

耐辐射高铅玻璃熔制挥发物分析及控制

杨胜赞¹, 曹振博^{1,2}, 张梅伦¹, 张 洋^{1,2}, 王 可¹, 韩 玉¹, 吕海风¹, 周 游^{1,2}, 贾金升^{1,2}

(1. 中建材光子科技有限公司, 山东 枣庄 277000; 2. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100000)

摘 要: 用于制备耐辐射光纤面板的高铅(铅当量 ≥ 0.3)玻璃材料须具备较高的折射率、较好的 X 射线吸收性能、较高的可见光透过率以及良好的热稳定性和化学稳定性。但由于其高铅含量对熔制坩埚及耐火材料腐蚀性极高, 且熔制过程中挥发量较高, 玻璃组分不易稳定控制, 目前仅国外少数企业能够高质量稳定生产。研究了玻璃熔制过程中影响挥发物的 3 个主要因素, 有效控制挥发物的挥发率由 2.00% 降至 0.51% 左右, 确定了最佳熔制温度以及通气压强, 并在此条件下分别采用 2 种方式向玻璃中引入铅, 通过能谱仪和光电子能谱仪对该高铅玻璃在熔制过程中的挥发物进行了研究, 确定了其挥发物成分以铅氧化物为主, 其中铅的价态以四价为主, 二价为辅。

关键词: 耐辐射光纤面板; 玻璃; 熔制; 挥发物

中图分类号: TQ171.73 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2364-07

网络出版时间: 2024-06-06



耐辐射光纤面板是具有特殊功能的光纤材料器件, 作为 X 射线放射学领域的核心部件, 已广泛应用于数字化 X 射线影像、宠物医疗、安防检查、工业无损探伤和食品安全检测等领域^[1]。耐辐射光纤面板行业准入壁垒较高, 目前, 耐辐射光纤面板用高铅玻璃材料的市场基本被 Incom、Corning、SCHOTT 等几家企业垄断。国内相关行业起步较晚, 核心器件仍依赖国外进口, 严重阻碍了相关领域设备设施国产化的进程^[2-3]。

在保证耐辐射光纤面板用玻璃材料具有较高的可见光透过率、良好的热稳定性和化学稳定性的前提下, 研究者们往往在玻璃组成中引入更高含量的 PbO, 以进一步提高其折射率和 X 射线吸收性能^[4-5]。但在生产高铅玻璃的过程中仍有许多问题: 1) 在单坩埚窑和连续型池窑的熔制过程中都会产生严重的铅挥发现象, 这会影响玻璃的化学组成, 最终影响产品的质量; 2) 氧化铅的挥发物排放到车间和大气中, 会严重污染环境, 危害人体健康^[6]; 3) PbO 也是一种较贵重的化工产品, 其挥发量的增加必然带来原材料的消耗, 给企业造成一定的经济

损失。邱镇英在 1980 年中国硅酸盐学术年会上提到, 玻璃中 PbO 含量和熔制方式(坩埚窑或池窑)的改变, 都不能避免熔制过程中产生 PbO 的挥发, 这点可由 2 方面证实: 1) 熔融后的铅玻璃经成分分析都有失铅现象, 因此在熔制时需加入过量的 Pb₃O₄ 以弥补失铅量; 2) 在加料口处冒出的青色烟气(一般称为铅烟), 其 PbO 含量约 3×10^{-8} mg/m³, 而大部分随烟囱排出的废气中 PbO 含量在 10^{-4} mg/m³ 以上^[7]。施敖荣^[8]通过研究发现, 减少彩锥玻璃熔制过程中氧化铅挥发的主要途径有以下 4 点: 1) 制定合理的熔制温度; 2) 配合料中选用适当的粉料与碎玻璃比例; 3) 加料方式的选择; 4) 选择合适的原料引入。此外, 他还提出氧化铅的挥发率可通过玻璃成分中氧化铅含量的保存率表示。

本工作通过改变玻璃熔制温度、气氛压力、原料引入等工艺条件, 讨论了玻璃熔制过程中影响 PbO 挥发的主要因素^[9-10], 同时, 采用能谱仪(EDS)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)等测试方法, 对使用不同原料引入方式时玻璃的熔制挥发物进行了研究, 确定了其主要成分及含量。并在实际生产过程

收稿日期: 2023-12-01。 修订日期: 2024-01-09。

基金项目: 枣庄英才集聚工程专项(曹振博); 中建材光子科技有限公司技术开发项目(SJ-2022-GZ-53); 中国建材集团攻关专项(2021HX1516-04)。

第一作者: 杨胜赞(1998—), 男, 硕士。

通信作者: 曹振博(1985—), 男, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2023-12-01. Revised date: 2024-01-09.

First author: YANG Shengyun (1998—), male, Master.

E-mail: yang_yue98@163.com

Correspondent author: CAO Zhenbo (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: czb824@163.com

中, 通过合理的实施方法, 成功解决了高铅玻璃熔制过程中 PbO 挥发问题, 提升了产品质量, 减少了环境污染, 降低了原材料消耗, 实现了耐辐射高铅玻璃的稳定生产。

1 实验

1.1 试剂及原料

以黄丹[分析纯, 质量分数 $w(\text{PbO}) \geq 99.6\%$, 江苏天鹏氧化铅有限公司]、红丹[分析纯, $w(\text{Pb}_3\text{O}_4) \geq 99.6\%$, 江苏天鹏氧化铅有限公司]、硝酸钡[分析纯, $w[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] \geq 99.5\%$, 青岛红蝶新材料有限公司]、氧化铈[高纯, $w(\text{CeO}_2) \geq 99.99\%$, 上海红蝶化工有限公司]、石英砂[高纯, $w(\text{SiO}_2) \geq 99.5\%$, 东海县石湖石粉厂]、氧化铝[分析纯, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 99.5\%$, 现代东方(北京)科技发展有限公司]、碳酸钙[分析纯, $w(\text{CaCO}_3) \geq 99\%$, 现代东方(北京)科技发展有限公司]、无水碳酸钠[分析纯, $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) \geq 99.8\%$, 天津锦耀翔承科技有限公司]、碳酸钾[分析纯, $w(\text{K}_2\text{CO}_3) \geq 99\%$, 天津锦耀翔承科技有限公司]为原料制备耐辐射玻璃材料, 耐辐射玻璃基础组成如表 1 所示。采用 2 种方式向玻璃中引入铅, 方式 1 以黄丹为原料向玻璃中引入铅, 方式 2 以红丹为原料向玻璃中引入铅。

表 1 耐辐射玻璃基础组成

Table 1 Composition of radiation resistant glass foundation

w/%						
PbO	BaO	CeO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O+K ₂ O
40~55	5~20	1~5	20~40	0~10	0~5	0~1

w is mass fraction.

1.2 玻璃样品及玻璃挥发物样品的制备

首先固定一种氧化铅引入方式^[11-12], 即选用黄丹为原料向玻璃中引入铅, 在相同玻璃配合料组成情况下, 进行 4 次不同熔制温度的实验。根据实验分析得到玻璃的最佳熔制温度, 在此基础上改变坩埚窑的气氛压力, 进一步控制耐辐射玻璃在熔制过程中的挥发量。在确定最优的工艺条件后, 通过改变氧化铅的引入方式, 探索更加有效的控制挥发物的方式。

根据表 1 中所设计的玻璃组成, 称取适量化学原料, 将玻璃原料进行充分研磨混合, 熔制过程在全电熔单坩埚窑炉中进行^[13], 熔制温度为 1 485~1 530 ℃, 达到熔制温度后保温 9 h。从玻璃的澄清到成型一直使用搅拌桨搅拌, 搅拌桨转速为 40~80 r/min。然后将澄清、均化后的玻璃液熔体通

过漏料成型工艺制备成玻璃样品, 待玻璃样品成型后转移到马弗炉中退火(退火温度为 540 ℃, 退火时间 3 h), 玻璃样品退火后随炉冷却至室温。对退火后的玻璃样品进行化学成分测试分析, 然后与玻璃配合料组成对比, 可得到玻璃熔制过程中挥发物的挥发量。如图 1 所示, 在玻璃样品熔制过程中所使用的搅拌桨杆上积累了大量的挥发物, 从搅拌桨杆上取下挥发物样品后, 可分别进行 EDS 和 XPS 测试分析。



图 1 搅拌桨杆上的挥发物

Fig 1 Volatile substances on the stirring blade

1.3 分析和测试

使用日立 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜结合 Oxford EX-250 型能谱仪对玻璃挥发物样品的断面进行垂直线扫描测试。测试条件: 加压电压 15 kV, 无物镜光栅, 分析误差 $\leq \pm 3\%$ 。

使用英国 AXIS SUPRA 型光电子能谱仪进行测试, 能量扫描范围 1~1 400 eV, 样品尺寸小于 25 mm×25 mm×10 mm, 主要定性分析样品元素种类、含量和价态。测试条件: 分析室真空度小于 6.67×10^{-7} Pa, X 射线源为 Al K_α (1 486.6 eV), 元素扫描范围为元素周期表中 Li~U 之间的所有元素。

2 结果与讨论

2.1 熔制温度对挥发物的影响

玻璃熔制过程在每个阶段所需的温度是不一样的, 所研究的耐辐射玻璃材料熔制过程, 设计的加料温度为 1 380 ℃, 经历 4 h 后完成玻璃配合料的加料, 然后升温到熔融温度。设计了 1 485、1 500、1 515、1 530 ℃共 4 个不同的熔融温度, 在高温条件下保温 9 h, 完成玻璃的熔化, 最后降温到 1 430 ℃并保温 5 h, 得到澄清、均化后的玻璃熔液, 玻璃熔制过程的温度与时间变化曲线图如图 2 所示。通过对熔制得到的玻璃材料进行成分测试分析, 计算得到不同熔制温度下氧化铅的实际挥发率[式(1)], 如表 2 所示。

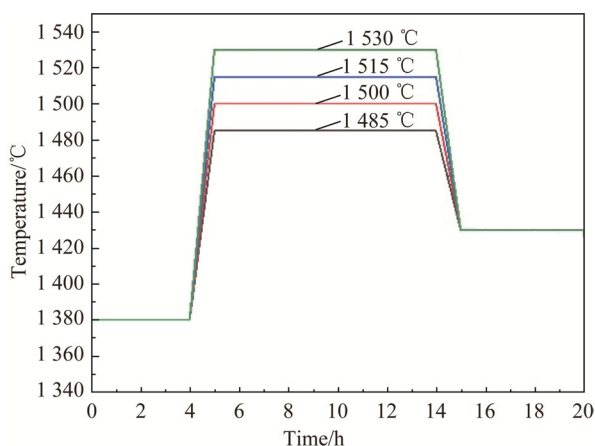


图2 耐辐射玻璃材料熔制温度曲线

Fig 2 Temperature curves of radiation resistant glass material melting

Volatility rate =

$$\left(1 - \frac{\text{Mass fraction of lead oxide in glass}}{\text{Mass fraction of lead oxide in the batch}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

表2 不同熔制温度条件下挥发物(氧化铅)的挥发率

Table 2 Volatility of volatile compounds (lead oxide) under different melting temperature conditions

Melting temperature/°C	w (lead oxide in the batch)/%	w (lead oxide in glass)/%	Volatility rate/%
1485	51.00	50.28	1.41
1500	51.00	50.22	1.53
1515	51.00	50.12	1.73
1530	51.00	49.98	2.00



图3 1485 °C熔制时玻璃样品中不熔物实物照片

Fig 3 Physical image of unmelted material in glass sample melted at 1485 °C

表3 1485 °C熔制时玻璃不熔物样品中的元素及含量

Table 3 Elements and content of unmelted material samples in glass during melting at 1485 °C

Element	w/%	Mole fraction/%
O	35.44	71.45
Si	14.03	16.11
Ca	3.16	2.54
La	33.08	7.68
Pb	14.30	2.23

x is mole fraction.

由表2可知,在配合料中氧化铅含量相同的情况下,随着熔制温度下降,玻璃中氧化铅的含量上升,其在熔化过程中的挥发量减少,挥发率由1530 °C时的2.00%降低到1500 °C时的1.53%。由于氧化铅(熔点886 °C,沸点1470 °C)在高温受热分解的过程非常复杂,在粉料刚刚加入时,温度较低,经过一段时间后,温度升高,配合料发生剧烈的分层现象,氧化铅开始熔融,此时氧化铅易挥发。温度超过400 °C时即有大量铅蒸气逸出,铅蒸气在空气中迅速挥发并氧化成氧化铅。另外,当熔制温度降低到1500 °C以下时,在玻璃样品中观察到有难以熔化的物质存在,通过EDS分析其主要是CaO、LaO和PbO的富集导致的,如图3和表3所示。因此,在实际生产过程中,在保证熔制质量和工艺保障的前提下,应尽量降低玻璃的熔制温度,以减少原材料的损耗,保证玻璃组成的稳定。

2.2 通气压强对挥发物的影响

在固定玻璃的熔制温度为1500 °C的条件下,熔制时从炉顶向坩埚内通入空气,通过改变坩埚内玻璃液面上层的气氛压力,来探究其对挥发物的影响。采用外接压力表观察和控制通入气体的压力,分别设置为0、0.2 MPa、0.4 MPa。

表4 不同压力条件下挥发物(氧化铅)的挥发率

Table 4 Volatility rates of volatile substances(lead oxide) under different pressure conditions

Pressure/MPa	w (lead oxide in the batch)/%	w (lead oxide in glass)/%	Volatility rate/%
0.0	51.00	50.22	1.53
0.2	51.00	50.50	0.98
0.4	51.00	50.59	0.80

计算得到不同通气压强下的氧化铅实际挥发率,如表4所示。由表4可知,在配合料中氧化铅含量及熔制温度相同的情况下,随着气体压力的上升,玻璃中氧化铅的含量增加,相应的其在熔化过程中的挥发量减少,挥发率由0 MPa时的1.53%降低到0.4 MPa时的0.80%。当通入气体的压力继续升高时,会导致玻璃液表面出现大量条

纹,影响产品质量。一方面,熔制过程中气体的流动也是影响玻璃挥发物的重要因素之一:首先是在高温环境下,坩埚内玻璃液上层的空气会加剧流动,产生挥发作用;其次,玻璃液在高温澄清时,玻璃液内气泡的产生和排出也会造成配合料的挥发,根据 Stocks 定律,向坩埚内通入气体形成微正压,可以减少玻璃液上层空气的流动,同时在不影响玻璃内部质量的前提下,抑制气泡产生和排出。另一方面,玻璃液中条纹和节瘤的扩散与溶解速率取决于主体玻璃和条纹玻璃表面张力的相对大小。如果条纹的表面张力较小,则条纹力求展开成薄膜状,并包围在玻璃体周围,这样条纹便很快溶解而消失;相反,如果条纹(节

瘤)的表面张力较主体玻璃大,条纹(节瘤)力求成为球形,不利于溶解,因而较难排除。而玻璃表面张力的大小与气氛的压强有密不可分的关系,压强越大,表面张力越大,条纹越难消除。

2.3 玻璃原料引入方式对挥发物的影响

在配合料中氧化铅含量、熔制温度以及通气压强(控制其达到最优条件)都相同的情况下,分别采用 2 种方式向玻璃中引入氧化铅,方式 1 以黄丹(熔点 370 °C)为原料向玻璃中引入铅,方式 2 以红丹(熔点 500 °C)为原料向玻璃中引入铅,通过对熔制得到的玻璃材料成分测试分析,计算得到不同氧化铅引入方式时的实际挥发率,如表 5 所示。

表 5 不同氧化铅引入方式挥发物(氧化铅)的挥发率

Table 5 Volatility of volatiles (lead oxide) from different lead oxide introduction methods

Sample No.	Introducing	w (lead oxide in the batch)/%	w (lead oxide in glass)/%	Volatility rate/%
1	Yellow lead	51.00	50.59	0.80
2	Red lead	51.00	50.74	0.51

由表 5 可见,采用红丹为原料向玻璃中引入铅时,玻璃中氧化铅的含量增加,挥发量减少,挥发率由 0.80%降低到 0.51%。红丹的化学成分主要是四氧化三铅(Pb_3O_4),是一种很细小的晶体,它在受热时会首先分解为黄丹(PbO),故采用红丹为原料向玻璃中引入铅比直接使用黄丹会具有更小的铅挥发。

2.3.1 玻璃的 EDS 能谱分析 通过 EDS 分析了采用 2 种方式向玻璃中引入氧化铅时,玻璃挥发物样品中存在的元素及其含量,具体数值列于表 6 中。由表 6 可知,耐辐射玻璃材料在熔制过程中的挥发物以氧化铅为主,采用黄丹为原料向玻璃中引入时,其挥发物(样品 1)中的铅的摩尔分数为 35.44%,采用红丹为原料时,其挥发物(样品 2)中的铅的摩尔分数为 22.21% (定性半定量分析结果)。

表 6 玻璃挥发物样品中的元素及含量

Table 6 Elements and content in glass volatile samples

Element	Sample 1		Sample 2	
	w/%	x/%	w/%	x/%
O	8.94	48.25	16.45	63.23
Si	0.00	0.00	0.60	1.34
S	6.05	16.31	6.13	11.76
As	0.00	0.00	0.49	0.40
Sr	0.00	0.00	1.52	1.06
Pb	85.01	35.44	74.81	22.21

2.3.2 玻璃的 XPS 光电子能谱分析 如表 7 所示,为全谱扫描得到的样品 1 和样品 2 内各元素相对含量,可以看出 XPS 与 EDS 定性分析基本一致,样品 1 比样品 2 的含铅量大一些。

表 7 XPS 全谱扫描样品内各元素相对含量

Table 7 Relative content of each element in XPS full spectrum scanning samples

Element	Sample 1		Sample 2	
	w/%	x/%	w/%	x/%
Pb 4f	51.10	7.23	39.67	4.62
C 1s	8.01	19.55	13.38	26.88
O 1s	37.81	69.29	41.90	63.20
Na 1s	3.08	3.93	5.05	5.30

根据 Pb 元素标准谱可知, PbO_2 中 Pb 4f_{7/2} 结合能 137.8 eV, PbCO_3 中 Pb 4f_{7/2} 结合能 138.4 eV,且峰无劈裂形态。如图 4 所示,所测试的 2 个样品的窄谱经分峰拟合后共计 4 个峰,其中样品 1 的 PbO_2 4f_{7/2}(峰值对应结合能 137.54 eV)和 4f_{5/2}(峰值对应结合能 142.41 eV); PbCO_3 4f_{7/2}(峰值对应结合能 139.14 eV)和 4f_{5/2}(峰值对应结合能 144.14 eV)。样品 2 的 PbO_2 4f_{7/2}(峰值对应结合能 137.44 eV)和 4f_{5/2}(峰值对应结合能 142.30 eV); PbCO_3 4f_{7/2}(峰值对应结合能 139.04 eV)和 4f_{5/2}(峰值对应结合能 143.63 eV)。因此 2 个样品中 Pb 元素的价态均为+2 价和+4 价。

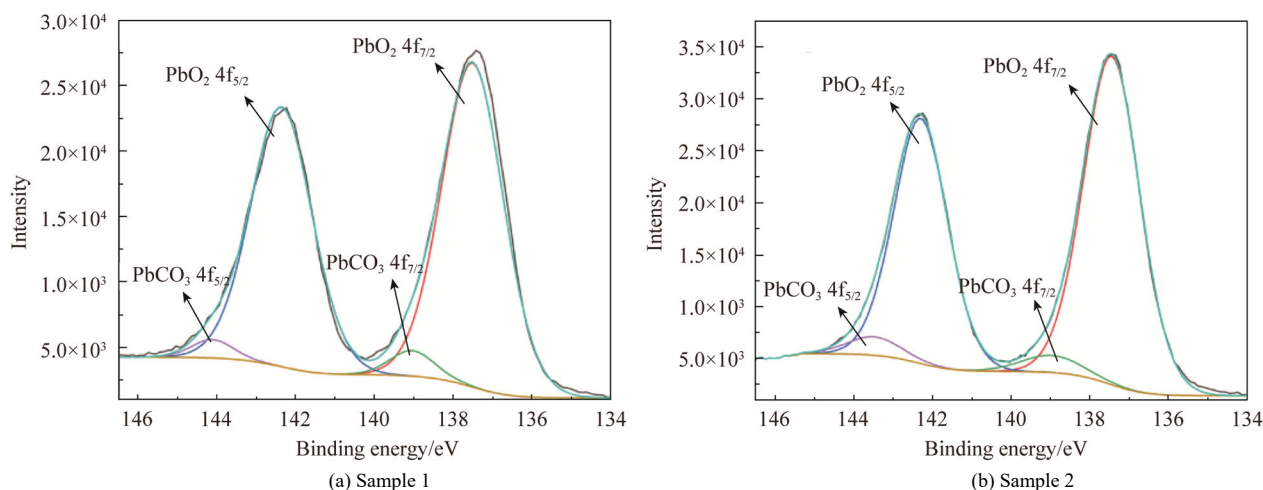


图4 玻璃挥发物样品的XPS谱

Fig. 4 XPS spectra of glass volatiles sample

表8 玻璃挥发物样品中各价态Pb元素的摩尔分数

Table 8 Mole fraction of Pb elements in various valence states in glass volatile samples

Sample	PbO ₂ 4f _{7/2}	PbO ₂ 4f _{5/2}	PbCO ₃ 4f _{7/2}	PbCO ₃ 4f _{5/2}	Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺
Sample 1	48.55	34.62	6.90	9.93	4.79
Sample 2	47.47	35.26	10.47	6.80	4.94

Pb元素2种价态的含量可通过图4中各峰面积得到,具体数值见表8。2种不同氧化铅引入方式的挥发物样品中,铅元素的价态均是4价为主,2价为辅,4价铅与2价铅含量比分别为4.79、4.94。这是由于在高温高压条件下,存在以下变化过程:

$2\text{PbO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{PbO}_2$, 2价铅会与空气中的氧气结合,由于熔制过程中坩埚内部会通入空气形成正压力,故而可逆方程向右移动,生成4价铅,所以在富氧的环境中,挥发物中Pb的价态以4价为主。其中,Pb²⁺可以作为电荷补偿器平衡网络电荷,促使玻璃结构中部分[PbO₃]三角形转变为[PbO₄]四面体,[PbO₄]四面体以网络形成体的形式连接到玻璃结构中,可以起到稳定玻璃网络的作用^[14–16]。

3 结论

研究了玻璃熔制过程中影响挥发物的3个主要因素,并采用EDS和XPS进行分析测试,对使用不同原料引入方式时的玻璃的熔制挥发物进行了研究,得到如下结论:

1) 研究了玻璃的熔化温度、通气压强和原料引入方式对玻璃熔制过程中挥发物的影响规律,当熔制温度为1500℃、通气压强为0.4MPa并采用红丹为原料向玻璃中引入铅时,有效的控制了玻璃熔制过程中挥发物的挥发量,使氧化铅的挥发率由

2.00%降低至0.51%。

2) 在最佳熔制温度(1500℃)以及通气压强(0.4MPa)的条件下,使用红丹或者黄丹作为原料引入铅时,玻璃熔制挥发物中Pb元素的价态均是4价为主,2价为辅,4价铅与2价铅含量比分别为4.79、4.94。

通过本工作的研究,使玻璃的熔化质量得到了提高,同时减少了环境污染,降低了原材料损耗,达到了高质量稳定生产的目标。

参考文献:

- [1] 廉姣,贾金升,刘辉,等. 光纤复合丝扭度对光纤面板剪切畸变的影响[C]// 2017年全国玻璃科学技术年会论文集. 秦皇岛, 2017: 369–374.
- [2] MA C, ZHAO K. Perovskite single-crystal X-ray detectors: B-site engineering for future wearable electronics[J]. Chin J Lumin, 2023, 44(3): 486–495.
- [3] 张弦,刘辉,贾金升. 光纤面板放大像畸变的产生机理分析[J]. 光电技术应用, 2013, 28(1): 29–31.
- [4] ZHANG Xian, LIU Hui, JIA Jinsheng. Electro Opt Technol Appl, 2013, 28(1): 29–31.
- [5] AL-GHAMDI H, SAYYED M I, KUMAR A, et al. Effect of PbO and B₂O₃ on the physical, structural, and radiation shielding properties of PbO–TeO₂–MgO–Na₂O–B₂O₃ glasses[J]. Sustainability, 2022, 14(15): 9695.
- [6] MOSTAF A M A, ISSA S A M, ZAKALY H M H, et al. Radiation shielding and optical features for a PbO–BaO–B₂O₃ system[J]. Radiat Phys Chem, 2023, 202: 110566.
- [7] 王承遇,陶瑛. 玻璃工业对环境的污染和防治(三)[J]. 玻璃与搪瓷, 2000, 28(4): 67–71.
- [8] WANG Chengyu, TAO Ying. Glass Enamel, 2000, 28(4): 67–71.
- [9] 邱镇英. 池窑熔制铅玻璃时氧化铅的挥发[C]//中国硅酸盐学会电子玻璃分会, 1980.
- [10] QIU Z Y. The volatilization of lead oxide during the melting of lead glass in a tank furnace[C]//Electronic Glass Branch of China Silicate Society, 1980.

- [8] 施敖荣. 减少彩锥玻璃熔制过程中氧化铅挥发的途径[C]//中国硅酸盐学会电子玻璃分会, 1993.
- SHI A R. Ways to reduce the volatilization of lead oxide during the melting process of colored cone glass[C]//Electronic Glass Branch of China Silicate Society, 1993.
- [9] 吴柏诚, 周春善. 玻璃熔制中减少氧化铅损耗的探讨[J]. 玻璃与搪瓷, 1981, 9(3): 27–29.
- WU Bochen, ZHOU Chunshan. Glass Enamel, 1981, 9(3): 27–29.
- [10] 裔关宏, 胡和方, 叶安敏. 氟化物玻璃光纤预制棒制备工艺研究[J]. 硅酸盐学报, 1995, 23(5): 593–597.
- YI Guanhong, HU Hefang, YE Anmin. J Chin Ceram Soc, 1995, 23(5): 593–597.
- [11] LIAN J, LI Q, CAO Z B, et al. Effect of nano-scale morphology on micro-channel wall surface and electrical characterization in lead silicate glass micro-channel plate[C]//AOPC 2017: Optoelectronics and Micro/Nano-Optics. Beijing, China: SPIE, 2017, 10460: 351–357.
- [12] 黄永刚, 顾真安, 张洋, 等. 微通道板铅硅酸盐玻璃表面纳米尺度的形貌[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(7): 593–597.
- HUANG Yonggang, GU Zhenan, ZHANG Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(7): 994–999.
- [13] 张梅伦, 曹振博, 杨胜赞, 等. 酒石酸添加对 Ce^{3+} 激活硼酸盐闪烁玻璃发光性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(10): 1867–1871.
- ZHANG Meilun, CAO Zhenbo, YANG Shengyun, et al. J Synth Cryst, 2023, 52(10): 1867–1871.
- [14] SUNDARA RAO M, SANYAL B, BHARGAVI K, et al. Influence of induced structural changes on thermoluminescence characteristics of γ -ray irradiated $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{: Dy}^{3+}$ glasses[J]. J Mol Struct, 2014, 1073: 174–180.
- [15] CHEN J W, LI A, ZHONG C, et al. Regulating the valence state of lead ions in lead aluminosilicate glass to improve the passivation performance for advanced chip packaging[J]. Appl Surf Sci, 2024, 651: 159208.
- [16] ZHONG C, LI A, YAN J T, et al. Properties and mechanism of amorphous lead aluminosilicate passivation layers used in semiconductor devices through molecular dynamic simulation[J]. Ceram Int, 2022, 48(21): 32455–32463.

Analysis and Control of Volatile Matter in Radiation Resistant High Lead Glass Melting

YANG Shengyun¹, CAO Zhenbo^{1,2}, ZHANG Meilun¹, ZHANG Yang^{1,2}, WANG Ke¹, HAN Yu¹, LV Haifeng¹, ZHOU You^{1,2}, JIA Jinsheng^{1,2}

(1. China National Building Material Photonics Technology Co., Ltd., Zaozhuang 277000, Shandong, China;

2. China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100000, China)

Extended Abstract

Introduction Radiation resistant optical fiber panel is a kind of optical fiber material device with special functions. As a core component of X-ray radiology, this fiber material is widely used in digital X-ray imaging, pet medical treatment, security inspection, industrial nondestructive testing and food safety testing. The industry entry threshold for radiation resistant fiber optic panels is relatively high. The existing market of high lead glass materials for radiation-resistant optical fiber panel is basically monopolized. To ensure high visible light transmittance, good thermal stability, and chemical stability of glass materials used in radiation resistant fiber optic panels, a higher content of PbO is introduced into the glass composition to further improve its refractive index and X-ray absorption performance. In this paper, the main factors (*i.e.*, temperature, atmospheric pressure and raw material) affecting the volatilization of PbO in the melt of high-lead glass for radiation-resistant optical fiber panels were analyzed.

Materials and method A yellow lead was selected as a raw material to introduce lead into the glass, and the experiments were carried out at different melting temperatures. The melting temperature was optimized based on the experimental results. The atmosphere pressure of crucible kiln changed to further control the volatilization of radiation-resistant glass in the melting process. Under the optimal process conditions, a more effective way to control volatiles was explored *via* changing the lead oxide introduction method. Also, the volatiles of the glass melt with different raw material introduction methods were determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the main components and contents of the volatiles were analyzed.

Results and discussion In the mixed materials with the same lead oxide content, the glass in the melting process of volatile amount decreases, and the volatility rate decreases from 2.00% at 1 530 °C to 1.53% at 1 500 °C as the melting temperature decreases. In addition, when the melting temperature decreases < 1 500 °C, hard-melt substances in the glass sample appear possibly due to the enrichment of CaO , LaO and PbO . At 1 500 °C, the volatilizing amount of glass decreases with the increase of atmospheric pressure in crucible, and the volatilizing rate decreases from 1.53% at 0 MPa to 0.80% at 0.4 MPa. When the pressure of the gas further increases, it leads to massive stripes on the surface of the glass liquid, affecting the quality of the product. At the same lead oxide content in the mixing material, melting temperature and ventilation pressure, lead oxide is introduced into the glass by two approaches, *i.e.*, lead is introduced into the glass with yellow lead as a raw material, and lead is introduced into the glass with red lead as a raw material. Based on the results of composition test and analysis of the glass material obtained by melting, the glass in the melting process of volatile amount decreases, and the volatility rate decreases from 0.80% to 0.51% when red lead is used to introduce lead

into the glass. From the EDS spectra of volatile sample, lead oxide volatilizes in glass material during melting process. As yellow lead is used as a raw material to the glass introduction, the percentage of lead atoms in the volatiles is 35.44%. As red lead is used as a raw material, the percentage of lead atoms in the volatiles is 22.21%. The XPS spectra of volatile samples with two different lead introduction methods show that element lead is the main valence state, the valence state is auxiliary.

Conclusions The influences of melting temperature, ventilation pressure and raw material introduction mode on the volatiles in the glass melting process were investigated. At the melting temperature of 1 500 °C, the ventilation pressure of 0.4 MPa, and red lead as a raw material to introduce lead into the glass, the volatile amount of volatiles in the glass melting process was effectively controlled, and the volatility of lead oxide was reduced from 2.00% to 0.51%. At the melting temperature of 1 500 °C and ventilation pressure of 0.4 MPa, red lead or yellow lead as a raw material to introduce lead, the valence state of Pb element in the glass melting volatiles was mainly tetravalent, and the divalent was auxiliary. The content ratio of tetravalent lead and divalent lead was 4.79 and 4.94, respectively.

Keywords radiation resistant fiber optic panel; glass; melting; volatile matter