

化学作用对光学玻璃的影响

引言

折射，色散和透射是光学介质的决定性特性，也是光学设计人员一开始就感兴趣的。但是，对于光学结构中选择光学介质来说，就不仅是这些光学特性是决定性的了。在一定的情况下，由于空气潮湿的侵蚀使决定功能的光学介质表面会出现风化。因此，化学腐蚀对玻璃的多种应用具有重大的意义。甚至在机械加工中由于手汗的影响就已经产生了化学腐蚀。特别是显微镜中的第一片透镜很容易受到化学剂的腐蚀。

目前有一部分光学塑料，(如：VFB Carl蔡司 JENA 研究的 olps)其结构示出很高的抗化学性能。因此与这种光学塑料比较，玻璃更容易受到酸，碱，水以及空气的侵蚀。这说明：评价光学系统的功能和成像质量，主要是根据光学系统使用的光学玻璃在较长的时期之后对化学剂腐蚀的稳定性。

光学玻璃由于其化学成份的变化较大，因此对化学剂的反应也不同。这种反应从很好的抗腐蚀性直至表面的完全溶解。不同的反应决定于不同类型的玻璃，有时决定其光学特性所要求的特殊的化学成份。因此，光学设计人员势必要使玻璃的化学和光学特性二者协调。

关于化学成份与玻璃可腐蚀性之间的关系曾进行过许多的科学研究，虽然求得了很多有关各个氧化物的作用的规律，但是，没有得到因组合变化而引起的化学腐蚀性改变的定量结论。因为，不同的玻璃成份在其反应过程中和化学腐蚀性互相之间的影响是一

个复杂的过程。而且结构也有影响。

1. 玻璃的化学侵蚀

光学玻璃表面受到酸，碱，水，包括空气潮湿和中性盐溶剂的腐蚀。

手汗，空气中的二氧化硫，以及化学活性制剂的光学检验会产生酸腐蚀。这种酸腐蚀的特殊意义在于：把光学玻璃成份相应于它的酸敏特种等级。

在酸腐蚀的时候，玻璃表面进行了酸的渗透，渗入的氧离子和使表面结构起变化的碱和碱土离子之间作离子交换。这样，或者玻璃被完全破坏，整个玻璃成份被溶解，或仅仅只是玻璃个别成份与表面离开来。后一情况是，保留下玻璃表面上的低折射率的硅胶层，这种胶层经过适应于其厚度的干涉，呈现薄膜颜色，即产生斑点，如果斑点呈褐色或蓝黑色时，对光学元件干扰很大。

在酸腐蚀时侵蚀的速度区别很大。这是因为每一种玻璃都会或多或少地形成一个保护层，而与酸腐蚀作用的持续时间有关，于是抑止酸侵蚀作用。在光滑的玻璃表面形成蓝黑层示出了被损坏的玻璃厚度，用 $2n$ 的硝酸溶液在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下所需时间在2秒与 10^4 小时之间。

虽然，通过氧化钠或氧化钾（或碳酸钠或碳酸钾）的溶液进行碱腐蚀对玻璃表面腐蚀较之同样浓度的酸更严重。但是，与实际中光学玻璃表面的酸腐蚀做比较，碱腐蚀是次要的。但对工业用玻璃，直接受到碱腐蚀的时候，以及光学玻璃因空气潮湿而风化的时间就不同了，在此形成了次级碱液。

表 1

各厂对光学玻璃风化腐蚀检验

玻璃制造厂	方	法	级别	指	标
Sovirel (法国)	—	—	—	—	—
Nový Bor (捷克)	用100℃蒸馏水进行玻璃粉碎检验;利用0.01n的HCL滴定		5	所消耗的HCL或Na ₂ O毫克	
Jalena Cora (波兰)	在20至25°和80℃的水中风化		3	观察: 80倍、检验时间30和90天或3和10小时	
Bausch 和 Lomb (美国)	在温度为50℃和时间为28天水饱和状态的大气中的风化		5	在正常的室内照明条件下观察	
Chace Pilkington (英国)	热力学等级(温度, 空气湿度的变化)目视判断		6	实际状态	
Ohara (日本)	在24小时内温度为50℃、空气湿度为100%下的风化		3	浑浊性测量标准玻璃SK16	
Hoya (日本)	在24小时内温度为50℃相对空气湿度在85%的风化		3	浑浊性测量 Ba CD 16	
玻璃工厂 Litkario (苏联)	温度为50℃, 空气湿度73%时或温度为80℃, 空气湿度为73%时的风化		3	观察: 80倍无放大检验时间5小时20小时或10小时	
VEB Schottl 耶拿 (东德)	气候: 50℃、85%相对空气湿度、空气循环		4	观察: 25倍(立体)检验时间5和20小时	
玻璃厂 Mainz	气候交变腐蚀在40和50℃; 100%湿度节奏每小时变一次		4	散射测量检验时间30, 100, 180小时	

硷的腐蚀会均匀地使玻璃晶格分解。因为强碱能破坏玻璃网中牢固的 Si-O-Si 的组织, 并将玻璃作为硅酸盐溶解掉。玻璃的腐蚀厚度与温度有很大关系。与酸腐蚀中大大悬殊的腐蚀速度比较, 硷腐蚀的值为 0.03 至 0.07 微米/小时。在 50℃ 处于 0.5n 的苛性钠溶液的作用下, 腐蚀速度相对是稳定的。这就说明玻璃对酸的敏感区别很大。而对硷的敏感区别很小。

中性盐液或玻璃表面形成硅胶层, 或将玻璃表面剥蚀掉。也可能两者兼而有之。酸敏玻璃在 0.5n 的氯化钠溶液中剥蚀速度与适当的苛性钠溶液的剥蚀速度一样大。

水与玻璃表面的反应类似于稀酸与玻璃表面的反应, 即通过水的离解产生氢离子, 渗透玻璃之后, 通过离子变换在硅胶层形成改变晶格的阳离子。当然, 水的腐蚀作用比酸的腐蚀作用要小。因为水腐蚀形成的强碱反应物能溶于水, 所以这种反应产物可以通过水带走。而且根据这种情况玻璃可以逐

层剥蚀, 因此对玻璃表面没有次级反应。

相反, 在空气腐蚀下不可能产生此种情况, 反应产物(钠或钾溶液)不被带走, 而是留在玻璃表面, 并与玻璃形成次级反应。在这一风化过程中, 原来的水腐蚀变为硷腐蚀。这种腐蚀可以将玻璃晶格溶解掉, 根据这种情况玻璃将会逐层地剥蚀。玻璃被风化了。

因为在光学玻璃中主要出现的腐蚀是酸腐蚀以及和空气湿度的腐蚀(汗, 空气中 CO₂, SO₂ 与水的化合), 所以玻璃厂家将检验限制在光学玻璃的酸和风化腐蚀上。相反, 对于工业用玻璃说来硷液强度的资料还是有用的。因为玻璃与硷液有直接的接触。

2. 玻璃的化学腐蚀 检验的问题

检验玻璃的化学腐蚀的问题在于: 实验条件下, 从经济角度出发, 不可能重现在制

造和使用当中那样多种不同的对于玻璃的影响，这样检验也就不可能给实际中出现的所有问题以明确的解答。

这个问题由于每一个玻璃厂家所使用的检验方法的差别而更加尖锐化了。图1示出关于风化检验。由于玻璃化学腐蚀（这个溶解过程是由潮湿，水和酸引起的）是一个复杂的渗透过程，而这个过程又与许多因素有关。（如：腐蚀剂，温度以及反应物）。所以不同的检验方法不能够互相比较。对于利用给定的腐蚀剂进行的特殊检验的结果，不能任意援引到其它方面。例如：一种玻璃根据结果被认为稳定性极好，与此同时，这种玻璃根据其它的方法检验却被认为抗腐蚀性很差。

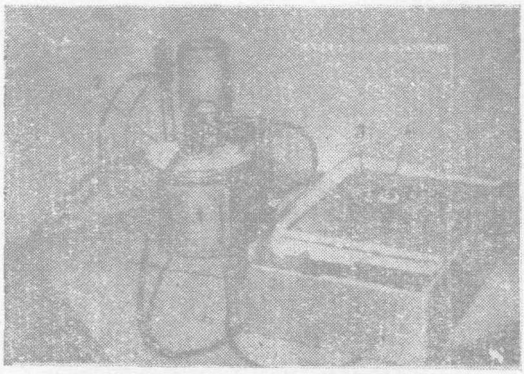


图1 测定光学玻璃斑点灵敏性的测量台（1.恒温器，2.泡沫塑料盒，3.铝台，4.样品）

玻璃厂在酸腐蚀中使用的检验方法的区别也很大（表2）。这里主要讲表面检验方法和粉碎检验方法。利用适当的玻璃表面层被破坏后达到的给定干涉色的时间进行分类，这种方法是表面检验方法。粉碎方法则是，在酸对玻璃砂柱渗透时将被溶解的玻璃量做为酸敏的标准。

TGL 方法检验酸腐蚀是一种玻璃粉碎检验方法。此方法可以根据被溶解的玻璃量把玻璃分成三个酸级（表3）。经过腐蚀速度的改变在三个按时间排列的检验步骤中掌握酸腐蚀的时间关系。腐蚀速度由单位时间内所溶解的玻璃量确定。

文献10示出了实际的光学玻璃的三个酸级，由于在研究光学系统时注意到，具有严重酸腐蚀的玻璃（酸级3）不能用来制做第一面透镜，因此尽管化学可以腐蚀光学系统，但使用者没有反对意见。

然而，此种分类在光学加工中是粗略的，所以人们常常还要参考一些旧的酸敏资料^[8]。首先是选择三级玻璃，2级与3级之间的玻璃的酸敏性资料，因为在加工过程中这些都示出了对所谓斑点灵敏度的情况。但此种情况在粉碎检验中不出现。

特别是由于手汗的影响产生斑点，这种斑点经过清洗无法去除。于是增加了废品。因此在加工中判断玻璃的状态可以运用此种方法，即将相同的斑点色当做实际中将出现干扰的指标。而不像粉碎检验方法那样去求出整个溶解的量^[9]。

由于上述的原因，同时为了能够快速而又费用不太大地对不同厂家的玻璃进行化学腐蚀比较测量。选择了文献九中的方法，此种方法在对光学玻璃化学敏感性测定时具有工艺上的根据，即确定光学玻璃的斑点灵敏性。而且确立了相应的标准和试验。

3. 光学玻璃斑点灵敏性的测定

实现光学玻璃的斑点灵敏性检验是以醋酸盐做为腐蚀剂的，其4.6的pH值大约相当于加工中不断出现的手汗的作用仿效实际情况仅用很少的液体量。在检验玻璃的平面抛光的表面上留下具有最大深度为0.25毫米球状的特殊检验槽。当中有几滴标准的醋酸盐。检验在25℃。样品放大在铝制的坯上。此种铝坯将在绝缘塑料的泡沫塑料箱内，由恒温液体浸荡。温度在25℃时需要形成第一级褐蓝色所需的时间作为玻璃斑点灵敏性分类的依据。表4示出了斑点灵敏性的五个级。第二至第五级的玻璃是对斑点敏感或很敏感的。

表 2

不同玻璃厂家对光学玻璃酸腐蚀的测定

玻 璃 厂 家	方 法	等 级	备 注
Sovirel (法国)	— 根据文献 8 使用 0.5n HNO ₃ 和标准醋酸盐 — 粉碎方法, 溶解在 0.1n 的 HNO ₃ 和标准醋酸盐中	5mm ₃	5 级
Nový Bor(捷克)	—	—	—
Gora (波兰)	根据文献 8	5	—
Baush 和 lomb (美国)	根据文献 8	5	—
Chahce Pinki- ngton (英国)	根据文献 8	7	腐蚀强度, 腐蚀形式
Ohara (日本)	— 根据文献 8, 用 0.5n HNO ₃ 和标准醋酸盐 — 用水和 0.01n HNO ₃ 的粉碎方法; 100℃	6	5 级
Hoya (日本)	用 0.01n HNO ₃ 的粉碎法, 100℃	6	
玻璃工厂 Citk- arino (苏联)	类似 8、0.1n 醋酸 2 脂, 50℃	4	—
Schott	粉碎法、用 0.1n HNO ₃	3	△v 侵蚀的 时间过程
玻璃工厂	用标准醋酸和钠酸冲剂测定敏污性	6	—

表 3

根据 TGL 方法测定酸级

醋 级	耐 酸 腐 蚀 性	溶解量 mg/25 分钟
1	好	0 至 30
2	中等	30 以上至 100
3	坏	100 以上

用 25cm² 0.1n 硝酸在 25 分钟, 温度 250℃ 下侵蚀粉状的 4cm² 的固态玻璃。时间: 7 分钟 (1 次), 9 分钟 (2 次) 每分钟的溶解量 (V₁, V₂, V₃)

$$25\text{分钟的总溶解量 } \Delta = \frac{100V^3}{V_1} = 100\text{in}\%$$

a V₁ > V₂ > V₃: 腐蚀下降 (形成保护层)

b V₁ = V₂ = V₃: 腐蚀为常数

c V₁ < V₂ < V₃: 腐蚀上升

} 与时间有关

表 4

光学玻璃斑点灵敏性

等级 FLE	在 25℃ 标准醋酸盐作用下产生蓝褐色的时间
0	>100 小时
1	50……10 小时
2	10……50 小时
3	1……10 小时
4	12 分钟至 1 小时
5	<12 分钟

腐蚀时间与温度有紧密的关系, 其中根据 Arrheius-反应式平均腐蚀速度是指数式

地随着温度的上升而增加。因此必须注意恒

(下转 11 页)

传递函数值为:

	D $up = 0$ $\Delta l = -0.1$	$D_0, D_{s_0} P.T.F$ $up = 0.707$	$D_0, D_{s_0} P.T.F$ $up = 1$
5	0.939	0.977 0.914 0.111	0.965 0.899 0.056
20	0.453	0.809 0.196 0.365	0.695 0.174 0.172
	$\Delta l = 0$		
5	0.883	0.980 0.812 0.028	0.980 0.797 -0.066
20	0.135	0.703 -0.040 0.083	0.741 -0.066 -0.284
	$\Delta l = 0.1$		
5	0.766	0.932 0.662 -0.056	0.953 0.651 -0.187
20	0.069	0.222 0.097 -0.333	0.385 0.043 -0.586

(上接40页)

定的检验温度是25℃。问题在于:酸敏玻璃在胶合的时候,经过不可少的加热到达80℃时,粘胶中当时含有的酸加速了对玻璃的腐蚀。把对Schott玻璃所做试验结果与实际光学加工中已经众所周知的薄膜敏性玻璃加以比较示出很好的一致性。所有这种玻璃,如SK₁₆, SK₂₂, SK₂₄, BaSF₆, BaSF₈, SSK₅, SF₆和SF₅的斑点灵敏性是3级至5级。对苏联玻璃的研究用各种检验方法得出不同的结果。许多根据文献^[11]分为第三级的苏联玻璃示出一种对于斑点灵敏性有很大的区别。

4. 镀膜的玻璃表面的斑点灵敏性检验

镀低折射的光学薄膜(T涂层和T-3涂层),由于阻滞或降低了化学腐蚀而提高了光学元件的抛光玻璃表面的稳定性。但是并没有对将要受到腐蚀的玻璃层进行彻底的保护。不是任何情况下都能由于镀膜而提高耐化学腐蚀性。可由大气试验证明。

根据文献九对T和T3涂层的镀膜玻璃使用斑点灵敏性检验。由于玻璃的型号、化学状态及表面在涂敷之前的特性,镀膜表面示出了不同的情况。

译自“Feingerätetechnik” 75. 10. 436-439
(张联维译,卢寿枏校)