



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116062995 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 05

(21) 申请号 202211614733.5

B33Y 80/00 (2015.01)

(22) 申请日 2022.12.15

C03C 3/32 (2006.01)

(71) 申请人 宁波大学

地址 315211 浙江省宁波市江北区风华路
818号(72) 发明人 谭林玲 王硕 康世亮 高成伟
林常规 戴世勋(74) 专利代理机构 宁波奥圣专利代理有限公司
33226

专利代理师 谢潇

(51) Int. Cl.

C03C 4/10 (2006.01)

C03B 19/06 (2006.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

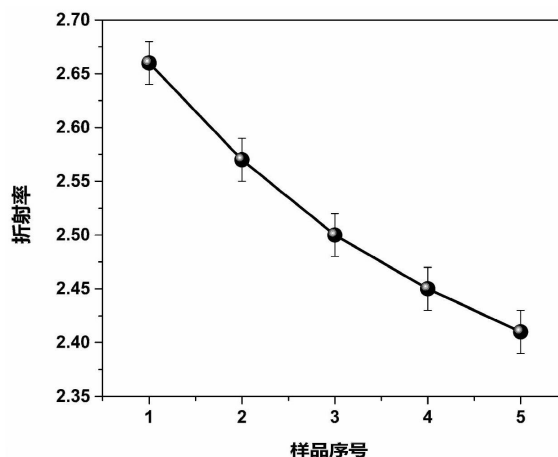
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种梯度折射率红外硫系玻璃及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种梯度折射率红外硫系玻璃,由n层组分不同的玻璃层构成, $n \geq 3$,该n层玻璃层分别为Ga基硫系玻璃,沿该梯度折射率红外硫系玻璃轴向方向的n层玻璃层的折射率依次减小或依次增大,Ga基硫系玻璃的摩尔组成按化学式表示为: $(100-x) \text{Ga}_2\text{S}_3-x\text{La}_2\text{S}_3$,其中 $25 \leq x \leq 55$ 。本发明梯度折射率红外硫系玻璃的最大折射率差为0.25,在 $2 \sim 14 \mu\text{m}$ 波段的红外透过率 $>60\%$,长度范围为 $10 \sim 100\text{mm}$,直径范围为 $5 \sim 50\text{mm}$ 。本发明制备方法可以制造传统玻璃加工技术难以实现的具有亚毫米级加工精度的物件,创造不同形状的高精度梯度折射率玻璃元件,应用于复杂结构的高精度光学系统。



1. 一种梯度折射率红外硫系玻璃,其特征在于,该梯度折射率红外硫系玻璃由n层组分不同的玻璃层构成, $n \geq 3$,该n层玻璃层分别为Ga基硫系玻璃,沿该梯度折射率红外硫系玻璃轴向方向的n层玻璃层的折射率依次减小或依次增大,所述的Ga基硫系玻璃的摩尔组成按化学式表示为: $(100-x)\text{Ga}_2\text{S}_3-x\text{La}_2\text{S}_3$,其中 $25 \leq x \leq 55$ 。

2. 权利要求1所述的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法,其特征在于,采用溶胶凝胶法分别制备不同组分的Ga基硫系玻璃溶胶,再分别将不同组分的Ga基硫系玻璃溶胶与油墨剂混合,得到用于3D打印的不同组分的墨水,然后采用3D打印技术获得梯度折射率玻璃前驱体,经过排脂烧结后得到梯度折射率红外硫系玻璃。

3. 根据权利要求2所述的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 制备Ga基硫系玻璃溶胶

按照玻璃化学式 $(100-x)\text{Ga}_2\text{S}_3-x\text{La}_2\text{S}_3$ 确定两种不同的玻璃组分,并分别制备为Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b,制备方法为:根据确定的玻璃组分,计算并对各原料进行称量,先将提供镓源和镧源的原料分别以0.2~1M的摩尔浓度加入溶剂中,在充满惰性气体的手套箱中搅拌溶解,然后加入提供硫源的原料,继续加热搅拌均匀,最后低温慢速搅拌,静置陈化获得Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b;

(2) 制备3D打印的墨水

将Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b分别以(1~10):1的体积比加入油墨剂中,再分别加入摩尔浓度0.5~2M的稳定剂搅拌均匀,离心去除气泡获得3D打印的墨水a和墨水b;

(3) 制备梯度折射率玻璃前驱体

准备一3D打印设备,该3D打印设备具有两个尺寸大小完全相同的竖直的进料口,即第一进料口和第二进料口,第一进料口和第二进料口的最大宽度分别为d,第一进料口和第二进料口的宽度可分别通过第一进料调节板和第二进料调节板调节,第一进料口和第二进料口的底部贯通并与出料仓相通,出料仓内设有搅拌器,出料仓的底部为出料口,出料口的下方设置有样品台;

以第一进料口作为墨水a的进料口,以第二进料口作为墨水b的进料口,使搅拌器处于持续旋转状态,首先完全打开第一进料口并完全关闭第二进料口,向第一进料口和第二进料口分别通入墨水a和墨水b,在样品台上打印得到第一层梯度折射率玻璃前驱体;然后降低样品台,使第一进料口的进料口宽度减小 d/n 且第二进料口的进料口宽度增加 d/n ,在第一层梯度折射率玻璃前驱体上打印得到第二层梯度折射率玻璃前驱体;之后再次降低样品台,使第一进料口的进料口宽度再次减小 d/n 且第二进料口的进料口宽度再次增加 d/n ,在第二层梯度折射率玻璃前驱体上打印得到第三层梯度折射率玻璃前驱体,以此类推,当完全关闭第一进料口并完全打开第二进料口时,打印得到第n层梯度折射率玻璃前驱体,即得到梯度折射率玻璃前驱体;

(4) 制备梯度折射率红外硫系玻璃

将梯度折射率玻璃前驱体放入箱式炉中,慢速升温并保温,排脂去除有机物,再将排脂后的样品放入管式炉中,在惰性气体保护下升温并保温,完成烧结,获得透明的梯度折射率红外硫系玻璃。

4. 根据权利要求3所述的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述的提供镓源、镧源和硫源的原料分别为七水氯化镧、三氯化镓和硫脲, 所述的溶剂为二甲基亚砷。

5. 根据权利要求2或3所述的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法, 其特征在于, 所述的油墨剂为碳酸丙烯酯和四乙二醇二甲醚的混合物, 所述的稳定剂为乙酰丙酮。

6. 根据权利要求5所述的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法, 其特征在于, 所述的油墨剂中, 碳酸丙烯酯和四乙二醇二甲醚的体积比为(1~4):1。

7. 根据权利要求3所述的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述的搅拌的速度为2000~3000rpm。

8. 根据权利要求3所述的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中所述的打印的速度为10~20mm/s。

9. 根据权利要求3所述的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法, 其特征在于, 步骤(4)中以0.5~2℃/min的升温速度慢速升温并在400~600℃保温4~8小时, 排脂去除有机物; 在惰性气体保护下以1~3℃/min的升温速度升温并在600~750℃保温2~5小时, 完成烧结。

一种梯度折射率红外硫系玻璃及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于梯度折射率红外玻璃及其制备技术领域,具体涉及一种梯度折射率红外硫系玻璃及其制备方法。

背景技术

[0002] 红外热成像技术是当今夜视技术的发展热点之一,在军事和民用领域都具有广泛的应用。红外热成像技术是通过一系列光学透镜组件和探测器处理等技术,接受红外热辐射后转换成人眼可见的热成像技术。因此,红外探测器和红外透镜材料是实现红外成像技术的重要基础。随着红外焦平面阵列技术向着微型化、高密度、高性能方向发展,红外探测器的体积、重量和成本实现大幅度降低,促使红外热成像系统满足更广泛的应用领域和更复杂的使用环境需求。这就迫切需要开发新型高性能红外透镜材料来配合提升红外热成像系统性能。

[0003] 硫系玻璃具有物化性能稳定、较宽的红外透过光谱、较高的折射率、成分设计灵活性、加工处理手段多样且成本低,可以根据特定的光学性能进行组合定制,并且能较好地与其他无定形或晶体光学元件兼容等优点,是一种非常理想的光学材料。但使用一般均匀介质硫系玻璃设计制作光学透镜系统,不同波长的光线在每个镜片的表面弯曲(折射),但在透镜内部直线传播,不可避免产生像差,导致成像失真。即使通过组合不同类型的透镜来消除光学系统的各种像差,会造成光学设计更加庞大、沉重与复杂,或造成更大的光强衰减、更低的成像质量和制造困难等问题,难以满足小型化、轻量化的高性能红外热成像系统需求。由于梯度折射率材料内折射率呈非均匀性分布,使光以曲线路径传播,大大减少光学系统部件的数量、尺寸和重量,简化加工工艺,同时消减像差,有效提高成像性能。

[0004] 目前常用的梯度折射率玻璃制备技术主要包括:1)离子交换法。在玻璃软化点以下的熔盐中,玻璃中的可移动离子通过扩散交换,从而在玻璃表面形成梯度浓度的离子层,实现折射率梯度。该法的缺点是扩散深度较小,主要用于制备小尺寸的径向梯度折射率光纤预制棒,在轴向梯度折射率玻璃制备方面难度较大;2)高温熔融扩散法。采用具有不同折射率的多层玻璃进行叠加排布,并在一定热处理条件下(软化温度左右保温一段时间)使界面融合,形成连续渐变的组分及折射率变化,以获得梯度折射率分布的玻璃材料。该法面临硫系蒸汽控制、镜片与模具黏连、变形、玻璃中气泡、夹杂等缺陷等难题。另外,高温熔融扩散法依靠高温驱使元素扩散,制备的梯度折射率玻璃的折射率梯度变化曲线单一,无法通过设计定制复杂分布折射率梯度变化;3)晶化处理法。在通过空间选择性晶化处理诱导高折射率纳米晶在硫系玻璃基质中析出,控制纳米晶体空间变化分布从而产生有效的折射率梯度,获得梯度折射率结构材料。但由于析出晶相、晶粒之间相互聚合甚至嵌套,导致材料很难可控地制备出预设的梯度折射率结构,重复性难以把控;4)3D打印法。制备两种及以上的玻璃墨水,按照设计的墨水浓度梯度,通过3D打印工艺控制不同组分的墨水混合比例,打印玻璃生胚,不同组分墨水的折射率存在差异,组分配比梯度决定了玻璃的折射率变化,获得梯度折射率玻璃材料。但是,目前3D打印仅制备了梯度折射率氧化物玻璃,迄今为止,3D

打印梯度折射率红外硫系玻璃材料尚未报道。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是,针对现有技术的不足,提供一种梯度折射率红外硫系玻璃及其制备方法。本发明梯度折射率红外硫系玻璃的最大折射率差为0.25,在2~14 μm 波段的红外透过率>60%,长度范围为10~100mm,直径范围为5~50mm。本发明制备方法能赋予梯度折射率红外硫系玻璃材料设计和相应光学设计极大的自由度,可以制造传统玻璃加工技术难以实现的具有亚毫米级加工精度的物件,创造不同形状的高精度梯度折射率玻璃元件,应用于复杂结构的高精度光学系统。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种梯度折射率红外硫系玻璃,该梯度折射率红外硫系玻璃由n层组分不同的玻璃层构成, $n \geq 3$,该n层玻璃层分别为Ga基硫系玻璃,沿该梯度折射率红外硫系玻璃轴向方向的n层玻璃层的折射率依次减小或依次增大,所述的Ga基硫系玻璃的摩尔组成按化学式表示为: $(100-x)\text{Ga}_2\text{S}_3-x\text{La}_2\text{S}_3$,其中 $25 \leq x \leq 55$ 。

[0007] 上述梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法,采用溶胶凝胶法分别制备不同组分的Ga基硫系玻璃溶胶,再分别将不同组分的Ga基硫系玻璃溶胶与油墨剂混合,得到用于3D打印的不同组分的墨水,然后采用3D打印技术获得梯度折射率玻璃前驱体,经过排脂烧结后得到梯度折射率红外硫系玻璃。

[0008] 作为优选,上述梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法具体包括以下步骤:

[0009] (1) 制备Ga基硫系玻璃溶胶

[0010] 按照玻璃化学式 $(100-x)\text{Ga}_2\text{S}_3-x\text{La}_2\text{S}_3$ 确定两种不同的玻璃组分,并分别制备为Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b,制备方法为:根据确定的玻璃组分,计算并对各原料进行称量,先将提供镓源和镧源的原料分别以0.2~1M的摩尔浓度加入溶剂中,在充满惰性气体的手套箱中搅拌溶解,然后加入提供硫源的原料,继续加热搅拌均匀,最后低温慢速搅拌,静置陈化获得Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b;

[0011] (2) 制备3D打印的墨水

[0012] 将Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b分别以(1~10):1的体积比加入油墨剂中,再分别加入摩尔浓度0.5~2M的稳定剂搅拌均匀,离心去除气泡获得3D打印的墨水a和墨水b;

[0013] (3) 制备梯度折射率玻璃前驱体

[0014] 准备一3D打印设备,该3D打印设备具有两个尺寸大小完全相同的竖直的进料口,即第一进料口和第二进料口,第一进料口和第二进料口的最大宽度分别为d,第一进料口和第二进料口的宽度可分别通过第一进料调节板和第二进料调节板调节,第一进料口和第二进料口的底部贯通并与出料仓相通,出料仓内设有搅拌器,出料仓的底部为出料口,出料口的下方设置有样品台;

[0015] 以第一进料口作为墨水a的进料口,以第二进料口作为墨水b的进料口,使搅拌器处于持续旋转状态,首先完全打开第一进料口并完全关闭第二进料口,向第一进料口和第二进料口分别通入墨水a和墨水b,在样品台上打印得到第一层梯度折射率玻璃前驱体;然后降低样品台,使第一进料口的进料口宽度减小 d/n 且第二进料口的进料口宽度增加 d/n ,

在第一层梯度折射率玻璃前驱体上打印得到第二层梯度折射率玻璃前驱体;之后再次降低样品台,使第一进料口的进料口宽度再次减小 d/n 且第二进料口的进料口宽度再次增加 d/n ,在第二层梯度折射率玻璃前驱体上打印得到第三层梯度折射率玻璃前驱体,以此类推,当完全关闭第一进料口并完全打开第二进料口时,打印得到第 n 层梯度折射率玻璃前驱体,即得到梯度折射率玻璃前驱体;

[0016] (4) 制备梯度折射率红外硫系玻璃

[0017] 将梯度折射率玻璃前驱体放入箱式炉中,慢速升温并保温,排脂去除有机物,再将排脂后的样品放入管式炉中,在惰性气体保护下升温并保温,完成烧结,获得透明的梯度折射率红外硫系玻璃。

[0018] 作为优选,步骤(1)中所述的提供镓源、镧源和硫源的原料分别为七水氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、三氯化镓(GaCl_3)和硫脲(NH_2CSNH_2),所述的溶剂为二甲基亚砷($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)。

[0019] 作为优选,所述的油墨剂为碳酸丙烯酯(PC)和四乙二醇二甲醚(TG)的混合物,所述的稳定剂为乙酰丙酮($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)。

[0020] 作为优选,所述的油墨剂中,碳酸丙烯酯和四乙二醇二甲醚的体积比为 $(1\sim 4):1$ 。

[0021] 作为优选,步骤(2)中所述的搅拌的速度为 $2000\sim 3000\text{rpm}$ 。

[0022] 作为优选,步骤(3)中所述的打印的速度为 $10\sim 20\text{mm/s}$ 。

[0023] 作为优选,步骤(4)中以 $0.5\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度慢速升温并在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 保温 $4\sim 8$ 小时,排脂去除有机物;在惰性气体保护下以 $1\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温并在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 保温 $2\sim 5$ 小时,完成烧结。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0025] (1) 本发明梯度折射率红外硫系玻璃的内部沿轴向方向的 n 层玻璃层的折射率依次减小或依次增大,最大折射率差为 0.25 ,该梯度折射率红外硫系玻璃在 $2\sim 14\mu\text{m}$ 波段的红外透过率 $>60\%$,长度范围为 $10\sim 100\text{mm}$,直径范围为 $5\sim 50\text{mm}$;

[0026] (2) 本发明梯度折射率红外硫系玻璃采用Ga基硫系玻璃,Ga基硫系玻璃具有高热稳定性以及高的玻璃转变和软化温度,保证了梯度折射率玻璃前驱体保温过程中有机物能够充分分解而硫系玻璃不软化变形,从而获得梯度分布且致密高的透明的梯度折射率红外硫系玻璃;

[0027] (3) 本发明梯度折射率红外硫系玻璃基于Ga基硫系玻璃溶胶制备,且制备Ga基硫系玻璃溶胶的原料含有硫碳双键,稳定性较强,可避免不受控制的冷凝沉淀阻碍硫系凝胶形成,使得墨水具有良好的稳定性、流变性能和塑造形状,确保制得具有梯度折射率结构的红外硫系玻璃;

[0028] (4) 本发明公开的梯度折射率红外硫系玻璃的制备方法,通过3D打印工艺控制不同组分的墨水混合比例,打印梯度折射率玻璃前驱体,不同组分墨水的折射率存在差异,可以通过组分配比梯度来有效控制玻璃的折射率梯度分布,设计并制备出有效折射率差可达 0.25 、在 $2\sim 14\mu\text{m}$ 波段具有高红外透过率、长度范围为 $10\sim 100\text{mm}$,直径范围为 $5\sim 50\text{mm}$ 的梯度折射率结构可调的红外硫系玻璃材料。本发明制备方法能赋予梯度折射率红外硫系玻璃材料设计和相应光学设计极大的自由度,可以制造传统玻璃加工技术难以实现的具有亚毫米级加工精度的物件,创造不同形状的高精度梯度折射率玻璃元件,应用于复杂结构的高精度光学系统。

附图说明

- [0029] 图1为实施例1~实施例4中制备梯度折射率红外硫系玻璃的工艺流程图；
[0030] 图2为实施例1~实施例4中采用的3D打印设备的部分结构示意图；
[0031] 图3为实施例1制得的梯度折射率红外硫系玻璃的折射率分布图。

具体实施方式

[0032] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0033] 实施例1：使用 $45\text{Ga}_2\text{S}_3-55\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $75\text{Ga}_2\text{S}_3-25\text{La}_2\text{S}_3$ 玻璃组分制备梯度折射率红外硫系玻璃的方法如下：采用溶胶凝胶法分别制备这两个组分的Ga基硫系玻璃溶胶，再分别将制备的两个不同组分的Ga基硫系玻璃溶胶与油墨剂混合，得到用于3D打印的两种墨水，即墨水a和墨水b，然后采用3D打印技术获得梯度折射率玻璃前驱体，经过排脂烧结后得到梯度折射率红外硫系玻璃，如图1所示，具体制备步骤如下：

[0034] (1) 制备Ga基硫系玻璃溶胶

[0035] 按照玻璃组分摩尔比例 $45\text{Ga}_2\text{S}_3-55\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $75\text{Ga}_2\text{S}_3-25\text{La}_2\text{S}_3$ ，以纯度为5N的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 GaCl_3 、 NH_2CSNH_2 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 为原料，计算各原料重量，在充满惰性气体的手套箱中用精密电子天平对各原料进行称量，将 $45\text{Ga}_2\text{S}_3-55\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $75\text{Ga}_2\text{S}_3-25\text{La}_2\text{S}_3$ 分别制备为硫系玻璃溶胶a和硫系玻璃溶胶b，其中：

[0036] 硫系玻璃溶胶a制备方法为：先将提供镱源和镧源的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 GaCl_3 分别以1M和0.82M的摩尔浓度加入溶剂 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中，在充满惰性气体的手套箱中80℃条件下加热并搅拌溶解，然后加入 NH_2CSNH_2 提供硫源，继续80℃搅拌均匀，最后室温慢速搅拌60小时，静置陈化72小时，获得Ga基硫系玻璃溶胶a；

[0037] 硫系玻璃溶胶b制备方法为：先将提供镱源和镧源的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 GaCl_3 分别以1M和0.33M的摩尔浓度加入溶剂 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中，在充满惰性气体的手套箱中80℃条件下加热并搅拌溶解，然后加入 NH_2CSNH_2 提供硫源，继续80℃搅拌均匀，最后室温慢速搅拌60小时，静置陈化72小时，获得Ga基硫系玻璃溶胶b；

[0038] (2) 制备3D打印的墨水

[0039] 将Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b分别以1:1的体积比加入油墨剂中，油墨剂由碳酸丙烯酯(PC)和四乙二醇二甲醚(TG)以1:1的体积比配制而成，再分别加入摩尔浓度2M的稳定剂 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 并以3000rpm的搅拌速度搅拌均匀，离心去除气泡获得3D打印的墨水a和墨水b；

[0040] (3) 制备梯度折射率玻璃前驱体

[0041] 准备一3D打印设备，如图2所示，该3D打印设备具有两个尺寸大小完全相同的竖直的进料口，即第一进料口和第二进料口，第一进料口和第二进料口的最大宽度分别为d，第一进料口和第二进料口的宽度可分别通过第一进料调节板和第二进料调节板调节，第一进料口和第二进料口的底部贯通并与出料仓相通，出料仓内设有搅拌器，出料仓的底部为出料口，出料口的下方设置有样品台；

[0042] 以第一进料口作为墨水a的进料口，以第二进料口作为墨水b的进料口，使搅拌器处于转速3000rpm的持续旋转状态，首先完全打开第一进料口并完全关闭第二进料口，向第一进料口通入墨水a，在样品台上以10mm/s的速度打印得到第一层梯度折射率玻璃前驱体；

然后降低样品台1mm,使第一进料口的进料口宽度减小 $d/5$ 且第二进料口的进料口宽度增加 $d/5$,向第一进料口通入墨水a并向第二进料口通入墨水b,在第一层梯度折射率玻璃前驱体上以10mm/s的速度打印得到第二层梯度折射率玻璃前驱体;之后再次降低样品台1mm,使第一进料口的进料口宽度再次减小 $d/5$ 且第二进料口的进料口宽度再次增加 $d/5$,继续向第一进料口通入墨水a并向第二进料口通入墨水b,在第二层梯度折射率玻璃前驱体上以10mm/s的速度打印得到第三层梯度折射率玻璃前驱体,以此类推,当完全关闭第一进料口并完全打开第二进料口时,向第二进料口通入墨水b,打印得到第5层梯度折射率玻璃前驱体,即得到直径为5mm的梯度折射率玻璃前驱体;

[0043] (4) 制备梯度折射率红外硫系玻璃

[0044] 将梯度折射率玻璃前驱体放入箱式炉中,以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度慢速升温并在 400°C 保温8小时,排脂去除有机物,再将排脂后的样品放入管式炉中,在惰性气体保护下以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温并在 600°C 保温5小时,完成烧结,获得透明的实施例1的梯度折射率红外硫系玻璃。实施例1的梯度折射率红外硫系玻璃由5层组分不同的玻璃层构成。

[0045] 使用傅立叶红外光谱仪测试实施例1的梯度折射率红外硫系玻璃样品,结果显示其透过率未受有机物和烧结过程影响,样品在 $2\sim 14\mu\text{m}$ 波段具有较高透过率。沿实施例1的梯度折射率红外硫系玻璃样品的轴向将其切割成5片,研磨并抛光成厚度为1.2mm的玻璃薄片,用红外椭偏仪测量每片玻璃薄片的折射率,获得实施例1的梯度折射率红外硫系玻璃的折射率。图3为实施例1制得的梯度折射率红外硫系玻璃的折射率分布图,横坐标所示样品序号1~5分别对应沿梯度折射率红外硫系玻璃轴向方向排布的5层玻璃。如图3所示,实施例1的梯度折射率红外硫系玻璃薄片样品的折射率分布,最大折射率差达到0.25。

[0046] 实施例2:使用 $50\text{Ga}_2\text{S}_3-50\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $75\text{Ga}_2\text{S}_3-25\text{La}_2\text{S}_3$ 玻璃组分制备梯度折射率红外硫系玻璃的方法如下:采用溶胶凝胶法分别制备这两个组分的Ga基硫系玻璃溶胶,再分别将制备的两个不同组分的Ga基硫系玻璃溶胶与油墨剂混合,得到用于3D打印的两种墨水,即墨水a和墨水b,然后采用3D打印技术获得梯度折射率玻璃前驱体,经过排脂烧结后得到梯度折射率红外硫系玻璃,如图1所示,具体制备步骤如下:

[0047] (1) 制备Ga基硫系玻璃溶胶

[0048] 按照玻璃组分摩尔比例 $50\text{Ga}_2\text{S}_3-50\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $70\text{Ga}_2\text{S}_3-30\text{La}_2\text{S}_3$,以纯度为5N的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 GaCl_3 、 NH_2CSNH_2 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 为原料,计算各原料重量,在充满惰性气体的手套箱中用精密电子天平对各原料进行称量,将 $50\text{Ga}_2\text{S}_3-50\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $70\text{Ga}_2\text{S}_3-30\text{La}_2\text{S}_3$ 分别制备为硫系玻璃溶胶a和硫系玻璃溶胶b,其中:

[0049] 硫系玻璃溶胶a制备方法为:先将提供镱源和镧源的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 GaCl_3 分别以1M和1M的摩尔浓度加入溶剂 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中,在充满惰性气体的手套箱中 80°C 条件下加热并搅拌溶解,然后加入 NH_2CSNH_2 提供硫源,继续 80°C 搅拌均匀,最后室温慢速搅拌60小时,静置陈化72小时,获得Ga基硫系玻璃溶胶a;

[0050] 硫系玻璃溶胶b制备方法为:先将提供镱源和镧源的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 GaCl_3 分别以1M和0.43M的摩尔浓度加入溶剂 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中,在充满惰性气体的手套箱中 80°C 条件下加热并搅拌溶解,然后加入 NH_2CSNH_2 提供硫源,继续 80°C 搅拌均匀,最后室温慢速搅拌60小时,静置陈化72小时,获得Ga基硫系玻璃溶胶b;

[0051] (2) 制备3D打印的墨水

[0052] 将Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b分别以5:1的体积比加入油墨剂中,油墨剂由碳酸丙烯酯(PC)和四乙二醇二甲醚(TG)以2:1的体积比配制而成,再分别加入摩尔浓度1.5M的稳定剂 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 并以2600rpm的搅拌速度搅拌均匀,离心去除气泡获得3D打印的墨水a和墨水b;

[0053] (3) 制备梯度折射率玻璃前驱体

[0054] 采用实施例1中使用的3D打印设备,以第一进料口作为墨水a的进料口,以第二进料口作为墨水b的进料口,使搅拌器处于转速2600rpm的持续旋转状态,首先完全打开第一进料口并完全关闭第二进料口,向第一进料口通入墨水a,在样品台上以15mm/s的速度打印得到第一层梯度折射率玻璃前驱体;然后降低样品台1mm,使第一进料口的进料口宽度减小 $d/15$ 且第二进料口的进料口宽度增加 $d/15$,向第一进料口通入墨水a并向第二进料口通入墨水b,在第一层梯度折射率玻璃前驱体上以15mm/s的速度打印得到第二层梯度折射率玻璃前驱体;之后再次降低样品台1mm,使第一进料口的进料口宽度再次减小 $d/15$ 且第二进料口的进料口宽度再次增加 $d/15$,继续向第一进料口通入墨水a并向第二进料口通入墨水b,在第二层梯度折射率玻璃前驱体上以15mm/s的速度打印得到第三层梯度折射率玻璃前驱体,以此类推,当完全关闭第一进料口并完全打开第二进料口时,向第二进料口通入墨水b,打印得到第15层梯度折射率玻璃前驱体,即得到直径为30mm的梯度折射率玻璃前驱体;

[0055] (4) 制备梯度折射率红外硫系玻璃

[0056] 将梯度折射率玻璃前驱体放入箱式炉中,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度慢速升温并在 450°C 保温7小时,排脂去除有机物,再将排脂后的样品放入管式炉中,在惰性气体保护下以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温并在 650°C 保温5小时,完成烧结,获得透明的实施例2的梯度折射率红外硫系玻璃。实施例2的梯度折射率红外硫系玻璃由15层组分不同的玻璃层构成。

[0057] 使用傅立叶红外光谱仪测试实施例2的梯度折射率红外硫系玻璃样品,结果显示其透过率未受有机物和烧结过程影响,样品在 $2\sim 14\mu\text{m}$ 波段具有较高透过率。沿实施例2的梯度折射率红外硫系玻璃样品的轴向将其切割成10片,研磨并抛光成厚度为1.5mm的玻璃薄片,用红外椭偏仪测量每片玻璃薄片的折射率,获得实施例2的梯度折射率红外硫系玻璃的折射率。如图3所示,实施例2的梯度折射率红外硫系玻璃薄片样品的折射率分布,最大折射率差达到0.21。

[0058] 实施例3:使用 $55\text{Ga}_2\text{S}_3-45\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $67.5\text{Ga}_2\text{S}_3-27.5\text{La}_2\text{S}_3$ 玻璃组分制备梯度折射率红外硫系玻璃的方法如下:采用溶胶凝胶法分别制备这两个组分的Ga基硫系玻璃溶胶,再分别将制备的两个不同组分的Ga基硫系玻璃溶胶与油墨剂混合,得到用于3D打印的两种墨水,即墨水a和墨水b,然后采用3D打印技术获得梯度折射率玻璃前驱体,经过排脂烧结后得到梯度折射率红外硫系玻璃,如图1所示,具体制备步骤如下:

[0059] (1) 制备Ga基硫系玻璃溶胶

[0060] 按照玻璃组分摩尔比例 $55\text{Ga}_2\text{S}_3-45\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $67.5\text{Ga}_2\text{S}_3-27.5\text{La}_2\text{S}_3$,以纯度为5N的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 GaCl_3 、 NH_2CSNH_2 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 为原料,计算各原料重量,在充满惰性气体的手套箱中用精密电子天平对各原料进行称量,将 $55\text{Ga}_2\text{S}_3-45\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $67.5\text{Ga}_2\text{S}_3-27.5\text{La}_2\text{S}_3$ 分别制备为硫系玻璃溶胶a和硫系玻璃溶胶b,其中:

[0061] 硫系玻璃溶胶a制备方法为:先将提供镓源和镧源的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 GaCl_3 分别以0.82M和1M的摩尔浓度加入溶剂 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中,在充满惰性气体的手套箱中 80°C 条件下加热并

搅拌溶解,然后加入 NH_2CSNH_2 提供硫源,继续 80°C 搅拌均匀,最后室温慢速搅拌60小时,静置陈化72小时,获得Ga基硫系玻璃溶胶a;

[0062] 硫系玻璃溶胶b制备方法为:先将提供镱源和镧源的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 GaCl_3 分别以1M和0.41M的摩尔浓度加入溶剂 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中,在充满惰性气体的手套箱中 80°C 条件下加热并搅拌溶解,然后加入 NH_2CSNH_2 提供硫源,继续 80°C 搅拌均匀,最后室温慢速搅拌60小时,静置陈化72小时,获得Ga基硫系玻璃溶胶b;

[0063] (2) 制备3D打印的墨水

[0064] 将Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b分别以8:1的体积比加入油墨剂中,油墨剂由碳酸丙烯酯(PC)和四乙二醇二甲醚(TG)以3:1的体积比配制而成,再分别加入摩尔浓度1M的稳定剂 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 并以2300rpm的搅拌速度搅拌均匀,离心去除气泡获得3D打印的墨水a和墨水b;

[0065] (3) 制备梯度折射率玻璃前驱体

[0066] 采用实施例1中使用的3D打印设备,以第一进料口作为墨水a的进料口,以第二进料口作为墨水b的进料口,使搅拌器处于转速2300rpm的持续旋转状态,首先完全打开第一进料口并完全关闭第二进料口,向第一进料口通入墨水a,在样品台上以18mm/s的速度打印得到第一层梯度折射率玻璃前驱体;然后降低样品台1mm,使第一进料口的进料口宽度减小 $d/30$ 且第二进料口的进料口宽度增加 $d/30$,向第一进料口通入墨水a并向第二进料口通入墨水b,在第一层梯度折射率玻璃前驱体上以18mm/s的速度打印得到第二层梯度折射率玻璃前驱体;之后再次降低样品台1mm,使第一进料口的进料口宽度再次减小 $d/30$ 且第二进料口的进料口宽度再次增加 $d/30$,继续向第一进料口通入墨水a并向第二进料口通入墨水b,在第二层梯度折射率玻璃前驱体上以18mm/s的速度打印得到第三层梯度折射率玻璃前驱体,以此类推,当完全关闭第一进料口并完全打开第二进料口时,向第二进料口通入墨水b,打印得到第30层梯度折射率玻璃前驱体,即得到直径为60mm的梯度折射率玻璃前驱体;

[0067] (4) 制备梯度折射率红外硫系玻璃

[0068] 将梯度折射率玻璃前驱体放入箱式炉中,以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度慢速升温并在 500°C 保温6小时,排脂去除有机物,再将排脂后的样品放入管式炉中,在惰性气体保护下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温并在 700°C 保温4小时,完成烧结,获得透明的实施例3的梯度折射率红外硫系玻璃。实施例3的梯度折射率红外硫系玻璃由18层组分不同的玻璃层构成。

[0069] 使用傅立叶红外光谱仪测试实施例3的梯度折射率红外硫系玻璃样品,结果显示其透过率未受有机物和烧结过程影响,样品在 $2\sim 14\mu\text{m}$ 波段具有较高透过率。沿实施例3的梯度折射率红外硫系玻璃样品的轴向将其切割成15片,研磨并抛光成厚度为2mm的玻璃薄片,用红外椭偏仪测量每片玻璃薄片的折射率,获得实施例3的梯度折射率红外硫系玻璃的折射率。如图3所示,实施例3的梯度折射率红外硫系玻璃薄片样品的折射率分布,最大折射率差达到0.15。

[0070] 实施例4:使用 $60\text{Ga}_2\text{S}_3-40\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $65\text{Ga}_2\text{S}_3-35\text{La}_2\text{S}_3$ 玻璃组分制备梯度折射率红外硫系玻璃的方法如下:采用溶胶凝胶法分别制备这两个组分的Ga基硫系玻璃溶胶,再分别将制备的两个不同组分的Ga基硫系玻璃溶胶与油墨剂混合,得到用于3D打印的两种墨水,即墨水a和墨水b,然后采用3D打印技术获得梯度折射率玻璃前驱体,经过排脂烧结后得到梯度折射率红外硫系玻璃,如图1所示,具体制备步骤如下:

[0071] (1) 制备Ga基硫系玻璃溶胶

[0072] 按照玻璃组分摩尔比例 $60\text{Ga}_2\text{S}_3-40\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $65\text{Ga}_2\text{S}_3-35\text{La}_2\text{S}_3$,以纯度为5N的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 GaCl_3 、 NH_2CSNH_2 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 为原料,计算各原料重量,在充满惰性气体的手套箱中用精密电子天平对各原料进行称量,将 $60\text{Ga}_2\text{S}_3-40\text{La}_2\text{S}_3$ 和 $65\text{Ga}_2\text{S}_3-35\text{La}_2\text{S}_3$ 分别制备为硫系玻璃溶胶a和硫系玻璃溶胶b,其中:

[0073] 硫系玻璃溶胶a制备方法为:先将提供镓源和镧源的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 GaCl_3 分别以0.67M和1M的摩尔浓度加入溶剂 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中,在充满惰性气体的手套箱中80℃条件下加热并搅拌溶解,然后加入 NH_2CSNH_2 提供硫源,继续80℃搅拌均匀,最后室温慢速搅拌60小时,静置陈化72小时,获得Ga基硫系玻璃溶胶a;

[0074] 硫系玻璃溶胶b制备方法为:先将提供镓源和镧源的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 GaCl_3 分别以0.54M和1M的摩尔浓度加入溶剂 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中,在充满惰性气体的手套箱中80℃条件下加热并搅拌溶解,然后加入 NH_2CSNH_2 提供硫源,继续80℃搅拌均匀,最后室温慢速搅拌60小时,静置陈化72小时,获得Ga基硫系玻璃溶胶b;

[0075] (2) 制备3D打印的墨水

[0076] 将Ga基硫系玻璃溶胶a和Ga基硫系玻璃溶胶b分别以10:1的体积比加入油墨剂中,油墨剂由碳酸丙烯酯(PC)和四乙二醇二甲醚(TG)以4:1的体积比配制而成,再分别加入摩尔浓度0.5M的稳定剂 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 并以2000rpm的搅拌速度搅拌均匀,离心去除气泡获得3D打印的墨水a和墨水b;

[0077] (3) 制备梯度折射率玻璃前驱体

[0078] 采用实施例1中使用的3D打印设备,以第一进料口作为墨水a的进料口,以第二进料口作为墨水b的进料口,使搅拌器处于转速2000rpm的持续旋转状态,首先完全打开第一进料口并完全关闭第二进料口,向第一进料口通入墨水a,在样品台上以20mm/s的速度打印得到第一层梯度折射率玻璃前驱体;然后降低样品台1mm,使第一进料口的进料口宽度减小 $d/50$ 且第二进料口的进料口宽度增加 $d/50$,向第一进料口通入墨水a并向第二进料口通入墨水b,在第一层梯度折射率玻璃前驱体上以20mm/s的速度打印得到第二层梯度折射率玻璃前驱体;之后再次降低样品台1mm,使第一进料口的进料口宽度再次减小 $d/50$ 且第二进料口的进料口宽度再次增加 $d/50$,继续向第一进料口通入墨水a并向第二进料口通入墨水b,在第二层梯度折射率玻璃前驱体上以20mm/s的速度打印得到第三层梯度折射率玻璃前驱体,以此类推,当完全关闭第一进料口并完全打开第二进料口时,向第二进料口通入墨水b,打印得到第50层梯度折射率玻璃前驱体,即得到直径为50mm的梯度折射率玻璃前驱体;

[0079] (4) 制备梯度折射率红外硫系玻璃

[0080] 将梯度折射率玻璃前驱体放入箱式炉中,以2℃/min的升温速度慢速升温并在600℃保温4小时,排脂去除有机物,再将排脂后的样品放入管式炉中,在惰性气体保护下以3℃/min的升温速度升温并在700℃保温2小时,完成烧结,获得透明的实施例4的梯度折射率红外硫系玻璃。实施例4的梯度折射率红外硫系玻璃由50层组分不同的玻璃层构成。

[0081] 使用傅立叶红外光谱仪测试实施例4的梯度折射率红外硫系玻璃样品,结果显示其透过率未受有机物和烧结过程影响,样品在2~14μm波段具有较高透过率。沿实施例4的梯度折射率红外硫系玻璃样品的轴向将其切割成60片,研磨并抛光成厚度为1.5mm的玻璃薄片,用红外椭偏仪测量每片玻璃薄片的折射率,获得实施例4的梯度折射率红外硫系玻璃

的折射率。如图3所示,实施例4的梯度折射率红外硫系玻璃薄片样品的折射率分布,最大折射率差达到0.1。

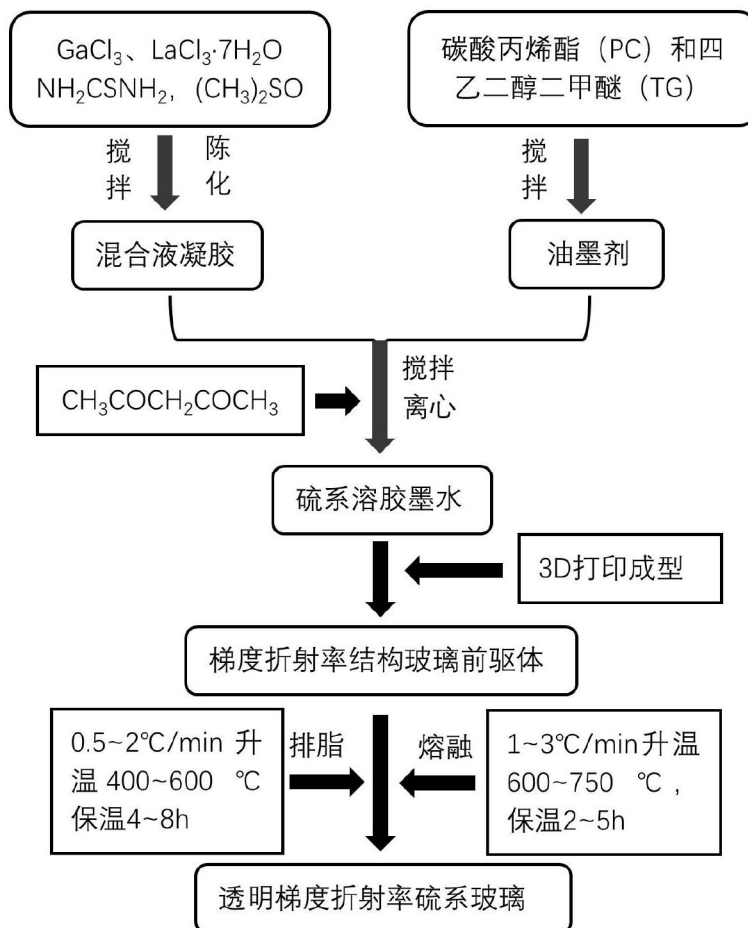


图1

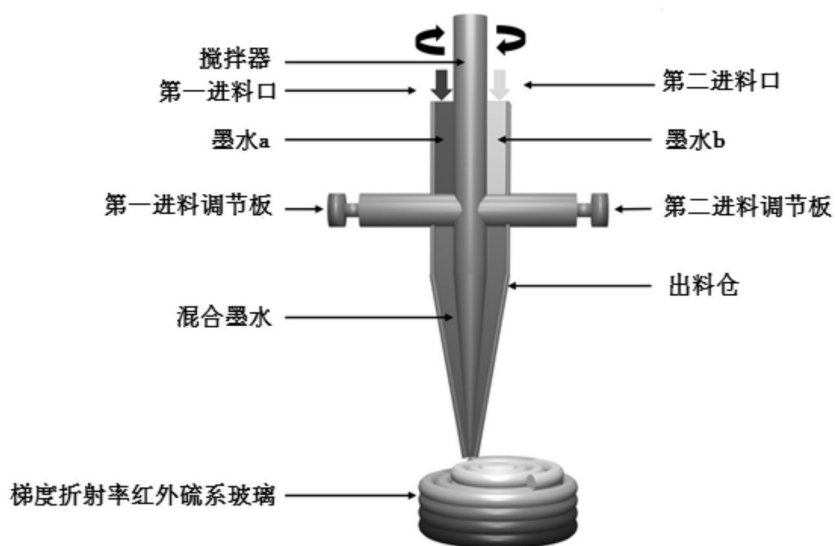


图2

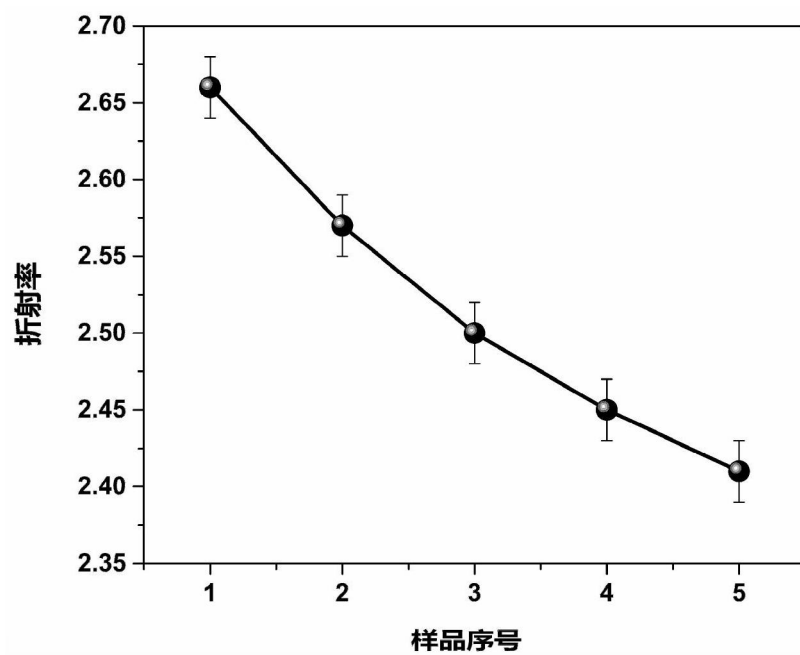


图3