

具有低折射率、光程与温度无关 和高色散的氟化硼硅酸盐玻璃

文 摘

氟化硼硅酸盐玻璃的特征是折射率低，光程与温度无关和色散高，主要由下列成份（重量%）组成：

SiO ₂	14—63
B ₂ O ₃	6—20
Al ₂ O ₃	5—18
碱氧化物加碱氟化物	8—20
Sb ₂ O ₃	1.5—32
加上加添的氟，如氟化物当作元素氟	1—12

这次申请是现已放弃于1969.4.28发稿的分类№820007的继续。

$$\begin{aligned}\Delta W &= W_1 - W_2 = d \cdot G \cdot \Delta t \\ &= d \cdot (dn - 1) + \frac{dn}{dt} \cdot \Delta t\end{aligned}$$

背 景

这项发明是叙述具有低折射率，光程与温度根本无关和高色散的氟化硼硅酸盐玻璃。

大家知道，当光程和玻璃中各点产生温度梯度的结果成比例变化时，玻璃中波阵面变形。

譬如，由于空间辐射热损耗继起的交替的太阳辐射，加上由近距行星放射出和/或反射的红外辐射使成为宇宙飞船设备的重要部分的光学仪器遭受大的温度差。这些温度差引起光学玻璃中的波变形，因此降低光学系统的分辨率。

甚至在航空摄影中，高高度出现的温度梯度也能大大地降低分辨率。

因此，非常需要从玻璃成份中提供其光程与温度无关的光学系统和光学窗。

譬如，在平面平行的飞机和宇宙飞船的窗子里，由于温度变化而引起的光程变化用下面公式表示：

由于窗子中各点出现的温度梯度的结果，当 ΔW 数值改变时波阵面就出现不希望的变形。上面的公式表明：降低玻璃元件的厚度，温度差 Δt 或 $G = a(n-1) + \frac{dn}{dt}$ 的值就能减小光程差。 G 值只取决于玻璃的物理性质并且要求尽量小，最好为零。因此， $\frac{dn}{dt}$ 值一定为负的。通过玻璃组份的引入就可达到这点：

(1) 热膨胀系数最佳升降的组份，

(2a) 在固有紫外频率($\frac{d\lambda}{dt}$)与温度关系保持尽量低的情况下也影响玻璃。

(2b) 使玻璃的固有紫外频率 λ_0 朝短波长位移。

然而，由于 $a(n-1)$ 项的增大，温度系数 $\frac{dn}{dt}$ 假定为很高的负值，因此热膨胀需要按(1)增加也难以满足 G 等于零的要求。这种矛盾清楚地说明：这些困难影响其光程与温度无关的玻璃的发展。

发 明

这项发明的主要目的是提供避免温度梯度对图象一形成性质的危害的玻璃成分。

另一目的是提供具有低折射率，高色散和光程根本与温度无关的玻璃。

具有以下成分（重量%）和以下性质的玻璃可实现发明的这些和其它目的：

SiO ₂	1.58—57.6
B ₂ O ₃	7.2—17.8
Al ₂ O ₃	5.3—15.2
Li ₂ O	0—0.3
Na ₂ O	0—12.5
K ₂ O	0—12.5
Sb ₂ O ₃	1.6—30.4
KF	0—16.6
AlF ₃	0.3—18.3
WO ₃	0—0.5
Nb ₂ O ₅	0—1.1
Al ₂ (SO ₄) ₃	0—15.6
Cs ₂ O	0—1.0

PbO	0—4.3
As ₂ O ₃	0.2—0.3
Rb ₂ O	0—1.0

并且氟的每次平衡量为0—5.6%，这种玻璃具有负的 $\frac{dn}{dt}$ 值，1.4619—1.5334的折射率nd和44.7—68.4的阿贝值Vd。

譬如象KF, AlF₃这样的氟化物可以一种氟化物的形式加到熔化物里，而象KHF₂这样的二氟化合物可以如氟化硅的另一种形式加到熔化物里。

在以SiO₂为基础配制的玻璃成分中，F, B₂O₃和K₂O成分实质上不用增大热膨胀就产生 $\frac{dn}{dt}$ 值的负偏移。

氟的组份具有使与紫外固有频率 $\frac{d\lambda_0}{dt}$ 无关的温度降到最低的效应。增加B₂O₃的含量使紫外固有频率 λ 。向短波长偏移并且Sb₂O₃对紫外线固有频率无任何不利的影响。

为了说明本发明给出下列按发明的玻璃成分及其物理性质。然而，这些例子在其限度内没加以注释。

表

例 子	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	48.9	49.8	44.5	41.5	37.3	38.1	36.5	37.0
B ₂ O ₃	14.9	17.2	17.8	15.2	15.3	17.7	13.2	9.6
Al ₂ O ₃	6.5	7.1	14.3	15.2	13.7	14.4	12.8	11.5
Li ₂ O								
Na ₂ O	0.1	0.3	1.4	0.3	0.3	0.5	0.1	2.0
K ₂ O	6.2	6.3	3.5	3.3	3.0	3.1	2.9	12.5
Sb ₂ O ₃	9.8	4.7	4.7	4.7	14.6	9.5	19.7	13.8
KF	12.5	13.4	12.6	16.6	13.7	14.6	12.9	
AlF ₃	0.8	0.9	0.9	2.9	1.8	1.8	1.6	13.3
WO ₃								
Nb ₂ O ₅								
Al ₃ (SO ₄) ₂								
PbO								
As ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
F	4.3	4.2	4.2	5.6	4.5	4.8	4.3	3.8
nd	1.4924	1.4822	1.4710	1.4619	1.4875	1.4718	1.4952	1.4799
Vd	61.1	64.5	62.2	63.0	55.1	58.9	51.9	55.8
a · 10 ⁻⁷ 每度C		95	90	108	100	104	96	
$\frac{\Delta n}{\Delta t} \text{abs}^2 \cdot 10^6$		-3.3	-4.3	-4.8	-4.5	-4.6	-4.7	
Gabs = ((a-1)a + $\frac{\Delta n}{\Delta t}$)10 ⁶	+1.4	+1.3	-0.1	+0.2	+0.4	+0.3	+0.5	

例子	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	36.2	34.0	34.8	29.2	38.3	35.4	34.6	25.1	15.8	57.6
B ₂ O ₃	7.2	8.7	16.9	11.0	11.0	10.2	10.3	17.4	15.1	14.0
Al ₂ O ₃	11.2	9.2	9.8	10.8	12.3	11.4	11.4	14.3	14.3	5.3
Li ₂ O								0.3	0.3	
Na ₂ O	12.5		3.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1
K ₂ O		11.0	10.9	1.2	8.7	8.1	8.1	1.5	1.5	6.5
Sb ₂ O ₃	10.0	22.2	9.5	16.5	19.5	25.2	25.1	18.8	30.4	1.6
KF		3.1		13.9	7.3	6.9	6.6	15.8	15.8	12.4
AlF ₃	18.3	11.5	14.3	1.4	1.9	1.8	1.5	6.0	6.0	0.3
WO ₃					0.1	0.1	0.5			
Nb ₂ O ₃							1.1			
Al ₃ (SO ₄) ₄				15.6						
PbO	4.3				0.5	0.5	0.4			
CS ₂ O										1.0
AS ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
F		1.2		4.8	2.5	2.5	2.5	5.5	5.5	4.3
Rb ₂ O										1.0
nd	1.4978	1.5045	1.4957	1.5068	1.5111	1.5262	1.5334	1.4930	1.5142	1.4853
Vd	53.4	49.8	56.0	50.9	50.6	47.0	45.4	51.5	44.7	68.4

1. 除氟之外，如氟化物 氟化钾和氟化铝也允作氟，重量%以一次配料平衡为基准。

2. 在20—40℃真空测量的折射值的变化，并且入=546.1毫微米

这项发明的玻璃成分可用技工所熟悉的常用方法配制。按照发明说明的配制玻璃程序的例子如下：

一次取 750 千克的硅，460 千克的氧化硼，145千克的氢氧化铝，8 千克的碳酸钠，140 千克的碳酸钾，71 千克的氧化锑，201千克的氟化钾，13.5千克氟化铝和4.5千克的氧化砷在标准的工业混料箱里充分地混合。混合之后，把混合物放在一个陶瓷坩埚熔炉里，在1380℃时完全熔化。这大约需要12小时。然后，这种熔化物在1400℃的温度下精炼 8 小时。此后，炉子的温度随着不断搅拌而下降，一直至玻璃的粘度约为 400 泊并且适合浇铸。之后，把玻璃倾入一预热的铁模里并冷却到室温。于是就得到符合于表中例子 1 的一种玻璃。从360℃ 变换点T_g冷却到室温是以每小时 1℃ 的速度进行的，或者说总周期14天完成。

要求是：

1. 具有与温度无关和高色散特点的氟化硼硅酸盐玻璃主要由以下配料基准（重量

重量%	
SiO ₂	15.8—57.6
B ₂ O ₃	7.2—17.8
Al ₂ O ₃	5.3—15.2
Li ₂ O	0—0.3
Na ₂ O	0—12.5
K ₂ O	0—12.5
Sb ₂ O ₃	1.6—30.4
KF	0—16.6
AlF ₃	0.3—18.3
WO ₃	0—0.5
Nb ₂ O ₅	0—1.1
Al ₂ (SO ₄) ₃	0—15.6
CS ₂ O	0—1.0
PbO	0—4.3
AS ₂ O ₃	0.2—0.3
Rb ₂ O	0—1.0

并且氟的一次配料基准平衡量为0—5.6重量%，这种玻璃具有负的 dn/dt值，折射率nd为1.4619—1.5334，阿贝值Vd为44.7—

68.4。

2. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	48.9
B ₂ O ₃	14.9
Al ₂ O ₃	6.5
Na ₂ O	0.1
K ₂ O	6.2
Sb ₂ O ₃	9.8
KF	12.5
AlF ₃	0.8
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为4.3重量%、

3. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	49.8
B ₂ O ₃	17.2
Al ₂ O ₃	7.1
Na ₂ O	0.3
K ₂ O	6.3
Sb ₂ O ₃	4.7
KF	13.4
AlF ₃	0.9
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为4.5重量%

4. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

SiO ₂	44.5
B ₂ O ₃	17.8
Al ₂ O ₃	14.3
Na ₂ O	1.4
K ₂ O	3.5
Sb ₂ O ₃	4.7
KF	12.6
AlF ₃	0.9
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为4.2重量%

5. 遵照要求氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	41.5
B ₂ O ₃	15.2
Al ₂ O ₃	15.2
Na ₂ O	0.3
K ₂ O	3.3
Sb ₂ O ₃	4.7
KF	16.6
AlF ₃	2.9
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为5.6重量%

6. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	37.3
B ₂ O ₃	15.3
Al ₂ O ₃	13.7
Na ₂ O	0.3
K ₂ O	3.0
Sb ₂ O ₃	14.6
KF	13.7
AlF ₃	1.8
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为4.5重量%

7. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	38.1
B ₂ O ₃	17.7
Al ₂ O ₃	14.4
Na ₂ O	0.5
K ₂ O	3.1
Sb ₂ O ₃	9.5
KF	14.6

Al ₂ O ₃	1.8
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为4.8重量%

8. 遵照要求1氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	36.5
B ₂ O ₃	13.2
Al ₂ O ₃	12.8
Na ₂ O	0.1
K ₂ O	2.9
Sb ₂ O ₃	19.7
KF	12.9
AlF ₃	1.6
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为4.3重量%

9. 遵照要求1氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	37.0
B ₂ O ₃	9.6
Al ₂ O ₃	11.5
Na ₂ O	2.0
K ₂ O	12.5
Sb ₂ O ₃	13.8
AlF ₃	13.3
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为3.8重量%

10. 遵照要求1氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	36.2
B ₂ O ₃	7.2
Al ₂ O ₃	11.2
Na ₂ O	12.5
Sb ₂ O ₃	10.0
AlF ₃	18.3

PbO	4.3
AS ₂ O ₃	0.3

11. 遵照要求1氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	34.0
B ₂ O ₃	8.7
Al ₂ O ₃	9.2
K ₂ O	11.0
Sb ₂ O ₃	22.2
KF	3.1
AlF ₃	11.5
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为1.2重量%

12. 遵照要求1氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	34.8
B ₂ O ₃	16.9
Al ₂ O ₃	9.8
Na ₂ O	3.5
K ₂ O	10.9
Sb ₂ O ₃	9.5
AlF ₃	14.3
AS ₂ O ₃	0.3

13. 遵照要求1氟化硼硅酸盐玻璃具有以下成分:

	重量%
SiO ₂	29.2
B ₂ O ₃	11.0
Al ₂ O ₃	10.8
Na ₂ O	0.1
K ₂ O	1.2
Sb ₂ O ₃	16.5
KF	13.9
AlF ₃	1.4
Al ₂ (SO ₄) ₃	15.6
AS ₂ O ₃	0.3

并且F的一次配料基准平衡量为4.8重

量%

14. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有
以下成分:

	重量%
SiO ₂	38.3
B ₂ O ₃	11.0
Al ₂ O ₃	12.3
Na ₂ O	0.1
N ₂ O	8.7
Sb ₂ O ₃	19.5
KF	7.3
AlF ₃	1.9
WO ₃	0.1
PbO	0.5
AS ₂ O ₃	0.3

并且 F 的一次配料基准平衡量为 2.5 重

量%

15. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有
以下成分:

	重量%
SiO ₂	35.4
A ₂ O ₃	10.2
Al ₂ O ₃	11.4
Na ₂ O	0.1
K ₂ O	8.1
Sb ₂ O ₃	25.2
KF	6.9
AlF ₃	1.8
WO ₃	0.1
PbO	0.5
AS ₂ O ₃	0.3

并且 F 的一次配料基准平衡量为 2.5 重

量%,

16. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有
以下成分:

	重量%
SiO ₂	34.6
B ₂ O ₃	10.3
Al ₂ O ₃	11.4
Na ₂ O	0.1

K ₂ O	8.1
Sb ₂ C ₃	25.1
KF	6.6
AlF ₃	1.5
WO ₃	0.5
Nb ₂ O ₅	1.1
PbO	0.4
AS ₂ O ₃	0.3

并且 F 的一次配料基准平衡量为 2.5 重

量%

17. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有
以下成分:

	重量%
SiO ₂	25.1
B ₂ O ₃	17.4
Al ₂ O ₃	14.3
Li ₂ O	0.3
Na ₂ O	0.5
K ₂ O	1.5
Sb ₂ O ₃	18.8
KF	15.8
AlF ₃	6.0
AS ₂ O ₃	0.3

并且氟的一次配料基准平衡量为 5.5 重

量%

18. 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有
以下成分:

	重量%
SiO ₂	15.8
B ₂ O ₃	15.1
Al ₂ O ₃	14.3
Li ₂ O	0.3
Na ₂ O	0.5
K ₂ O	1.5
Sb ₂ O ₃	30.4
KF	15.8
AlF ₃	6.0
AS ₂ O ₃	3.0

并且 F 的一次配料基准平衡量为 5.5 重

量%

19, 遵照要求 1 氟化硼硅酸盐玻璃具有
以下成分:

	重量%
SiO ₂	57.6
B ₂ O ₃	14.0
Al ₂ O ₃	5.3
Na ₂ O ₃	0.1
K ₂ O	6.5
Sb ₂ O ₃	1.6
KF	12.4
AlF ₃	0.3

CS ₂ O	1.0
AS ₂ O ₃	0.2
Rb ₂ O	1.0

并且 F 的一次配料基准平衡量为 4.3 重量%

引用的参考文献

- 3,020,165 2/1962 戴维斯
(Davis)—106—54
3,151,982 10/1964 科辛
(Corrsin)—106—54

译自“美国专利3,764,354”