

〔苏〕 Л. И. 杰姆金娜 主编



光学玻璃生产的 物理化学原理

科学出版社

光学玻璃生产的物理 化学原理

〔苏〕Л. И. 杰姆金娜 主编

李荣生 张福初 译

王 远 肖绍展 校



科学出版社

1983

DUL45/15
内 容 简 介

本书由苏联国家光学研究所编写，专门阐述光学玻璃工艺的物理学原理。书中研究讨论光学玻璃的物理性质和工艺性质，阐述各种试验方法以及玻璃的性质与温度和化学成分的关系。书中也介绍有关光学玻璃的配合料制备过程、熔制玻璃的坩埚和搅拌器的生产、火焰炉中玻璃熔制的特点，还介绍在生产中产生的玻璃的缺陷及其防止和消除方法。书中所涉及的内容对其他用途玻璃的生产(建筑玻璃、电真空玻璃等等)也是有用的。

本书可供从事玻璃研究和生产的研究所和工厂的科技人员以及使用光学玻璃的人员阅读，还可作为玻璃和硅酸盐专业的大学生和研究生的参考书。

Л. И. Демкина

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА
ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Издательство «Химия», 1976

光学玻璃生产的物理化学原理

〔苏〕Л. И. 杰姆金娜 主编

李荣生、张福初 译

王 远、肖绍展 校

责任编辑 陈德义

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983 年 5 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1983 年 5 月第一次印刷 印张: 17

印数: 0001—3,450 字数: 385,000

统一书号: 15031·495

本社书号: 3074·15—4

定价: 2.60 元

引 言

——为中译本的出版——

苏联光学玻璃主要是在苏联国立光学研究所进行研制和发展起来的,该研究所对本国光学玻璃生产厂起着技术指导、监督和发展作用.苏联为建立自己的光学玻璃研究、试制和生产基础,在十月革命后由该所组织了一批著名科学家,如列别捷夫、格列宾雪柯夫、卡却洛夫、罗日捷茨文斯基等苏联科学院院士参加了这项工作.苏联玻璃界的主要学者,如叶甫斯脱罗皮埃夫、瓦尔金、缪勒尔、乔姆金娜、阿本、费罗连斯卡娅等也都直接参与光学玻璃的研究,从而推进了光学玻璃在物理和化学理论上的发展.但是,由于苏联对光学玻璃的研究和发展施加严格的保密和控制,1964年我国出版《光学玻璃》专著时,苏联还没有出版过类似的专门论述光学玻璃制造的书籍.五十年代末和六十年代初,曾由苏联国立光学研究所的科学家编著而相继出版过几本与光学玻璃基础研究有关的书籍,如《玻璃中的气体》(斯拉扬斯基著,1957年),《光学玻璃保护和化学破坏》(娅斯特列鲍娃著,1958年),《玻璃的析晶和防止方法》(穆享著,1960年),《玻璃的性质与成分的关系》(乔姆金娜著,1958年)等.直至1976年本书(俄文版)的出版,是在上述各书的基础上编辑而成的,书中增加了玻璃的物理和物理化学性质以及光学玻璃工艺的基础内容.由于多年的科研工作积累,该书对光学玻璃制造的物理化学原理的介绍是比较全面和系统的,值得向我国从事光学玻璃工作的科技人员推荐.正如上面已提到的原因,该书基本上回避了

光学玻璃的系统、品种和成分以及光学玻璃的工艺技术，这是令人感到遗憾的。我国《光学玻璃》一书经近几年的修订和补充也即将分册出第二版本。读者从中可以看到，在对光学玻璃的物理化学和工艺过程的机理上有些基本观点同苏联学者是有分歧的。本人认为，国内外不同学派和学术观点的争论是有利于科学技术发展的。鉴于此，有必要向我国科技人员推荐阅读这本书的中译本。

干 福 熹

1982年 6 月

前 言

“没有光学玻璃,既不能了解自然,也不能改造自然”——苏联光学科学和光学工业的奠基者,苏联科学院院士 Д. С. Рождественский 1921 年这样写道。这句名言对于作为一门科学发展到现代这样水平的光学-机械工业和光学而言,显得更为正确。

与工业玻璃相比较,光学玻璃的成分中引入的组分数目要多得多,其中包括稀有元素和稀散元素的化合物。这就可以制得具有光学常数极限值的玻璃,即意味着可以创造新型和极完善的光学系统。除光学常数外,光学玻璃应满足由玻璃化学成分所决定的工艺和使用性能各方面的综合要求。生产的全部工艺过程:原料的制备和陶瓷制品的制造、光学玻璃的熔制、成型和精密退火——均决定于各阶段发生的化学过程。玻璃的传统工艺规程的制订和确保工艺过程有合理依据的科学研究,长期以来均并行不悖地得到发展。目前十分迫切需要论述光学玻璃生产的物理化学基础理论的书籍。

本书是针对用陶瓷坩埚在火焰炉中熔制玻璃而阐述光学玻璃生产的物理化学基础理论,因为正是这种生产工艺被工业所完全掌握,然后便成了传统的工艺。这些基础理论对池炉和电炉熔制光学玻璃仍然是适用的,不过应当补充些新工艺中的某些重要原理。

第一至三章介绍光学玻璃的一般特性。第一章叙述设计光学系统时所采用玻璃的有关性质和光学玻璃的质量指标。第二章专论玻璃结构问题、玻璃态结构特点和玻璃性质与其

成分的一般依赖关系的问题。近年来，大多数研究工作者作出结论：无论在化学成分方面还是在一个个微区域的有序性程度方面玻璃都是微不均匀的。玻璃结构的特点会在其性质中表现出来，所以在玻璃生产工艺过程中的许多场合下也应当考虑到。第三章研究光学玻璃的分类、命名和化学成分问题。

第四至十二章涉及到玻璃的物理化学性质。为保证每锅次熔制的玻璃光学常数有极高的重复性，必须探讨依据玻璃的化学成分来计算玻璃光学常数和其他性质的方法以及精确校正玻璃成分的方法，这些问题在书中都有论述。叙述了密度、光学常数、热学性质、热光性质、机械性质、电学性质、流变学性质和化学稳定性等的测量方法、各种性质与成分和温度的关系。从降低玻璃的析晶本领的科学上有论证的原理观点出发(第十章)研究相平衡和玻璃的析晶。

在解释玻璃性质与化学成分的依赖关系时，作者们首先遵循下述概念：玻璃在相应的相图中跨过相区边界时性质会发生变化，因为这种概念已在光学玻璃熔制的实践中得到广泛普及。

第十三至二十章介绍光学玻璃生产的物理化学基础理论，包括下列知识：熔制玻璃的原料、生产中化学分析检验、熔制玻璃用的陶瓷器材制造过程、玻璃的熔制、玻璃熔制时各种原料相互作用的化学过程、玻璃熔体和从其中析出的气体产物之间的平衡、玻璃液中条纹和结石的产生和溶解。在最后一章即第二十章叙述光学玻璃精密退火的基础理论。

目前在科学和工程技术方面的广大科研人员和生产人员正从事着各种类型光学玻璃的研制以及在工业上的贯彻和生产。本书主要是为这些科技工作者而编写的。然而，它将会吸引更广泛的读者，因为书中所叙述的一系列问题对于各种

用途玻璃的生产均具有普遍性意义。

本书具有独特的教学及学术专著性质，是由从事光学玻璃研究和生产的专家们撰写的。可以预料，它对所有在制备具有某些指定综合性质的优质玻璃感兴趣的人们是有裨益的。

目 录

引 言	i
前 言	iii
第一章 用于设计光学系统的玻璃的性质	
..... И. М. Бужинский, Л. И. Демкина	1
§1. 玻璃的光学常数和玻璃元件的光透过	2
§2. 光学玻璃的质量指标	12
参考文献	31
第二章 玻璃结构及其性质与化学成分关系的一般问题	
..... Л. И. Демкина, К. С. Евстропьев, Г. Т. Петровский, А. К. Яхкин	33
§1. 玻璃态	33
§2. 玻璃结构	36
§3. 玻璃性质与其成分的关系	51
§4. 简单系统玻璃的性质	55
参考文献	67
第三章 光学玻璃的命名和成分	
..... Л. И. Демкина	69
§1. 光学玻璃的分类和命名	69
§2. 光学玻璃成分的一般特性	74
§3. 各种类型光学玻璃的成分	78
参考文献	87
第四章 玻璃的密度和光学常数	
..... Л. И. Демкина	88
§1. 定义、测量方法和图解表示法	88
§2. 多组分玻璃的性质与其化学成分的关系	101
§3. 加和公式常数的确定	104

§4. 实际玻璃的光学常数按其化学成分的计算.....	118
参考文献.....	134
第五章 玻璃的热学性质和热光性质.....	
.....М. П. Алексеевко, О. С. Шавелев	135
§1. 热膨胀.....	135
§2. 热光性质.....	141
§3. 热容量和其他热学性质.....	152
参考文献.....	156
第六章 玻璃中的光损耗.....К. Г. Алексеева, Н.	
И. Власова, Л. И. Демкина, Т. И. Мухина	157
§1. 定义.....	157
§2. 光吸收及其测量.....	161
§3. 光散射及其测量.....	164
§4. 着色杂质的光谱吸收和积分吸收.....	167
§5. 玻璃成分对散射系数的影响.....	172
参考文献.....	174
第七章 玻璃的机械性质.....Е. Е. Березина,	
Л. И. Демкина, В. И. Кисин, Л. А. Орлова	176
§1. 弹性.....	176
§2. 光弹性.....	183
§3. 相对研磨硬度.....	187
§4. 光学玻璃的强度.....	189
参考文献.....	192
第八章 玻璃的电学性质.....В. А. Харькозов	193
§1. 体电导率和体电阻率.....	194
§2. 表面电导率和表面电阻率.....	206
§3. 介电常数和介电损耗角的正切.....	206
§4. 击穿强度.....	212
参考文献.....	212
第九章 光学玻璃的化学稳定性.....Л. И.	

Демкина, Т. М. Макарова, В. С. Молчанов	214
§1. 玻璃对霉斑介质作用的稳定性	214
§2. 玻璃对潮湿大气作用的稳定性	219
§3. 盐溶液和碱溶液对玻璃的破坏	224
§4. 光学玻璃的成分及其对潮湿大气作用的稳定性	225
参考文献	229
第十章 相平衡和玻璃的析晶	
..... Н. Г. Гуткина, Е. Я. Мухин	230
§1. 简单玻璃形成系统的相图	230
§2. 相平衡的研究方法	241
§3. 光学玻璃的析晶	243
参考文献	269
第十一章 玻璃及其熔体的粘度	С. В. Немилов 271
§1. 概述	271
§2. 粘度的测量方法	273
§3. 粘度与温度的关系	276
§4. 化学成分对粘度的影响	281
参考文献	289
第十二章 与玻璃熔体表面能有关的性质	
..... М. П. Алексеенко	290
§1. 表面张力	290
§2. 熔融玻璃对耐火材料表面的浸润	295
参考文献	298
第十三章 玻璃熔制的原料和配合料的制备	
..... Ф. Г. Тылевич	299
§1. 原料	300
§2. 原料的制备	306
§3. 碎玻璃的制备和存放	312
§4. 配合料的计算	313
§5. 原料混合料的配制	318

参考文献	320
第十四章 光学玻璃生产的化学检测	
.....И. О. Баранова, Л. Г. Каменцева	322
§1. 平均试样的选取	322
§2. 原料中基本成分含量的测定	323
§3. 原料的常规检测	327
§4. 原料和光学玻璃中着色杂质的测定	328
§5. 粘土和熟料的分析	333
参考文献	334
第十五章 玻璃熔化坩埚和搅拌器生产的物理化学原理	
..... И. А. Полянская, А. Л. Сокольская	335
§1. 耐火材料及其性质	337
§2. 耐火材料的制备	342
§3. 玻璃熔化坩埚和搅拌器的制造	348
§4. 坩埚和搅拌器的干燥, 坩埚的修光	362
§5. 保护涂层	369
§6. 坩埚和搅拌器的焙烧	371
§7. 生产过程中的技术检验	376
参考文献	379
第十六章 光学玻璃的熔制	
..... Л. И. Демкина, В. Г. Мирошниченко	381
§1. 玻璃熔炉及其设备	382
§2. 光学玻璃的熔制和成型工艺	385
§3. 光学玻璃的缺陷和瑕疵	393
参考文献	406
第十七章 光学玻璃熔制的化学过程	
..... А. К. Яхкин	407
§1. 配合料熔化过程的分类和特性	407
§2. 配合料熔化过程的实验方法和研究结果	412
§3. 澄清剂的化学性能	420
参考文献	423

第十八章 玻璃中的和气泡中的气体·····	В. Т. Славянский	425
§1. 玻璃中的气体·····		426
§2. 气泡中的气体·····		436
§3. 形成气泡的根源·····		447
参考文献·····		452
第十九章 玻璃液中条纹和结石的形成和溶解·· В. А.	Бабкина, Л. И. Демкина, З. М. Полозкова	454
§1. 玻璃熔体的挥发性·····		454
§2. 陶瓷耐火材料与玻璃、硼酸盐和盐类熔体的互相作用··		465
§3. 陶瓷坩埚破坏产物在玻璃液中的混合及溶解·····		483
§4. 玻璃液中熟料结石的溶解·····		492
§5. 光学玻璃熔体中条纹的溶解·····		494
参考文献·····		498
第二十章 光学玻璃的精密退火·····М. С. Гомельский		499
§1. 光学玻璃精密退火的原理·····		500
§2. 光学玻璃的退火过程·····		513
§3. 精密退火炉, 装备和毛坯的堆放·····		517
§4. 光学玻璃的退火制度·····		522
参考文献·····		524
索引·····		525

第一章 用于设计光学系统的玻璃的性质

本章介绍的光学玻璃的有关性质，既是光学仪器制造人员所关注的，也是光学玻璃工厂的工作人员应当熟知的。

在设计光学仪器的最初阶段，要拟定出光学系统的光路图，且选择光学玻璃来最佳地满足对未来仪器提出的要求。在选择光学玻璃时要考虑到许多参数，它们可分为三类：

1)玻璃的光学常数：折射率 n_D ，平均色散 $n_F - n_C$ ，而对一系列光学仪器还有部分色散、热光常数。这些都是最基本的参数——其数值用来计算仪器的光学系统。

2)表征光学玻璃质量和从整体上对光学元件与仪器的使用有重要影响的参数。属于这类参数的有各坩玻璃光学系数的重复性、整块玻璃中光学常数的一致性、吸收和气泡度。这些参数在很大程度上决定于玻璃的制造工艺，工业生产所达到的工艺水平已在苏联国家标准 ГОСТ 3514-67 中规定^[1]。

3)玻璃的热学性质、机械性质和其他性质及化学稳定性。这些性质都由玻璃成分所决定，对于给定牌号的各坩玻璃而言，它们实际上并不改变。按苏联国家标准^[2]作为特殊项目而划分出来的这些性质未定出标准，并且不进行检测。实际上只要以足够精度来保持玻璃化学成分恒定不变，就能确保这些性质。但这并不排除在特殊情况下对这些性质规定出一定标准的可能性。

第三类性质对于光学仪器制造的意义将在以后各章节中阐述。本章只介绍玻璃的光学常数和质量指标。

§1. 玻璃的光学常数和玻璃元件的光透过

光学玻璃的折射率是它最基本的性质，其量值决定了光线从一种介质进入另一种介质时例如从空气进入玻璃时其方向的变化，如图 1.1 所示。玻璃折射率越大，则在入射角 i 相同的条件下光线的折射角 i' 就越小。入射角和折射角的关系为：

$$n = \frac{\sin i}{\sin i'} \quad (1.1)$$

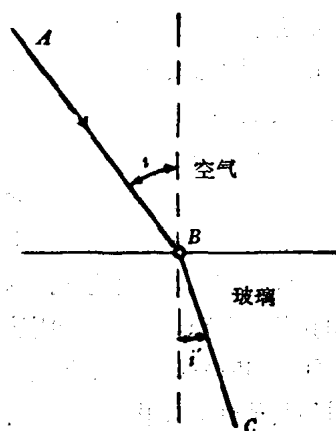


图 1.1 从空气进入玻璃时的光路

式中折射率 n 是与光线入射角无关的常数。这里的 n 是相对折射率，即玻璃相对于空气的折射率。

光线通过平行平板后仍保持它原来的传播方向，只是位置稍有移动(图 1.2)。

如果光线入射至棱镜的一个表面上(图 1.3)，则在 B 点发生折射后，它沿 BC 方向前进，然后在 C 点发生第二次折射，由棱镜出射时已是又一个方向 CD 。出射光线相对于入射光

线的偏转角度 ε 与玻璃的折射率 n 和精密棱镜的折射棱角 θ 有关，其关系式为：

$$\varepsilon = (n - 1)\theta \quad (1.2)$$

玻璃透镜是光学仪器的基本元件，它的两个表面都是球面。正如图 1.4 所示，可以把透镜看作是具有一定折射棱角

θ 的各棱形部分之总和。随着向透镜的中心区域过渡, 这个角度逐渐减小, 在透镜的中心光轴处等于零。

不同透镜的球面中心位置和曲率半径各不相同。在个别场合, 其中一个球面可能是平面即半径无限大的球面。

图 1.5 是六种基本类型的透镜, 其中三种(a)使入射在它上面的光通量会聚, 而另三种(b)则使光通量发散。它们分别称为会聚透镜(或正透镜)和发散透镜(或负透镜)。

平行于薄的正透镜主光轴的光线, 在其表面上折射后都通过称之为透镜主焦点的点 F (图 1.6, a)。该点离透镜主平面的距离 f 称为焦距。在负透镜的情况下, 焦距位于透镜的入射光线一侧(图 1.6, b), 而在正透镜情况下它位于透镜的另一侧。在发散透镜中焦点是虚的, 即光束本身并不与它相交, 而是在通过透镜的光线的反向延长线上与它相交。

透镜的焦距 f 取决于玻璃的折射率及其折射表面的曲率半径 r_1 和 r_2 。在一级近似下, 焦距的正确表达式为:

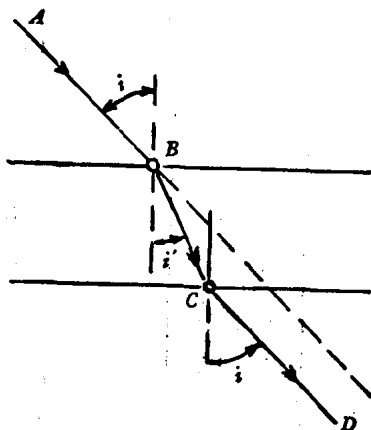


图 1.2 通过平行平板时的光路

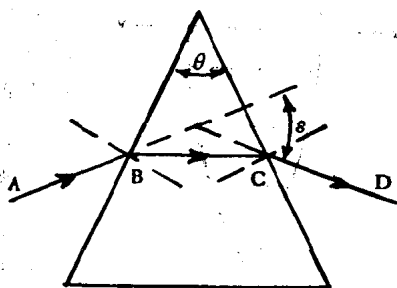


图 1.3 光线通过棱镜时的光路

$$f = \frac{1}{(n-1) \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)} \quad (1.3)$$

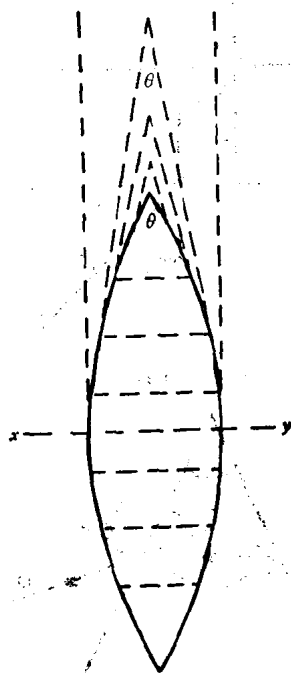


图 1.4 不同折射棱角的棱镜组合成的透镜

其中，在取图 1.6 的光线方向时，若 r_1 和 r_2 位于透镜右侧则它们取正值，若位于透镜左侧则为负值。

由该方程可知，玻璃的折射率 n 越高，透镜的焦距 f 就越小（在表面曲率相同的条件下），即其折光能力越大。

方程 (1.3) 给出在透镜光轴上，由其主平面到自无穷远入射的平行于光轴的单色光线与光轴相交点的距离。然而大多数仪器操作时都使用具有复杂光谱成分的白光，故必须考虑玻璃的折射率与辐射波长的依赖关系。再者，光束平行于光轴或与光轴稍有倾斜这个限制条件相当于不能获得光轴以外的点象，而若只应用窄

的平行光束，则意味着利用的光通量不大。

同时，偏离上述条件会出现象的许多种畸变，这些畸变通称为象差。光学仪器的任务正在于形成物体正确的象。为了说明这么做会产生的许多困难，我们来谈谈三种主要的象差——球差、色差和二级光谱。

只有在应用薄透镜，即其直径与球面曲率半径之比很小的条件下，一个正透镜才会给出正确的点象。大直径和小焦