

# 非镀膜光学零件在热带地区防止化学腐蚀的方法

## 在模拟热带气候条件下玻璃受破坏的最主要形式

当考虑到热带气候的特殊性，可以预料到，在热带国家使用光学仪器时，与金属部件、油漆涂层、皮的附件一样玻璃另件将要变坏。

热带气象的特点——气温高与空气湿度大以及因此而经常下雨——这些必然大大地加速通常在光学玻璃上观察到的主要毛病的发生：出现寄生的（而在继续破坏的阶段就是浑浊的）斑点与微小的吸水薄层。在玻璃另件表面上露水降落与凝固的交替现象也许特别危险，在温带气候使用光学仪器几乎不得不碰上这种现象。老谢尔特（Раушерг）观察了在布拉西利亚照相物镜透镜的破坏情况以及我们所进行的实验室试验都证实了这些提法。

对某些最普遍推广型号的光学玻璃的抛光样品进行过研究（按图1表示的方式安排），仪器模型的气隙为0.1—0.4毫米，仪器的成品是从可以用作出口物品（望远镜Б8×30的照相机—“爱好者”、显微镜МБИ-1）的工厂批件中取来的。样品与仪器的模型保存在模拟热带气候的房间里并按下列规程工作：在温度50℃时供给水蒸汽40分钟，然后在10分钟之内打入温度为50℃空气，在后10分钟给室温的空气（此时温降到30℃）。仪器保存在这样的房间里：空气湿度为100，在每昼夜前8小时温度为40℃，而其余16小时为20℃。

原来在容易适应室里大气的玻璃样品表面上（仪器外部另件的模型）很快会出现用抹布都擦不掉的破坏痕迹。在最稳定的玻璃

К8上这些痕迹显现出不透明的颗粒（用抹布擦不掉），它们在已干的各水滴的边缘上。在不稳定的玻璃（TK型号）上破坏的痕迹乃是模糊的小斑点对应于点滴与玻璃接触的表面（图2与图3）。经过1—2周期试验在

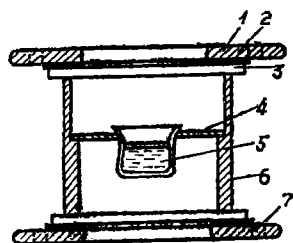


图1 模型示意图

- 1—金属垫圈，2—胶皮衬垫，
- 3—玻璃圆盘，4—支架，5—
- 装液体的小杯，6—铝管。

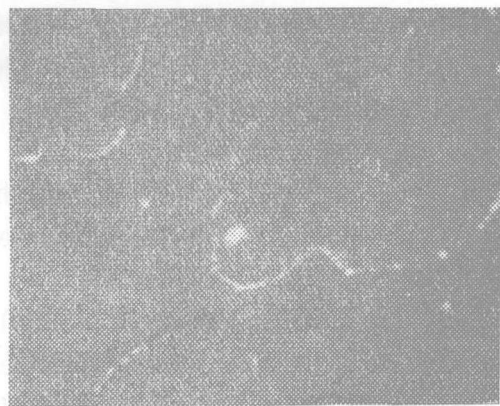


图2 在模拟气候房间里经过2个周期试验之后K8表面形状。

80倍放大与按暗场原理照明的显微镜之下看到这样破坏的症状。在8—12个周期之后所有型号的玻璃上用肉眼就能看到破坏。当在

房间里继续保存的时候玻璃的表面就变模糊。

在仪器模型（内部另件模型）的BK 6圆片玻璃上，甚至在最小宽度的间隙中，经过54个周期试验之后找到了很厉害的吸湿薄层与用抹布擦不掉的破坏痕迹。

考虑到在实验室气候的房间里对违背仪器试验遇到的警告（根据热带的实际条件很像人造条件的假设），我们进行了后两个周期的一系列试验。K 8 与 K 3 玻璃圆片放在密封可靠的模型中，在它的内部借助注入容器的硫酸保持85%湿度（温度为50℃的时候）。在一些热带地区观察到这样的温度与湿度（虽然它们超过全年平均值）。

在一个月之内这些模型每昼夜各有9个小时在温度为50℃恒温器里并且15个小时在室温里，这应当使玻璃上产生湿气的冷凝作用。

装有K 3、K 8、BK 6、BK10、TK 6玻璃圆盘的另一部分模型在一个月之内连续不断地保存在温度50℃与湿度85%的情况下（无热冲击）。

结果指出，在所有被试验玻璃的表面上形成了在显微镜之下可见的痕迹，在前三种型号的玻璃上有点滴的液体，而后两种玻璃上有最小的点（大概是晶粒）。

将仪器保持在按昼夜周期进行工作（参看上面）的房间里75个昼夜，然后检查其光学另件的表面状态结果，指出：

a) 光学另件的所有外表面，在水滴冷凝的地方(TK 6、TK11、TK 8、K 8、Φ1玻璃)受到破坏；镀膜层变坏得很厉害。

b) 在光学另件的内表面上在没有密封部件（照相机—“爱好者”的透镜），以及在四个望远镜目镜中的两个与在显微镜的聚光镜上发现有点滴(K 8、TΦ 1) 或干燥点(TK 8、Φ 4) 形状的痕迹；镀膜层没有受到损坏；

b) 棱镜的全表面、物镜的内表面、望远镜全部四个目镜的六个透镜度面始终是干

净的；在四个目镜中的两个与在其它另件的表面上没有发觉到痕迹。

上述证明，在热带条件下不仅外部的光学仪器另件，而且完全可能，内部的光学仪器另件要受到损坏。因此出口仪器要带到热带国家去，对于工业部门就提出了探索适当的保护光学另件方法任务。



图3 在模拟气候的房间里试验5个周期之后TK10玻璃的表面形状。

## 在模拟的热带气候条件下 保护玻璃的各种方法的 效率比较

酸—石蜡的保护方法·目前酸—石蜡方法<sup>[2]</sup>是在温和气候条件下保护硅酸盐玻璃免受化学破坏的最有效方法。当然考虑到，它也是适合在热带国家使用的仪器玻璃另件的防护。在模拟气候房间里作了与最小稳定性（按斑点性质（пятнаемость）的第五组—TΦ 4，BΦ 7，BΦ17，TH 9）有关系的保护玻璃的试验指出，为了在玻璃表面能够看到初始的破坏症状（在两周期之后没有保护的玻璃上曾已发现的症状），必须作从50（使用TK 9玻璃的情况）到260（TΦ 4）次周期的试验。假如在房间里作按拟定的各种条件进行被保护的稳定玻璃（它在温和气候使用时不要求保护）的KΦ 4，Φ 1，Φ 4试验，那么要产生表面明显的破坏，甚至 405

个周期还是不够的。

最近已为许多型号的硅酸盐玻璃，使其用作热带仪器零件材料而采用酸—石蜡保护创造出一些最佳的条件。在所有的情况下被保护的玻璃在模拟气候的房间里经受了50个周期以上的试验(TK型玻璃)，而多半都超过150个或更多的周期。同时许多上述的玻璃可以根据非常重要条件与后来的双层镀膜相结合。

在许多技术指南的文件中介绍了作酸—石蜡保护的方法。因此，苏联国内的工业现在也许就有最简单又便宜的方法，其中一个最可靠的方法就是保护用于热带国家工作的光学仪器零件。

我们看到，对玻璃斑点稳定（按斑点性质分1组与2组）的零件用一种酸性处理，不用后面的石蜡方法就是足够的保护。但是这种处理方法对按斑点区分的3、4、5组玻璃零件的保护来说是完全不够的（尤其是对没有斑点的，但有薄层危害的玻璃）。后者应当在最万不得已的情况下用在光学系统中，它们一定要经过酸—石蜡保护。

硅树脂保护法·具有极大效力的酸—石蜡保护法毕竟有在某些情况下难于使用的缺点。重要的在于说明用酸性加工时出现的研磨抓伤，因为抓伤会降低所防护的光学零件表面的光洁度。虽然有克服这种现象的方法——用较小的金刚砂正确地更换大块的与增大抛光的持续时间（在工厂生产中检查）——对一级表面光洁度零件的保护不能不推荐酸—石蜡保护法。如果成功地找到了在光学零件上制备出不引起表面光洁度变化的防护膜的方法，问题就解决了。

在寻找制备这样薄膜的方法中我们注意到硅有机物质，这些物质在最近几年来广泛地用作墙壁材料、密封绝缘、布和玻璃器皿等用的疏水剂<sup>[3]</sup>。依靠氯硅烷水解作用制备的并以液体或汽相镀在光学零件上的疏水膜我们作了防护性能的检查试验。同时通过如下方法广泛地改变了疏水状态：1)增加用蒸

汽加工的时间(达40分)；2)增加液体的浓度；3)薄膜的回转积层；4)应用乙基与丁基的派生物代替广泛使用的甲基氯硅烷；5)为了完成薄膜物质的水解进行用水辅助加工。

用22种型号的玻璃作了试验，其中有按斑点与沉积物分组的各种样品。按处在模拟气候房间里各个时期的玻璃表面状态与在进行改进的显微试样条件下形成点滴吸湿薄层的速度检查保护效力<sup>[4]</sup>。

试验指出，虽然在所有加工状态下玻璃表面具有急剧表现出的疏水性能，但在大多数情况下不能把硅树脂薄膜当作光学零件的保护手段。在疏水过程中第五组许多的斑点玻璃的表面在蒙上淡白薄层或者甚至全模糊的同时受到氯硅烷水解产物—盐酸强烈的破坏。某些薄层有害的玻璃(BΦ3, KΦ3, BK2)，尽管有疏水膜，在同无保护玻璃同样的周期内蒙上点滴吸湿薄层。那组的其它玻璃(K9, ЛΦ2, Φ8, ББК1以及K3)初见好像是受保护的，因为甚至在试验20小时之内在它们上面没有形成薄层。如同在这些玻璃上面形成成千个非干固点滴一样，使其表面一次蒙上一层水气是足够的（形状与普通的吸湿薄层相同）。看来我们把它称为“剩余水气”的这个现象类似于硅有机漆的痕迹会使汽车挡风玻璃产生污斑。南萨乌叶尔(Рамзауер)<sup>[5]</sup>指出，在全镀膜之前那样的玻璃不能擦净（在雨点落在它上面的时候）。

用疏水物质保护薄层危害的玻璃失败是由硅酸盐膜的结构特点决定的，因此，液体水不能透过这层膜，但蒸汽却容易通过它（同时就使复面的疏水或为可能）。只有将硅有机薄膜镀在温和气候中是稳定的而且无斑点和无薄层危害的某些玻璃（例如K8和Φ1）上的情况下才能得到良好的效果。在100个试验周期之后在显微镜上可看到这些型号玻璃的疏水样品上的破坏情况。其它的玻璃（包括用于制作刻度盘和网的BK10和BK5在内）早在16个试验周期之后用眼睛就看到了破坏。（下转第68页）

分地符合原来的想法； $\text{SiO}_2$ 和 $\text{SiO}$ 膜的折射率分别为1.48和1.9。没有达到能再生的中间折射率。对于这些膜层与基片的附着力和抗磨损性能是优良的。

$\text{MgF}_2$  被选作为低折射率的溅射材料，镀  $\text{MgF}_2$  膜提出了可考虑采用惰性气体以及反应溅射技术的问题。企图用氟利昂14 ( $\text{CF}_4$ )分压来镀 $\text{MgF}_2$ 膜相当成功的。但是，所制备出来的膜非常软，而且很容易地像薄

纸一样从基片上取下来。

过去的经验表明：假如基本沉积常数被重复，厚度与时间的关系可以很好地来监控制备光学薄膜的膜厚，这是由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  证实的。结果表明，重复性是在所需的光学厚度 $\pm 2\%$ 以内。

译自“JOSA”Vol.63, No. 4,

P.493A, 1973.

(王哲译、琦玮校)

## 镀膜厚度的测定

Elcometer 公司推荐了精确和非破坏地测定表面膜厚的三种仪器，譬如测定铁或非含铁金属基体材料上的涂料、电镀、塑料、橡胶和环氧树脂的厚度。

这些仪器就是通称的Minitector系列，每种仪器设计为承担特定范围的任务，用字母F、N和FN来表示。F型测定磁基体上的非磁性膜，N型用电学方法测定非含铁基体上的非传导膜，而FN型能测定以铁和非含铁为基体的材料。凭借接触探头里的电磁和涡电流感应线圈就可测定膜厚度，探头进行

操作时用高频或低频取决于金属基底是含铁还是非含铁。用两个9伏的电池和电源充电器作这些线圈的动力源。用一条1.5米的电缆线连接这个探头并且探头转接器的范围适应于难测量的位置。探头移动之后，仪表有一个易保留那个数值的“同步装置”。从零到2.5毫米可提供14个尺寸的选择（米制的或英国法定的单位）。

译自“Electrical Review”

Vol. 197, No. 17, P553.

(于和平译)

(上接第65页)

因此，对光一机工业来说硅酸盐的保护使人兴趣不大并且仅适用于最稳定的玻璃。看来，用这样方法来保护有薄层危害的玻璃由于出现“剩余的一层水汽”的可能性甚至是有害的。我们注意到，后一种论断对于用连续疏水法把双层膜镀在有薄层危害的玻璃作成的另件上的时候将保持自己的活力。

氧化保护法。我们检查了一种加工仪器另件方法使之适于热带国家应用的可能性，这种方法早已用来保护在温和气候条件工作的磷酸盐彩色玻璃与晶体作成的光学另件。Бердюгина<sup>(9)</sup>推荐的方法在于把锌镀在制品表面上（阴极喷雾法），这种锌后来被氧化成氧化物极薄的一层。那一层不改变表面的光学性能，但是保护表面免受潮湿大气的作用。这种方法本身简单，容易实现，因为现在玻璃另件表面加工的真空过程广泛地用在光学

机械工业中。但是看来，氧化锌保护的硼酸盐的彩色玻璃在模拟气候的房间里作50个周期试验，破坏程度与无保护的玻璃一样。经受不住50个试验周期的磷酸盐玻璃的性能也就是这样。应该指出，用氧化锌保护的滤光器УФС1与УФС2有时变得很模糊。

在进行用氧化锌保护的彩色硅酸盐玻璃的试验时得到了很好的结果。其中的大多数经受住50个试验周期，但是在100个周期之后在所有的玻璃上看到了模糊现象。可以明确地断定，玻璃垫片（在其上面镀上薄膜）的化学稳定性越差，氧化锌的薄膜破坏越快。

最近 Бердюгина 作了用氧化铝膜以及阴极喷镀方法保护玻璃另件的试验。这些膜的保护玻璃以其它的好得多并且应该得到认真的研究。

自译“ОМП”№1, стр.52, 1957

(琦玮译)