

我所光学玻璃科研工作的发展

王世焯

一、光学玻璃的研究试制

解放前，旧中国根本没有自己的光学玻璃。在龚祖同、王大珩为首的老一代科学家的直接参加领导下，1953年底熔化出了我国第一锅三百立升规模的光学玻璃。从而结束了我国没有自己的光学玻璃的历史。

由于光学玻璃的配方及工艺技术，在国外严加保密，因此在1956年前我所进行研究工作期间，是自己建立了整套科研设备，从配方试验开始，摸索出40种具有代表类型玻璃的生产工艺和技术数据，使我们能在1956年把铁北光玻车间借与五机部作光学玻璃试制生产，利用铁北基地向全国作技术推广，培训生产工人和技术人员。在苏联援建208厂之前，提前作好了技术储备。

1958年我们又进一步开展了稀土光学玻璃以及滤光玻璃研制工作。研制了稀土玻璃新品种及滤光玻璃70种。多年来，我们不断进行了商品光学玻璃配方工艺改进及完善新品种系列工作。为适应多品种光学玻璃的熔制需要，我们研制成功了具有自己特色的黑砂石坩埚及高铅玻璃熔制用坩埚。成功地解决了熔制高铅玻璃时，漏埚、炸埚、玻璃光吸收大、气泡条纹多等技术难题。特别是我们用价廉的黑砂石原料代替价格高昂供不应求的苏州高岭土制作坩埚取得了成功。这为我所熔制工程光学用大块优质玻璃，提供了有利条件。

研制生产大尺寸、高质量光学玻璃是我所光学玻璃的特色之一。我们的主要成果如下：

1. 解决了高铅玻璃品种系列的熔制工艺

从 ZF_3 到 ZF_7 均能生产出符合光学工程用大块优质玻璃。光吸收2—3级。如用铂金坩埚回炉玻璃渣，气泡可达B—A级。还在2立升坩埚中，作出了 ZF_{10} 小块成品玻璃。

2. 研制成功了 K_9 玻璃新配方及透紫外 K_9 玻璃

经过工艺改进，我所研制生产的透紫外 K_9 玻璃质量指标与西德UBK₇很近似，满足了彩色电视镜头的质量要求。为了获得大块均匀性好的 K_9 光学玻璃，我们研制成功了熔化温度比英国配方低，析晶倾向比苏联配方小的中国 K_9 新配方。显著提高了玻璃质量和成品率。

3. 改进了 QK_1 、 QK_2 、 KF_2 、 BaK_6 、 BaK_9 等商品玻璃的配方组成。解决了玻璃容易析晶分相，出现乳光、气泡条纹严重等技术问题。如 QK_1 、 QK_2 两种牌号改进配方组成后，成品率由8%上升为25%。

4. 研制成功了 TiF_2 、 ZK_{12} 、 $ZBaF_9$ 等新品种玻璃的配方。其中 TiF_2 玻璃配方研制采用了优选法。玻璃性能比国外的 F_1 稳定，能正常退火及二次软化成型。后期又研制成功了 TiF_3 玻璃，主要技术指标已达到七八年西德肖特厂同类产品水平。

5. 大玻璃退火工艺研究解决了工程任务用高质量退火玻璃的技术问题，掌握了玻璃应力均匀性的变化规律。为工程任务提供了大量优质退火的玻璃。研制成功的WSC精密温度

数字程序控制机，实现了光学玻璃的全自动退火。

二、红外玻璃新品种系列

红外光学玻璃的研究从1960年开始。1964年初步形成了自己的红外玻璃新品种系列。包括各种波段的整流罩材料，不同 n_D 及 ν 值的红外透镜材料、高透过率红外窗户材料以及各种不同起波的红外滤光片系列。约20种之多。

我所研制的红外材料按玻璃基础系统划分，有钛硅酸盐、铅硅酸盐、氟玻璃及铝钙锆酸盐玻璃。还包括非氧化物玻璃，如硫化砷玻璃制备，我们利用了西藏的纯雌黄矿作原料，成批生产了无吸收峰，透过性能优于国外产品的大块硫化砷玻璃。为了进一步延长红外材料的使用波段。1965年我们开展了红外多晶的热压研究工作。短期内作出了氟化钙、氟化镁及硫化锌三种多晶红外材料。现将主要工作情况，介绍如下：

1. 钛硅酸盐系统红外玻璃的研究

属于这种类型玻璃有N—344（所标中已统一命名为HWC₂₁）及N—182等牌号。玻璃组成中不用碱金属氧化物作助熔剂。我们能在1400℃不太高的温度下，熔制出气泡少，均匀性及透红外性能好的无碱耐高温红外玻璃（软化温度高于780℃），是充分利用了二氧化钛在该系统中的特殊作用。由于二氧化钛在高温时降低了玻璃粘度，这有利于降低熔炼温度及促进玻璃液的澄清。我们用离子杂化的办法，解决了钛硅酸盐玻璃容易析晶及难以二次软化成型的技术问题。曾先后作出了 ϕ 50—300毫米大小红外整流罩若干批。

除N—344外，我们以钛硅酸盐玻璃系统作基础组成，引入着色剂氧化物，发展了一系列不透可见光、透过波段为5微米的耐高温红外玻璃。与国外的UG₀（西德产品）等商品玻璃对比，透过波段更远，透过率高，软化温度高于780℃，化学稳定性很好（耐潮A级）。

2. 新型红外截止滤光片玻璃系列的研究

在红外技术发展，不同起波的红外截止滤光片玻璃系列，是迫切需要而又难以突破的材料。目前，国外有色光学玻璃目录中，起波为1—2.5微米，不透可见光的红外滤光片系列，至今仍是空白。我们在总结硒——硫化镉着色玻璃的基础上，运用玻璃的半导体着色原理，成功地解决了这个问题。我们根据某些半导体在玻璃中的禁带宽度与晶体禁带宽度很近似这一事实，进一步把硒化铅、碲化铅等半导体材料引入玻璃中去。观察了新的半导体在玻璃中的着色规律。实践证明，当半导体的微晶在玻璃中的尺寸为20—100埃时，就能显示出半导体的完整性质。在试验工作中，我们成功地解决了把新半导体引入玻璃中的途径问题。由于玻璃中形成了半导体的连续固溶体。通过不同的工艺条件作处理，禁带宽度可以连续变化。从而研制成功了起波范围为1—2.5微米的新型红外滤光片系列。

3. 红外透镜材料的研究工作

为了解决红外光学系统消色差、像差的需要，近年来，我们研究了铝钙锆酸盐红外玻璃。探讨了该系统玻璃析晶性能和化学稳定性与玻璃组成之间的关系，试验了各种添加物对玻璃主要性能的作用规律及影响。由于铝钙的引入，提高了玻璃的液相线温度。玻璃比重显著降低，玻璃光吸收变小（与锆酸盐玻璃作比较），大大提高了玻璃的机械强度和软化温度。为发展透6微米的各种光性不同的透镜材料，打下了基础。

经过系统试验，取得成功的五种玻璃的光性范围， $n_D = 1.6—1.83$ ， $\nu = 33—48$ 。

三、玻璃的基础理论研究

我所开展玻璃基础研究是从60年开始的。最早进行的工作有玻璃生成理论、玻璃性质计算、无机玻璃中稀土氧化物光学性质与光谱性质、玻璃辐射着色及防止着色途径的研究等等。

关于非氧化物玻璃的系统研究工作在60年代初期，国外开展的还不太多。为了开辟非氧化物玻璃的应用前景，我们对非氧化物玻璃的性质，进行了综合研究。通过研究 $As-S$ 、 $As-Se$ 、 $As_2S_3-As_2Se_3$ 、 $As_2Se_3-As_2Te_3$ 、 $As_2Se_3-As_2Te_3-Tl_2Se$ 等五个多元系统以及在此基础上的多元系统玻璃的物理化学性质变化规律，发现了某些性质的反常现象。最后总结出了关于非氧化物玻璃生成的几点规律，讨论了非氧化物玻璃成份和性质之间以及各性质间的若干相互关系。使我们的研究领域由多年研究氧化物玻璃扩展到非氧化物玻璃。

氟化物光学玻璃的研究也是我所开展得较早的一项工作。

光学玻璃热压效应的研究是我所八十年代开展的工作。本工作采用四点弯曲加压手段，证实了在玻璃转变区域内，玻璃中存在着与其所处的温度—压力物理环境相对应的亚稳平衡态结构。在外加机械应力的作用下，逐渐冷却至室温，可以获得与无应力作用下不同的玻璃结构。其折射率的增值与内部承受的应力成正比线性关系。并与初始冷却温度（在转变区域内）和冷却速率的大小无关。等速冷却的薄板玻璃在经过转变区域时，由于薄板内部各层之间的结构转变速度不一致，会产生结构应力。结构应力对玻璃结构的影响与外加机械应力相类似。本工作证实了理想退火玻璃的光学不均匀性由两个因素构成。即结构应力的热压效应和残余应力的存在，并且结构应力的热压效应对玻璃光学均匀性的影响占主要地位。

在光学玻璃应用基础研究工作中，我所对玻璃在转变区域的粘度测定也有新的进展。本工作对 H、E、Hagy 提出的弯梁法测粘度装置在结构上作了若干合理改进，设计加工的上限不低于 10^{10} 的低温粘度计，测试精度有进一步提高。由于有了这一关键设备，才使我们有可能深入研究光学玻璃在结构平衡、结构冻结和结构松弛三种状态的粘滞性特征。工作中，推导了弯梁法粘度计算的一般公式，把拉伸过程的蠕变模型推广到弯梁法梁的挠曲上，计算了模型中的参量与玻璃样品的粘弹性参数的关系，进一步给出了迟缓弹性变形对粘滞变形测量的干扰程度的计算方法。最后把结构松弛的模型和数据用于计算逼近平衡粘度值的安定化时间，结构松弛过程中冻结时间以及结构松弛的粘度变化速率。以上数据及科研成果对于研究光学玻璃退火机理和确定退火工艺规程，提供了理论上的根据。

为了发展新品种有色光学玻璃，我们还开展了有色光学玻璃着色规律的研究工作。研究了氧化铜、氧化钴、五氧化二钒、二氧化钛、二氧化铈等着色氧化物在硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐玻璃中的组合使用效果以及基质玻璃组合使用带来的新的着色规律。所谓着色剂的组合使用是企图通过一种着色剂的光谱前截止和另一种着色剂的光谱后截止的组合，以改变玻璃光谱曲线的主峰部位，和前后截止的位置。另外由于各种着色剂在玻璃中的配位状态随基质玻璃组合使用后，玻璃生成体配位状态变化而变化，因而改变了玻璃光谱特性，得出了新的结果。

四、无色玻璃新品种系列及特种玻璃系列的研制

FK₁及586/610 特长冕光学玻璃是我所较有特色的科研成果。该类玻璃由于具有优越的

特殊色散性质，偏离正常线数值 Δv_{F} 为6.93。在研制工作中需要解决玻璃失透，挥发猛烈玻璃条纹难以消除等技术难题、难度较大。

本工作从选择玻璃基本系统开始，研究了多种氟化物、偏磷酸盐和氧化物系统中，各种添加剂对玻璃特殊色散及失透性能的变化规律。独立研制成功了组成中不含氧化砷、氧化铋有害原料，毒害小，具有我国自己特色的玻璃新配方（国外同类型玻璃中，含氧化砷25%，对铂锅及工作人员危害大）。玻璃用特种工艺扩大生产，得出了 $\phi 200-250 \times 40$ 毫米的大块成品玻璃。质量指标与西德肖特厂的FK₅₁及LgSK₂接近。

在特短火石玻璃的研究中，我们研究了硼—铅—铝—硅系统玻璃相对部份色散，抗潮性能与化学组成的关系。对PbO—B₂O₃系统玻璃具有特殊色散的原因作了初步探讨。试验工作证明，该系统玻璃的相对部份色散 P_{F} 随B₂O₃含量上升而下降，随SiO₂含量增加而上升。增加玻璃中SiO₂含量，玻璃抗潮性能提高，并在15%（重量%）左右，存在一恒定数值。此后继续增加SiO₂含量，将无明显变化。玻璃的层状结构是造成化学稳定性差的基本原因。PbO—B₂O₃系统具有特殊色散性质是由于B—O键的特殊固有共振频率所致。在实验工作基础上，我们研制成功了三种化性较好，有应用价值的特殊色散玻璃。其中TF₄与英国80年光学玻璃目录中B₁F 614439性能一致，而TF₅玻璃则与西德肖特厂K₂FSN₅性能相当。特短火石玻璃目前国内只有TF₃一种牌号。

七十年代中，我们根据光学遥感技术及光度、色度计量工作的需要，进行了光谱、光度、色度计量用玻璃的研究工作。过去在光度、色度计量工作中，人们均用组合玻璃滤光片模拟CIE₂视场标准眼 $V_{(\lambda)}$ 曲线。这种组合玻璃片数目太多（有时多达5~6片），性能不好，使用不便。我们从玻璃配方入手，研制成功了 $\bar{X}_{(\lambda)}$ 、 $Y_{(\lambda)}$ 、 $\bar{Z}_{(\lambda)}$ 等单一玻璃滤光片材料，可以代替组合滤光片玻璃使用。工作中分别以磷铝酸盐、硼铝酸盐、硼硅酸盐作为基质玻璃，研究了着色剂浓度及其 x 效应，熔炼气氛、玻璃成份及基质玻璃组合使用对光谱曲线的影响。最后作出了三种光度、色度计量玻璃。

根据彩色电视的需要，我们还开展了色温变换滤光玻璃的研制工作。探讨了变换色温的可能途径。掌握了调整色温变换能力M值的变化规律。通过调整SiO₂—B₂O₃—R₂O(RO)系统玻璃的单键强度S_g及S/Se、Se/C的比值。按Mn、Co、Cu、Ce等着色剂的光吸收特性，调整配比，以满足光吸收的综合效果。最后研制成功了一系列不同M值的色温变换滤光片玻璃。其中降低色温用玻璃滤光片五种，升温用色温滤光片三种。整套数据对研制各种色温变换玻璃有指导意义。除以上玻璃外，我们还研究了铅碲酸盐高折射率玻璃，取得了阶段成果。60年还进行了原子能研究用锂闪烁玻璃的研制。新品种玻璃研制工作中，从65年起就重视了玻璃去钍的问题。以LaK₂、LaK₃配方研制为例。从70年开始，多次修改了配方，先由含钍到无钍，以后又由无钍到无镭。使玻璃组成中既无放射性元素，毒害也减轻。与此同时，还注意用价格低廉的氧化物组成代替贵重原料组成。以尽量降低生产成本。81年研制成功的两无（无钍、无镭）及三无（无钍、无镭、无钷）的LaK₃玻璃配方就是实例。

五、有关测试工作

建所以来，我所完成的测试工作项目如下：光学性质测试方面，建立了折射率的精密测定及微差测定仪的设备装置。在可见光波段的测试精度达 $\pm 1 \times 10^{-6}$ ，近紫外及近红外波段达 $\pm 2 \times 10^{-6}$ 。实验设备是我所自己研制的SGJ—A型0.5秒数字测角仪（测红外时，加上

一套红外反射系统装置)。在实验工作中注意了消除杂光影响,提高了测试讯号的稳定性,因而提高了测试精度。

玻璃质量检查方面,我们先后建立了阴影法检光学均匀性、图形法检应力均匀性以及 $\phi 300\text{mm}$ 干涉仪的装备。还试验了半影板检应力的方法。

光学玻璃折射率温度系数的测定,目前也建立了测试方法。可以测定 0°C 以上的折射率温度系数,正在设计加工测定低温折射率温度系数的装置。光学玻璃折射率压力系数的测定工作目前也取得了初步成果,完成了条件试验,即将进行成套设备的设计与加工。

物化性质测试方面我们建立了高、低温膨胀仪。能测定室温以上膨胀曲线。可用以确定玻璃的退火温度及软化温度。低温膨胀仪能测定 -60°C — $+20^{\circ}\text{C}$ 及 20°C — 120°C 膨胀系数。用复合共振法测定玻璃的弹性系数、剪切模量及泊松比,是我所近期完成的工作。其特点是试样小(弹性模量样品 $3\times 3\times 21\text{mm}$,剪切模量样品 $\phi 5\times 35\text{mm}$)。测试精度高($\pm 1\%$)。设备简单。用一套设备可直接测出三种性质,有普遍使用意义。可作为光学玻璃常温弹性系数的惯常测定方法。

通过我们自己的研究工作,我们对国标GB—903—65抗酸测定方法,提出了修改补充的建议。提出把耐酸三级玻璃再细分为3a、3b、3c三个级是必要的。给出了试验方法和分级条件的依据。耐潮测定方面,我们试验了快速粉末法测定光学玻璃的抗水性能。实践指出,快速粉末法比失重法具有速度快、精度高、需用样品少的优点,适用于多品种光学玻璃耐水性能的测试需要。除上述性质外,我们还建立了玻璃高低温粘度测定装置、差热分析仪、导热系数测定仪以及玻璃析晶性能测定的有关设备。能满足研制光学材料工作中常用性质的测定要求。