

# 755/531 光学玻璃的研制

李 磊

**摘要:** 本文研究了一种高折射率低色散玻璃。得到的玻璃配方中不含 $\text{ThO}_2$ 组成, 玻璃可用3L 铂坩埚熔制, 并得到了质量好的成品玻璃。

## 一、前 言

755/531 稀土光学玻璃在光学玻璃的 $n_D-v$ 图中位于LaK系列区域的左上方, 具有十分优越的光学性能。该种玻璃可广泛用作大视场、大孔径的光学镜头, 在广角航空摄影镜头、高鉴别率的缩微镜头方面也有重要用途。在研制工作中, 由于配方组成不能含 $\text{ThO}_2$ 等有害氧化物, 而引入大量稀土氧化物后又使玻璃极易析晶, 既限制了熔制规模的扩大, 又难获得高质量的成品玻璃。本工作通过系统选择及玻璃配方的系统试验, 研制成功了不含 $\text{ThO}_2$ 、放射性元素及其他毒害较大氧化物的玻璃配方。经过扩大实验, 得出了符合使用要求的成品玻璃。为新型光学系统的设计, 提供了一种光学性质优越的光学玻璃。

## 二、系统的选择

选择了如下系统进行分析比较: (I)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-RO}^{[1,2,3,4]}$ ; (II)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5^{[5]}$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5^{[6]}$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5^{[7]}$ ; (III)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2^{[8]}$ ; (IV)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-F}^{[9,10]}$ ; (V)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Zr}_2\text{O}_2\text{-F}$ 。在系统(I)中,  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 可改善析晶性能, 提高折射率, 但不利于降低色散。RO的引入是为了稳定玻璃, 但因属于具有中等折射率和色散的氧化物, 因而从本系统难以得出满足光性要求的玻璃。系统(II)中引入代钽的稀土氧化物有 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 及类稀土氧化物 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 这有利于玻璃生成范围的扩展, 也能给出相近的高折射率低色散值。但 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 价格昂贵, 而 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 相对要便宜, 由于我国含 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的稀土资源丰富, 因而引入 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 是有前途的。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 是被公认的仅次于 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的比较理想的代钽氧化物。但因为该系统中高价大离子氧化物过多, 析晶问题仍然较为突出而不易解决。系统(III)中若引入适量的 $\text{SiO}_2$ , 则对稳定硼酸盐玻璃结构及增大粘度作用明显, 但多加不能保证高折射率性能。在系统(IV)中, 氟化物具有低折射率低色散性质, 对色散的降低有利。但氟化物过多将会破坏玻璃结构, 降低粘度, 产生条纹及析晶。综上所述, 我们从光性、析晶、经济等多方面考虑, 最后选择了(V)系统作为本玻璃的基础系统。其特点是:

1. 硅硼酸盐系统可以获得稳定的网络结构;
2.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的同时引入可以在光性保持稳定的基础上, 克服由单一稀土氧化物引起的析晶;
3. 用氟化物保持低色散, 为 $\text{ZrO}_2$ 引入量增加留有余地, 有利于改善析晶性能。以 $\text{ZrO}_2$ 代替 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 是因为 $\text{ZrO}_2$ 价格更便宜。

### 三、主要组份数量关系的确定

主要组份数量关系的确定,是为了在保持光学性质的前提下,开辟尽可能宽阔的玻璃生成领域,具有关键的作用。数量关系的确定是采用重量百分率进行调整计算,并应注意如下两点:(1)折射率与平均色散的实验值与标准值的差值成比例,应为  $\Delta n_D : \Delta (n_F - n_C) = 3 : 1 \sim 2 : 1$ , 如果超过3:1,光性调整将发生困难;(2)采用优选法进行调整,其数量区间上下限的确定,对下限可取0,上限按熔化时成玻璃的组份最大量为准。

#### 1. $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比值的确定

引入适量 $\text{SiO}_2$ , 会因隔离了 $[\text{BO}_4]$ 而加固网络,增大粘度,使玻璃稳定,并使 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的折射率表现出较高的数值。由图1可知,  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 0.125$  时,对玻璃的稳定最有利。从光性调整考虑,其比值可保持在0.1~0.2范围内。

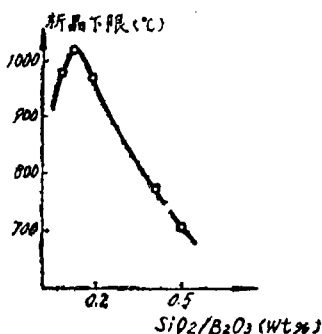


图1  $x\text{SiO}_2 \cdot (34-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 61\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (Wt%) 中  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  比值对析晶的影响。



图2  $x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (61-x)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (Wt%) 中  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  比值对析晶的影响。

#### 2. $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ 比值的确定

$\text{Y}_2\text{O}_3$  作为代钽氧化物,在镧硼酸盐系统中,若与 $\text{La}_2\text{O}_3$ 组合,对保持高折射率低色散起重要作用。合理的 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ 比将使玻璃趋于稳定。由图2可知,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 2.5$  时为佳。

#### 3. $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ 比值的确定

$\text{Gd}_2\text{O}_3$ 可以减少由于引入大量 $\text{La}_2\text{O}_3$ 而引起的析晶。在镧系氧化物中,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  位于镧系压缩效应引起的折射率变化曲线的极大值处,因此对提高折射率更为有利。适量 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的引入,对保证光性,稳定玻璃有利。由图3可以看出,  $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 0.25$  时最好。但由于 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 价格较贵,不宜引入太多,故将比值定为0.15~0.25。

#### 4. $\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 比值的确定

$\text{ZrO}_2$  的引入有利于高折射,并对增大玻璃粘度有显著的效果。同时由于其紫外部分吸收向短波侧移动而有减少着色的作用。图4表明,  $\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3 = 0.2$  为佳。但 $\text{ZrO}_2$ 过多,将使玻璃难熔,并对降低色散不利,故确定  $\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3 = 0.05 \sim 0.15$ 。

#### 5. $\text{LaF}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ 比值的确定

单纯氧化物系统对平均色散的降低是有限的。虽然大量氟化物对氧化物玻璃网络起一定的破坏作用,而易引起析晶。但选择适当的引入量仍然可以得到良好的结果。拟用  $\text{LaF}_3$  作为

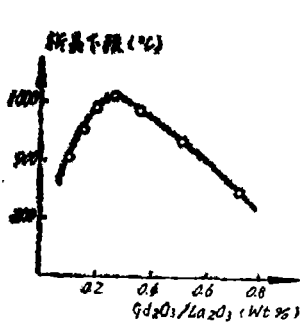


图3  $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (61-x)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (Wt%) 中  $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  比值对析晶的影响。

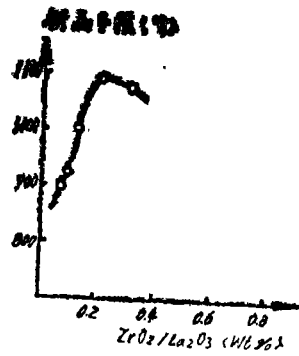


图4  $x\text{ZrO}_2 \cdot (61-x)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (Wt%) 中  $\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  比值对析晶的影响。

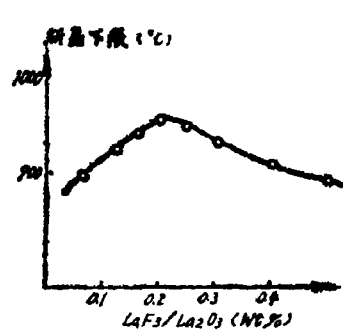


图5  $x\text{LaF}_3 \cdot (61-x)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (Wt%) 中  $\text{LaF}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  比值对析晶的影响。

氟化物的主要引入形式。因为  $\text{LaF}_3$  相对其他氟化物，仍然是高折射率低色散的优良组份。 $\text{LaF}_3$  的引入将影响到  $\text{La}_2\text{O}_3$  的含量。图5表明， $\text{LaF}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 0.2$  为好。但  $\text{LaF}_3$  量过多，将使系统的折射率过低，故应保持在  $0.1 \sim 0.2$  范围。

#### 四、添加组份对析晶及光性的影响

添加不同组份以影响析晶是寻找改善玻璃析晶的主要方法之一。分别引入 3% (重量%) 的不同组份，其析晶性能如图6所示。(实验系统为  $30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 61\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$ )。由图可知：(1)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$  对改善析晶效果明显但从光性要求，只有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$  可取。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  可少量引入。(2)  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{MgO}$  对析晶改善也较好，但  $\text{PbF}_2$ 、 $\text{MgO}$  对光性不利。(3)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  改善析晶效果稍差。(4) 添加  $\text{Li}_2\text{O}$  后，玻璃析晶严重， $850^\circ\text{C}$  以上全部失透。这表明

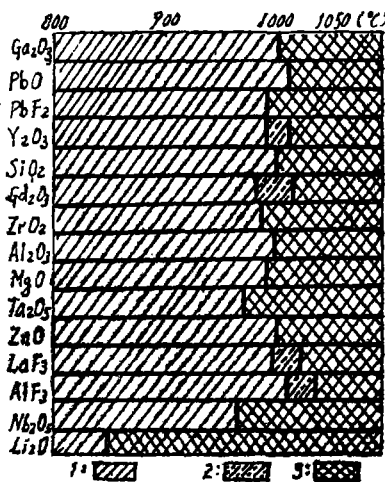


图6 添加组份对玻璃析晶性能的影响  
图例：1. 表示成玻璃；2. 表面析晶；3. 表示失透

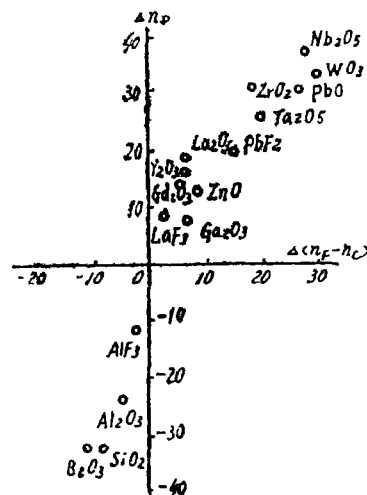


图7 添加组份对  $\Delta n_D \cdot \Delta(n_r - n_c)$  的影响

小离子半径的碱金属氧化物不利于改善析晶。

折射率与平均色散增值的确定，仍是在上述系统中进行，其结果示于图7中。可以看出：（1）能同时并显著增加折射率和平均色散的有 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、PbO 等高价积聚离子氧化物和高极化率氧化物。它们虽然能改善析晶，但不适用于高折射率低色散系统，其中只有 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 可以少量引入。（2）ZrO<sub>2</sub> 与 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PbO 等相比，可获得较高的折射率和较低的平均色散，并显著增大玻璃粘度，减少析晶。（3）La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由于具有高价阳离子，其高配位数使许多非桥氧离子被引入，使其紧密度趋向于增加，因而使折射率增高。同时由于它们在紫外区域的吸收，移至较短波长一边，因此平均色散变得较低。尽管其网络外体作用使玻璃易析晶，但它们仍然是达到高折射率低色散光性不可缺少的组份。

（4）ZnO、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 虽然有较大的极化率，但由于其阳离子半径居中，只能给出中等程度的折射率和色散。（5）B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 对该系统光性的贡献中， $\Delta n_D$  与  $\Delta(n_F - n_D)$  都是负值。但在降低相同折射率的条件下，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 SiO<sub>2</sub> 对平均色散值的降低更大，这在作为玻璃生成体而不能大量引入的情况下，更加显得宝贵。（6）Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光性增值（负值）不如 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 明显，而且平均色散变化太小，但为了改善析晶，可以少量引入。（7）PbF<sub>2</sub>、LaF<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub> 的光性增值，都比其相同阳离子的氧化物为小，但  $\Delta n_D / \Delta(n_F - n_D)$  比值基本相同。

### 五、玻璃组成、工艺及性能

玻璃组成（克分子%）如表1所示。

表 1 玻璃组成

组份 含量	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	AlF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
克分子	32.7-	11.4-	4.9-	1.5-	6.2-	0.8-	0.3-	0.2-	0.5-	2.6-	0.5-	3.2-	0.1-
%	55.8	19.5	6.4	4.5	8.6	1.5	1.5	0.5	0.9	4.2	2.5	7.5	0.2

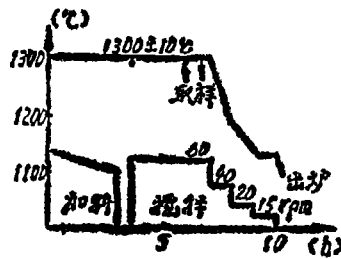


图 8 熔制工艺曲线

熔制工艺曲线示于图8中。熔制是在3L铂坩锅中进行的。出炉前采用均匀强迫降温方法。玻璃各项性能如表2所示。

表 2 玻璃性能

折射率 $n_D$	平均色散 $n_F - n_D$	条纹	气泡	光吸收	化稳性 (耐酸性)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	软化点 (°C)	退火温度 (°C)	热膨胀系数		成品尺寸 mm
									0-500°C	100-500°C	
1.4	1.4	2C	2C	4	3	4.303	695	675	$76 \times 10^{-7}$	$77 \times 10^{-7}$	φ80 × 20

## 六、结 论

通过系统选择及实用配方的研究,首次研制成功了光性优越的 755/531 镧冕稀土光学玻璃。提出了 3 L 规模的熔制工艺,得到了合用的成品玻璃。

### 参 考 文 献

- [1] U.S.P.3080240. Optical glass.
- [2] B.P.858365. Optical glass.
- [3] B.P.725206. Optical glass.
- [4] U.S.P.2020421. Optical glass.
- [5] U.S.P.4118238. Optical glass.
- [6] U.S.P.3958999. Optical glass.
- [7] U.S.P.4226627. Optical glass.
- [8] U.S.P.1224398. Optical glass.
- [9] D. T.2633946. Optical glass.
- [10] U.S.P.4111707. Optical glass.

## A Study of 755/531 Optical Glass

Li Lei

### Abstract

In this paper a glass with high refractive index and low dispersion has been investigated. The glass composition which we obtained is free of  $\text{ThO}_2$  and can be melted in 3L platinum pot. Glass products with good quality were obtained.