

日本光学玻璃生产技术与玻璃科研工作

王世焯

中国科学院光学材料及测试技术赴日考察组一行六人于81年11月18日至12月8日在日本进行了三周时间的参观考察。现将参观考察情况，汇报如下。

一、日本光学玻璃的生产技术情况

小原光学硝子制造所建于46年，工厂面积三万平方米，工作人员总数500人，目前连熔及古典工艺均采用，前者是主要发展方向，但产量也各占一半。参观过程中，我们看见了用于古典法的800立升粘土坩埚（40个），及Y形炉料混料机。厂房中有熔炉三台，一台正用400立升粘土坩埚熔化DLF₃玻璃，还看见了破坩法的CF₇A玻璃。厂房内有槽沉炉9台，还有隧道炉。连熔工艺生产的玻璃样品为150×60毫米。有LaK₁₄A、BaSF₈、LaK₁₈A、SF₆、SFS₅A等牌号。连熔工艺我们只参观了退火部份，在传送带上有各种规格的压型制品。由于玻璃表面很透明，不必抛光就可以检验条纹。

在该厂研究所中有20立升玻璃熔炉2台，高频炉1台，漏注炉1台，小熔炉4台。他们是用石英坩埚熔化PK₂磷酸盐玻璃，消除条纹采用过水搅拌棒，也有顶上搅拌的。但都没有看见搅拌器部分。在实验室中有JSM-T₂₀电镜、精密测角仪、折射率温度系数测定仪（-40℃~+80℃）以及萤光计、硬度计及机械、电性等测定装置。

在座谈中，我们提出了稀土玻璃的放射性问题。他们的稀土玻璃没有放射性，成份中都不含氧化钍及氧化镭。延长铂金坩埚寿命的办法是尽量降低使用温度，使用得法可用一年，与使用方法关系很大。小原厂检验玻璃条纹仍然采用溴代萘液体，对 $n_D > 1.7$ 的玻璃，是抛光检条纹。他们研究所中只研究玻璃成份与性质的关系，不搞玻璃结构等基础研究工作。

保谷光学硝子的光学玻璃车间，职工人数为350人。主要生产摄影机、照相机、望远镜、眼镜片及电子学方面所需要的毛坯玻璃。也生产有色玻璃及色温变换滤光片玻璃。我们参观了该厂的“三直”（直接熔化、直接压型、直接退火）连熔新工艺技术。该车间共有连熔线16条。熔炼的品种有钡冕玻璃，重冕玻璃，重燧玻璃以及镧冕、镧燧石等稀土玻璃。目前保谷的大部分产品均已建立了连熔制造工艺。由于直接压制成各种棱镜、透镜等型料后，增加了毛坯玻璃利用率，显著降低了成本，提高了利润，做到了快速交货不超过两周。

在新品种研制方面，保谷有以下新产品：

1. 发展了一批新的特殊色散玻璃，牌号名称有FCD₁₀、ADF₁、ADF₄、ADF₈、ADC₁、ADC₂等。其中FCD₁₀的 $n_D = 1.4565$ 、 $\gamma = 90.37$ ，远偏离正常线，是突出成就，玻璃基质是氟磷系统；

2. 低热畸变玻璃形成了系列，玻璃牌号有ATC₁、ATF₂、ATF₄等。其中前三个品种，耐水性均为一级。 $\alpha = 109 \sim 115 \times 10^{-7}$ ，具有优良的物化性质；

3. 改进了14种玻璃的物化性质，有的化性提高了两倍，有的轻量化达1/3，大多是高

空摄影及航天系统使用的玻璃。

其他材料如新近研制成的AOT_uB功能材料，声光转换效率比原有的AOT_o提高50%，还研制成功了二次及三次谐波玻璃。

明诺塔伊丹工场是明诺塔照相机厂自己配套的光学玻璃厂。他们是自己熔炼光学玻璃，用自己的玻璃生产照相机。这样的单位在日本，还有日本光学等两个单位。伊丹光学玻璃厂有厂房面积1万6千平方米，职工人数550人，其中玻璃科技人员80人。他们的生产方式有粘土坩埚生产工艺及连熔工艺两种。前者产量仅占5%。每年是集中生产一个月时间。其余95%均用连熔法生产。粘土坩埚主要用于熔化温度高于1500℃的玻璃品种的生产。

该厂能生产150种光学玻璃。他们认为从熔炼玻璃到生产照相机的好处是可以按光性公差进行设计。

和保谷厂不同之处，伊丹光学玻璃连熔工艺是采用玻璃渣回炉生产法。玻璃炉料先在粘土坩埚或铂金衬里坩埚中熔化8~10小时后，放入水中炸裂成碎渣，以后再送入连熔炉重熔。经过搅拌、均化、成型、退火变为成品。熔化高铅玻璃采用石英坩埚，玻璃组成中PbO>70%。每台连熔炉均用铂金作衬里，每台炉用的铂金，价值为两亿日元。伊丹工场共有连熔线4条，每台炉子有两台搅拌装置，两个玻璃出口，炉内温度波动允许10℃。生产开始，每15分钟取样测 n_D 一次，正常后，时间间隔延长为半小时，1小时，及2小时。我们参观了该厂连熔生产线的熔化、搅拌、成型及退火的全套设备。还打开炉门看了内部结构，最后参观了工艺程序的控制间，看的很仔细。

二、日本在大学中的玻璃科研工作

在东京工业大学中，山根正之教授的实验室里主要研究低温合成玻璃。他们原来进行的高折射率玻璃光吸收研究过去做了不少工作，现已暂时停下来。此外还进行了原子能废料的玻璃固化研究，还研究玻璃化性及氯化物氟化物玻璃等等。

关于低温合成玻璃的工作，主要是用以解决用普通方法不能制备的容易分相的玻璃的制作。因为高温熔化法能量消耗大，所以用低温合成法制备多组分的玻璃比较合适。不过现在低温合成周期长，成本高，是最大问题，还未到适用阶段。山根正之的研究室，主要研究低温合成的物理现象，对脱水工作研究得比较细致。给我们看了试验过程及合成玻璃的样品。他们的最大口径石英玻璃为 $\phi 10 \times 30$ 毫米。在烘箱中还看见了TiO₂-SiO₂的凝胶及单组分SiO₂。

他们研究了AgX-PbX₂-CsX-CdX₂(X=Cl, Br)系统的成玻璃范围及有关性质。玻璃透红外波段可到25微米。软化温度为60℃。尽管玻璃化学性质很差，但可用于激光手术刀等光学用途。玻璃熔制过程中，氧的影响是很大的，会降低红外透过率，玻璃应在还原气氛中熔炼。熔化氯化物玻璃时，是直接通入氯气。容器采用派列克斯玻璃制成，只通氯气，不作搅拌。是采用测定红外透过曲线的办法来控制氧气分压。

三重大学工学院作花济夫教授无机材料化学教研室研究工作如下：

1. R₂O-GeO₂=(R₂O=Li₂O, Na₂O, K₂O)系统中配位数的变化；
2. 低膨胀玻璃的研究，玻璃系统为Cu₂O-Al₂O₃-SiO₂， $\alpha = 5 \times 10^{-7} \sim -5 \times 10^{-7}$ ，可作出一系列的玻璃；
3. 玻璃组成对碱-铜离子交换及着色影响；

4. 氮化物玻璃的研究；
5. 低温合成法研制氧化物玻璃；
6. 玻璃中水份对玻璃性质的影响；
7. 耐碱玻璃纤维的研制。

三重大学的科研设备是比较齐全的。X射线实验室内有萤光X射线分析、X射线吸收及小型扫描电镜。还有电子探针、差热分析仪、电性测定装置、各种粘度计及激光干涉膨胀仪。作花教授用有机醇化物发展出来的凝胶玻璃已用于制作胃镜使用。玻璃折射率 >2 。他们将有机聚合物与玻璃结合起来，对凝胶法的各种实用可能性进行了试验，已取得了实用成果。

在名古屋大学中，也在进行醇化物合成玻璃的工作，他们是作为纤维材料使用。凝胶法制作的玻璃与一般玻璃有多大程度相似，尚待深入研究。他们用凝胶法研究的玻璃系统有 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ， CaO-SiO_2 等系统。我们参观名古屋工业大学时，丸野重雄教授及阿部良弘副教授的工作对我们启发也很大。丸野重雄教授搞金属及无定型材料。科研工作中将金属，陶瓷和生物物理很好结合起来，发展了新型材料。已发表论文70余篇。研究项目有 As-S ， Ge-S ， Ge-Se-Te 等硫属化合物玻璃及金属在玻璃中的扩散等等。他们发现玻璃中渗入8%的金属，光照后，会扩散到玻璃表面。还研究了波长和扩散的关系。此外还进行了无定形金属（ Ni-P ， Co-P ， Al-Fe 等）的研究工作。

阿部良弘副教授采用定向结晶方法制成了人工骨用 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 结晶玻璃。即在玻璃粘度大时，加上一定张力，然后降温。这种材料抗折强度为5000公斤/厘米²比刚玉大，在玻璃陶瓷中强度最高。和动物的骨骼的亲合性也很好。他们还研制成功了光敏，光热磷酸盐玻璃。玻璃颜色随温度变化，属世界首创。

京都大学曾我直弘教授正研究外层空间使用玻璃的有关问题。他着眼于外层空间对玻璃提出要求，建立了一整套在特殊条件下研究玻璃性质的设备，如玻璃在失重条件下，性质的改变以及超高压，超低温下玻璃性质的改变等等。想法很新颖。预计全部工作在1988年完成。

我们参观的最后一所大学是神户大学，土桥正二教授一直在这里工作。由于土桥正二教授已退休，只剩下河本洋二一人搞玻璃。他们研究玻璃表面化学，硫属玻璃，半导体玻璃，玻璃分相，还有核废物处理工作。非氧化物玻璃熔制是在石英管中进行，先抽真空达到 10^{-3} ，保持一段时间，再封闭加热升温，这样可以使爆炸的机会减少。原料用单质粉料进行混合。如 $\text{GeS}_2\text{-GeS-LaS}$ 系统一律用元素引入。

土桥教授指出，光学玻璃新品种可以发展氟磷玻璃，另外红外波段的激光玻璃要求也很迫切。在神户大学的实验室中，有X射线衍射仪三台。其它如扫描电镜，差热分析仪等材料研究的必需设备都具备。科研手段很齐全。

三、有关研究所的情况

日本的国立研究所中，筑波的无机材质研究所科研设备是最完善的。但他们对玻璃的科研工作开展的不多，主要研究晶体。他们主要科研手段和设备如下：

1. 超高压电子显微镜，电压1仟仟伏，50万倍，可以看见 $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ 等晶体的原子分布结构，在日本及全世界属最高水平；
2. 高压合成可达到14000T，合成BN，制作刀具，硬度接近金刚石；

3. 高温高压单晶合成炉升温可达4000℃, 用氢气保护, 压力为100大气压。

他们研究的玻璃系统有 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统。熔化温度为 1500~1550℃, 主要研究玻璃的高强度及高电阻性质, 用于电子陶瓷方面。 Al-Ca 玻璃也在进行研究。筑波科学城是在72年建成。包括筑波大学在内, 共40个国立研究所。在科研装备方面是世界第一流的。外单位人员包括外国科技人员对某些课题有兴趣的, 都可以来这里工作。

大阪工业技术试验所也是日本历史较早, 科研条件及实力雄厚的国立研究所之一。该所有六个部, 人员总数 243 人。第四部是玻璃与珪瑯, 玻璃方面的科研工作有玻璃纤维及激光玻璃等等。此外还有放射性废物的处理的研究。他们对如何节省能源化玻璃也进行了一些工作。以前熔化玻璃都是从表面加热, 能量消耗太大, 现在是把电极插入玻璃中加热或向玻璃中通入燃烧气体, 同时起加热玻璃及均匀玻璃的双重作用。

该所建有玻璃熔炼的大型设备及实验室, 玻璃熔炼在单坩埚中进行。能制作 ϕ 2米大天文镜玻璃毛坯, 自己进行研磨加工。两年前作出的 ϕ 2米大天文镜已安装在京都大学使用。玻璃牌号是 Pyrex, 现已改用微晶玻璃制作。

守屋喜郎博士还研究了加水到玻璃中, 对玻璃性质的影响。他对凝胶法合成玻璃的看法和作花济夫教授相似。目前激光核聚变氢同位素球就是用这种方法做的。但是只能做小块, 作大块困难, 也可以做膜层。他们还研究了一些红外玻璃纤维系统, 如 $\text{ZrF}_4\text{-AlF}_3\text{-BaF}_2$ 及 $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系统。前者透过波段可到 8 微米。该所有一个计量测试中心, 集中了全所的贵重设备, 统一管理使用。

在京都大学化学研究所中, 小久保正付教授进行了以下工作:

1. 不含硅、硼, 磷玻璃生成体以外的玻璃系统的研究。由于不含 SiO_2 , 玻璃透过波段可到 6μ , $n_D > 1.9$, 作的最大玻璃尺寸为 $30 \times 10 \times 2$ 毫米。

2. 结晶化玻璃 主要特点是介电常数高。由于加电场后, 折射率有变化, 光通过引起颜色也变化, 可作为显示元条件使用。他们在人工骨玻璃方面也进行了较大量的工作。我们参观的其他几个研究所, 有的与光学材料关系不大。如松坂硝子研究所的研究项目是风洞玻璃, 耐压、耐震玻璃与夹层玻璃。日本阪硝子研究所主要研究板玻璃的熔炼方法。导电膜、夹层玻璃, 后来才作了光通讯用玻璃纤维工作。

除上述系统之外, 我们参观的日本电气硝子株式会社是生产黑白电视显像管及建筑用空心彩色墙砖玻璃的。岛津制作所是生产研制各种测试设备的工厂, 在世界上享有盛誉。还有日本石英硝子株式会社也是很有名气的石英玻璃厂家。在日本历史最长, 他们以半导体石英玻璃为主要方向, 也生产光学器件及空间用石英玻璃, 美国哥伦比亚号就是用该厂生产的石英玻璃。他们能作 $600 \times 600 \times 10$ 毫米大块均匀的透明石英玻璃板及光学均匀性为 1.0×10^{-6} 的优质玻璃。石英玻璃用原料是用美国巴亚及马达加斯加的石英。原料中 $\text{Fe} < 2\text{-}3\text{PPM}$, $\text{Al} < 20\text{-}30\text{PPM}$ 。目前欧美都在搞石英玻璃, 但以该厂的质量最高, 产品销售量占美国35%, 占日本95%, 正努力打开欧洲市场。