

# 具有负色散 $\Delta v_e$ 值反常部分 色散的硼硅酸盐冕牌光学玻璃

## 摘 要

具有负 $\Delta v_e$ 值反常部分色散和耐化学性质改善以及平均折射率 $n_e$  1.54—1.58和1.61—1.64的冕牌光学玻璃可用主要由24—52% $\text{SiO}_2$ (克分子%)、25—35% $\text{B}_2\text{O}_3$ (克分子%)从含碱元素氧化物组中选择10—25%(克分子%)、2—8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ (克分子%)、从含二价元素锌、镉和铅的氧化物组中选择到10%(克分子%)、从含钽和铌氧化物组中选择1—7%(克分子%)和从含锆、镧和钨氧化物组中选择的任意添加剂约15%(克分子%)组成的混合料生产。

## 生产这种玻璃的方法

这种玻璃可以与具有当量正 $\Delta v_e$ 值的玻璃组合用来校正复消色差,但还不影响光学系统的其它校正条件。

## 发明的背景

### 发明的范围

平均折射率值 $n_e$ 介于1.54—1.58与1.61—1.64之间、色散值 $v_e$ 为45—60和负 $\Delta v_e$ 值的光学玻璃及其成份、生产方法以及具有正 $\Delta v_e$ 值的玻璃的组合。

## 原有技术的介绍

具有反常部分色散的玻璃在技术上都熟悉。至于这类玻璃有着根本的差别,就其部分色散而言,具有比普通玻璃高或低的值。

普通玻璃是作为具有部分色散 $\delta_e$ 来定义的,这种色散在很大区域内是与平均色散值 $v_e$ 成近似线性关系。通常,用普通玻璃

和具有反常部分色散玻璃之间 $v_e$ 值差(相等的 $\delta'_e$ 值)表示关于部分色散的象差,并且这种差数用 $\Delta v_e$ 表示。因此,负的 $\Delta v_e$ 相当于较低的部分色散,正的 $\Delta v_e$ 相当于较高的部分色散。

计算光性,即平均折射率 $n_e$ 与Abbe数(相对色散 $v_e$ )的人员就是在 $n_e = 1.52$ 和 $n_e = 1.64$ 之间的折射率和 $v_e = 40$ 到 $v_e = 60$ 色散值时对于剩余的重要值必须保留一定限度。他们企图得到具有负 $\Delta v_e$ 值的同一光学状态的玻璃代替具有正 $\Delta v_e$ 值的玻璃。两种具有不同 $\Delta v_e$ 值的这样玻璃配合使得有可能作预定的复消色差的校正,但还不影响光学系统的其它校正条件。

在申请人的相互未解决的申请书顺序号No 542035中(1966年4月12日提出,现美国专利No 3451,829)中介绍了具有 $\Delta v_e$ 值的玻璃,

在美国专利No 2,866,712中介绍了具有正 $\Delta v_e$ 值的玻璃。

在美国专利No 2,866,712中介绍了具有负 $\Delta v_e$ 值的玻璃。这种玻璃含有硼酸作为玻璃生成体。另一种负 $\Delta v_e$ 值的玻璃还使

甲硅酸。通常硼酸比例重量大约为30%，而硅酸的加入比例重量达到30%。所熟识的玻璃中的助熔组份是碱氧化物与氧化镧、或者氧化锆。

那个申请者的说明是介绍具有负  $\Delta v$  值反常部分色散  $v_2 \frac{\eta_g - \eta_{F'}}{\eta_{F'} - \eta_{C'}}$  并从熔化重量 30%—70% 硼酸酐、2%—30% 硅、10%—25% 氧化锆、和超过10%碱金属氧化物的混合剂熔化的冕牌光学玻璃。

发明者们发现，原有技术的这些玻璃有不满意的化学阻力，其成分强烈有着失透的倾向，当它们在商业上可能成批熔炼时，还会遇到困难。

## 本发明的摘要

因此，发明的目的是：为避免上面提到的原有技术玻璃的缺陷，研制新型玻璃及其生产的方法和制造它的成份；以及研制上述牌号的玻璃，而这种牌号玻璃有可能合并成两种具有不同的  $\Delta v$  值的玻璃的组合来校正预定的复消色差而不影响光学系统的其它修正条件。

本发明的其它目的及很多附带的优点对那些技术熟练的从以下所列举的各表共同采用的技术条件、要求及插图中显而易见了。

## 插图的简单说明

插图的唯一图形是生产特点为  $-\Delta v$  值的反常色散冕牌光学玻璃的方法的流程图。

## 优先配料的说明

根据本发明，玻璃是用含有下列作为主要成份的混合物熔化的：

- 24—52% (克分子%)  $\text{SiO}_2$ ,
- 25—35% (克分子%)  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

从含有碱元素氧化物组中选择10—25% (克分子%)，

从含有二价元素锌、镉和铅的氧化物组中选择的2—8% (克分子%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  甚至到10% (克分子%)，

从含有钽和铌氧化物组中选择1—7% (克分子%) 为改变光学值，熔料里还可能添加锆、镧和钨的氧化物一直到总比例15% (克分子%)

用这样成份时，含有高比例的硅酸和碱氧化物的玻璃平均来说显示出折射率  $\eta$ 。最低，色散值相应地增加，可是有较低的硅酸比例和高氧化铝比例以及高的氧化钽和 (或) 氧化铌比例的玻璃显示出高的折射率  $\eta$ 。而色散相应地降低。

本发明的玻璃是在白金坩埚中熔炼的，澄清之后倾注於加热的钢模。接着按照古典方法进行冷却和退火。

下面是根据本发明所包含的方法步骤的轮廓。步骤包括：

- 混合配料，
- 在1250°C 与1300°C 之间加热
- 熔化混合物
- 使温度升到大约为1350°C 到1420°C 之间，
- 在均匀搅拌下熔化物澄清约150到200分钟，
- 在搅拌到1100°C 和1200°C 之间降温，
- 在搅拌到850°C 和1150°C 之间进一步降温，
- 在后一种温度浇铸玻璃，
- 冷却，
- 退火。

在下面详细地说明两种专门熔炼的例子，并包括完成熔炼过程的主要数据。

这种混合物重量约为2公斤，要充分混合，配成炉料放进1300°C 温度的铂坩埚中。全部混合物熔化之后。把温度升到1420°C，熔液在约200分钟均匀搅拌下澄清。澄清过

例子 1

混合物的成份	克分子 %	重量 %
SiO <sub>2</sub>	43.9	35.50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.1	28.45
Li <sub>2</sub> O	10.5	4.25
Na <sub>2</sub> O	3.0	2.50
ZnO	0.9	1.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	9.00
ZrO <sub>2</sub>	2.4	4.00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.3	13.80
WO <sub>3</sub>	0.4	1.50
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	(0.25)

程之后，熔液消除去气泡。继续进一步搅拌使温度降到1200℃，然后，停止搅拌。降到1150℃，达到这种温度之后，进行浇注。冷却之后，玻璃显现下列物理性质。

$$\eta_e = 1.5581$$

$$\nu_e = 52.50$$

$$\delta' = 0.4807$$

$$\Delta\nu_e = -8.0$$

$$\text{比重} = 2.66 \text{克/厘米}^3$$

$$\text{转变点} = 492^\circ\text{C}$$

$$\text{软化点} = 541^\circ\text{C}$$

重量约为2公斤、物质充分混合的这种混合物炉料放入温度1250℃铂坩埚里熔化。在这之后把温度升到1350℃，溶液在均速搅拌下澄清约150分钟直到消除气泡为止。然

例子 2

混合物的成份	克分子 %	重量 %
SiO <sub>2</sub>	30.1	21.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.1	25.6
Li <sub>2</sub> O	18.7	6.8
Na <sub>2</sub> O	1.5	1.1
PbO	2.6	7.0
ZnO	3.1	3.1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	1.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4	9.0
ZrO <sub>2</sub>	2.3	3.4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.9	20.8

后，温度在均速搅拌之下降到1100℃，接着再不用搅拌降到850℃。达到这种温度之后，便进行浇注。冷却之后，玻璃显示出下列的物理性质：

$$\eta_e = 1.6307$$

$$\nu_e = 46.23$$

$$\delta' = 0.4930$$

$$\Delta\nu_e = -6.2$$

$$\text{比重} = 2.35 \text{克/厘米}^3$$

$$\text{转变点} = 478^\circ\text{C}$$

$$\text{软化点} = 528^\circ\text{C}$$

在下列表用克分子百分数与重量百分数表示来说明照本发明混合物成分的更多的发明例子：

表1 平均折射率 $\eta_e$ 从1.54到1.65色散值 $\nu_e$ 51—55的玻璃例子

熔化物 编号	克分子百分数														$\eta_e$	$\nu_e$	$\delta'$	$\Delta\nu_e$
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	PbO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O					
1	47.1	24.2	14.1	3.5	9.0	2.1									1.5518	54.9	4.781	-9.0
2	48.6	25.2	14.6	0.9	7.2	2.8		0.7							1.5603	52.6	4.873	-4.1
3	48.6	25.2	14.6	0.9	7.2	2.8	0.7								1.5570	52.6	4.844	-6.2
4	48.7	25.2	14.6	0.9	7.2	2.8					0.6				1.5629	51.4	4.831	-8.5
5	48.4	25.1	14.5	0.9	7.1	2.8			1.2						1.5603	52.7	4.803	-9.5
6	48.8	25.3	14.6	0.9	7.2	2.8			0.4						1.5655	53.4	4.825	-7.0
7	48.7	25.3	14.6	0.9	7.2	2.4			0.9						1.5620	54.6	4.825	-5.8
8	47.6	24.7	14.2	0.9	7.0	2.1				3.5					1.5634	53.1	4.802	-9.1
9	48.6	25.2	14.6	0.9	7.1	2.4	1.2								1.5557	51.8	4.800	-9.6
10	48.3	25.0	14.5	0.9	7.1	1.7	2.5								1.5509	53.3	4.811	-7.4
11	51.5	26.6	5.2	0.9	7.6	3.2						5.0			1.5401	51.9	4.841	-7.3
12	50.6	26.2	10.1	0.9	7.4	3.2							1.6		1.5464	52.1	4.819	-8.8

## 重量百分数

熔化物 编号	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	PbO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$\eta_e$	$\nu_e$	$\delta$	$\Delta\nu_e$
1	40.0	24.0	6.0	4.0	13.0	13.0								1.5518	54.9	4.781	-9.0
2	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	16.8		2.0						1.5603	52.6	4.873	-4.1
3	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	16.8	2.0							1.5579	52.6	4.844	-6.2
4	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	16.8					2.0			1.5629	51.4	4.831	-8.5
5	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	16.8			2.0					1.5603	52.7	4.803	-9.5
6	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	16.8			2.0					1.5655	53.4	4.825	-7.0
7	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	14.8		4.0						1.5620	54.6	4.825	-5.8
8	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	12.8				6.0				1.5634	53.1	4.802	-9.1
9	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	14.8	4.0							1.5557	52.8	4.800	-9.6
10	40.0	24.2	6.0	1.0	10.0	10.8	8.0					4.0		1.5509	53.3	4.811	-7.4
11	40.0	24.2	2.0	1.0	10.0	18.8								1.5401	51.9	4.841	-7.3
12	40.0	24.2	4.0	1.0	10.0	18.8							2.0	1.5464	52.1	4.819	-8.8

表 2 平均折射率 $\eta_e$ 为1.54—1.58色散 $\nu_e$ 值为55—60的玻璃例子

## 克分子百分数

熔化物编号	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	$\eta_e$	$\nu_e$	$\delta$	$\Delta\nu_e$
13	42.6	24.5	12.8	12.4	0.4	6.3	0.3	0.4	0.3	1.5429	59.8	4.703	-10.6
14	44.8	26.0	17.9	2.2	0.4	6.6	0.3	1.5	0.3	1.5574	56.6	4.772	-8.0
15	41.0	31.1	14.1	4.6	0.4	6.2	0.3	2.0	0.3	1.5568	55.0	4.788	-8.4
16	40.1	33.2	14.3	2.3	0.4	6.8	0.3	1.9	0.7	1.5504	55.1	4.785	-8.5
17	40.0	33.2	14.3	2.3	0.4	6.8	0.3	1.8	0.9	1.5489	55.1	4.814	-6.2
18	39.6	30.1	18.2	4.4	0.4	4.7	0.3	2.0	0.3	1.5681	55.8	4.789	-7.5
19	39.9	30.2	15.9	5.5	0.4	4.7	1.4	1.7	0.3	1.5648	55.8	4.788	-7.9
20	38.5	29.2	22.0	2.1	0.4	4.6	1.3	1.6	0.3	1.5749	55.9	4.796	-6.6
21	39.5	29.9	15.8	5.5		4.7	3.0	1.3	0.3	1.5665	55.3	4.795	-7.5
22	39.2	29.8	15.7	5.5		4.6	3.8	1.1	0.3	1.5671	55.4	4.775	-9.0
23	39.2	29.8	15.6	5.4		4.6	4.1	1.0	0.3	1.5669	55.1	4.723	-13.6
24	39.2	29.8	15.7	5.4		4.6	3.8	0.9	0.6	1.5661	55.6	4.789	-7.7
25	37.7	34.4	14.4	3.4	0.4	6.9	0.3	1.9	0.6	1.5518	54.9	4.792	-9.0

## 重量百分数

13	40.0	27.0	6.0	12.0	0.5	10.0	0.5	3.0	1.0	1.5429	59.8	4.703	-10.6
14	40.0	27.0	8.0	2.0	0.5	10.0	0.5	11.0	1.0	1.5574	56.6	4.772	-8.0
15	35.0	31.0	6.0	4.0	0.5	9.0	0.5	13.0	1.0	1.5568	55.0	4.788	-8.4
16	34.0	33.0	6.1	2.0	0.5	9.9	0.5	12.0	2.0	1.5504	55.1	4.785	-8.5
17	34.0	33.0	6.1	2.0	0.5	9.9	0.5	11.0	3.0	1.5489	55.1	4.814	-6.2
18	35.0	31.0	8.0	4.0	0.5	7.0	0.5	13.0	1.0	1.5681	55.8	4.789	-7.5
19	35.0	31.0	7.0	5.0	0.5	7.0	2.5	11.0	1.0	1.5648	55.5	4.788	-7.9
20	35.0	31.0	10.0	2.0	0.5	7.0	2.5	11.0	1.0	1.5749	55.9	4.796	-6.6
21	35.0	31.0	7.0	5.0		7.0	5.5	8.5	1.0	1.5665	55.3	4.795	-7.5
22	35.0	31.0	7.0	5.0		7.0	7.0	7.0	1.0	1.5671	55.4	4.775	-9.0
23	35.0	31.0	7.0	5.0		7.0	7.5	6.5	1.0	1.5669	55.1	4.723	-13.6
24	35.0	31.0	7.0	5.0		7.0	7.0	6.0	2.0	1.5661	55.6	4.789	-7.7
25	32.0	34.0	6.1	3.0	0.5	9.9	0.5	12.0	2.0	1.5518	54.9	4.792	-9.0

表 3 平均折射率 $\eta_e$ 为1.66—1.64色散值 $\nu_e$ 为45—50的玻璃例子

熔化物号	克分子百分数											$\eta_e$	$\nu_e$	$\delta$	$\Delta\nu$
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ZnO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
27	29.1	29.1	20.9		5.0	1.4	7.6	3.2	3.7			1.6280	46.7	4.926	-6.0
28	28.1	30.3	25.6		1.1		7.4	3.1	3.6	0.8		1.6191	48.7	4.874	-7.9
29	34.5	29.2	17.0	3.6	4.7		2.7	3.0	0.8		4.5	1.6351	43.1	5.010	-3.5
30	37.5	27.7	18.5	2.3	4.4		2.6	2.9	0.4		3.7	1.6211	45.6	4.934	-6.5
31	35.0	27.7	23.2		1.8		4.7	2.8	0.4		4.4	1.6277	44.7	4.960	-5.3
32	33.8	28.6	24.0		4.6		2.7	2.9	3.4			1.6210	49.6	4.872	-7.1
33	34.0	28.8	20.5		1.1		4.5	4.4	2.6	4.1		1.6157	47.1	4.908	-6.9
34	32.6	27.6	21.0	1.3	3.0		3.4	3.2	2.7	5.2		1.6262	46.1	4.912	-7.6
35	31.5	27.6	22.7	1.3	0.6		4.3	3.9	3.2	4.9		1.6287	45.8	4.934	-6.2
	重量百分数														
27	21.9	25.6	7.9		5.1	4.0	9.8	4.9	20.8			1.6280	46.7	4.926	-6.0
28	21.9	27.6	9.9		3.1		9.8	4.9	20.8	2.0		1.6191	48.7	4.874	-7.9
29	27.9	27.6	6.9	3.0	5.1		3.8	4.9	4.8		16.0	1.6351	43.1	5.010	-3.5
30	31.9	27.6	7.9	2.0	5.1		3.8	4.9	2.8		14.0	1.6211	45.6	4.934	-6.5
31	29.9	27.6	9.9		2.1		6.8	4.9	2.8		16.0	1.6277	44.7	4.960	-5.3
32	27.9	27.6	9.9		5.1		3.8	4.9	20.8			1.6210	49.6	4.872	-7.1
33	25.9	25.6	7.9		1.1		5.8	6.9	14.8	12.0		1.6157	47.1	4.908	-6.9
34	24.4	24.1	7.9	1.0	3.1		4.4	4.9	15.2	15.0		1.6262	46.1	4.912	-7.6
35	23.4	24.1	8.4	1.0	0.6		5.4	5.9	17.2	14.0		1.6287	45.8	4.934	-6.2

所生产的玻璃经化学分析当与其熔炼所用之混合物成份相比时其成分没有显示出任何重大的化学变化。

根据实际情况的光学要求，具有正和负 $\Delta\nu$ 值的透镜可以相互留间隔，可以胶合在一起或铸成至少一正和一负层或多数其正和负值交替或配合的这样正、负层的完整层片组合单元。

在申请者的共同未解决的专利申请书中N0542035中，泄露出具有反常部分色散 $\delta_e = \frac{n_z - n_f'}{n_f' - n_c'}$ 的冕牌光学玻璃，具有正偏差 $n + \Delta\nu_e$ ，它是从按磷酸铝重量45%—55%和5—10%碱土磷酸盐作为玻璃生成体组成的混合物熔炼的，并且任意地含有从碱氧化物重量10—20%，Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd的氧化物15—30%与达10%TiO<sub>2</sub>组成的组中选择的添加剂。

我们要求：

1. 具有以 $\nabla\nu$ 值表征的反常部分色散的冕牌光学玻璃是从主要由下列组成的混

合物熔化：

24—52%克分子SiO<sub>2</sub>，

25—35%克分子B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，

从碱元素氧化物组中选择10—25%克分子%

2—8%克分子Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，

从二价元素锌、镉和铅的氧化物组中选择到10%克分子，

从铈和铈氧化物组中选择 1—7 %克分子。

2. 具有用 $-\Delta\nu_e$ 表征的反常部分色散冕牌光学玻璃是从主要由下列组成的混合物熔化：

24—52%克分子SiO<sub>2</sub>，

25—35%克分子B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，

从碱元素的氧化物组中选择10—52%克分子，

2—8%克分子Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，

从二价元素锌、镉和铅的氧化物组中选择到15%克分子，

从铟和铋氧化物中选择1—7%克分子，  
从锆、镧和钨的氧化物组中选择到15%  
克分子。

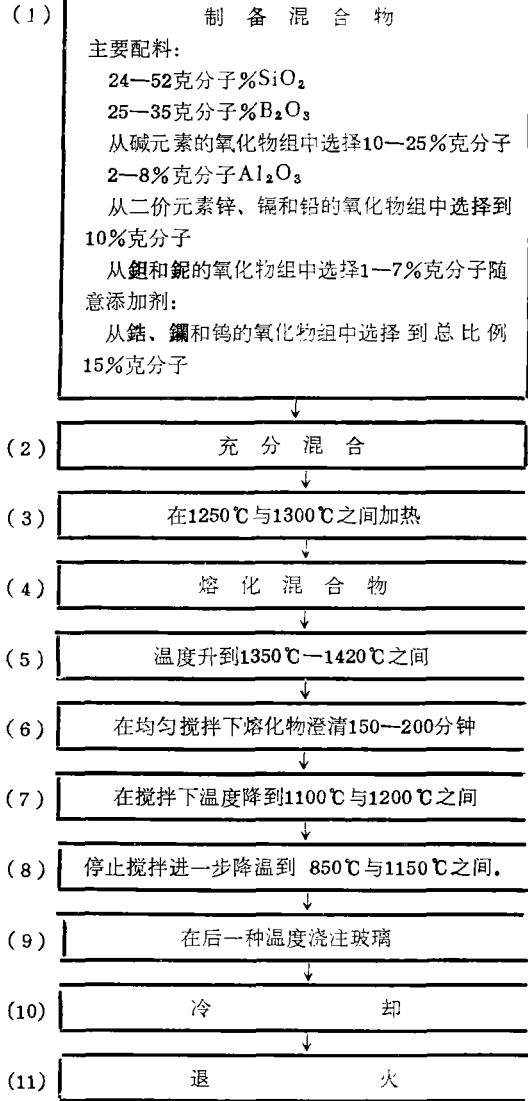
3. 如第1点要求中的冕牌光学玻璃混  
合物由下列组成：

混合物的成份	克分子%	重量 %
SiO <sub>2</sub>	43.9	35.50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.1	28.45
Li <sub>2</sub> O	10.5	4.25
Na <sub>2</sub> O	3.0	2.50
ZnO	0.9	1.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	9.00
ZrO <sub>2</sub>	2.4	4.00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.3	13.80
WO <sub>3</sub>	0.4	1.50
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		(0.25)

4. 如第1点要求中的冕牌光学玻璃混  
合物由下列组成：

混合物成份	克分子%	重量 %
SiO <sub>2</sub>	30.1	21.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.1	25.6
Li <sub>2</sub> O	18.7	6.8
Na <sub>2</sub> O	1.5	1.1
PbO	2.6	7.0
ZnO	3.1	3.1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	1.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4	9.0
ZrO <sub>2</sub>	2.3	3.4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.9	20.8

-  $\Delta\nu$  值反常部分色散的硼硅酸  
盐冕牌光学玻璃制造方法的流程图



引用的参考文献

美国专利

2,576,521 11/1951 Kreidl et al.....106—54  
2,745,757 5/1956 Geffcken .....106—54  
2,866,712 12/1958 Weissen-berg et al.....106—47  
3,143,432 8/1964 Brömer et al.....106—54  
3,174,871 3/1965 Geffcken et al.....106—54

外国专利

863.352 3/1961 Great Britain

译自美国专利 3,529,980