

低热畸变燧石玻璃的研制

于中洋、李磊、王世焯

一、前言

光学玻璃的折射率是随温度而变化的。为了使用于不均匀温度场的光学系统具有高质量图像，就需要光学系统中采用的光学材料，具有低热畸变的性质。为此国内外近年来研制发展了低热畸变光学玻璃。

热光常数 $W_{\lambda,t}$ 较小或趋近于零的玻璃称为低热畸变光学玻璃。可用以下关系式表示。

$$W_{\lambda,t} = (n-1) \alpha_t + \beta_{\lambda,t} [1-4] \dots\dots\dots (1)$$

式中 λ, t 为波长及温度。因为光学玻璃总是 $(n-1)\alpha > 0$ ，所以要使 $W_{\lambda,t} \rightarrow 0$ ，就必须使 $\beta_{\lambda,t} < 0$ 。而 $\beta_{\lambda,t}$ 的变化，要受玻璃的密度效应和极化效应两种影响。即当温度上升时，玻璃因热膨胀而使密度减小，折射率也变小。同时还由于电子跃迁的本征频率随温度上升而下降，紫外区域的吸收极限向长波方向移动，导致玻璃极化率的上升，则使折射率增大。当温度下降时，折射率又将出现相反方向的变化^(2-4,8,9)。因而玻璃的折射率温度变化，将由上述这两种效应的综合结果所决定，并以下式表示：

$$\beta_{\lambda,t} = \frac{(n^2-1)(n^2-2)}{6n} (\varphi - \alpha) \dots\dots\dots (2)$$

式中 φ 为玻璃的极化率， α 为膨胀系数。因此要使 $\beta_{\lambda,t} < 0$ ，就要使 $(\varphi - \alpha) < 0$ ，这便表现出上述两种效应对 $\beta_{\lambda,t}$ 的意义。因而可以看出，折射率温度系数与玻璃成份及结构有密切的关系。如要使 $\beta_{\lambda,t} < 0$ ，可选取 α 较大、含碱金属氧化物多的硅酸盐和硼酸盐玻璃系统，也可以选择紫外吸收极限波长较小的磷酸盐或含氟的硅酸盐及磷酸盐玻璃系统⁽¹⁻⁵⁾。当然热光常数 $W_{\lambda,t}$ 最终要由 $(n-1)\alpha$ 与 $\beta_{\lambda,t}$ 两项和来决定。根据上述对光学玻璃的特殊要求，我们研制了低热畸变燧石玻璃。

二、玻璃的研制

依据玻璃成份及结构与其性能的关系，我们做了一系列组份选择、试验、对比、调整等工作。首先选取 $P_2O_5-Ba-K-F$ 系统作为基质。 P_2O_5 是主要的玻璃生成体^(9,10)。而且有比 SiO_2, B_2O_3, GeO_2 低得多的 W 值^(9,10) ($W_{SiO_2} = 85 \sim 105, W_{B_2O_3} = 20 \sim 100, W_{GeO_2} = 260, W_{P_2O_5} = -100 \sim 50$)。在一价碱金属氧化物中 Rb_2O, Cs_2O 等 W 值虽然都很低 ($W_{Rb_2O} = -200 \sim -250, W_{Cs_2O} = -350$)，但是由于昂贵而有毒，所以没有很大的实用价值。在常用组份中， K_2O 是 Li_2O, Na_2O, K_2O 中 W 值最低的^(9,10) ($W_{Li_2O} = 80 \sim 82, W_{Na_2O} = -33 \sim 10, W_{K_2O} = -180 \sim -210$)，而且有良好的析晶性及化学稳定性。 BaO 是碱土金属氧化物中 W 值最低的^(9,10) ($W_{BaO} = 220 \sim 280, W_{MgO} = 270 \sim 180, W_{CaO} = 120 \sim 140, W_{SrO} = 30 \sim 50, W_{BaO} = 5 \sim 15$)，

并且有优越的光学性质。氟的 W 值为负值，由此组成的氟磷酸盐玻璃不仅有低的热光性，而且有宝贵的特殊色散性。在此基础上，又引入一定数量比例的 Nb_2O_5 、 SrF_2 、 Al_2O_3 、 TiF_4 以及 MnO 、 ZrO_2 、 PbO 、 TiO_2 等，用以调整各种性能。其中引入 Nb_2O_5 、 PbO 对热膨胀系数 α 的影响表示于图 1 中。从图中可见在等量引入时，对降低 α 值， Nb_2O_5 比 PbO 有更大的作用。这主要是由于 Nb_2O_5 比 PbO 的离子价数大 ($Nb^{5+} > Pb^{2+}$)，离子半径小 ($r_{Nb^{5+}} = 0.7$ ， $r_{Pb^{2+}} = 1.4$)，热膨胀系数也小 ($\alpha_{Nb_2O_5} = -180$ ， $\alpha_{PbO} = 130 \sim 190$)。从图 2 中可以看到引入 $Al(PO_3)_3$ 对 α 值的影响， $Al(PO_3)_3$ 也可看作 $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ ($\alpha_{Al_2O_3} = -40$ ， $\alpha_{P_2O_5} = 87$)， $Al(PO_3)_3$ 虽然有降低 α 的作用，但效果不如 Nb_2O_5 。

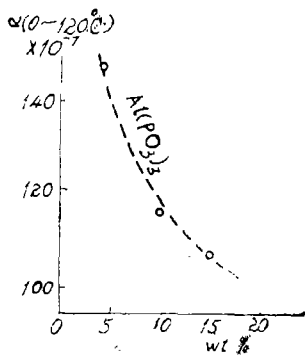


图 1 $50K_2TiF_6 \cdot 50Ba(H_2PO_4)_2 \cdot xPbO$ 或 $\cdot xNb_2O_5$ 系统玻璃的性质变化。

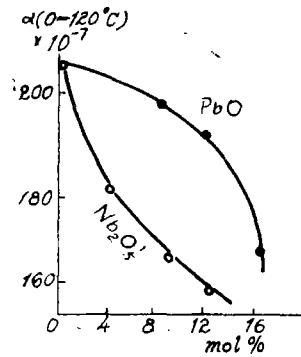


图 2 $25K_2TiF_6 \cdot 25Ba(H_2PO_4)_2 \cdot 10PbO \cdot 8Nb_2O_5 \cdot xAl(PO_3)_3$ 系统玻璃的性质变化。

图 3 是 $Ba(H_2PO_4)_2$ 与 K_2TiF_6 相互置换对光性的影响。由于磷酸盐与氟化物的相互取代，其中阴阳离子变化较多，而且由于 Ti 离子价态变化作用，因而 N_D 与 $N_F - N_C$ 呈弧线而方向相反的变化。

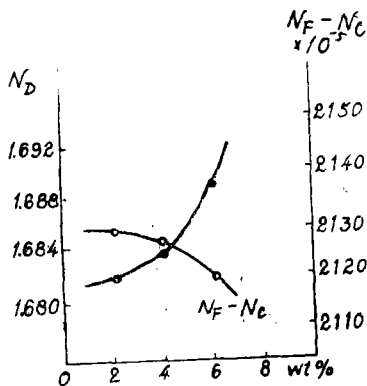


图 3 $(50-x)K_2TiF_6 \cdot xBa(H_2PO_4)_2 \cdot 10PbO \cdot 10Al(PO_3)_3$ 系统玻璃的性质变化。

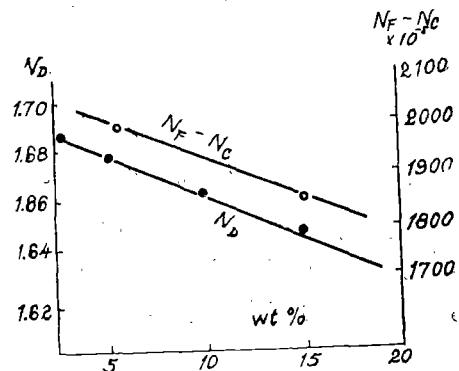


图 4 $20K_2TiF_6 \cdot (35-x)Ba(H_2PO_4)_2 \cdot xKPO_3 \cdot 15Nb_2O_5 \cdot 10PbO \cdot 15BaF_2$ 系统玻璃的性质变化。

图 4 是 $Ba(H_2PO_4)_2$ 与 KPO_3 相互置换对光性的影响，由于只是简单的阳离子 Ba^{2+} 与

K^+ 之间的置换, 所以 N_D 与 N_T, N_C 呈同向的直线关系。

因为 K_2TiF_6 对光性(包括特殊色散性)、热性、热光特性等都有显著影响, 所以我们集中研究了 K_2TiF_6 对某些性质的影响。试验是在: $20K_2TiF_6 \cdot 27.5Ba(H_2PO_4)_2 \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 10PbO \cdot 7.5BaF_2 \cdot 5Al(PO_3)_3 \cdot 10SrF_2$ 克分子百分比组份中进行的。 K_2TiF_6 可以看作是 $2KF$ 与 TiF_4 的组合。比例为2:1, 所以引入 K_2TiF_6 后, KF 比 TiF_4 增加的量快。初期 KF 的影响小于 TiF_4 , 增加一定量后, KF 的影响就成为主要的了。从图5中折射率的变化及图

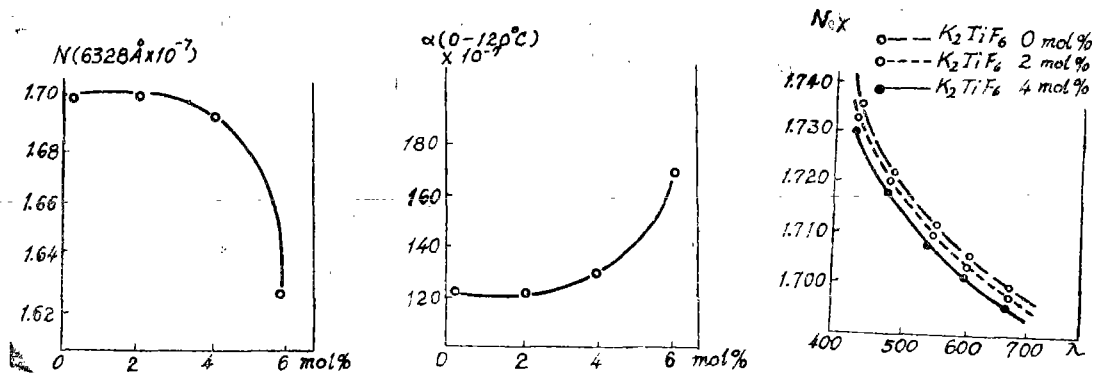


图5 K_2TiF_6 对折射率的影响。 图6 K_2TiF_6 对热膨胀的影响。 图7 K_2TiF_6 对各波长折射率的影响。

6中热膨胀系数的变化来看, 也可以说明。当引入到4克分子%以后, 变化速率有了明显的增加, 这可以看做是 KF 作用的结果。从图7中各波长折射率变化情况来看, 折射率沿着波长增加方向而减少, 并且随着 K_2TiF_6 引入量增加, 折射率变化曲线有规律地向下平移, 也就是说, 折射率变化在各波段的差值基本相同。

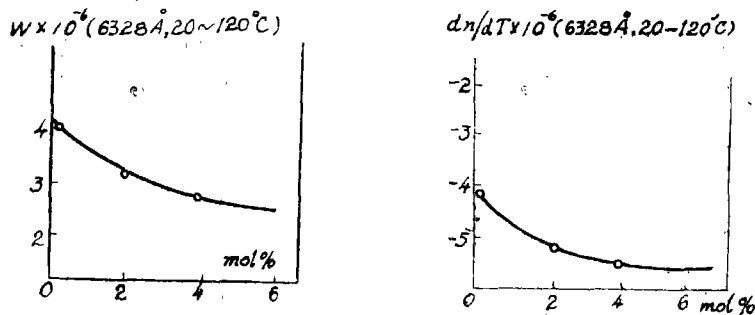


图8 K_2TiF_6 对热光常数 W 的影响。 图9 K_2TiF_6 对折射率温度系数的影响。

从图8、9中可以看到 K_2TiF_6 增加起降低折射率温度系数 dn/dT 及热光常数 W 的作用, 这正是我们所希望的。 K_2TiF_6 的引入对玻璃的消色作用也显著, 原始组份玻璃着深茶色, 当增加到6克分子%时, 基本消除了茶色。我们研制的玻璃组成范围如表1

表 1

化学成分	K_2TiF_6	$Ba(H_2PO_4)_2$	Nb_2O_5	PbO	BaF_2	SrF_2	$Al(PO_3)_3$	ZnO	KPO_3	ZrO_2	WO_3	PbF_2	TiO_2
重量%	10~40	10~40	5~25	5~15	4~10	4~10	5~15	0~10	0~5	0~5	0~5	0~5	0~5

可以得到在 $N_D = 1.50 \sim 1.75, \nu_D = 25 \sim 40$ 范围内所需的玻璃。其性能可以达到 $W < \pm 2.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，并有良好的特殊色散。其光谱内透过率曲线示于图10中，可以看出内透过率曲线从 $350\mu\text{m}$ 起波， $400\mu\text{m}$ 迅速达到 95% 以上，在 $750 \sim 800\mu\text{m}$ ，达到的最大内透过率接近 100%，直到红外区，其内透过率都在 98% 以上。

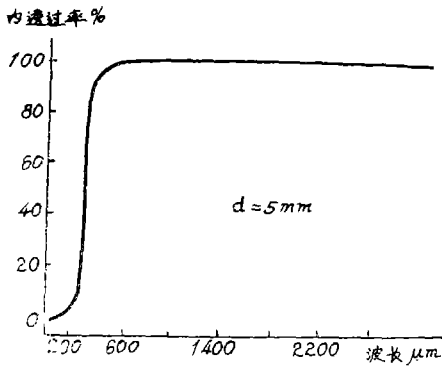


图10 玻璃的光谱内透过率。

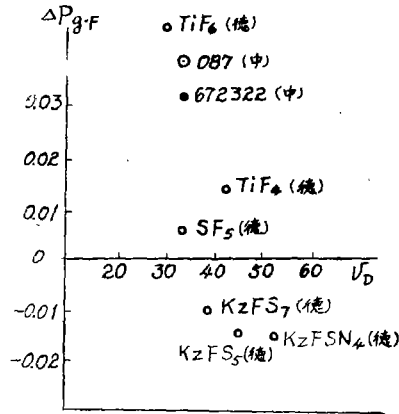


图11 与西德玻璃 $\Delta P_{g..F}$ 的比较。

图11表示出我们研制的 087、672322 玻璃在 $\Delta P_{g..F} - \nu_D$ 图上的位置，清楚地看出 672322 玻璃偏离“正常线”的偏离值要优于同光性的西德肖特厂的 SF5 玻璃。

从表 2 中可以看出我们研制的 087、672322 玻璃可达到或接近国外同类热光稳定玻璃的指标^[6,7,10]。

我们所研制的低热畸变燧石玻璃，可扩大到 8 立升规模，可在 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$ 使用铂容器，采取特殊工艺制造。可提供 $30 \times 150 \times 100\text{mm}$ 尺寸成品玻璃。

表 2 我们与国外热光稳定玻璃的比较

玻璃编号	国别	$W \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$\alpha \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ($30 \sim 70^\circ\text{C}$)	N_D	ν_D
ATF ₂	日本	1.4	119	1.65073	38.05
ATF ₃	日本	1.5	115	1.65363	44.71
AF ₂₂	西德	1.2	103	1.60299	42.89
AF ₂₃	西德	-1.7	123	1.62824	54.09
No 14	西德	2.5	92.1	N_c 1.65105	ν_c 34.5
No 585	苏联	-1.6	-20~70℃ 83	1.5634	66.0
No 936	苏联	0.8	115	1.5826	47.0
KW1	中国	2.0	0~70℃ 122	1.6725	32.2
GWO87	中国	-0.93	141	1.6733	31.86
AK ₁₀	西德	-1.2	136	1.48656	84.47
AK ₁₁	西德	-1.2	133	1.53227	76.39

参 考 文 献

- [1] O. C. Шцавелев, В. А. Ваькина, О. М. П7 1969
- [2] А. А. Мак., О. М. П9 1971
- [3] 小森田藤夫 《光学技术コンタクト》 8 1978
- [4] 虎谏久良, 泉谷彻郎 《窯业协会第20届玻璃讨论会文集》 1979
- [5] U.S. 40 76647 Optical Glass 1978
- [6] 日本保谷厂 《光学玻璃产品目录》 1982
- [7] 西德肖特厂 《光学玻璃产品目录》 1978
- [8] 姜中宏等, 硅酸盐学报 七卷、四期1979
- [9] 千福熹等, 《无机玻璃物理性质计算和成分设计》 1981
- [10] 千福熹等, 《光学玻璃》(第二版) 1982