

# 热应力对光学玻璃均匀性的影响

赵文兴 王大珩

**摘要:** 玻璃在加压状态下退火后, 它的物理性质, 例如折射率、密度等, 与非加压状态下退火的玻璃比较, 变化很大。这种现象被称为玻璃的“热应力效应”。本工作使用在弯曲加压下退火的矩形棒状玻璃样品, 利用干涉法研究了五种光学玻璃的折射率热应力效应。

在光学玻璃的退火过程中, 当冷却经过玻璃的退火温度范围时, 在玻璃毛坯中产生了热应力; 由于热应力效应引起了玻璃折射率的不均匀分布。本工作进行了有关热应力对退火玻璃光学均匀性的影响的实验, 并根据实验结果估算了这一影响的大小。

## 一、前言

众所周知, 物质的玻璃态被认为是一种过冷液体, 它在室温下的物理性质, 例如折射率、密度等, 在很大程度上取决于它的热历史<sup>(4-6)</sup>。例如, 对于普通的冕牌或火石牌玻璃, 经过精密退火的玻璃与高温淬火的玻璃在室温下的折射率差值等于 $2\sim 3\times 10^{-3}$ ; 重钡冕牌玻璃, 这一差值约为 $3\sim 5\times 10^{-3}$ ; 而对于重钡火石牌玻璃, 这一差值可高达 $9\times 10^{-3}$ 。玻璃在退火时所承受的机械应力, 也同样影响它在室温下的物理性质。把玻璃封闭于压力为 $63\text{kg}/\text{cm}^2$ 的容器内进行退火, 然后测定其折射率并与在大气环境下用相同的冷却制度进行退火的玻璃比较, 发现其折射率增加了 $15\times 10^{-6}$ <sup>(1)</sup>。这种取决于力学史的热力学现象被称为玻璃的“热应力效应”。

在本文中, 介绍了一种研究玻璃的热应力效应的实验方法。这种方法较以前的研究者<sup>(1,2)</sup>所使用的方法要便利得多。由此, 我们可以较为详细地研究各种光学玻璃的热应力效应。

在光学玻璃的退火过程中, 避免引入不均匀分布的外来应力及消除因玻璃中的温度分布而形成的热应力, 对于确保玻璃的光学均匀性, 是非常重要的。在所进行的退火实验中, 冷却玻璃经过退火温度范围时, 在玻璃中产生了大量的热应力。结果, 热应力效应使玻璃中的折射率形成了不均匀的分布。实验还进一步表明, 对于玻璃中的残余光学不均匀性的存在, 热应力效应起了重要的作用。

## 二、热应力效应

### (一) 实验方法

图1是研究玻璃的热应力效应的装置示意图。在四点弯曲加压状态下的矩形棒状玻璃样品(尺寸为 $130\times 20\times 20\text{mm}^3$ )被四个石英棒所支持, 以避免由于玻璃样品与高温合金钢支板之间的收缩不同而引入的附加应力的影响。整个装置被放在加热炉内。在退火过程中, 炉

内的温度被连续记录；在退火温度范围内，严格地控制冷却速率。

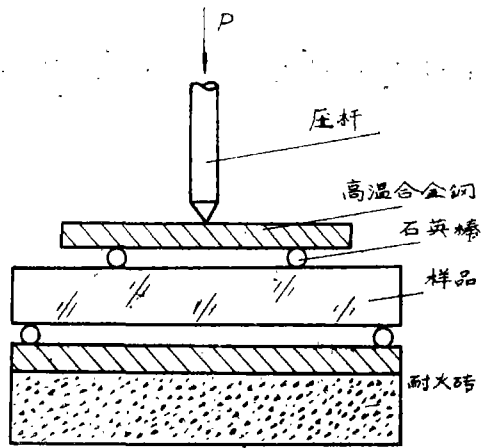


图 1. 研究热应力效应的四点弯曲加压实验装置

退火后，在泰曼—格林 (Tyman—Green) 干涉仪上检测热压玻璃样品的折射率变化。通常，我们在实验室中用干涉法检测一块玻璃的光学均匀性时，为了避免对玻璃的两个平面进行令人厌烦的抛光加工，一般把待测玻璃的两个平面各自贴置一块贴面玻璃 (图 2)。

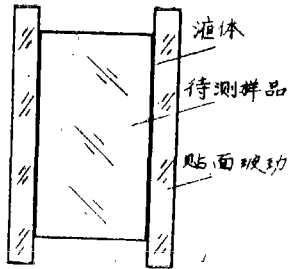


图 2. 在待测玻璃的端面贴置经过精细加工的平面玻璃板，以便于在干涉仪上观测研究。

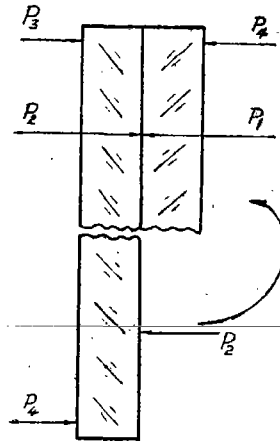


图 3. 矩形棒状样品被从中间分成两部份，然后彼此相对贴紧放置，以便于观测线性折射率变化。

面玻璃是用具备高度光学均匀性的光学玻璃经过精细加工而制做的平面玻璃板。在贴面玻璃与待测样品之间充填液体，液体的折射率与待测玻璃的折射率要尽可能相同，一般要求两者的差值小于  $\pm 10^{-4}$ 。用这种方法，待测玻璃的端面可以不必进行抛光加工，而仅仅加工成具有  $< 0.01 \text{ mm}$  的平直度就可以了。

但是，由于用泰曼—格林干涉仪不能直接测定玻璃的线性折射率变化，所以，用这种干涉法直接测定整块热压退火玻璃样品的折射率分布是非常困难的。解决的方法是用一块与待测玻璃样品相同的玻璃作参照样品，和待测样品放置在一起，同时检测。我们根据热压退火玻璃样品的受力特点，采用了一个更为简便的测试方法；把两块相同热压处理的待测玻璃样品彼此相同放置；而实际上，这两块样品是通过切割一块退火玻璃样品而得到的 (图 3)。

图 4—B 是热压玻璃样品的干涉图。图 4—A 表示干涉图的拍照位置。干涉图由中心被

分为两个部份，每个部份与检测时放置的测试样品（图 3）相对应。在每一部份中，干涉条纹都稍微弯曲，这是由于玻璃中的残余不均匀性造成的。这一问题将在本文后面的有关部份中得到解释。

根据干涉条纹的斜率和玻璃样品在加压退火时内部所承受的外加机械应力，可以详细地测定及研究玻璃的折射率热应力效应。样品内部所承受的外加应力是根据样品的几何形状、梁的支点间距及荷重来计算的。

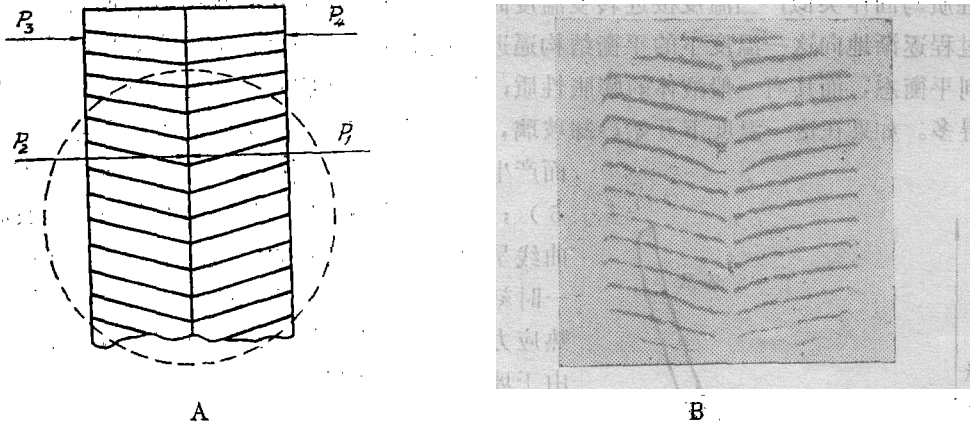


图 4. 热压样品的干涉图

(二) 实验结果

1. 玻璃的折射率热应力效应与玻璃内部的外加应力成正比。这一结果可以从鱼骨状干涉条纹图（图 4—B）中的条纹直接看出。并且，不同荷重下的退火实验进一步证实了这一结论。

2. 把玻璃加热至足够高的温度，即在这一温度下，玻璃可以被认为是液体，在线性冷却制度下采用不同的冷却速率进行退火，发现玻璃的热应力效应与冷却速率无关。

3. 这样，可以测定及计算每一种所研究的玻璃的折射率热应力系数。

4. 值得注意的是，由上述实验得到的折射率热应力系数，恰好等于在三维流体静态压力下退火而得到的折射率热应力系数的1/3。这一结论从理论上是可以想像到的。通过与文献[1]的实验结果进行比较，这一结论得到进一步的证实（表1）。

5. 研究了五种光学玻璃的热应力效应。实验结果列于表1。这里给出的折射率热应力系数是把本实验的观测数据乘以3倍，以便于与在三维流体静态压力下退火的实验结果比较。

表 1. 折射率热应力系数C.

玻璃类型	$\frac{K_0}{516/641}$	$\frac{ZK_0}{620/603}$	$\frac{F_2}{613/369}$	$\frac{ZF_2}{672/322}$	$\frac{LaK_2}{692/545}$	$\frac{BSC^{(1)}}{517/645}$	$\frac{F^{(1)}}{673/322}$
Cs × 10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /kg)	0.72 × 3	0.69 × 3	0.95 × 3	0.92 × 3	1.00 × 3	2.36	2.70

从表中可以看出，尽管由于各种玻璃的化学组成不同而具有不同热应力系数，但它们都具有相同的数量级。

6. 室温下没有观察到由于热压作用而产生的双折射现象。

### 三、玻璃退火过程中的热应力

在一块玻璃的退火过程中，当玻璃从液态向冻结态转变时，由于玻璃中的温度分布，玻璃的中心与表面层之间存在着结构转变速度不一致的现象。与此同时，由于液态的热膨胀系数较冻结态的热膨胀系数大得多，因而表面层与中心面的收缩率也各不相同。这一现象从玻璃的热膨胀曲线可以非常容易地得到解释：从室温开始加热玻璃时，处于冻结态的玻璃的热膨胀性质与固体类似；当温度接近转变温度时，在热力学上处于非平衡态的玻璃结构，通过松弛过程逐渐地向这一温度下的平衡结构逼近。温度进一步上升，玻璃的结构可以非常容易地达到平衡态，而具有一般液体的膨胀性质；此时玻璃的热膨胀系数要比冻结态的热膨胀系数大得多。如果在这一温度下开始冷却玻璃，一个新的相反的热膨胀曲线将会随着温度的变化而产生，但是这一曲线与原来的升温曲线并不重合（图 5）；这是因为在玻璃的转变温度范围内，玻璃的收缩曲线呈弯曲状态，使得玻璃块的中心与表面层之间在同一时刻具有不同的收缩率。结果，当玻璃逐渐冷却时，热应力不断地产生<sup>(1)</sup>。同时，在玻璃的转变温度范围内，由于玻璃的粘度还较小，一部份内应力将会随着应力松弛过程的发生而消失。但是，随着温度下降，粘度随着温度的变化以指数的形式增大起来，以致于所产生的热应力不会完全消失。实际上在这一阶段，一方面由于玻璃内部各部份的收缩率不同而不断地产生热应力，而另一方面则由于应力松弛过程使所产生的部份应力消失掉。随着温度继续下降，后者的作用变得越来越小。经过膨胀曲线的弯曲部份以后，玻璃内部的结构已被完全冻结，新的热应力停止产生；由于粘度过大，应力松弛过程也失去作用。

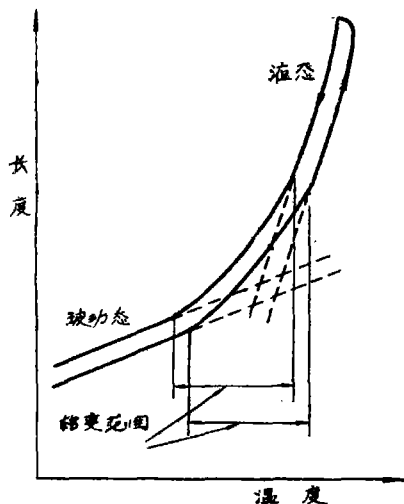


图 5. 玻璃在转变温度附近的热膨胀特性

热应力在退火过程中的产生及存在，通过观察冷却过程中薄片玻璃的应力双折射变化而

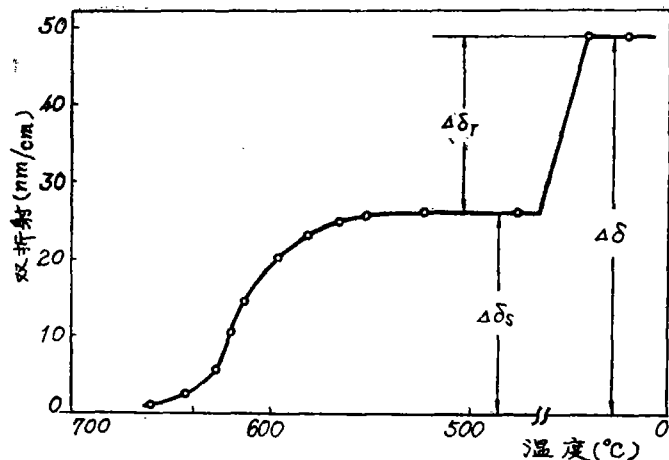


图 6. 在退火过程中应力双折射的变化曲线 玻璃: LaK<sub>2</sub>, 冷却速率: 6.4°C/分钟。

证实。观察结果如图 6 所示。从图中可以看到，当玻璃从高温冷却时，在最初阶段，由于玻璃的粘度较小，所产生的热应力在短时间内被完全消失，因而观察不到应力双折射现象。当玻璃冷却至较低温度时，热应力开始在玻璃中出现，并且随着温度的变化而逐渐增大，最后达到一个固定值而不再变化。热应力产生的温度范围是在玻璃的转变范围，而人们通常所说的退火温度区域也包括在这一范围内。如图 6 所示，当玻璃冷却到室温时，玻璃中各部份之间的温差逐渐消失，其内部产生弹性收缩变形，因而应力双折射值得到进一步增加。

我们把在高温阶段（在转变温度范围内）所产生的热应力称为“结构应力” $\Delta\delta_s$ ，而在室温下的增加部份用 $\Delta\delta_r$ 表示。总的残余内应力为 $\Delta\delta$ ； $\Delta\delta = \Delta\delta_s + \Delta\delta_r$ 。

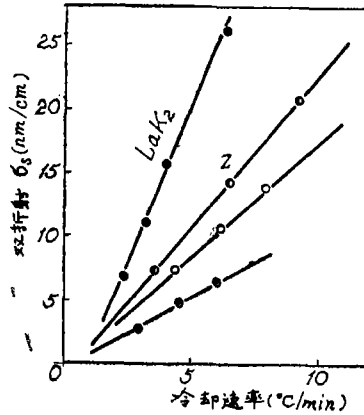


图 7. 各种玻璃的结构应力双折射与冷却速率的关系

表 2. 各种玻璃的残余应力双折射

玻璃类型	LaK <sub>2</sub>	ZK <sub>9</sub>	K <sub>9</sub>	F <sub>2</sub>	ZF <sub>2</sub>
冷却速率( $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ )	6.4	6.6	6.3	6.0	6.3
$\Delta\delta_s$ ( $\frac{\text{nm}}{\text{cm}}$ )	26.2	14.2	10.6	6.5	6.4
$\Delta\delta_s / \Delta\delta$	0.57	0.52	0.46	0.40	0.43
$\Delta\delta_r / \Delta\delta_s$	1.33	1.08	0.85	0.66	0.75

注：薄片玻璃尺寸：40×40×10mm<sup>3</sup>

各种玻璃的结构应力双折射值与在玻璃退火范围内的冷却速率成正比（图 7），对于同一冷却速率，各种玻璃的结构应力双折射值差别很大。同一冷却速率下各种玻璃的应力变化观察结果列于表 2。

#### 四、退火玻璃中的残余折射率不均匀分布

从上述实验结果，我们可以看到，光学玻璃在退火过程中由内应力产生的残余光学不均匀性来源于两个方面：首先是在退火时玻璃中的非均匀分布的热应力引起的折射率变化；其次是由于残余内应力的存在所引起的折射率变化。

为了进一步研究这一问题，我们对较大尺寸的玻璃块 ( $112 \times 96 \times 39 \text{mm}^3$ ) 进行了退火实验。实验采用较实际生产时略大的退火速率，期望突出玻璃的残余光学不均匀性，以便于研究。退火后，在泰曼—格林干涉仪上检测了玻璃中的折射率分布，在应力偏光仪上测定了玻璃的应力双折射。从中心面至表面层的应力双折射差值是用所观察的玻璃中心面上的双折射值乘以 3 倍来近似地表示的，并用符号  $(\Delta\delta)_A$  代表。同样，用  $(\Delta n)_A$  表示从玻璃的表面层至中心面的折射率差。实际上， $(\Delta n)_A$  和  $(\Delta\delta)_A$  表示了从表面层至中心面在玻璃中整个测量光路上的平均折射率差和残余应力差。

表 3 给出了 ZK<sub>6</sub>(620/603) 玻璃在不同冷却速率下  $(\Delta n)_A$  和  $(\Delta\delta)_A$  的实验结果。尽管这些数据也均与退火速率成正比，但我们更关心的是这些数据的物理意义和实际意义。

表 3. 退火玻璃块的光学不均匀性

冷却速率(°C/h)	$(\Delta n)_A \times 10^6$	$(\Delta\delta)_A$ (nm/cm)	$(\Delta n)_A / (\Delta\delta)_A$
33.0	4.10	104.4	3.9
18.3	2.23	57.0	3.9
11.0	1.50	34.5	4.3
5.4	0.59	16.8	3.5

注：表中各值为样品端面（长为112mm的方向）测定值。

对于某一特定玻璃，比值  $(\Delta n)_A / (\Delta\delta)_A$  是一个常数，而与冷却速率无关。对于 ZK<sub>6</sub> 玻璃， $(\Delta n)_A / (\Delta\delta)_A \approx 3.9$ ；对 F<sub>2</sub>(613/369) 玻璃约等于 2.3。以物理意义上讲，这一比值应与玻璃块的大小和退火速率都没有关系，它可以被认为是该种玻璃的不均匀性指数。

为了进一步研究由热应力效应引起的光学不均匀性；我们把上述退火玻璃 (ZK<sub>6</sub>) 分成较小的玻璃块，以释放部份残余内应力，然后检测  $(\Delta n)_A$  和  $(\Delta\delta)_A$  的变化。实验发现，在残余应力除去较多的情况下，玻璃中的折射率分布变化很小， $(\Delta n)_A$  仅从原来的  $2.23 \times 10^{-6}$  改变至  $1.85 \times 10^{-6}$  (表 4)。

表 4. 各种残余应力下  $(\Delta n)$  的变化

玻璃块尺寸	$(\Delta n)_A \times 10^6$	$(\Delta\delta)_A$ (nm/cm)
$112 \times 96 \times 39 \text{mm}^3$	2.23	57
$22.6 \times 65 \times 39 \text{mm}^3$	2.04	30
$22.6 \times 47 \times 39 \text{mm}^3$	1.92	8.7
$18.0 \times 47 \times 39 \text{mm}^3$	1.85	3.6

仅从上述实验结果，我们还不能把  $(\Delta n)_A = 1.85 \times 10^{-6}$  与  $(\Delta n)_A = 2.23 \times 10^{-6}$  的差值解释为残余应力引起的折射率变化。前文已经提到， $(\Delta n)_A$  是关于玻璃横截面上的折射率差值在整个测量光程上的平均估算值。可以设想，真正的最大差值  $(\Delta n)_A$  应是这一测定值的 1.5 倍，即  $(\Delta n)_A = 2.23 \times 1.5 \times 10^{-6} = 3.37 \times 10^{-6}$ 。

由以上的实验结果得出这样一个结论：在退火的光学玻璃中，热应力效应与残余内应力引入的残余光学不均匀性具有相同的数量级；但是前者是一种玻璃结构不均匀性在光性方面的反映，即使当玻璃被加工成镜头或棱镜等光学元件之后，这一不均匀性仍然存在。

上述观点可以通过下面的粗略估算得到进一步的支持。我们利用玻璃的体弹性模量  $B$ 、折射率  $n$ ，由简化公式  $C_B = (n-1)/B$  计算了玻璃的折射率体弹性系数  $C_B$  (表 5)。从计算的数据可以看出， $C_B$  约为  $C_B$  的  $\frac{1}{1.5} \sim \frac{1}{4}$ 。例如 ZK<sub>0</sub> 玻璃， $C_B$  约为  $C_B$  的 1/2。但是，退火时玻璃中的热应力较总的残余内应力要小一半以上，因此，总的来说，热应力效应与残余内应力引起的光学不均匀性具有相同的数量级。

表 5. 折射率体弹性系数  $C_B$ 

玻璃类型	K <sub>0</sub>	ZK <sub>0</sub>	F <sub>2</sub>	ZF <sub>2</sub>	LaK <sub>2</sub>
$C_B \times 10^6 (\text{cm}^2/\text{kg})$	$0.39 \times 3$	$0.33 \times 3$	$0.64 \times 3$	$0.67 \times 3$	$0.24 \times 3$

## 五、结 论

在光学玻璃的生产过程中，对于像钡冕、镓冕等这样的玻璃，要想获得具有高度光学均匀性的玻璃，较普通的冕牌或火石牌玻璃要困难得多。本文提供了有关这方面的实验研究及一些实验结果的解释。

虽然实验采用较实际生产时稍大的冷却速率，以及实验样品相对较小；但是，根据相同的原理，把这些结果应用于实际生产的退火过程是具有一定意义的。

例如，对于 ZK<sub>0</sub> 玻璃这样的重钡冕牌玻璃，以  $1 \sim 0.5^\circ\text{C}/\text{小时}$  的冷却速率退火的  $100 \sim 150\text{mm}$  立方体玻璃，由热应力引入的折射率不均匀性可高达  $1 \times 10^{-6}$  的几倍，这对用于制造大的或高精度光学元件，例如大的棱镜、付立叶变换镜头以及理想衍射光学系统等，不是一个无关紧要的数值。

## 参 考 文 献

- [1] R. D. Maurer; J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, 211.
- [2] H. M. Cohen, R. Roy; Phys. Chem. Glass., 1965, 6, 148—161.
- [3] R. Gardon, O. S. Narayanaswamy; J. Amer. Ceram. Soc., 1970, 55, 380—385.
- [4] A. Q. Tool; J. Amer. Ceram. Soc., 1946 29, 240—253.
- [5] P. B. Macedo, A. Napolitano; J. Res. Nat. Bur. Stand., 1967, 71A, 231—238.
- [6] C. T. Moynihan, et al.; J. Amer. Ceram. Soc., 1976, 59, 12—16.