

镀膜光学零件在热带地区 防止破坏的保护方法

本文的目的是研究镀膜光学零件在提高湿度与温度条件下防止其破坏的保护方法，因为在热带国家使用光学仪器的时候镀膜涂层是不稳定的。镀膜表面在可变湿度的空气和升高到50℃温度作用下会变坏。要完成所提出任务的复杂性就在于，在挑选防护涂层的时候，必须考虑到对它提出的一系列要求。

这些要求应具有：

- 1) 在大光谱区透明度；
- 2) 相当的折射率和厚度，以使被镀膜玻璃的反射系数值不增大；
- 3) 镀膜的薄膜坚固地固定在表面上的能力（不改变膜层的机械强度）；
- 4) 抗热带条件潮湿作用的性能。在热带环境可能发展霉菌的条件下涂层的材料不应当是细霉菌作物的培养基。

在解决所提任务的时候我们企图用两种方法提高镀膜薄膜的化学稳定性。第一种在于作成更密实的薄膜，而第二种是把附加的一种防护涂层涂在光学零件上。

较密实的镀膜薄膜的制作是在比一般光学零件镀膜工艺所采用的温度较高的情况下实现的。但是甚至在生产条件下要在 350℃ 与 500℃ 加热实际上是难于实现的，不会使薄膜的稳定性有显著的变化。

在选择防护涂层时我们曾试验过12种有机化合物，其中有各种胶，树脂和硅烷。但是只有采用氯硅烷才能得到有效的防护。

在最近几年有大量文章讨论了在各种电绝缘材料，陶器和玻璃上形成硅有机化合物的疏水薄膜的问题。应该特别注意 *Долов* 与 *Воронков*^[1]、*Андрианов* 与 *Соболевский*^[2]、*Роков*^[3]、*Ханьяр*^[4]、*Анд-*

рианов^[5]、*Голубцов*^[6]。

Баас、*Хайг* 与 *Мак Грегори*^[7] 也进行了应用疏水的有机涂层的可能性研究。作者们建议在惰性液体中应用 2% 硅树脂，以便在眼镜透镜与镜子上制备疏水平面，在那里要求相当好的光透射及高反射。

Вессель^[8] 报导关于用玻璃与氯硅烷蒸气互相作用的方法在玻璃表面上作成疏水薄膜。他认为，对玻璃表面疏水可以采用氯硅烷，其溶液和树脂，乃是多硅有机化合物。作者指出在用含有 *Стеарил* 或者 *Лаурил* 组的硅有机化合物的时候制备特殊的疏水。

Бауш 与 *Ломб* 公司工作人员 *Коулс*、*Шульц*、*Левь* 与 *Уатл*^[9] 的工作作了相似的研究，其目的是寻找光学零件的防护涂层。他们研究了应用五十种不同塑料与树脂型物质作为防护通风和水的破坏作用与受灰尘和布料擦洗时受磨擦的机械表面的涂层可能性。

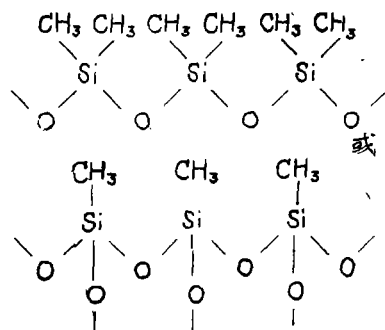
Яспрובה 的文章^[10] 讨论未镀膜光学玻璃的化学稳定性的提高问题。

但是在现有关于提高未镀膜光学玻璃对潮湿空气作用的化学稳定性的大量文章情况下我们在文献中还没有找到对镀膜光学零件表面防护的任何线索。仅有的片断不全的报导指出，要根据镀膜零件是否位于光学系统的内部或者就是它的外表面的情况而采用必要的各种镀膜的方法。

在任何表面上防护的疏水薄膜的形成机理是以水解硅有机单体和在表面上湿气吸附的或者与本身衬垫物的材料相互作用为基础的。

由于水解作用和凝结水份在表面上将呈现出看不见的稳定薄膜。它们的疏水特性是由有机原子团 (CH_3) 的存在决定的, 这种原子团经常朝向周围空气的方向; 最极化的疏水组处在玻璃表面的附近。

硅氧烷链在玻璃表面上的分布可以用下列形式表示:



实 验 研 究

用各种型号的光学玻璃片和透镜进行了全部的实验。采用正钛和正硅酸乙醚的水解液通过二层和单层方法把玻璃样品镀膜。

把二甲基双氯硅烷、二乙基双氯硅烷、甲基三氯硅烷及其混合物作为氯硅烷作了试验。当玻璃在二甲基双氯硅烷的蒸气中加工时可获得良好的结果。将已镀膜的样品在相对湿度为100%的大气中保持1个小时, 然后移到容量为15升的玻璃器皿中。器皿上面用一个带两个孔的盖子盖上。把搅拌器插到这两孔其中之一, 而把滴液漏斗插到另一个孔上。为了避免硅树脂液体的溅射滴液漏斗有个进入专门固定在器皿底部的小杯的加长端头。

玻璃样品用的夹具和装有形成潮湿大气用的水杯在器皿里面。借助滴液漏斗引15—20滴硅树脂液体入器皿, 样品在此液体蒸气的大气中保持15—20分钟。

从器皿取出的样品在室温空气中保持1—2小时以便完成水解作用, 然后镀有双层膜的样品在温度为100℃的恒温器中加热

一小时, 而镀一层膜的样品(用浸蚀或硅乙醚水解方法制备的) 在120℃加热2小时。

在不改变镀膜工艺程序时可以作成双层镀膜的防护。

在同样的加热温度(80—120℃)下, 看来单层膜是比双层膜疏松。因此在有单层镀膜玻璃的表面制作疏水膜必须在该种玻璃于300℃加热之后进行。

用两种方法控制了疏水的程度。第一种方法——定性——是把几滴水涂在要防护的表面上。如果水不沿着表面流动并冲洗一下不留任何痕迹, 那么可以认为表面是疏水的。第二种方法——定量——用一种水平安置的显微镜测量润湿角, 在镜筒上固定一个划分为360°的圆盘和沿着它滑动的指针。

润湿边界角的测定可以确定, 疏水程度无论玻璃成分、还是与防护的疏水膜的加热湿度都有关系(表1)。镀上硅有机疏水膜表面的润湿边界角值在98—104°极限内变动着。

表 1 在各种温度下镀上疏水膜的玻璃表面润湿的边界角值

玻璃型号	边界角值				
	未加热	在 t° 时加热之后			
		60℃	100℃	125℃	250℃
TK 2	102	103	—	102	—
БФ17	102	100	—	103	—
ТФ 1	99	100	99	—	—
ТФ 7	100	101	101	—	—
ТФ10	99	100	100	—	98
ОФ 1	100	98	98	100	99
TK 4	105	104	106	100	103
TK 4	103	103	104	98	101
TK 4	102	—	99	101	102

按照文献资料制备的疏水膜寿命长, 对光线和磨擦作用稳定, 不用热的肥皂水冲洗。膜层可以用机械方法或者氟化氢酸、碱或 *Бупромид* 铝的液体来消除。

防护的疏水膜不改变积分的反射系数之

值。表2列出镀上两层膜的各种型号玻璃的积分反射系数在用氯硅烷加工之前与之后的测定结果。

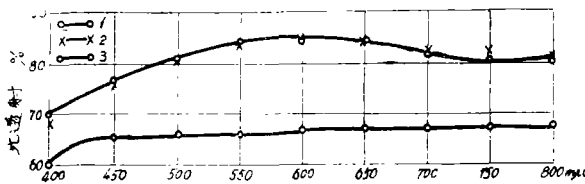
在KIO373M反射计上以精度达0.1%测出积分的反射系数。

为了查明样品在氯硅烷蒸气中防护之后的透明度(用各种方法镀)与测定光线在玻璃中的光谱透射把玻璃成叠堆着,因为一块

玻璃板的透射变化不大。每叠由3—5块两面镀膜的玻璃组成。用CΦ—4分光光度计以精度达1—1.5%进行了测定。在图1和2上列出一些成叠玻璃(相当于10个单层与6个双层镀膜与防护表面的玻璃)的透射系数的光谱曲线。从图1和2看到,疏水膜不降低镀膜玻璃的光透射 防护之后镀膜样品的光学或机械特性都不变。

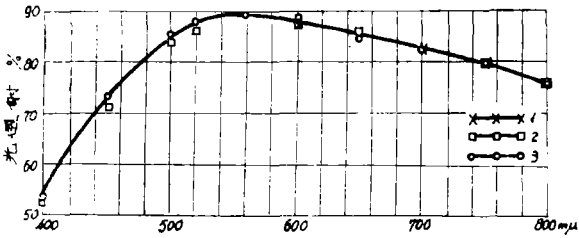
表2 镀膜与防护玻璃的反射系数值

R (%)	玻璃型号	TΦ3	K8	БК10	TK6	Φ1	Φ4	БΦ6	БΦ7	ОΦ1
加工前	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	2.1	1.9	2.1	2.1	2.1	1.9	2.3	2.3	2.1
加工后	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	2.2	1.9	2.0	2.2	2.2	1.9	2.4	2.3	2.0



1—疏水之前; 2—疏水之后; 3—没有薄膜的K8玻璃。

图1 在用氯硅烷防护前后10个单层镀膜表面玻璃的透射光谱曲线



1—镀膜之后; 2—疏水之后; 3—在室内作152次反复试验之后。

图2—防护与在腐蚀室内试验之后具有6个双层镀膜表面的玻璃透射光谱曲线

根据常用的方法,对各种途径镀膜的28种型号玻璃进行了在氯硅烷蒸气中的处理。在模拟热带条件的房间里检验防护效率。

室内工作有一定周期,按时延续;在这段时间内温度从50变到30℃。在前50分钟内输送热水蒸汽,因此温度上升并产生100%的相对湿度。在后10分钟把干燥的冷空气输送到房间内,结果温度降到30℃。每小时的周期都自动地从头开始。

经过一定数量的周期试验之后就可以从房间里拿出样品,用酒精冲洗并在蒙上一层水气的时候用10倍放大镜观察。头一次观察进行了5—10周期,以后观察经过30—50周期。当蒙上一层水气后用10倍放大镜就能看见破坏痕迹的时候,这个表面就算坏了。

在表3列出试验的结果。必须指出,没有防护的样品表面在房间内试验3—5周期之后就已经破坏了。

为获取样品光学特性的定量曲线在房间内对样品试验之后就测定镀膜与防护玻璃的光透射与光散射。

在图3与图4上示出的成叠玻璃的透射光谱曲线是在潮湿房间内于258与396试验周期之后相应具有10个双层和单层镀膜表面的玻璃上的。从图3与4看出,虽然肉眼甚至都可观察到表面破坏的痕迹,但是透射的光谱曲线没有显著的变化。试验结果说明,仅在镀

表 3

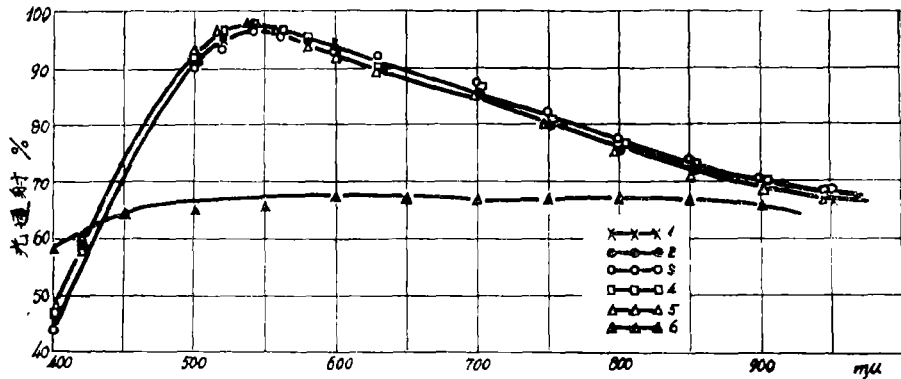
玻璃型号	化学稳定性组		在发现表面破坏裂痕之前在房间里试验周期数		
	对潮湿	对酸性	单 层 膜	双 层 膜	
	的大气	液 体	用10倍放大镜	用10倍放大镜	内 眼
K 3	Π	1	218	100	200—250
K 8	A	1	90—168	80—100	100—200
БК10	A	4—5	110	50—100	100—200
БК4	A	1	78	100—150	150—200
TK 2	A	3	50—70	100	100—200
TK 4	A	5	—	70—100	130—160
TK 6	A	5	0	70—100	100—250
TK10	A	5	0	—	80—100
TK11	A	5	0	—	30—50
TK15	A	5	0	—	
TK16	A	5	0	—	60—100
TK20	A	5	0	—	38
TK21	A	5	0	—	15
Φ 2	A	1	8—100	80—150	150—250
Φ 4	A	2	60—90	—	190
БΦ 6	A	1	140—140	30	80—100
БΦ 7	A—Π	5	—	50	100—190
БΦ17	A	5	—	—	60—100
ОΦ 1	A	5	0	50	50—100
ТΦ 1	A	3—4	130—170	50	60—100
ТΦ 2	A	3	—	—	80—100
ТΦ 3	A	5	—	—	100
ТΦ 5	A	5	50—100	50	50—100
ТΦ 7	A	5	50—150	50	50—100
ТΦ10	A	5	—	50	50—100
БΦ16	A	5	0	30	50
ЛΦ 5	Π	1	100	30	50—80
ЛΦ 7	Π	1	—	30	50—70

膜表面显著破坏的时候可以看到光透射的减少。在表 4 上示出的是决定于表面破坏程度的光透射的降低情况。显然，尽管没有防护的样品经过很大周期数的试验，防护样品的光透射比它的下降要小得多。

此外，还测定了光的漫射（表 5）。从表 5 看到，防护的疏水膜不会使镀膜样品的光漫射恶化。双层方法镀膜的与在氯硅烷蒸气中防护的玻璃的光漫射系数在 50 个周期之后是不变的，但是没有防护样品的光漫射系数

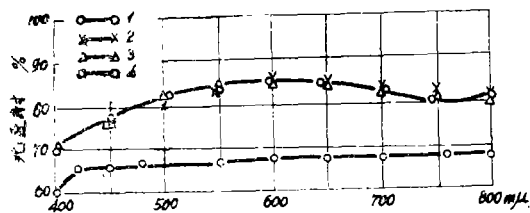
却显著地增大。

完成的工作结果允许把所有的试验玻璃分成两组。经得住氯硅烷防护的玻璃是属于第一种。它们的表面在氯硅烷蒸气中处理时间内与在腐蚀房间里紧接着作试验的长时间内都不受破坏。经不住在氯硅烷蒸气中处理的玻璃应属于第二组。它们的表面或是被斑点、或是被灰色膜层复盖。重晶石冕牌玻璃包含在这组，这种玻璃含有大量的氧化钡及氧化硼与小量的氧化硅（小于 30—34%）。



1—在镀膜之后的瞬间； 2—镀膜后经过1周； 3—疏水之后； 4—在房间里试验100个周期之后；
5—在房间里试验258个周期之后； 6—没有薄膜的K8玻璃。

图3 经过防护并在潮湿房间里试验之后具有10个双层镀膜表面的成叠玻璃透射的光谱曲线：



1—疏水之前； 2—疏水之后； 3—396次试验周期之后；
4—没有膜层的K8玻璃。

图4 经过防护并在房间里试验之后具有10个单层镀膜表面的成叠玻璃的透射光谱曲线。

为了避免第二组玻璃表面的破坏，建议在有氨气时把它们在氯硅烷蒸汽中作处理。

氨气是在氯硅烷水解作用过程中排出的氯化氢中和时所必须的。

表4 在潮湿房间里试验之后具有10个双层与单层镀膜表面的成叠玻璃光透射的变化

	没有保护			在 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 蒸汽中防护的					
	单层		双层	单层		双层			
	K8	БК10	TK5	K8	K8	БК10	K3	K8	БК10
在房间里试验的周期数	21	17	18	24	396	164	304	458	204
透射率的减少	2—5%	2—6%	6%	6%	1%	0%	1%	2—3%	1—1.5%

表 5 在腐蚀房间里试验之后具有10个双层镀膜表面的成叠玻璃的光漫射系数的变化

叠 号 码	镀 膜 方 法	防 护	光 · 漫 射 系 数 %	
			镀上薄膜之后	在腐蚀房间里试验27个周期之后
1	没有镀膜	无防护	0.6	6.9×
2	没有镀膜	无防护	2.6	3.9
3	双 层	无防护	0.4	4.8×
4	双 层	防 护	1.3	1.9×
5	双 层	无防护	0.4	2.1
6	双 层	防护	0.4	0.9

* 以拆开形式成叠放在房间里

但是二组玻璃在潮湿房间里试验以后显示出比第一组防护玻璃的稳定性更差。

结 论

1. 在每小时温度从30下降到50℃与相对湿度为100%时镀膜的光学玻璃的试验表明, 它们的无防护表面经过5—8个试验周期后就破坏。

2. 可以推荐从氯硅烷蒸汽中制备的硅有机化合物的疏水膜作为镀膜光学另件表面的防护涂层。

3. 分类目录№78的大部分用疏水膜防护的玻璃经得住大约100个试验周期。含有约35%氧化硅的玻璃防护不那么有效。

4. 可以不改变镀膜工艺过程进行双层镀膜表面的防护

5. 单层镀膜表面的防护只在镀膜过程中对薄膜在温度为300℃下加热之后有效。

6. 用氯硅烷蒸汽处理镀膜玻璃不改变其光学与机械特性

译自“OMII”№ 2

cmp. 58. 1957

[琦玮译、叶铁树校]

(上接第59页)

可通过光栅控制和可变焦距提供电子放大。

RBV管也可以作电学贮存器件用, 其总的高性能特性差不多。光电导靶既允许顺次地也允许并行的接受光学的以及电学的输入数据。光学的擦除方式使得工作周期的效率很高。

回束管全部高的性能和高度的灵活性允许在如下的领域中广泛应用:(1)带有远距离数据传递的实时侦察;(2)光学/电子学

显微镜;(3)数据的取回、编辑和传递;(4)电子照相释码;(5)对特殊传感器数据、贮存信息、计算机输出等等进行显示的扫描变换以及(6)信息的贮存和处理。

译自“Electronic Imaging Systems”

P88—119(1970)

[班显辅译, 贾欣志校]