计。

图 3 曲线(a)、(b)、(c)、(d)分别为磷酸盐玻璃中掺 0.5% (wt)  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ；2% (wt)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ，6% (wt)  $\text{MnO}_2$  还原气氛，2% (wt)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。由图 3 可见，曲线(a)是掺入 0.5% (wt)  $\text{Co}_2\text{O}_3$  的磷酸盐玻璃，它在 200~260 nm 及 520~680 nm 范围内均有较大吸收，而在可见波段则透过率大于 70%，在近红外波段透过率也达 35% 以上，所以此玻

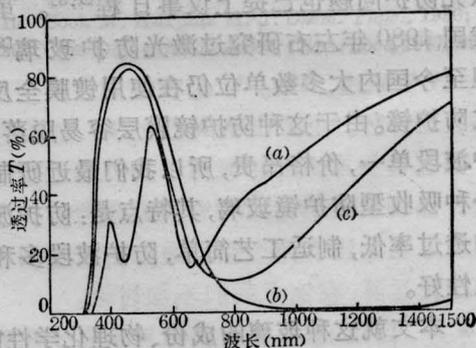


图 2 (a) 掺  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{CuO}$  玻璃；(b) 掺  $\text{FeCl}_2$  + 还原剂的玻璃；(c) 掺  $\text{CuO}$  的硼硅酸盐玻璃

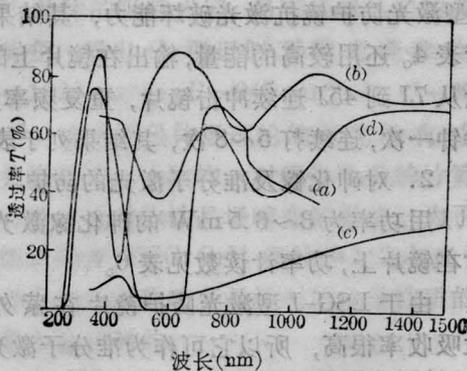


图 3

(a) 掺 0.5% (wt)  $\text{Co}_2\text{O}_3$  磷酸盐玻璃; (b) 掺 2% (wt)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  磷酸盐玻璃; (c) 掺 6% (wt)  $\text{MnO}_2$  磷酸盐玻璃; (d) 掺 2% (wt)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  磷酸盐玻璃

璃可作 530.0 nm 波段激光防护镜。图 3 曲线 (b)~曲线 (d), 由于防护波段吸收太小, 不宜作多波段防护镜。图 2 曲线 (a) 在紫外波段 (200~320 nm) 有较大吸收, 而在 670~970 nm 透过率小于 15%, 曲线 (b) 在紫外波段 (200~320 nm) 和近红外波段 (900~1350 nm) 均有较大吸收, 透过率小于 0.5%, 所以此玻璃是很好的激光防护镜, 图 2 曲线 (c) 除紫外吸收外, 其它波段吸收很小, 无法作激光防护眼镜玻璃。

在上述试验基础上, 定型了一种掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等过渡金属离子的硼硅酸盐激光防护眼镜玻璃——LSG-I 型, 此玻璃的物理化学性质见图 4 与表 2, 其中图 4 为玻璃的粘度与温度关系曲线, 玻璃的粘度

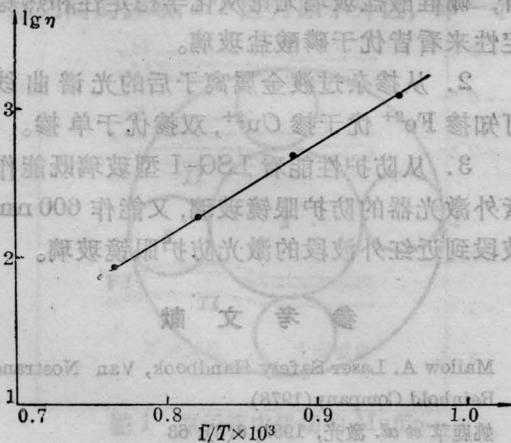


图 4 LSG-I 激光防护玻璃的温度-粘度曲线

用旋转式粘度计测定, 玻璃的析晶性能是用温度梯度炉 (700~1250°C) 测定, 样品在炉内保持 1~2 小时, 移出析晶样品, 再用读数显微镜观察析晶层厚度, 用复合振子法测定了玻璃弹性模量, 用比较法测定了玻璃的热膨胀系数, 用应力消除法测定了玻璃应力消除温度及软化温度。

### 三、激光防护参数的测定

定型的 LSG-I 型激光防护玻璃, 其透射光谱曲线如图 5 所示, 它在 200~320 nm 及 600~1100 nm 波段有较大的吸收, 透过率小于 0.5%, 而在可见波段透过率大于 50%, 为了检验这种玻璃的实用性, 我们将厚度为 2 mm 的样品分别用 XeCl 准分子激光器、红宝石激光器、氦-氖激光器、碲化镓激光器、钕玻璃激光器及掺铈石榴石激光器等进行了激光防护参数的测定。

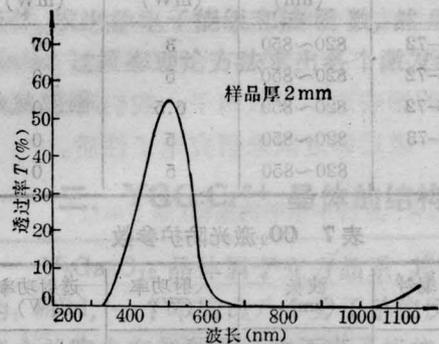


图 5 LSG-I 防护玻璃光谱曲线

表 2 LSG-I 型玻璃物理性质

玻璃性质	参 数
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.62
硬度 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	457
热膨胀系数 $\alpha \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$	120
软化温度 $T_f/^\circ\text{C}$	541
转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	510
弹性模量 $E \times 10^{-5} (\text{kg}/\text{cm}^2)$	7.82
折射率 $n_D$	1.52803
析晶性能 700~1200°C/1.5H	无析晶

表3 LSG-I型激光参数

玻璃编号	波长 ( $\mu\text{m}$ )	入射能量 (J)	透射能量 (J)
D <sub>352</sub>	1.06	0.51	0.001
H86-66	1.06	0.51	0.001
H86-68	1.06	0.51	0.001
H86-73	1.06	0.51	0.001

表4 LSG-I型激光破坏参数\*

玻璃编号	波长 ( $\mu\text{m}$ )	入射能量 (J)	能量密度 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	损伤情况
H <sub>85-69</sub>	1.06	12.2	19.36	无损伤
H <sub>85-69</sub>	1.06	12.2	36.97	表面损伤

\* 直射光束直径分别为  $\phi 9\text{mm}$ ,  $\phi 6.5\text{mm}$

表5 LSG-I型激光防护参数

玻璃编号	波长 ( $\mu\text{m}$ )	入射能量 (J)	输出能量 (J)
D <sub>352</sub>	1.06	16	0
D <sub>352</sub>	1.06	30	0
D <sub>352</sub>	1.06	45	0

表6 LSG-I激光防护参数

玻璃编号	波长 (nm)	入射功率 (mW)	透射功率 (mW)
H86-72	820~850	3	0
H86-72	820~850	5	0
H86-72	820~850	6.5	0
H86-73	820~850	5	0
D <sub>352</sub>	820~850	5	0

表7 CO<sub>2</sub>激光防护参数

玻璃编号	波长 ( $\mu\text{m}$ )	入射功率 (W)	透射功率 (W)
H86-73	10.6	1	0
D <sub>352</sub>	10.6	8	0
D <sub>352</sub>	10.6	13	0

功率计为 JGZ-1 型(上海医疗器械研究所制造)。

1. 波长为  $1.06\mu\text{m}$  钕玻璃脉冲激光器, 重复频率为 1 次/s, 脉宽  $200\mu\text{s}$ , 输出能量为  $0.51\text{J}$ , 测定时将防护镜片置于  $1.06\mu\text{m}$  的光路中, 让激光束直射在眼镜片上, 测定其透过率, 测定结果列于表 3。另外又用钕玻璃脉冲激光器, 其脉宽为  $3\text{ms}$ , 输出能量为  $12.2\text{J}$ , 重复频率为 1 次/s, 测定了 LSG-

I 型激光防护镜抗激光破坏能力, 其结果列于表 4。还用较高的能量, 输出在镜片上的能量从  $7\text{J}$  到  $45\text{J}$  连续冲击镜片, 重复频率为 5 秒钟一次, 连续打 5~8 次, 其结果列于表 5。

## 2. 对砷化镓及准分子激光的防护

用功率为  $3\sim 6.5\text{mW}$  的砷化镓激光入射在镜片上, 功率计读数见表 6。

由于 LSG-I 型激光防护镜片在紫外波段吸收率很高, 所以它可作为准分子激光的防护镜, 所用的准分子激光为  $\text{HCl}:\text{Xe}:\text{Ne} = 0.15:0.95:98.9$  的混合气体  $\text{XeCl}$  准分子激光, 其输出波长为  $308\text{nm}$ , 输入  $700\text{mJ}$ , 脉宽为  $70\text{ns}$ , 实验结果透射能量读数为零, 能量计精度为  $0.01\%$ 。

## 3. 红宝石激光的防护试验。

入射在镜片上功率为  $1000\text{W}$ , 波长为  $694.3\text{nm}$ , 透射功率为零, 功率计精度为  $0.01\%$ 。

4.  $\text{CO}_2$  波导激光防护试验。对远红外波段  $8\sim 12\mu\text{m}$  的透过率测定结果小于  $0.5\%$ , 用  $\text{CO}_2$  激光照射切割时, 目标上反射光对眼睛有刺激, 故必须佩戴激光防护镜。LSG-I 型激光防护镜试验结果列于表 7。

## 四、结果与讨论

1. 从激光防护眼镜玻璃基质的选择来看, 硼硅酸盐玻璃无论从化学稳定性和热稳定性来看皆优于磷酸盐玻璃。

2. 从掺杂过渡金属离子后的光谱曲线可知掺  $\text{Fe}^{2+}$  优于掺  $\text{Cu}^{2+}$ , 双掺优于单掺。

3. 从防护性能看 LSG-I 型玻璃既能作紫外激光器的防护眼镜玻璃, 又能作  $600\text{nm}$  波段到近红外波段的激光防护眼镜玻璃。

## 参 考 文 献

- 1 Mallow A. Laser Safety Handbook, Van Nostrand Reinhold Company(1978)
- 2 姚鹿苹 *et al.* 激光, 1981; 8(6): 63
- 3 陈宗礼 *et al.* 兵器激光, 1986; (1): 36