

具有反常色散性质的光学玻璃

发明的背景

1. 发明范围

这次发明的光学玻璃色散性质在短波长区域反常，阿贝数高大于52，失透高度稳定和有着良好的耐酸性。

2. 原有技术的描述

在制造超消色差透镜时，在正常色散玻璃中阿贝数(ν_d)与部分色散比(P_{hg})之间关系在 $g-h$ 线上为直线的，用正常色散的玻璃是不能达到极好的消色差的，但用阿贝数与部分色散比关系不同于正常色散玻璃的反常色散玻璃可以达到。特别是为达到超级消色差要求在接近紫外区的区域具有反常色散性质的光学玻璃，因为光敏材料和光电管的光谱灵敏度在短波长一测高。部分色散比以 $n_h - n_g / n_F - n_C$ 表示。

这种发明早有申请有关属于上述玻璃类型的含量反常的 TiO_2 玻璃的专利，如日本专利申请出No17757/70。但是，这种玻璃对透明消失不够稳定，因其中 TiO_2 含量高，所以对实际使用需要特别不适合。

发明的摘要

因此，本发明的目的在于克服上述缺点并提供失透高度稳定的改进的玻璃成分。根据本发明，把含磷酸盐的 Ti_2O 玻璃里添加 B_2O_3 以改进失透的稳定性，再进一步把基质玻璃成分中添加 La_2O_3 和 ThO_2 以补偿化

学耐久性，特别是耐酸性，否则这种耐酸性下降。

本发明的光学玻璃由 P_2O_5 44.0 到 68.0%， B_2O_3 5.0 到 21%， Al_2O_3 1.0 到 8.0% BaO 4.0 到 33.0%， MgO 1.0 到 14.5%， ZnO 0 到 10.5， SnO 0 到 12.0%， CaO 0 到 7.0% La_2O_3 0 到 9.0%， ThO_2 0 到 7.0%， TiO_2 0.5 到 4.2% 和 AS_2O_3 0 到 3.5% 重量组成。

附图的简单描述

附图表示正常色散玻璃 ν_d 与 P_{hg} 之间的关系和本发明的玻璃的关系。

发明的详细描述

P_2O_5 为磷酸盐玻璃的主要组份，在短波长区域就是呈现主要吸收且莫说可见区域了，因此对于磷酸盐玻璃相对波长画的折射率的色散曲线平缓，且磷酸盐玻璃的阿贝数大。其中 P_2O_5 含量超过重量 68.0%，失透的稳定性显著地下降，这样看来其中 P_2O_5 含量低于 44%，则阿贝数也低，而耐酸性减小了。

TiO_2 在接近紫外区的区域内具有强烈的吸收性质，在短波长区施于玻璃色散反常。

P_2O_5 数量愈大，则 TiO_2 的作用愈增加，但 TiO_2 过量会降低生成玻璃的阿贝数，同时也降低玻璃失透的稳定性。 TiO_2 含量的更可取范围介于 0.5 到 4.2% 之间。

Al_2O_3 和 B_2O_3 ，特别是后者，为补偿

由于加入 TiO_2 的结果而引起的失透稳定性的下降是有效的。 B_2O_3 和 Al_2O_3 的好一点范围分别为5.0到21.0%和1.0到8.0%。

碱土金属和稀土金属的氧化物，例如 BaO ， MgO ， CaO ， SrO ， ZnO ， La_2O_3 和 ThO_2 ，是本发明的磷酸盐基玻璃的有利的玻璃改进成分。 BaO 显著地改善玻璃失透的稳定性，好一点范围是4.0到33.0%。由于 Ti^{3+} 离子可予防玻璃着色，并且也改善失透的稳定性， MgO 1.0到14.5%， ZnO 0到10.5%会呈现象 MgO 的同样效应。对于磷酸盐含量比较低的玻璃 SrO 会提高失透的稳定性，好一点的范围是0到12.0%。 CaO 0到7.0%可改善玻璃的化学耐久性。 La_2O_3 和 ThO_2 一部分能代替 BaO ，显著地改善耐酸性还不降低阿贝数和反常色散性质。 La_2O_3 和 ThO_2 的作用是把添加大量 BaO 而降低的耐酸性恢复到适合于实际应用的水平。例如，若是 BaO 6%以 La_2O_3 代替，则玻璃因酸腐蚀引起的重量损失可减少到一半。 ThO_2 起着与

La_2O_3 的同样作用，但不那么强烈。 La_2O_3 含量和 ThO_2 含量的好一点的范围分别为0到9.0%和0到7.0%。假如 La_2O_3 含量和 ThO_2 超过上面限制的范围，则反常色散性质和失透稳定性二者都下降。 As_2O_3 也能制止因磷酸盐玻璃中添加过量的 TiO_2 所引起的 Ti^{3+} 离子着的有害兰色，而且好一点的量为0到3.5%。

对本发明的玻璃的组份采用的数量范围重量是 P_2O_5 重量46.0到60.0%， B_2O_3 5.0到15.0%， Al_2O_3 2.0到5.0%， BaO 7.0到25.0%， MgO 5.0到12.0%， ZnO 0到10.0%， SrO 0到6.0%， CaO 0到6.0%， $La_2O_3 + ThO_2$ 2.0到7.0%， TiO_2 1.0到3.0%， As_2O_3 0到2.0%重量。

现在，参见下列各表和附图会阐明本发明的一些实例，附图表示本发明的反常色散光学玻璃和常用正常色散玻璃在 $g-h$ 线上阿贝数(ν_d)与部分色散比(P_{hg})的关系。

表1 表示本发明各种玻璃试样的成分。

表 1
(重量%)

| 样品号 | P_2O_5 | B_2O_3 | Al_2O_3 | BsO | ZnO | SrO | MgO | CaO | La_2O_3 | ThO_2 | TiO_2 | As_2O_3 |
|-----|----------|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|---------|---------|-----------|
| 1 | 46.00 | 19.60 | 2.45 | 13.73 | 3.92 | | 5.88 | 5.88 | | | 1.94 | |
| 2 | 58.50 | 12.34 | 2.47 | 13.82 | 3.95 | | 5.92 | 5.92 | | | 2.00 | |
| 3 | 54.30 | 12.34 | 2.47 | 13.82 | 3.95 | | 5.93 | 5.91 | | | 1.28 | |
| 4 | 58.00 | 12.13 | 2.43 | 13.58 | 3.88 | | 5.82 | 5.82 | | | 3.04 | |
| 5 | 53.80 | 11.70 | 2.35 | 13.12 | 3.75 | | 5.62 | 5.62 | | | 3.84 | 2.50 |
| 6 | 51.90 | 7.74 | 6.40 | 4.50 | | | 13.16 | | | | 2.00 | |
| 7 | | 14.70 | 4.50 | 4.50 | | | 13.16 | | | | 1.54 | |
| 8 | 64.20 | 14.30 | 4.77 | 4.38 | | | 12.77 | | | | 2.98 | 1.50 |
| 9 | | 10.13 | 2.43 | 7.58 | 3.88 | | 5.82 | 5.82 | 8.04 | | 3.04 | |
| 10 | 54.80 | 12.13 | 2.43 | 7.58 | 3.88 | | 5.82 | 5.82 | | 6.00 | 3.04 | |
| 11 | 45.00 | 5.50 | 3.50 | 32.29 | 9.80 | | 2.00 | | | | 2.00 | |
| 12 | 48.00 | 5.50 | 3.50 | 30.00 | | 11.00 | 2.00 | | 1.00 | | 1.00 | |

表 2 表示列入表 1 玻璃成分的各种物理性质

表 2

| 样 品 号 | 对 e 光线的折射率 | Ve | P | Lt (°C) | 抗 酸 |
|-------|------------|-------|--------|---------|-------|
| 1 | 1.57694 | 59.15 | 0.4605 | 1000 | 第 5 级 |
| 2 | 1.57564 | 58.37 | 0.4683 | 905 | 第 4 级 |
| 3 | 1.56623 | 62.87 | 0.4519 | 865 | 第 4 级 |
| 4 | 1.58093 | 55.54 | 0.4728 | 990 | 第 4 级 |
| 5 | 1.58809 | 52.58 | 4.4853 | 1020 | 第 4 级 |
| 6 | 1.54415 | 56.51 | 0.4676 | 1013 | 第 3 级 |
| 7 | 1.53715 | 58.97 | 0.4645 | 1000 | 第 3 级 |
| 8 | 1.53731 | 55.55 | 0.4732 | 1020 | 第 3 级 |
| 9 | 1.58584 | 55.62 | 0.4703 | 1010 | 第 3 级 |
| 10 | 1.58521 | 55.58 | 0.4715 | 1005 | 第 3 级 |
| 11 | 1.59885 | 53.20 | 0.4718 | 1000 | 第 4 级 |
| 12 | 1.59310 | 58.97 | 0.4620 | 845 | 第 4 级 |

液化温度 (Lt) 以测量玻璃中发生失透的最高温度来确定; 即把要试验的 1.0 到 2.0 毫米直径的玻璃颗粒放在 Pt 盘上装进温度梯度从 700°C 到 1200°C 的炉内; 在炉内放 40 分钟左右之后, 利用显微镜检查玻璃颗粒以观察失透的颗粒在什么样温度下产生的。

在日本光学玻璃工业标准中采用“测量光学玻璃的化学耐久性的方法 (粉末法)”测定耐酸性。这种耐酸性分成 5 级如下:

| 级 | 因酸腐蚀引起的重量损失 (%) |
|-----|-----------------|
| 1 级 | 0.21—0.35 |
| 2 级 | 0.36—0.65 |
| 3 级 | 0.66—1.20 |
| 4 级 | 1.21—2.20 |
| 5 级 | ≥2.20 |

图中直线 (A—B) 表示正常色散玻璃的 ν_d 和 P_d 的关系, 而点表示据本发明所说的反常色散玻璃试样的关系。各个点数对应于表 1 和 2 中的试样数。点 1 到 12 全部分布于直线 (A—B) 右边的区域, 而且这意味着发明的玻璃试样具有反常色散性质。

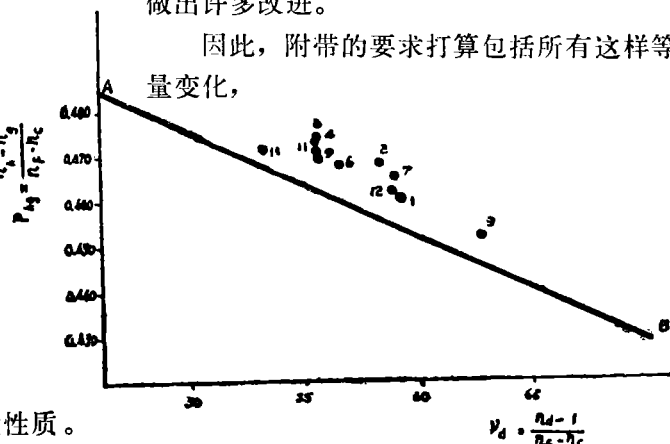
列入表内的玻璃试样制备是把正磷酸、

碱土金属的偏磷酸盐、碳酸盐和氢氧化物混合在一起, 得出的混合剂在 1,280—1,350°C 下熔化 30 分钟到 2 小时, 搅拌和精炼后, 把澄清的混合剂浇注于模里并使所获得的玻璃徐徐地冷却。

从上面实例中看出, 按照本发明能够得到在短波长区阿贝数大于 52 和反常色散性质高, 失透充分稳定和化学耐久性极好的光学玻璃。

当参考各个合体评述本发明时, 不用说技艺熟练的人实际不超出本发明的范围就可做出许多改进。

因此, 附带的要求打算包括所有这样等量变化,



译自“美国专利 3,798,041”