

退火光学玻璃的光学均匀性

赵 文 兴

摘要: 本文从残余内应力和与结构相关的密度差两个方面论述了退火光学玻璃的光学不均匀性的来源, 提出了理想退火后玻璃毛坯的光学不均匀性的函数表示。

一、前 言

退火玻璃的光学均匀性被理解为玻璃折射率的空间均匀性。光学玻璃内部折射率梯度的存在, 即光学上的不均匀性, 会严重地影响光学仪器的成像质量。因此, 光学均匀性是光学玻璃, 尤其是大尺寸光学玻璃的重要质量指标之一。

一般认为, 光学玻璃的光学不均匀性由两个因素引起, 即化学因素和物理因素。玻璃的化学组成方面的不均匀性, 主要表现是存在于玻璃中的结石、条纹和气泡等缺陷。这些缺陷, 可以通过合理的熔炼工艺及随后把条纹等缺陷剔除予以保证。一般用肉眼可以观察到的条纹所对应的折射率起伏为 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 数量级^[1]。对于平稳的化学不均匀性, 即沿玻璃毛坯连续变化的化学不均匀性, 在经过良好搅拌的玻璃中是不存在的。由物理因素引起的光学不均匀性, 主要是指退火过程中引入的不均匀性。这种不均匀性是玻璃自身较差的导热性和退火过程中不均匀温度分布的结果。

在玻璃退火过程中所产生的光学不均匀性决定于两个方面: 一是残余内应力的大小及其在玻璃中的空间分布状态, 二是由热力学不平衡过程所产生的与结构相关的密度差的作用。对于一特定玻璃, 在退火过程中引入的光学不均匀性是由多种因素促成的, 例如: 退火炉内部温度分布特性, 玻璃的尺寸大小和形状, 以及退火工艺制度的合理性等等。本文主要讨论玻璃在理想退火过程中产生的光学不均匀性问题。

二、退火时玻璃内部的应力产生过程与结构变化

在光学玻璃的退火过程中, 由于玻璃内部存在着温度梯度, 因而也存在着各部份玻璃结构转变速率或体积变化速率的不一致性, 并由此产生了内应力^[2]。这种内应力, 一部分通过松弛作用而消失, 而另一部分则由于玻璃粘度较大而形成残余应力。因此, 室温下所测玻璃的残余应力为两部份构成: 一是在退火温度范围内产生的残余应力, 称之为“结构应力”^[3]; 二是室温下玻璃内温度梯度的消失而产生的热弹性应力。残余内应力的存在及空间分布状态对退火玻璃的光学均匀性及光学元件的加工质量和使用效果有着严重的影响。

与结构相关的折射率不均匀性主要是“结构应力”的热应力效应的作用^[3]。在玻璃的退火过程中, 结构应力的出现标志着玻璃结构存在着差异, 同时, 这种内应力的出现, 也将导

致玻璃结构的改变。各个玻璃微元为消除应力的作用而相对移动，以适应压力——温度环境并趋向于热力学平衡状态。由于玻璃不同部分所承受内应力不同，其结构状态亦不相同，从而产生了玻璃折射率的起伏，形成了与结构相关的光学不均匀性。

三、与残余应力有关的光学不均匀性的数学分析

室温下的玻璃是一种弹性体，在应力的作用下，其密度及折射率等若干性质都将发生变化。对退火玻璃毛坯来说，一定的应力分布对应着相应的折射率分布（光学不均匀性）。大型光学仪器中经常使用的大尺寸圆盘状玻璃毛坯，经过理想退火之后，如果其残余内应力是沿圆盘中心对称分布，在径向应力 σ_r 和切向应力 σ_t 的作用下，绝对折射率 n_0 相应地改变了 Δn_1 和 Δn_2 ^[4]：

$$\Delta n_1 = n_1 - n_0 = c_1 \sigma_r + c_2 \sigma_t \quad (1)$$

$$\Delta n_2 = n_2 - n_0 = c_2 \sigma_r + c_1 \sigma_t \quad (2)$$

式中， c_1 、 c_2 是玻璃的光弹性系数， cm^2/kg 。

半径为 R ，厚度为 $2H$ 的圆盘状玻璃的残余退火应力分布为^[5]：

$$\sigma_r(r, z) = -\frac{eh}{4} \left[\frac{(H^2 - z^2)^2 (R^2 - r^2)}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} + \beta \frac{\text{ch}(2.4sz/H)}{\text{ch}(2.4s)} (R^2 - r^2) \right] \quad (3)$$

$$\sigma_t(r, z) = -\frac{eh}{4} \left\{ (H^2 - z^2) \left[\frac{(R^2 - 3r^2)(H^2 - z^2) - 4R^2 r^2 + 2r^4}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} \right] + \beta \frac{\text{ch}(2.4sz/H)}{4\text{ch}(2.4s)} (R^2 - 3r^2) \right\} \quad (4)$$

式中， h 是冷却速率， $e = \alpha E(1 - \nu)/k(1 - 2\nu)$ 表示玻璃的性质常数（ α ——膨胀系数， E ——弹性模量， ν ——泊松比， k ——导温系数）， $s = H/R$ 为玻璃尺寸的比例系数， β 是退火炉载物室的特性系数， $\text{ch}(x)$ 是双曲余弦函数， r, z 是坐标函数。

将 (3)、(4) 两式分别代入 (1)、(2) 两式，整理后得：

$$\Delta n_1(r, z) = \frac{eh}{4} \left\{ (H^2 - z^2) \left[\frac{-R^2(H^2 - z^2)(c_1 + c_2) + r^2(H^2 - z^2)(3c_1 + c_2) + 4c_1 R^2 r^2 - 2c_1 r^4}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} \right] - \beta \frac{\text{ch}(2.4sz/H)}{4\text{ch}(2.4s)} [R^2(c_1 + c_2) - r^2(3c_1 + c_2)] \right\} \quad (5)$$

$$\Delta n_2(r, z) = \frac{eh}{4} \left\{ (H^2 - z^2) \left[\frac{-R^2(H^2 - z^2)(c_1 + c_2) + r^2(H^2 - z^2)(3c_2 + c_1) + 4R^2 r^2 c_2 - 2c_2 r^4}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} \right] - \beta \frac{\text{ch}(2.4sz/H)}{\text{ch}(2.4s)} [R^2(c_1 + c_2) - r^2(3c_2 + c_1)] \right\} \quad (6)$$

由 (5)、(6) 两式得知，

$$\Delta n_1(o, z) = \Delta n_2(o, z) = \frac{eh}{4} \left\{ \frac{(H^2 - z^2)^2 R^2 (c_1 + c_2)}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} + \beta \frac{\text{ch}(2.4sz/H)}{4\text{ch}(2.4s)} R^2 (c_1 + c_2) \right\} \quad (7)$$

从 (5)、(6) 两式中, 分别减去 (7) 式, 整理后得:

$$\Delta n_1(r, z) = \frac{eh}{4} \left\{ \frac{[(H^2 - z^2)^2 (3c_1 + c_2) + 4c_1 R^2 (H^2 - z^2)] r^2 - 2c_1 (H^2 - z^2) r^4}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} + \beta \frac{\text{ch}(2.4sz/H)}{4\text{ch}(2.4s)} (3c_1 + c_2) r^2 \right\} \quad (8)$$

$$\Delta n_2(r, z) = \frac{eh}{4} \left\{ \frac{[(H^2 - z^2)^2 (3c_2 + c_1) + 4c_2 R^2 (H^2 - z^2)] r^2 - 2c_2 (H^2 - z^2) r^4}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} + \beta \frac{\text{ch}(2.4sz/H)}{\text{ch}(2.4s)} (3c_2 + c_1) r^2 \right\} \quad (9)$$

(8)、(9) 两式揭示了残余退火应力引起的折射率变化情况。从式中可以看出, 退火玻璃的光学均匀性与退火速率 (h), 玻璃性质 (e), 玻璃尺寸 (R, H, s) 及退火炉性能 (β) 等若干因素有关。因此, 在制定大尺寸高质量玻璃退火工艺制度时, 应全面考虑各个因素的作用, 忽略其中任一个因素, 都将难以获得高质量退火玻璃。

对大尺寸光学元件来说, 我们所关心的主要是整个通光面的光学均匀性, 更确切地说, 是关心圆盘中心至边缘 r 的变化与折射率变化的函数关系。对于一特定退火玻璃毛坯, 把 (8)、(9) 两式右边的 r 的同次项系数进行关于函数 z 的积分, 便可得到玻璃毛坯光学不均匀性沿 r 方向的分布函数关系。例如令:

$$A_1 = \frac{eh}{4H} \int_0^H \left\{ \frac{(H^2 - z^2)^2 (3c_1 + c_2) + 4c_1 R^2 (H^2 - z^2)}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} + \beta \frac{\text{ch}(2.4sz/H)}{\text{ch}(2.4s)} (3c_1 + c_2) \right\} dz$$

$$B_1 = \frac{-eh}{4H} \int_0^H \frac{2c_1 (H^2 - z^2)}{[R^2 + 2(H^2 - z^2)]^2} dz$$

代入 (8) 式, 得到

$$\Delta n_1(r) = A_1 r^2 + B_1 r^4 \quad (10)$$

对 Δn_2 , 也可以得到类似的结果。

$$\Delta n_2(r) = A_2 r^2 + B_2 r^4 \quad (11)$$

实际上, 玻璃的光学不均匀性与 r 的关系应是 r^2 的幂级数关系, 只是由于在应力计算时, 略掉了高次项而出现了式 (10)、(11) 的结果。综合上述分析, 我们得到了由残余应力在圆盘状毛坯中产生的光学不均匀性与径向坐标 r 的函数关系:

$$\Delta n_E = A_E r^2 + B_E r^4 \quad (12)$$

式中, 下标 E 表示热弹性应力引起的光学不均匀性。

四、与结构相关的折射率不均匀性

大量的实验表明, 利用残余退火应力计算玻璃的光学不均匀性, 与实测数据相差很大。

这证明在退火玻璃中，除了残余应力的影响之外，还有其它因素存在。在实测数据中，首先包括了化学组份不均匀分布的影响，但对于应力分布及折射率分布与圆盘中心对称的退火玻璃，利用内应力计算的光学不均匀性数值与实测数据也是不相符的^[1]。实际上化学不均匀性与残余应力引起的光学不均匀性在大范围内完全重合的概率是极小的。因此，玻璃中存在着与结构相关的折射率不均匀性。

在玻璃的退火过程中，影响玻璃结构的因素是很多的。一般认为^[4]，影响结构不均匀性的主要因素是冷却初期中，冷却速率从零到 h 的过渡期长短不同。如果在短时期内，玻璃的假想温度分布 $T_f(r, z)$ 与实际温度分布一致，即 $T_f(r, z) = T(r, z)$ ，则理论上认为，由这一因素引入的光学不均匀性是不存在的。但仔细分析冷却速率在玻璃毛坯各个部份的过渡期不同而产生的结构差别，我们发现，室温下玻璃处于压应力作用下的部分将具有较小的密度（折射率），而处于张应力作用下的部分将具有较大的密度（折射率），即过渡期的影响与残余应力的影响恰好相反，具有互补的作用。因此，这不能充分解释退火玻璃中的结构不均匀性。

在室温下，玻璃是一种冻结了的液体。这种液体，在退火范围内，其质点或结构组团仍能克服一定的势垒而做相对移动，趋向于热力学平衡状态。但随着温度的下降，液体的粘度也呈指数关系增大，趋向平衡态的时间也越来越长。当到达室温时，由于玻璃的粘度极大，已类似于固体，各质点或结构组团之间无法再克服势垒作相对移动，玻璃的结构就被固定了下来。玻璃的退火理论正是在上述基础上建立起来的。现已证明，在退火范围内，存在着一种与压力——温度环境相对应的热力学平衡^[5]，如在加压状态下对玻璃进行退火，其折射率与非压力下用相同退火制度退火的玻璃相比，具有不同程度的增加，并与压力成正比。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。这种热应力效应也存在于无压力作用的块状玻璃的退火过程中。在玻璃的退火过程中，由于毛坯中的温度分布关系（图1），存在着各部分结构转变速度或体积变化速率不一致的现象，即在同一瞬间，玻璃的表面层（A）由于温度较低而具有较大的粘度，内部（B）温度较高而较表面层具有较大的结构转变速率。由于其体积收缩较表面层玻璃大，但又受到了粘度较大的表面层的阻碍，因而出现了张应力，反之在表面层则出现了压应力。为了克服这种力的约束，各质点或结构组团之间势必作相对移动，以趋向于热力学平衡状态。在物性方面，表现为密度或折射率的变化，也就是结构应力的热应力效应。在采用较慢退火速率的光学玻璃退火过程中，虽然所产生的结构应力可以因松弛作用而消失，但当玻璃的粘度很大，并在玻璃中出现温度梯度时，应力的松弛正是通过内部质点或结构组团的相对移动或键角的扭曲而实现的，这也同样导致了玻璃结构的改变。在光学玻璃的整个退火主冷却期间，因为近外部表面的温度始终低于内部各部份的温度，所以始终存在着结构转变速度不一致的问题，加大了热应力效应的作用。在室温下，这种效应或结构差别因结构冻结而被保留，形成了与结构相关的光学不均匀性。

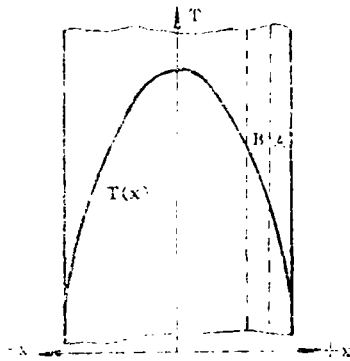


图1 平板状玻璃在退火时的准稳态分布示意图

由热应力效应引起的光学不均匀性，属于结构不均匀的影响，它不因残余应力的局部释放（例如通过加工减小玻璃尺寸而释放应力）而减小，所以，对光学均匀性具有更严重的影响；实验指出^[3]，热应力效应与残余应力引起的光学不均匀性具有相同的数量级，并且数值大小也相当接近，这一观点在文献^[1]中，也得到进一步的证实。

结构应力的产生是玻璃冷却过程中的一种必然现象。它的大小和分布与毛坯中的温度分布相关联，因此，从整个退火过程来看，它的分布应与温差热弹性应力具有相同的函数关系，结构应力引起的光学不均匀性与温差热弹性应力的作用，具有类似的函数形式。即：

$$\Delta n_s = A_s r^2 + B_s r^4 \quad (13)$$

式中，下标 s 表示结构应力的作用。

五、退火过程中引入的总的光学不均匀性

退火光学玻璃在退火过程中引入的光学不均匀性的主要来源是残余退火应力和结构应力的作用，两者的作用是相当的。因此，总的光学不均匀性为

$$\Delta n = \Delta n_s + \Delta n_r = A r^2 + B r^4 \quad (14)$$

式中 $A = A_s + A_r$ ， $B = B_s + B_r$ 。利用这一函数表示式，考察了文献^[1]中关于 $\phi 200 \times 40 \text{mm}$ 退火玻璃毛坯的折射率分布曲线见(图 2)，得到了十分满意的结果。该玻璃的折射率分布函数为：

$$\Delta n(r) = 1.775 \times 10^{-8} r^2 + 8.573 \times 10^{-11} r^4 \quad (15)$$

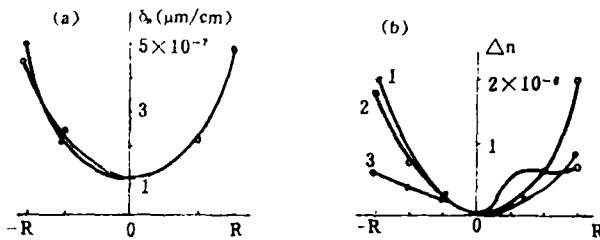


图 2 样品的径向应力分布 (a) 和径向折射率分布 (b) ($\phi 200 \times 40 \text{mm}$)

式 (14) 表达了圆盘状玻璃的光学不均匀性与径向函数 r 的关系，适合于每一块理想退火玻璃，但对于每一特定玻璃，系数 A 、 B 都是不相同的，因为这两个系数的大小决定于玻璃的种类、尺寸，退火工艺等多种因素。所以，要想用一个简单的表达式精确地计算出任何一块玻璃的光学不均匀性是不可能的。但是，既然公式 (14) 是玻璃光学不均匀性的分布形式表达式，我们也可以用于超大尺寸光学玻璃在退火过程中引入的光学不均匀性的评价。在玻璃光学均匀性的测试中，由于受到测量系统口径的限制，目前对大于测量口径的玻璃，还不能正确地评价其光学均匀性质量，但如利用式 (14) 和测量系统可以测出的局部范围内的均匀性值，求得系数 A 、 B ，然后依照该系数，向整体扩大，也可以获得整体玻璃在退火过程中引入的光学不均匀性数值。

参 考 文 献

- [1] 李锡善, 夏青生等; 光学学报, 1983, 3, No. 6, 549.
- [2] 赵文兴; 硅酸盐通报, 1984, No. 4, 27.
- [3] 赵文兴, 王大珩; 硅酸盐学报, 1984, No. 3, 319.
- [4] 达钮雪夫斯基, 邹德葵译; 《光学玻璃线性退火原理》, 国防工业出版社, 1965,
- [5] 赵文兴, 硅酸盐通报, 1988, No. 6, 9.

The Optical Homogeneity of Annealed Optical Glasses

Zhao Wenxing

Abstract

This paper discusses, based on the residual stress and density gradient related to the glass structure, the sources of optical inhomogeneity in annealed glasses and presents a function representing the relation between optical inhomogeneity and radial function r for the ideal annealed round-shaped glass bulks.