

文章编号: 0258-7025(2001)09-0837-04

磷酸盐激光玻璃中铂金溶解的研究*

周蓓明 胡丽丽 蒋亚丝 毛涵芬 张俊洲

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

摘要 研究了 N21 和 N31 二种磷酸盐激光玻璃中铂金在不同温度、不同通气条件下的溶解情况。通过对玻璃在 400 nm 光吸收的测试及比较,总结了铂金在这两种激光玻璃中的溶解速率与通气体流量、温度、时间的变化规律,计算并比较了两种激光玻璃中铂金溶解过程中 Pt 离子扩散速率, Pt 溶解激活能, Pt 溶解度与温度、时间及通气体流量大小的关系。为实际制定不含铂金颗粒的激光钕玻璃的生产工艺提供了重要参考。

关键词 Pt 溶解度,磷酸盐激光玻璃,铂金溶解动力学

中图分类号 TN 244 **文献标识码** A

Study on the Platinum Dissolution in Phosphate Laser Glass

ZHOU Bei-ming HU Li-li JIANG Ya-si MAO Han-fen ZHANG Jun-zhou

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract The behaviors of platinum dissolution in N21 and N31 phosphate laser glass under different temperatures and oxygen bubbling conditions were investigated in this work. By measuring and comparing the optical absorption at 400 nm, the effects of oxygen gas flow rate, melting temperature, and processing time on dissolution rate of platinum in N21 and N31 laser glasses were examined. The relation between dynamic parameters of platinum dissolution (diffusion coefficient and activation energy) and melting conditions (melting temperature, processing time and oxygen gas flow rate) was disclosed. This provides important references for manufacturing platinum inclusion free neodymium laser glass used for high power laser.

Key words platinum dissolution, phosphate laser glass, dynamics of platinum dissolution

1 引言

磷酸盐激光钕玻璃已广泛应用于大型高功率核聚变激光系统中,该系统要求所使用的材料具有非常好的光学性质,其中包括高质量的光学均匀性,对玻璃折射率均匀性要求是 $\Delta n < 2 \times 10^{-6}$ 。这对熔制玻璃用的容器材料提出了很高的要求。与其他诸多耐火材料相比铂金和铂金合金具有非常好的化学稳定性,已经被成功地应用于光学玻璃和激光玻璃熔制中^[1]。尽管如此,铂金在玻璃熔制过程中仍会有溶解,而使玻璃中含有 Pt 离子,甚至含有 Pt 颗粒。虽然足够小的 Pt 颗粒并不影响使用,但已有实验表明,激光玻璃中含有 Pt 颗粒是很危险的。1985 年美国劳伦斯·里弗莫尔国家实验室(LLNL)就观察

到激光玻璃在高功率激光实验装置中出现的破坏^[2],经过研究发现这是由铂颗粒在强激光照射下气化引起的。因此,人们开始研究不含 Pt 颗粒的激光玻璃的生产工艺,1986 年就有生产无 Pt 颗粒激光玻璃的报道^[2]。为探索除铂颗粒工艺,对 Pt 在玻璃中溶解情况的研究变得非常重要,而 Pt 溶解主要受熔制温度、熔制时间、氧分压等条件的影^[3,4]。

本工作选择自行研制的 N21, N31 两种型号的磷酸盐激光钕玻璃,它们都是用于神光高功率激光装置的放大器工作物质。为制备无铂颗粒的上述磷酸盐激光玻璃,必须对铂金在这两种玻璃中的溶解情况进行系统研究。通过测定不同温度、不同通气时间和通气体流量下,玻璃在 400nm 处的吸收系数,计算 Pt 在玻璃中的溶解度的变化,及 Pt 离子的扩散速率,并对 Pt 在这两种玻璃中的溶解情况进行了比较。为实际制定激光玻璃的生产工艺提供参考。

* 国家自然科学基金(批准号:59682002)资助课题。

收稿日期:2000-06-05;收到修改稿日期:2000-09-08

2 实验

实验装置和采用的工艺如图 1 所示。所用通气温度有 1000℃, 1100℃ 和 1200℃, 通 O₂ 气量为 0.1 L/min, 0.25 L/min, 0.42 L/min 和 0.83 L/min, 通气时间为 1, 2, 4, 5, 6 h。每次取相同体积的玻璃熟料加入石英坩埚中, 并放入已知重量和表面积的 Pt 片, 通气体到一定时间, 取出 Pt 片, 澄清一定时间后, 取样, 退火后加工成 20 mm × 20 mm × 10 mm 尺寸, 二侧面抛光的样品, 测定 300~600 nm 的透过光谱, 并计算 400 nm 的吸收系数, 根据下式计算玻璃中铂离子的浓度^[1]

$$[Pt^{++}] = 637 \alpha_{400} \quad (1)$$

上式表明在 400 nm 吸收系数越大, 玻璃中铂离子浓度越高。

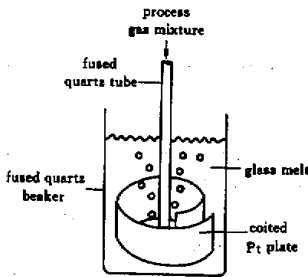


图 1 铂金溶解实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

3 结果与讨论

3.1 熔化温度和时间对铂金溶解的影响

用图 2 所示的规程分别对 N21 和 N31 玻璃进行了实验。通气量固定在 0.1 L/min; 在 1000℃, 1100℃ 和 1200℃ 下经过不同通气时间铂金溶解结果见表 1。图 3(a), (b), (c) 分别为 1000℃, 1100℃, 1200℃ 条件下, 通入 0.1 L/min 氧气流量的 N21 和 N31 两种玻璃中 Pt 溶解情况。从图中可以看出, 在 1100℃ 和 1200℃ 时, 随着通气时间的增加, N21, N31 两种玻璃中铂离子浓度不断增加, 这是 Pt 在玻璃液中不断溶解造成的。但在 1000℃ 时铂离子浓度随时间的增加变化很不明显, 表明在该较低温度下, 铂金溶解速率较慢。表 1 数据出现 1000℃ 铂离子浓度随时间增加反而减少的异常现象, 这是由实验误差造成的。比较 N21, N31 两种玻璃可以看出, Pt 在 N31 玻璃中的溶解度大于 N21

玻璃, 这是两种玻璃组成不同引起的。N21 玻璃组成中主要含碱土金属氧化物, 而 N31 玻璃中含一定量的碱金属氧化物, 因此 N31 玻璃对铂金溶解能力强。玻璃中 Pt 离子浓度与 400 nm 处的吸收有关^[1], Pt 离子浓度越高, 对 400 nm 处的吸收越大(如图 4 所示)。从图 3 和表 1 可见, 随着温度的升高, Pt 在 N21 和 N31 玻璃中的溶解增大。

比较 N21 和 N31 两种玻璃在 1000℃, 1100℃ 和 1200℃ 下通 O₂ 时间相同时铂金的溶解度, 将玻

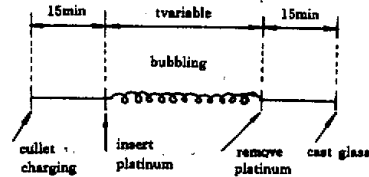


图 2 N21 和 N31 玻璃铂金溶解实验熔制工艺曲线

Fig. 2 Melting schedule used to measure the platinum solubility in N21 and N31 phosphate glass

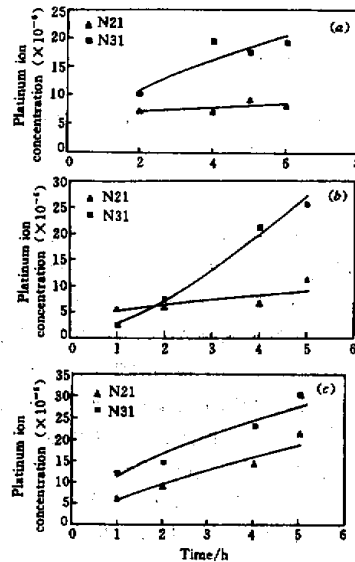


图 3 0.1 L/min O₂ 时两种玻璃的铂金溶解度曲线

Fig. 3 Platinum ion concentration as a function of time in melts bubbled with 0.1 L/min O₂
(a) 1000℃; (b) 1100℃; (c) 1200℃

表 1 N21 和 N31 玻璃在不同温度下的 Pt²⁺ 离子浓度, Pt 失重和 400 nm 光吸收

Table 1 Platinum ion concentration, platinum weight loss and absorption coefficient at 400nm under different temperature in N21 and N31 phosphate glass

| N21 glass | | | N31 glass | | |
|------------|-----------------------------------|---|------------|-----------------------------------|---|
| (a) 1000°C | 0.1 L/min O ₂ | Pt weight loss 4.1 mg | (a) 1000°C | 0.1 L/min O ₂ | Pt weight loss 7.7 mg |
| Time/h | $\alpha_{400nm} / \text{cm}^{-1}$ | [Pt ²⁺] concentration ($\times 10^{-6}$) | Time/h | $\alpha_{400nm} / \text{cm}^{-1}$ | [Pt ²⁺] concentration ($\times 10^{-6}$) |
| 2 | 0.0115 | 7.3 | 2 | 0.0160 | 10.2 |
| 4 | 0.0113 | 7.2 | 4 | 0.0304 | 19.4 |
| 5 | 0.0144 | 9.2 | 5 | 0.0276 | 17.6 |
| 6 | 0.0129 | 8.2 | 6 | 0.0301 | 19.2 |
| (b) 1100°C | 0.1 L/min O ₂ | Pt weight loss 5.6 mg | (b) 1100°C | 0.1 L/min O ₂ | Pt weight loss 10.2 mg |
| Time/h | $\alpha_{400nm} / \text{cm}^{-1}$ | [Pt ²⁺] concentration ($\times 10^{-6}$) | Time/h | $\alpha_{400nm} / \text{cm}^{-1}$ | [Pt ²⁺] concentration ($\times 10^{-6}$) |
| 1 | 0.0086 | 5.5 | 1 | 0.0040 | 2.5 |
| 2 | 0.0091 | 5.8 | 2 | 0.0114 | 7.3 |
| 4 | 0.0102 | 6.5 | 4 | 0.0330 | 21.0 |
| 5 | 0.0176 | 11.2 | 5 | 0.0398 | 25.4 |
| (c) 1200°C | 0.1 L/min O ₂ | Pt weight loss 10.6 mg | (c) 1200°C | 0.1 L/min O ₂ | Pt weight loss 12.1 mg |
| Time/h | $\alpha_{400nm} / \text{cm}^{-1}$ | [Pt ²⁺] concentration ($\times 10^{-6}$) | Time/h | $\alpha_{400nm} / \text{cm}^{-1}$ | [Pt ²⁺] concentration ($\times 10^{-6}$) |
| 1 | 0.0096 | 6.1 | 1 | 0.0192 | 12.2 |
| 2 | 0.0138 | 8.8 | 2 | 0.0229 | 14.6 |
| 4 | 0.0221 | 14.1 | 4 | 0.0361 | 23.0 |
| 5 | 0.0334 | 21.3 | 5 | 0.0476 | 30.3 |

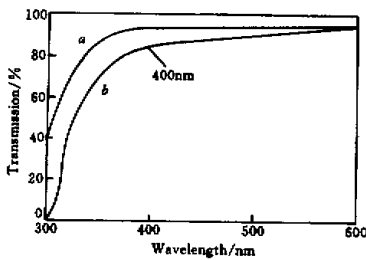


图 4 磷酸盐激光玻璃透过光谱图

Fig.4 Transmission spectra for phosphate laser glass
(a) non-Pt ion; (b) including Pt ion

璃在 400 nm 处的光吸收 α_{400} 与温度的关系曲线作成图 5。图 5 表明 $\ln \alpha_{400}$ 与 $1/T$ 存在很好的线性关系。根据这一线性关系, 求出其斜率 E/R , 得出两种玻璃中 Pt 溶解所需活化能的大小分别为

N21 型玻璃: $E = 15.5 \text{ kcal/mol}$

N31 型玻璃: $E = 10.2 \text{ kcal/mol}$

结果表明, 与 N31 型玻璃相比, N21 型玻璃具有较高活化能, 在 N21 玻璃中 Pt 溶解较在 N31 玻璃中慢, 这就是上面所说的 Pt 在 N31 型玻璃中溶解速度较大的原因。根据热力学阿累尼乌斯方程, 从图 5 中可推算出玻璃在 400 nm 处吸收 α_{400} 与温度 T 的关系表达式

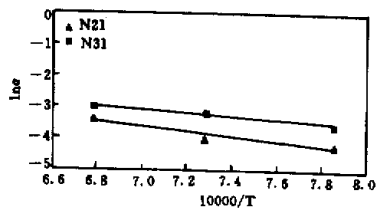


图 5 两种玻璃在 400 nm 处的 α_{400} 与温度关系曲线

Fig.5 Relationship between absorption coefficient α_{400} at 400 nm and temperature in N21 and N31 phosphate glass

N21 型玻璃: $\alpha_{400} = 6.0 \exp(-7774/T) 2(a)$

N31 型玻璃: $\alpha_{400} = 1.6 \exp(-5146/T) 2(b)$

由(2)式可见随着温度升高, N21 型玻璃中 Pt 溶解度的增加较 N31 型玻璃明显。

3.2 通气流量对铂金溶解度的影响

用四种通气量 0.1 L/min, 0.25 L/min, 0.42 L/min 和 0.83 L/min, 对 N21 和 N31 两种玻璃在 1000℃ 分别通 O₂ 5 h。图 6 为两种玻璃中 Pt 离子浓度与通气流量的对数关系图。从图 6 的线性关系可以得到两种玻璃中 Pt 浓度与通气流量的关系为

N21 型玻璃: $[Pt^{**}] = 14.8 Q^{0.20} 3(a)$

N31 型玻璃: $[Pt^{**}] = 30.4 Q^{0.24} 3(b)$

式中 Q 为通气流量(L/min), $[Pt^{**}]$ 为铂金离子浓度($\times 10^{-6}$)。由上式可见, 与 N21 型玻璃相比, N31 型玻璃中铂金离子浓度随通气流量的增加, 上升更加明显。

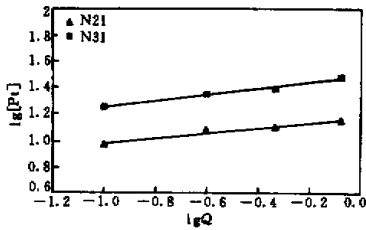


图 6 两种玻璃中 Pt 浓度与通气流量的对数关系

Fig. 6 Relationship between platinum ion concentration and O₂ flow rate in N21 and N31 phosphate glass

3.3 铂金在两种玻璃中的饱和溶解度与扩散系数

磷酸盐玻璃中 Pt 的溶解速率及其饱和溶解度对制定熔制无 Pt 颗粒的激光玻璃具有重要意义。根据公式^[1]

$$\ln[1 - C(T)/C_s] = -tDA/(V_m l) \quad (4)$$

可以计算出 Pt 溶解过程中 Pt 离子在玻璃中的扩散系数 D 。式中 $C(t)$ 为某一温度下, 不同通气时间 Pt 的溶解度($\times 10^{-6}$), C_s 为某一温度下 Pt 的饱和溶解度, t 为时间, A 为 Pt 片的表面积, V_m 为玻璃液的体积, l 为 Pt 片与玻璃液之间的过渡区尺寸, 约为 0.01 cm^[1]。 $A = 36.4 \text{ cm}^2$, $V_m = 160 \text{ cm}^3$, $l = 0.01 \text{ cm}$ 。

测定 1000℃ 通 O₂ 48 h (0.1 L/min) 后玻璃在 400 nm 处的吸收系数, 得出 Pt 在玻璃中的饱和溶解度 C_s , 分别为

N21 型玻璃: $C_s = 47 \times 10^{-6}$

N31 型玻璃: $C_s = 113 \times 10^{-6}$

表 2 为 N21, N31 型玻璃在 1000℃ 时不同时间下的 $C(t)$ 值。计算得出在 N21 和 N31 玻璃中铂金离子扩散系数 D 值分别为

N21 型玻璃: $D = 1.58 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

N31 型玻璃: $D = 1.95 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

结果表明, Pt 离子在 N31 型玻璃中扩散速率较 N21 型玻璃中快。

表 2 N21 和 N31 玻璃在 1000℃ 时不同时间下的 Pt 溶解度 $C(t)$ 值

Table 2 Platinum solubility $C(t)$ at 1000℃ in N21 and N31 phosphate glass

| Time/h | N21 glass | | N31 glass | |
|--------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| | Time/h | $C(t) (\times 10^{-6})$ | Time/h | $C(t) (\times 10^{-6})$ |
| 2 | 2 | 7.3 | 2 | 10.2 |
| 4 | 4 | 7.2 | 4 | 19.4 |
| 5 | 5 | 9.2 | 5 | 17.6 |
| 6 | 6 | 8.2 | 6 | 19.2 |

通过对铂金在不同温度、不同时间、不同通气量下的溶解度研究, 得出以下结论:

1) N21 型玻璃具有较 N31 型玻璃更高的铂金溶解激活能, 铂金在 N21 型玻璃中的溶解速率较 N31 型玻璃为慢。表现为在相同通气条件下, 玻璃在 400 nm 处的吸收小。

2) 随着熔制温度的升高, Pt 在玻璃中的溶解速率增大, 并且 N21 型玻璃中随着温度升高 Pt 溶解度的增加较 N31 型玻璃明显。

3) 在相同温度下, 随着 O₂ 气流量的增加, N31 玻璃中铂金离子浓度的增加较 N21 中更加明显。铂金离子在 N31 玻璃中扩散速率较 N21 中大。

参 考 文 献

- 1 Campbell J. H., Walerstein E. P., Hayden J. S. *et al.*. Elimination of Platinum Inclusions in Phosphate Laser Glasses. Lawrence Livermore National Laboratory. Report UCRL-53932, 1986
- 2 Izumitani T., Matsukawai M., Miyade H.. Solubility of Pt in Nd Phosphate Laser Glass. in: Laser Induced Damage in Optical Materials. Boulder Damage Symposium, Boulder, CO (USA) 1987 (National Institute of Standards and Technology. spec. publ. no. 756, p29~34)
- 3 Campbell J. H., Walerstein, E. P., Toratani H. *et al.*. Effects of process gas environment on platinum-inclusion density and dissolution rate in phosphate laser glasses. *Glastech. Ber.*, 1995, 68:59-69
- 4 Campbell J. H., Walerstein E. P., Hayden J. S. *et al.*. Effects of melting conditions on platinum-inclusion content in phosphate laser glasses. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 1995, 68(1):11-21