

光学化工辅料



郑武城 黄善书 李汉枝 编著

光学化工辅料

测绘出版社



79.84
819

光学化工辅料

郑武城 黄善书 李汉枝 编著



测绘出版社

8510570

内 容 提 要

光学化工辅料是光学仪器制造中一个独立分支，本书是当前我国第一本专门叙述光学仪器制造中化工辅料的书籍。它基本上总结了我国光学化工辅料制造和应用的成果，在理论上分析了各种辅料的优缺点和使用条件，并叙述了它们的制备方法，内容比较全面。

全书分为十三章，包括光学材料概述、金刚石工具、冷却液、抛光粉、抛光模、光学用胶、真空薄膜材料、清擦材料、超声波清洗液、油脂油灰以及光学仪器的防霉、防雾、防腐蚀等。

本书可供从事光学专业工程技术人员，科技人员，高等院校本专业师生参考；也可供光学化工辅料工人阅读。

光 学 化 工 辅 料

郑武城 黄善书 李汉枝 编著

*

测绘出版社出版

测绘出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16·印张 17.75·字数 402 千字

1985年4月第一版·1985年4月第一次印刷

印数 1—3400 册 定价 3.65 元

统一书号：15039·新 344

0750138

前 言

光学化工辅料是指光学仪器中光学零件在加工、装配和检验过程中所使用的辅助材料。它们绝大多数是化工产品，因此，简称光学化工辅料。

光学化工辅料不同于一般的化工材料，这是因为：其一，光学仪器中的光学零件是由光学玻璃、光学晶体和光学塑料所组成，绝大多数是脆性材料，在加工过程中，化工辅料除了与它们起化学作用外，还有物理作用，这些作用与加工工艺紧密相关；其二，光学零件的加工，对面形精度和表面质量要求很高，不同于一般金属加工和工程塑料加工。因此，选择光学化工辅料时，既要考虑到每道加工工序的特点和加工的要求，又要考虑到加工对象的性质。一般化工材料只注重化学成份的纯度，而光学化工辅料除了注重它的化学成份的纯度外，还必须注意它的物理化学性能，如晶格结构等。

光学工业在航天、航空、国防、工业、农业、科学文化以及人民生活中都起着相当重要的作用。随着现代科学技术的发展和人民生活水平的不断提高，光学仪器正不断更新换代。它促使了光学仪器中光学零件加工工艺的发展，而光学零件加工工艺的发展又带动了光学化工辅料的更新。光学化工辅料的质量好坏，对光学零件的加工质量、生产效率以及光学仪器的性能、使用寿命都有直接影响。研制新材料，采用新工艺，提供质量优良的化工辅料是实现光学仪器生产现代化的重要条件。反过来，光学化工辅料的不断更新又促进了光学零件加工工艺的不断发展。两者互相促进，从而推动着光学工艺的现代化。

例如，由于金刚石的应用，使光学零件加工工艺几乎发生了一场革命。光学零件的粗磨、精磨工序由一把砂子一把水的古老工艺变成了机械化铣磨，金刚石高速精磨，甚至抛光也采用金刚石微粉制成抛光丸片进行高速抛光。由于铣磨和高速精磨的发展，也促使冷却液由原来大部使用油类冷却液变成大部分使用乳化液和水溶液类冷却液。光学零件高速抛光工艺的发展，使抛光粉由原来的红粉逐渐被氧化铈稀土抛光粉所代替。正是这样，近几年，我们国家出现了许多新型光学化工辅料，如F-68冷却液、“739”型抛光粉、金刚石精磨丸片、氧化铈抛光丸片、光学光敏胶粘剂等等。

多年来，人们感到了光学化工辅料的重要性，但又缺乏较系统的理论知识，一些零星的科研生产经验也缺乏系统的总结提高。因此，迫切需要一本既有系统的理论又有实践经验总结的参考书，本书就是为适应这种需要而编写的。

本书基本上总结了我国光学化工辅料制造和应用的成果，从理论上分析了光学化工辅料的作用和机理，分析了各种辅料的优缺点和使用条件，并叙述了它们的制备方法。根据光学零件加工工艺的主要流程：毛坯—粗磨—精磨—抛光—定心胶合—镀膜—装配，本书的主要内容有：

1. 光学材料概述，概述光学玻璃的性质、分类和牌号，重点论述光学晶体和光学塑料的性能和零件加工法；
2. 论述了金刚石工具、精磨丸片、各种抛光粉、各种冷却液、抛光模层、光学用胶、真空镀膜材料、清擦材料、超声波清洗液、油脂油灰等的性能和制造；

3. 介绍光学仪器的防霉、防雾、防腐蚀问题，包括霉雾生成机理，和在光学仪器制造过程中应采取的有关工艺措施。

本书可供高等院校光学仪器专业师生和光学工厂以及有关化工厂科技人员参考。

本书的编写和出版是在兵器工业部的关怀和支持下完成的。

本书在编写过程中，主要参考了《光学零件制造工艺学》(曹天宁、周鹏飞主编，机械工业出版社出版)，《合成胶粘剂》(杨玉崑、余云照、廖增琨、卢凤才编著，科学出版社出版)，《光学零件工艺手册》(国防工业出版社出版)等。同时参阅了有关工厂、科研单位的科研生产总结资料，谅不能全部列出，仅在此向他们深表谢意。

本书经辛企明同志全面审阅，葛增蓓、钟耀明同志也审阅了其中有关章节，并提出了许多宝贵意见，在此，一并致以谢意。

由于我们水平有限，编写时间仓促，本书难免会有缺点和错误，敬请读者批评指正。

编 者

1984年10月于北京

目 录

第一章 光学材料概述	(1)
第一节 光学玻璃.....	(1)
第二节 光学晶体.....	(9)
第三节 光学塑料.....	(16)
第二章 金刚石磨料和磨具	(30)
第一节 金刚石.....	(30)
第二节 金刚石磨具.....	(39)
第三节 金刚石精磨丸片.....	(43)
第三章 冷却液	(48)
第一节 概述.....	(48)
第二节 油类冷却液.....	(51)
第三节 乳化液类冷却液.....	(51)
第四节 水溶液类冷却液.....	(55)
第五节 常用冷却液举例.....	(59)
第四章 抛光粉	(61)
第一节 抛光机理及对抛光粉的要求.....	(61)
第二节 抛光粉的种类.....	(63)
第三节 抛光粉的制造工艺.....	(66)
第四节 影响抛光粉性能的主要因素.....	(75)
第五节 氧化锆抛光粉.....	(80)
第六节 晶体抛光材料和晶体加工.....	(80)
第七节 铈-稀土抛光粉的分析.....	(81)
第八节 废抛光剂的回收.....	(83)
第五章 抛光模层材料	(85)
第一节 抛光模层的作用和对它的要求.....	(85)
第二节 抛光模层的分类和基本材料.....	(86)
第三节 抛光模层的组成及所用材料的基本性能.....	(86)
第四节 固着磨料抛光片和聚四氟乙烯抛光模.....	(95)
第六章 光学用胶	(98)
第一节 胶粘剂概述及粘附机理.....	(98)
第二节 天然冷杉树脂胶.....	(101)
第三节 甲醇胶.....	(105)
第四节 环氧胶.....	(114)
第五节 光学光敏胶.....	(121)

第六节 压敏胶	(153)
第七节 常用胶粘剂选择参考表及几种光学胶可见光谱透过曲线	(155)
第七章 薄膜材料	(158)
第一节 概述	(158)
第二节 真空镀膜材料的性质	(158)
第三节 真空镀膜材料的制备工艺	(165)
第四节 真空镀膜材料的毒性	(174)
第八章 光学清擦材料	(176)
第一节 光学高级脱脂棉	(176)
第二节 脱脂擦布	(187)
第三节 清擦用乙醇、乙醚	(188)
第九章 超声波清洗	(192)
第一节 超声波清洗机理	(192)
第二节 清洗剂的作用与清洗表面	(193)
第三节 抛光后的玻璃零件清洗	(195)
第四节 超声波清洗玻璃零件常见的疵病及消除	(198)
第五节 装配前光学零件的超声波清洗	(198)
第六节 光学塑料零件的清洗	(201)
第七节 酶制剂溶液对零件的超声清洗	(201)
第八节 金属的超声清洗	(203)
第十章 光学润滑脂、密封油灰	(206)
第一节 光学润滑脂	(206)
第二节 光学仪器密封油灰	(218)
第三节 制造光学润滑脂和密封油灰的原料之提纯净化	(220)
第十一章 光学仪器生霉及其防护	(225)
第一节 光学仪器的生霉现象	(225)
第二节 光学仪器生霉原因	(230)
第三节 光学仪器防霉	(238)
第十二章 光学仪器起雾及其防护	(247)
第一节 光学仪器起雾	(247)
第二节 光学仪器起雾原因	(250)
第三节 光学仪器防雾	(257)
第十三章 光学玻璃腐蚀及其防护	(270)
第一节 光学玻璃腐蚀	(270)
第二节 玻璃腐蚀的防护	(276)
附录 元素周期表	(280)

第一章 光学材料概述

第一节 光学玻璃

一、关于玻璃的一般概念

玻璃已广泛地用于国民经济各个部门，如窗玻璃，钢化玻璃，光学玻璃，泡沫玻璃，器皿玻璃等等。组成光学仪器的核心部份就是用光学玻璃制成的光学零件。

玻璃是什么呢？其定义如下：凡熔融体通过一定方式过冷却而成的无定形体，因粘度的不断增加而具有固体的机械性质和一定结构特征者，不管其化学组成和固化温度范围如何，都称玻璃。

由此可知：（1）玻璃不是化合物，没有一定的化学分子式，其化学成份是可以改变的。现代科学技术所应用的玻璃原料十分广泛，周期表上大部份元素或它们的化合物都被用来制造所需性能的玻璃。（2）玻璃是无定形体，不是晶体，是过冷却液体，熔化时，没有一个固定的温度，亦即没有熔点。因此，严格地讲，玻璃不是固体，它只是具有固体的性质。

玻璃的结构比较复杂，至今还不完全清楚。但是，通过对玻璃结构的研究，可以看出，玻璃的性质不但和组成有关，而且，很大程度上与玻璃的结构有着密切的关系。

到目前为止，较流行的结构学说是无规则网络学说与晶子学说，两者逐渐趋于统一，称无规则晶子学说，或无定形晶子学说。它们认为，玻璃内部结构存在着有规则与无规则的两种排列。玻璃的原子、离子或原子团间的结合与晶体类似，是一个连续的网状体，这个结构网与晶体不同，呈现出很大的不规则性，其中也有极少数有规则排列的原子、分子或离子，称“晶子”，这些晶子分散在无定形介质中，它不同于“微晶”，而是带有点阵变形的有序排列区域，并且从晶子区域到无定形区域的过渡是逐渐完成的，两者间并无明显的界限。“晶子”非常小，一般为 $7 \sim 20 \text{ \AA}$ ，数量也极少，只占玻璃的 $10 \sim 20\%$ 。

例如，熔石英玻璃与结晶石英一样，是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体构成。石英晶体的结构中，每一四面体相对于其它四面体都是有规律地排列着（图 1-1a），结构很规则，而熔石英玻璃的结构中，也是每个硅原子与周围四个氧原子组成硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ ，各四面体之间通过顶角互相连结而形成向三度空间发展的网络（或骨架），但排列是无序的，邻近四面体在彼此方向上已有不规律性，任意排列着（图 1-1b）；如果在熔石英玻璃中，加进碱金属与碱土金属离子氧化物时（如 K, Na, Ca 等的氧化物），就会组成常称的硅酸盐玻璃（图 1-1c），这时，在玻璃结构中，由于这些氧化物不能形成玻璃态，一般位于网间空隙中，使硅氧四面体的网络被破坏、断裂，某些 O^{2-} 离子间的键断裂，有的 O^{2-} 离子与二个 Si^{4+} 离子结合，有的 O^{2-} 离子只与一个 Si^{4+} 离子结合。这些碱金属离子与碱土

金属离子在网隙中分布是均匀而无序的，为使网状结构具有一定的稳定性，金属离子必须半径大而电荷小， K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} ， Pb^{2+} ， Ba^{2+} 等金属离子均能满足这一要求。

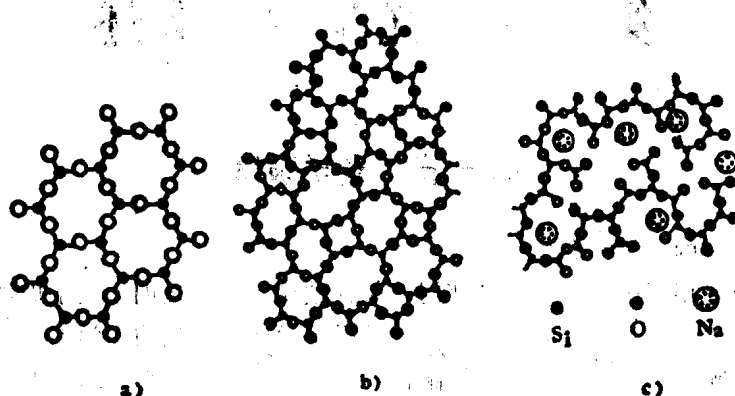


图 1-1 晶体结构与玻璃结构

a 石英晶体 b 石英玻璃 c 钠玻璃

一般光学玻璃都由很多种氧化物熔融而成，根据阳离子与氧离子间的单键力大小把氧化物可以分成三类：一类是能独立形成网络的玻璃生成体氧化物，如二氧化硅 SiO_2 ，三氧化二硼 B_2O_3 等；一类是在一定条件下能进入网络的中间体氧化物，如三氧化二铝 Al_2O_3 ；一类是只能破裂网络的网络外体氧化物，如 Na_2O ， K_2O ， CaO 等。硅酸盐玻璃的性质主要决定于硅氧骨架（网络）的连接程度和阳离子配位数，硅酸盐玻璃骨架主要由足够长的链状硅氧四面体组成。玻璃中的中间体氧化物和网络外体氧化物一般称为骨架（网络）改良氧化物，玻璃的很多重要性质来源于它们。如光学玻璃中的 BaO ， PbO ， Na_2O 等阳离子 Ba^{2+} ， Pb^{2+} ， Na^+ 很容易和玻璃表面的 H^+ 进行交换，产生腐蚀现象（特别是在潮气很大的情形更是如此），因此，对光学零件要注意防腐问题。

光学玻璃不同于一般玻璃，它应满足光学仪器性能上的要求。对无色光学玻璃的要求是：

- ① 在可见光波段没有吸收带或吸收线；
- ② 通过熔炼减少气泡及夹杂物，以减少光能损失；
- ③ 从熔融状态徐徐冷下来的过程中不生长微晶，以免微晶散射，并且内部没有分层现象；
- ④ 应具有一定均匀的折射率，要能起较大的折射作用；
- ⑤ 具备较好的表面耐蚀性能。

二、无色光学玻璃的化学组成和光学常数

如前所述，玻璃是由氧化物混合熔融组成的，不能以一定的化学分子式来表示。根据结构理论，组成玻璃的氧化物有网络生成体氧化物，网络中间体氧化物和网络外体氧化物。后两类我们称之为网络改良氧化物，玻璃的很多重要工艺性质均来源于这些氧化物，如

几种玻璃牌号的化学成分

表 1-1

化学成分 玻璃牌号	SiO ₂	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	As ₂ O ₃	PbO	ZnO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	KHF ₂	MgO	La ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
冕 K ₇	69.13	10.75		0.36			3.07	6.29	10.40						
轻冕 QK ₁	52.00	18.80		0.20				6.80		7.80	14.40				
钡冕 BaK ₇	49.80	4.91	0.2	0.5	2.18	12.52	21.54	7.09	1.26						
重冕 ZK ₁₀	35.85	7.86				4.38	44.07			3.73					
铜冕 LaK ₁	23.03	18.15		0.30			44.16						14.36		
轻火石 QF ₄	49.53	2.80		0.47				11.30		2.80	15.35				17.75
火石 F ₂	47.24			0.5	45.87			6.39							
钡火石 BaF ₁	58.10	3.67	0.23	0.13	10.89	4.26	11.69	11.13							
重火石 ZBaF ₁	36.27	4.99	0.39	1.00	2.79	10.59	40.04		0.59	3.34					
重火石 ZF ₂	39.10		0.30	0.25	55.41			4.94							

PbO, BaO, ZnO 等碱土金属氧化物可以调整光学性能; K₂O, Na₂O 等碱金属氧化物是为了降低熔炼温度而加入的; 至于 As₂O₃, Sb₂O₃ 则是为了去气泡而加入的等。表 1-1 列出了几种玻璃牌号的化学成分。

光学常数是玻璃的主要光学性能指标。光学常数指的是几种特定的单色光的折射率, 中部色散, 部分色散, 相对色散, 色散系数等。

光学玻璃的折射率随波长不同和玻璃种类不同而变化, 并受温度影响。在 20°C 时测量玻璃折射率最常用的单色光波长有 D 谱线、F 谱线、C 谱线, D 谱线采用钠光, 波长为 589.3 nm, F 谱线采用氢元素发光, 波长为 486.1 nm, C 谱线采用氢元素发光, 波长为 656.3 nm。在这些波长下, 测得的折射率相应的记为 n_D , n_F , n_C 。当入射光为非单色光(白光)时, 将出现色散现象。色散大小常用两种选定的波长折射率之差表示。如中部色

散为 $n_F - n_C$, 相对色散为 $\frac{n_F - n_D}{n_F - n_C}$, $\frac{n_F - n_e}{n_F - n_C}$, $\frac{n_g - n_F}{n_F - n_C}$, 色散系数为 $\frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$, 部分色

散为 $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$ (两个波长下测得折射率之差), 其中 n_e 是在汞元素的 e 谱线下测得的折射率, e 谱线波长为 546.07 nm, n_g 是在汞的 g 谱线下测得的折射率, 其 g 谱线波长为

435.84 nm。光学玻璃的色散性质常用色散系数(即阿贝数) ν 表示。 $\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$, ν 值越

大, 色散作用越低。这些光学常数主要与组成的氧化物有关, 各种氧化物均有自己的折射率, 光学玻璃的折射率可用所含各氧化物的百分比及其折射率按加和公式计算(精确度可达 0.001)。

三、无色光学玻璃的分类和牌号

光学玻璃分为无色光学玻璃, 有色光学玻璃, 特殊玻璃等等。就无色光学玻璃来说, 它的分类和牌号依化学组成及光学性能常数而定。

根据化学组成, 无色光学玻璃分为两大类, 即冕牌玻璃和火石玻璃。它们的主要区别是冕牌玻璃中氧化铅(PbO)含量小于 3%, 火石玻璃中氧化铅(PbO)含量大于 3%。两种牌号玻璃的主要特征是冕牌玻璃质轻, 性硬, 透明度好, 折射率低, 一般 $n_D = 1.50 \sim 1.55$, 色散小, 色散系数 $\nu = 55 \sim 62$; 火石玻璃质重, 性软, 带黄绿色, 折射率高, 一般 $n_D = 1.58 \sim 1.85$, 色散大, 色散系数 $\nu = 30 \sim 45$ 。

按照国家标准, 冕牌类包括氟冕(FK), 轻冕(QK), 冕牌(K), 磷冕(PK), 钡冕(BaK), 重冕(ZK), 镧冕(LaK); 火石类包括冕火石(KF), 轻火石(QF), 钡火石(BaF), 火石(F), 重钡火石(ZBaF), 重火石(ZF), 镧火石(LaF), 重镧火石(ZLaF), 钛火石(TiF), 特种火石(TF)共十七类。Q、Z 分别表示轻重, 即表示氧化物的含量。在十七个类别中, 按 n_D 大小依次组成不同牌号, 共有一百六十多种。

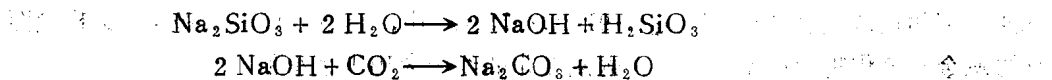
四、无色光学玻璃的化学稳定性

光学玻璃抵抗水溶液, 潮湿空气及其它侵蚀性介质如酸、碱、盐等的破坏能力, 称为化学稳定性。

玻璃受侵蚀, 往往在光学零件表面蒙上一层“雾”状膜, 白斑等蚀损痕迹。这种侵蚀在磨边, 胶合, 镀膜, 检验, 成品存放过程中都会发生, 对于光学仪器的性能有很大的影

响。

关于玻璃表面被侵蚀的机理，很多人进行过研究。由于玻璃表面的硅酸盐与水或空气中的水分起水解作用形成苛性碱和硅酸凝胶，前者可溶于水中，而后者则留在玻璃表面上形成一层薄膜；当有二氧化碳存在时，水与硅酸盐玻璃的作用可以用下列反应式来表示：



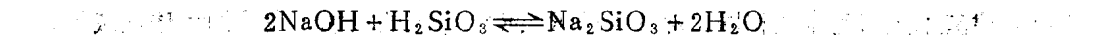
水解过程中产生的硅酸凝胶 (H_2SiO_3) 对玻璃有保护作用，可防止水分子进一步侵蚀，这层薄膜的厚度一般为 $20\sim 40\text{\AA}$ ，它有良好的化学稳定性，可以认为硅酸盐玻璃的破坏速度是随着硅酸保护层的加厚而逐渐减慢的。

因此，硅酸盐玻璃的侵蚀速度在开始阶段取决于表面硅酸盐的水解速度，以后则取决于水及碱金属离子通过保护层的扩散速度。而扩散速度又取决于硅酸膜层结构的紧密性及其厚度。在水解中生成的苛性碱与空气中二氧化碳作用，生成 Na_2CO_3 ，将聚集在玻璃表面，吸收水分潮解成为水珠。当周围的温度或湿度改变时，这些小滴的浓度也起着变化。如果浓缩的碱液小滴和玻璃长期接触，则玻璃表面会发生严重的局部侵蚀，形成白斑等。

另外，硅酸凝胶保护层有一定坚固性，在擦拭零件时，容易出擦痕。

酸对硅酸盐玻璃的作用与水相似，所不同的是比水作用更强烈。因为酸能中和水解后的 NaOH ，加速水解作用继续进行。

碱对硅酸盐玻璃的作用比酸更强烈，因为碱与硅酸凝胶中和，破坏了它对玻璃的保护作用，于是水解侵蚀就更加严重了。其反应式如下：



盐对玻璃的作用以碱金属和碱土金属盐类较为严重。因为它们是碱性盐类，可以与硅酸凝胶中和。

以上所述是硅酸盐玻璃的情况。对于碱金属硅酸盐玻璃，则有最大的水解速度，水解后生成能溶于水的氢氧化物。含二价金属如铅、钙、镁、铍等的硅酸盐玻璃水解速度稍慢，且水解时生成难溶于水的氢氧化物，与含水硅酸同时留在表层薄膜中阻碍了水解的进一步发展。铝硅酸盐及硼硅酸盐玻璃，当其中 B_2O_3 或 Al_2O_3 的含量小于 $10\sim 15\%$ 时具有较高的化学稳定性。

不含二氧化硅的硼酸盐或磷酸盐玻璃的化学稳定性是以其在某种试剂中的溶解速度来表示的。在这些玻璃表面上没有形成任何起保护作用的薄膜，因此，化学稳定性比硅酸盐玻璃要差。

下面分析一下玻璃成分对化学稳定性的影响。

硅酸盐玻璃的化学稳定性首先决定于其中二氧化硅的含量。硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 互相连接程度愈大（即 —Si—O—Si—O—Si— 的键的数目愈多），则玻璃化学稳定性愈高。反之，玻璃中碱金属氧化物的含量愈大，则玻璃中硅氧结构网络断裂愈多，使玻璃化学稳定性下降；其次，玻璃起水解反应时，阳离子的浸析速度决定于键力 R—O 的强弱。所以在简单的硅酸盐玻璃中，化学稳定性随阳离子半径增加而下降，亦即玻璃在水中的溶解度

按 Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O 的次序而增加。对于碱土金属离子,溶解度按 BeO , MgO , CaO , SrO , BaO 的排列次序增加。这一规律也适用于硼酸盐玻璃,但对磷酸盐玻璃则不适合,在偏磷酸盐为基础的玻璃中,以磷钡玻璃的水溶性最小。

在玻璃中同时存在两种碱金属氧化物时,玻璃的化学稳定性出现所谓“中和”的反常现象。例如在硅酸盐玻璃 $14\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{PbO} \cdot 77\text{SiO}_2$ 中,当 Na_2O 连续被 K_2O 替代而保持总的碱金属氧化物含量不变时,在耐潮变化曲线中会出现极小值。

在三价氧化物中,对玻璃化学稳定性影响最大的是氧化硼,以 B_2O_3 替代 SiO_2 时,最初 B^{3+} 离子位于四面体 $[\text{BO}_4]$ 中,将断裂的键重新连接起来,结构网络加强,水溶解度下降,而当继续以 B_2O_3 代替 SiO_2 ,至 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 < 1$ 时,新加入的 B^{3+} 位于三角体 $[\text{BO}_3]$ 中,使水溶解度上升。

在简单硅酸盐玻璃中加入三价及四价氧化物后,当其含量不多时,都会使水溶解度迅速下降,如加入 La_2O_3 , ZrO_2 等后,水侵蚀速度增加。

玻璃的水溶解度大小不仅与键力 $\text{R}-\text{O}$ 的强弱有关,还决定于玻璃水化后形成氢氧化物在水中的溶解度。例如,和其它三价金属离子相比,键力 $\text{La}-\text{O}$ 是比较弱的,但是由于 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的水溶性很小,因此,含 La_2O_3 玻璃的水溶性还比同样成分的含其它三价氧化物玻璃的水溶性为小。

此外,在玻璃中,当 Al_2O_3 及 Ga_2O_3 含量过高时,由于带电四面体 $[\text{AlO}_4]$ 及 $[\text{GaO}_4]$ 过多,使硅氧四面体之间连接程度下降,玻璃水溶解性有所上升。

如上所述,玻璃对酸的抵抗力比对水的抵抗力还小。一价与二价金属离子对玻璃耐酸性影响规律基本上与耐水性相同,随着离子 R^+ 、 R^{2+} 半径的增加,玻璃的耐酸性减弱。

在加工过程中,对化学稳定性差的玻璃(SiO_2 含量少的玻璃)要采取防护措施,如注意干燥,或涂保护膜等。研究表明,用离子交换方法,可以改变玻璃表面的离子,提高其化学稳定性。

对化学稳定性的衡量,国家标准对不同的玻璃有不同的规定。

对硅酸盐玻璃有两种指标:

其一是根据对潮湿大气的稳定性分为三级:在温度 50°C ,相对湿度 85% 的条件下,抛光玻璃表面形成水解斑点的时间超过 20 小时者,称为 A 级;在同样条件下,形成水解斑点时间在 5~20 小时者称为 B 级;在相同试验条件下,形成水解斑点时间不到 5 小时者为 C 级。

其二是根据对酸溶液的稳定性分为三级:在 0.1N 醋酸溶液作用下,温度 50°C ,玻璃表面破坏层深度达 135 毫微米时所需时间超过 5 小时者定为 1 级;在相同条件下,所需时间在 1~5 小时之间定为 2 级;在相同条件下,所需时间不到 1 小时者定为 3 级。

五、光学玻璃的其它性质

光学玻璃的各种氧化物除了对光学常数和熔炼工艺有直接影响外,还对玻璃的其它特性有影响。如二氧化硅,它使玻璃的比重减小,膨胀系数减小,而使机械强度和化学稳定性增大;而 Na_2O , K_2O 则使膨胀系数增大,化学稳定性和机械强度降低;氧化铅可以使折射率增大,但化学稳定性和硬度则明显降低。所以在熔炼时,应根据要求,调整氧化

物的组分和比例，以保证质量。

光学玻璃的比重决定于组成玻璃的各氧化物的比重及含量比，具有加和性。各氧化物中 PbO 、 BiO 的比重较大，所以凡氧化铅含量多的玻璃比重就大，光学玻璃的比重一般在 2.27~5.19 之间。

玻璃是典型的脆性材料，当受到冲力后，不经明显变形就直接破裂。

玻璃的硬度至今没有确切的定义，随测试方法不同而不同。一般分为三类：刻划硬度，相对抗磨硬度和显微硬度。

刻划硬度，也称莫氏硬度。它是表示矿物硬度的一种标准，由德国矿物学家莫斯首创。应用划痕法将棱锥金刚钻针刻划所试矿物的表面而发生划痕，用测得的划痕深度来表示硬度，定出标准，分为十级，滑石 1，硬度最小，金刚石 10，硬度最大，玻璃为 4~6，石英为 7，这种方法简单容易，但不精确。

相对抗磨硬度是指在规定的加工条件下，单位时间磨去的玻璃重量与 K。玻璃磨去量之比。如果比值 < 1 ，称为软玻璃，如比值 > 1 ，则称为硬玻璃。含铅量越多的玻璃，硬度越低。一般而言，硬度高的玻璃，磨削效率低，光洁度好，硬度低的玻璃则反之。

显微硬度是以公斤/毫米²表示其抵抗塑性变形的能力。显微硬度的测定方法一般采用压入法，所以又称压入硬度。以金刚石作成压痕头，在一定负荷下压入玻璃中，根据压出的压痕大小，测出压痕对角线长度，然后通过计算而得显微硬度数值，计算公式为：

$$H_v = 1.854 \frac{P}{L^2} \quad (\text{公斤/毫米}^2)$$

式中 P 为负荷值（公斤）， L 表示压痕对角线长度（毫米）。压痕头一般作成四棱锥体，棱边间夹角为 136° 。其负荷大小，金刚锥打入玻璃时间与玻璃表面质量对所测硬度均有影响。玻璃硬，压痕就小，玻璃软，压痕就大；负荷过大，超过允许负荷打印痕，玻璃表面角端会产生显著的脆性破损，影响测量准确性，负荷过小，也不易准确测定。所以国内一般加负荷为 100 克，最大 150 克。压入时间一般持续 2 秒。冕牌玻璃的硬度一般比火石玻璃硬度都高，冕牌玻璃中不含碱金属氧化物的重冕玻璃具有最大的显微硬度，在火石玻璃中，随 PbO 含量增加，硬度下降，硼酸盐光学玻璃的硬度甚小。

玻璃的抗张抗压强度都与玻璃成分有关，玻璃的抗压强度比抗张强度大许多倍。

玻璃对热很敏感，温度可以改变玻璃的折射率，也可以改变许多性能，与玻璃组成有关，还与零件大小及形状有关。一般来说，玻璃耐急热比耐急冷好。因此，玻璃要降温时，速度要特别慢。玻璃的热膨胀用线胀系数来表示，线胀系数越大，变形越大，线胀系数越小，变形越小，它直接影响零件的制造精度和测量精度。

六、其它玻璃

1. 有色光学玻璃

它是一种主要的滤光材料，用来制作观察、照相、红外等光学仪器的滤光片，以改变光的强度或光谱成分，达到提高仪器的能见度或满足某些特定的要求。

有色光学玻璃按着色剂特性可分为胶态着色玻璃和离子着色玻璃两大类。

胶态着色玻璃是在玻璃的基本成分中加入少量的（0.7~4%）的胶态着色剂，常用的

有硫化镉、硒化镉等，由于胶体离子对光的选择性吸收，加入不同的离子可以得到黄色，橙色，红色玻璃。这类玻璃又称硒镉玻璃。

离子着色玻璃是着色剂以离子状态存在于玻璃中。它是选择性吸收玻璃，常用的金属氧化物包括钴、镍、锰、铬、铀、钍、铜等的氧化物，按照玻璃成分和着色剂的氧化程度、数量和种类形成对光的选择性吸收，呈现出不同的颜色。如氧化亚钴使玻璃呈蓝色，氧化亚镍使玻璃呈紫色或棕色。除此以外，用纯稀土氧化物，如铈、镨、钕、钕等离子使玻璃着色，也可呈现黄、绿黄、蓝紫、玫瑰红等色，色彩鲜艳。如用混合稀土与过渡族金属组合着色，还可获得一系列色调新颖的合成色，如苹果绿，葡萄酒红等颜色的玻璃。

2. 耐辐射玻璃

在 γ 射线或射线作用下，具有一定抗辐射稳定性的（不易变色或不易变暗）光学玻璃，称耐辐射玻璃。它的主要性能指标是光谱特性。其牌号的命名，是在无色光学玻璃前添加相应数字表示耐辐射的大小。如K₁₀₀表示能耐 1×10^5 伦琴 γ 射线或等效剂量X射线照射的K₁₀₀玻璃。

3. 石英玻璃

石英玻璃具有优良的光谱特性，既可透红外，也可透紫外，纯度较高的石英玻璃具有耐辐射，膨胀系数特小，比重小，强度高，化学稳定性好等优良性能。它是制造光学零件的高级材料，也是制造光学样板和光学工具的优质材料。

4. 微晶玻璃

微晶玻璃是一种从它原来的玻璃态经过热处理改变成的一种多晶材料。微晶玻璃在结构上完全是结晶质，有人称之为结晶玻璃陶瓷。其晶体大小可以从几百埃到一万埃，比一般结晶材料小得多。微晶玻璃具有许多独特的优异性能，如强度比普通玻璃大八倍，硬度比石英还高，比重小，具有极高的热稳定性，并且晶体大小、密度与化学组成可以调节，所以可制得满足特殊要求的玻璃。因而在光学工艺中可代替石英玻璃用于超高精密和大反射镜的材料。

5. 隔热玻璃

吸热滤光玻璃在可见光区有高的透过率，而在红外区则大量吸收，对光源的热辐射具有吸收性能，吸热量随玻璃厚度增加而增加，常用厚度为3mm。它常用于照明系统。国产吸热玻璃有XRB-1（磷酸盐玻璃）和XRB-3（硅酸盐玻璃），是略带蓝绿色的近于无色的玻璃。日本牌号有HA-30，HA-50（磷酸盐玻璃）和HA-20，HA-60（硅酸盐玻璃），均是吸热玻璃。

6. 普通玻璃和硬质玻璃

普通玻璃是以SiO₂为主体加入15~20%碱金属氧化物R₂O，使熔化温度下降，再引入碱土金属氧化物RO和Al₂O₃，使其性质稳定。而硬质玻璃是把普通玻璃中的一半以上的R₂O和RO成分用B₂O₃来置换，使耐热性和化学稳定性提高，实质上，硬质玻璃就是低硼硅酸盐玻璃。

第二节 光学晶体

一、晶体的一般概念

晶体对我们每个人来说是既陌生又不陌生的东西。我们日常所吃的盐、糖和很多药品都是晶体，而所用的半导体收音机，其中晶体二极管、晶体三极管都是用硅晶体或锗晶体制造的。那么什么是晶体呢？

晶体具有规则的几何多面体外形。如食盐，是 NaCl 晶体，如果把它任意地打碎，其颗粒都是有棱有角的多面体，进一步测量可以发现，其几何多面体上相应两晶面间的夹角总是严格相等的，这就叫晶面守恒定律。这种外形上的规律性反映了晶体内部结构的规律性，一切晶体，不管其外形如何，组成晶体的原子（或离子，或分子）在三维空间总是有规则地重复排列，从而构成所谓格子构造。这种重复排列的性质，称为晶体结构的周期性。如食盐晶体，就是由 Na^+ 和 Cl^- 堆积的立方体，在 1 毫米^3 的晶体中大约有 $10^{18} \sim 10^{19}$ 个这样的小单元，而且每个立方体中质点排列的方式总是完全相同的。对于其它晶体也有同样的性质，只是重复周期的具体数值不同而已。因此，得出了晶体的定义：晶体是具有格子构造的固体。

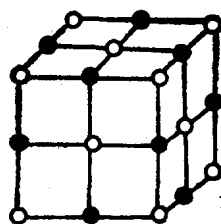


图 1-2 NaCl 晶体的构造

空间格子中的点，称为结点。结点在直线上的排列称为行列，结点在平面上的分布称为面网。在三度空间中，空间格子的最小单位称为平行六面体。它是由三组两两相互平行且全等的面组成的。

与假想的空间格子中的平行六面体相对应，通常把组成实际晶体的最小单位称为晶胞。

在晶胞中，角顶、晶棱、晶面则是和平行六面体中的结点、行列、面网相对应。从宏观意义上说，组成晶体多面体外形的平面称为晶面。两个晶面相交而成的直线，称为晶棱。三条晶棱会聚的点称为角顶。

显然，晶体的多面体外形是晶体内部格子构造的外在反映，也是晶胞在三度空间平行地无间隙地堆砌的必然结果。

晶胞三个棱的方向称为晶轴。晶轴实际上代表晶格中一个行列的方向，通常以 a, b, c （或 x, y, z ）表示。并且规定， $a(x)$ 轴位于前后方向，正方向为原点趋向前方； $b(y)$ 轴位于水平方向，正方向为原点趋向右方； $c(z)$ 轴位于直立方向，正方向为原点趋向上方（对于三方和六方晶系还要增加一个 u 轴， a, b, u 轴互成 120° ）。

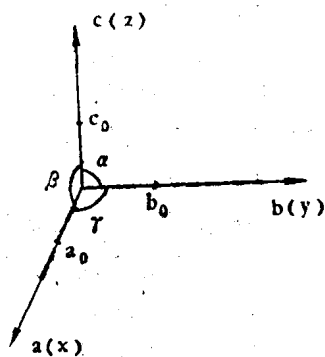


图 1-3

晶胞在三个不同行列上的结点间距 a_0, b_0 和 c_0 ，

分别表示晶轴 a, b, c 方向上的轴单位(晶轴上的单位长); 各晶轴间的夹角, 称为轴角, 分别用希腊字母 $\alpha(b \wedge c)$, $\beta(a \wedge c)$ 和 $\gamma(a \wedge b)$ 表示。如图 1-3 所示。

$a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$ 是决定晶胞形状和大小特征参数, 称为晶胞常数。

根据晶胞常数的不同, 可把所有晶体划分为三大晶族七大晶系。如表 1-2 所示。

三大晶族七大晶系				表 1-2
晶 族	晶 系	特 征		备 注
		轴 单 位	轴 角	
低级晶族	三斜晶系	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
	单斜晶系	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	
	正交晶系	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
中级晶族	四方晶系	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	六方晶系	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
	三方晶系	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
高级晶族	立方晶系 (等轴晶系)	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

光学晶体常用中级晶族和高级晶族的晶体。如石英, 就属六方晶系。

二、晶体的性质

1. 基本性质

(1) 均一性

晶体内部质点的性质及质点排列方式都是重复的, 晶体的不同部位应有相同的性质。

(2) 各向异性

晶体的空间点阵性质及排列方式在各个方向是不同的, 因而造成性质的差异, 如折射率、弹性、导电率都具有方向性。

(3) 对称性

晶体的性质一般来说是各向异性的, 但不排斥晶体在几个特定方向上可以是异向同性。这种相同的性质, 在不同方向或位置上有规律地重复出现现象, 称之为对称性。这种特定的方向称为晶轴。

(4) 自范性

这是指晶体具有自发地形成封闭几何多面体的能力。这种几何多面体外形, 乃是晶体内部格子构造的外在反映。晶体的发生与生成过程实质上是质点按照空间格子规律进行规则排列和堆积的过程。

(5) 最小内能性

任何物体都具有一定的内能。晶体是具有格子构造的固体, 其内部质点呈规则地排列, 这种规则排列乃是质点间的引力和斥力达到平衡的结果。也就是晶体中所有质点皆处