

光学玻璃线性 退火原理

E. Э. 达纽舍夫斯基著

国防工业出版社

光 学 玻 璃 綫 性 退 火 原 理

[苏联] E. Э. 达紐舍夫斯基著

鄒 德 榮 譯



國防工業出版社

1965

內 容 簡 介

本书闡述了光学玻璃綫性退火的理論基础及其在生产中的应用。从綫性退火結果在光学玻璃毛坯中所發生的殘余应力和光学不均匀性的观点探討了退火。书中推导出了一系列公式，在許多情況下可用來控制任何尺寸的圓盤形玻璃毛坯——从最小的鏡片到巨大的天文透鏡的綫性退火。

书中还詳尽地闡述了光学玻璃生产性退火的檢驗問題。

本书可供研究退火問題的工程技术人員及工厂實驗室和科学研究机关工作人員參考。

ОСНОВЫ ЛИНЕЙНОГО ОТЖИГА

ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА

〔苏联〕Е. Э. Данишевский

ОБОРОНИЗ 1959

*

光学玻璃綫性退火原理

郭德桑 譯

*

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业所可出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168^{1/32} 印張 3^{5/16} 84千字

1965年5月第一版 1965年5月第一次印刷 印数：0,001—2,600册

統一书号：15034·868 定价：(科八-1) 0.70 元

目 录

序 言	4
第一章 引言	5
§1 玻璃退火的概念	5
§2 光学玻璃退火研究发展简史	6
§3 光学玻璃精密退火炉及其控制设备	9
第二章 旨在消除应力的玻璃退火	15
§1 玻璃内淬火应力的产生和它在高温下的张弛	15
§2 恒速加热或冷却玻璃时玻璃中的温度应力分布	19
§3 玻璃应力的线性退火制度	24
§4 圆片中的边缘效应	27
§5 应力张弛定律	32
§6 确定玻璃退火温度和退火常数的方法	35
第三章 玻璃的折射率退火理论	42
§1 玻璃在恒温保温过程中的折射率变化	46
§2 玻璃在冷却过程中的折射率变化	52
§3 经理想退火的玻璃折射率	57
§4 光学玻璃在理想线性退火中的不均匀性计算	64
第四章 玻璃的生产性折射率退火和线性退火	
理论在其中的应用	77
§1 光学玻璃的折射率绝对值退火	81
§2 光学玻璃的均匀性退火（在普通炉内）	88
§3 大玻璃圆片的光学均匀性精密退火	94
结 论	98
附录 1 介绍快速确定淬火数的方法	99
附录 2 光学玻璃毛坯鉴别力的概念及其测定方法	101
参考文献	106

序 言

本书以玻璃綫性退火方面的一些极重要的著作为基础，根据这些著作建立了光学玻璃的綫性退火理論。

书中詳尽地探討了这个理論在生产性綫性退火中的应用及其檢驗問題，以及測量所导出公式中的物理常数的某些方法。

第二章研究了旨在消除玻璃中淬火应力的綫性退火。此章主要以阿当姆斯和威廉逊的有关光学玻璃綫性退火的基本著作为基础。

第三、四章研究了旨在消除玻璃中光学不均匀性的綫性退火，以及利用退火使玻璃的折射率达到預定值。这几章以苏联学者科学院院士 A. A. 列別捷夫和物理数学科学碩士 A. И. 斯托查諾夫的著作为基础。因为作者已經根据其中的一些著作成功地建立了光学玻璃在折射率方面的理想綫性退火理論，并且已經以圓玻片的生产性退火試驗証实了这一理論，所以在本书中沒有涉及国外学者的有关此一問題的著作。其中一些最杰出的著作(例如，李里，雷特兰[16])的結果与我們的結果沒有矛盾。

在准备本书时，技术科学博士 Л. И. 捷姆金娜給予了巨大的帮助，作者对此深为感谢。作者也对科学碩士 A. И. 斯托查諾夫和 M. C. 哥米耳斯基的許多宝貴指示表示謝意。

Е. Э. 达紐舍夫斯基

第一章 引言

§1 玻璃退火的概念

光学玻璃生产包括一系列过程，其中最后一道过程是精密退火。这种生产的简单情况如下所述。

光学玻璃在容积达 700~900 立升的陶质 坩埚中熔化，坩埚放在可升温到 1500~1550°C 的熔炉里面。熔化结束以后，把坩埚运出熔炉，将玻璃浇注成型或在坩埚里缓慢地冷却。

冷却后，把玻璃敲成块状，并将其放在特殊的成型炉内加热软化，压成矩形片或直接压成所需尺寸和形状的毛坯，它们相当快地冷却下来。

把冷却后的矩形片切割成小块，并使其符合预定的重量，这样的小块叫做割片；把割片在另外的炉子内加热软化并压成透镜或棱镜的形状。压出的制品叫做毛坯。

这样一来，光学玻璃在生产中就受到多次加热和冷却。因此必须了解在这种情形下玻璃中进行的变化过程。

如果把玻璃加热到足够高的温度（例如，冕玻璃到 650~750°C，火石玻璃到 500~600°C），然后迅速冷却，则玻璃中就产生弹性内应力；这种应力称为淬火应力。当玻璃从熔融状态迅速冷却时也同样产生淬火应力。玻璃冷却得越快，则其淬火也就越强。

除出现淬火应力外，在冷却时玻璃中还进行着结构上的转化，玻璃的所有物理性质，包括折射率在内，都随同发生变化。这些转化在玻璃体各部是不均匀的。因此，如果说通过熔化时的搅拌使光学玻璃在化学组成方面成功地达到了完全均匀，但是在冷却过程中却造成了光学上不均匀的玻璃，即玻璃的折射率不是不变

的，各点互不相同。这样的玻璃不适于制造光学仪器。

这样一来，压出的光学玻璃毛坯在冷却后就有着两种不允许有的性质：大的应力和光学不均匀性。

快速冷却的玻璃的这些不利性质通过退火可以在一定程度上得到消除，退火可把不适用于光学仪器的玻璃转变成适用的玻璃。这也正是退火是光学玻璃生产最重要的工艺过程之一的原因。

技术玻璃（器皿玻璃，温度计用玻璃等）的退火比光学玻璃的退火要简单得多，因为前者不要求保证光学均匀性，退火只是为了消除内应力（淬火应力）。光学玻璃的退火除消除应力外，还必须保证玻璃的折射率均匀性。

因此，并不是所有适用于技术玻璃的退火制度都适用于光学玻璃。光学玻璃的退火由于更为困难和更重要，因而被称为“精密”退火。

在本书中将分别研究光学玻璃退火中的各个问题，这些问题是由于必需保证对应力的要求与对折射率的均匀性和绝对值而产生的。

§2 光学玻璃退火研究发展简史

有科学依据地消除应力的退火的奠基者是阿当姆斯和威廉逊〔13〕，他们的著作公布于1919~1920年，为了简便起见，以后我们把这种退火称为“应力退火”。他们研究了高温下玻璃中应力张弛（减弱）规律，解释了玻璃中出现淬火应力的原因，引进了应力退火常数概念和制定了决定这些常数的方法；引进了退火区域概念，制定了退火制度和引进了许多使有可能控制应力退火的公式；最后，他们还测量了九种组成玻璃的退火常数。

保证光学玻璃的折射率和光学均匀性要求的“精密”退火的奠基者是科学院士 A. A. 列别捷夫和物理数学科学硕士 A. И. 斯托查诺夫。为了简便起见，以后我们把精密退火称为退火。1921

年, А.А.列別捷夫[7]提出了淬火后的玻璃的光学不均匀性原因是玻璃中的結構轉化(α -石英轉化为 β -石英)的假設, 这些轉化是在退火区内发生的, 并且由于淬火結果会引起玻璃折射率不均匀地降低, 达到小数后第三位的几个单位。他还提出的另外一些假設来解釋高温下玻璃中的轉化原因[4]。但这些原因到現在仍不清楚。但是玻璃中的确发生轉化这个事实, 对我們的目的来讲已足够了。

玻璃折射率的变化不仅是由結構轉化所引起, 也由剩余应力所引起, 这些变化(由应力所决定的), 正如А.А.列別捷夫所指出的, 比和結構轉化有关的变化小几百倍, 因而在迅速冷却的(淬火后的)玻璃的光学不均匀性中不起重大作用。反之, 在从高温缓慢冷却的(退火后的)毛坯中, 由应力引起的不均匀性則已不容忽视。

А.А.列別捷夫发现, 退火区内的各个温度都相应于玻璃自身的平衡状态(按А.А.列別捷夫的理论, 它决定于 α 石英和 β 石英的数量之比), 玻璃极力趋向它的平衡状态; 这时玻璃的各个物理常数, 包括折射率在內, 都渐渐接近自己的平衡值。

折射率平衡值是温度的函数, А.А.列別捷夫把它的图象称为平衡曲线[7]。

А.И.斯托查諾夫[8]指出, 退火区内的平衡曲线是条直线(参阅图1)。其次, 他确定了当玻璃在退火区内在既

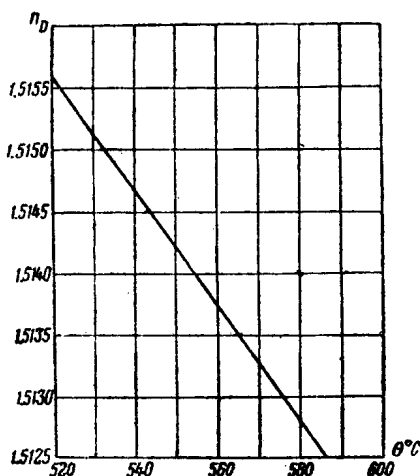


图1 牌号K7玻璃的平衡直线。

定溫度下保溫時折射率變化速度所遵循的規律；引入了玻璃折射率退火常數的概念並測定了六種牌號光學玻璃的折射率退火常數值。最後，A. И. 斯托查諾夫還導出了在退火區內玻璃折射率的變化和它的溫度變化相聯系的微分方程。科學院士 B. A. 福克曾指出了在特殊情況下解此方程的途徑。以此規律作為基礎，A. A. 列別捷夫提出了制定光學玻璃退火制度的原則，這些原則保證得到最穩定的折射率值〔7〕。

B. A. 弗洛林斯卡雅〔10〕根據她所得到的大量實驗資料，得出了幾種牌號玻璃的折射率和色散隨同相應於退火區及比之更低的溫度而變化的經驗公式；她引入了色散平衡曲綫概念，並且得到了中火石玻璃和重火石玻璃的曲綫。

A. И. 斯托查諾夫指出〔8〕，為了保證所要求的同批玻璃毛坯的折射率均勻性，不同厚度的玻璃應該以同樣的速度冷卻，可是按希望達到另外目的——減少應力的阿當姆斯和威廉遜的看法，制件越厚，這個過程就應該進行得越慢。

其次，由 A. И. 斯托查諾夫的著作得出，為了得到整批毛坯折射率都相同的玻璃，必須使冷卻以嚴格恆速通過全部退火區。在這基礎上，在有些工廠中曾經制定了恆速降溫退火制度。這種退火稱為光學玻璃的綫性退火。

一些工廠繼續發展了阿當姆斯和威廉遜、A. A. 列別捷夫和 И. A. 斯托查諾夫的關於光學玻璃退火的工作。某工廠曾經推導出了圓玻片中的邊緣應力公式，這個公式成功地應用於天文光學儀器的大型毛坯的退火中〔2〕。在這個工廠中還確定了〔1〕大部分牌號光學玻璃的平衡直綫的角系數。

1943 年在另一個工廠中，我們制定並且在生產中推廣了快速確定消除玻璃應力所需溫度的方法。在 1944~1945 年，曾經從微分方程的普通積分中推導出了簡單的公式，這個公式表明了玻璃折射率與退火制度的關係，而且還求出了在接近退火上限把玻璃保溫，並以恆速冷卻通過全部退火區的特殊情況下應用這個公式

的条件。在这个公式中引进了与玻璃組成有关的系数，已确定了20种牌号光学玻璃的这个系数。

国外有許多学者从事光学玻璃折射率退火的研究，这些学者是：N. 克林、貝格、布兰特、梯尔通、图尔、雷特兰德、李里等，特别是李里和雷特兰德，他們是不久以前問世的关于这个問題的巨著“光学玻璃精密退火”一书的作者[16]。在这部著作中，他們采用了图尔所引进的“虛溫度”概念，这使得他們的叙述变得很难理解。在本书中，我們并没有用这个复杂的概念，但是却成功地得到了同样的結果。

在所有这些关于光学玻璃退火的工作的基础上，在1945年已經形成了为得到退火良好的玻璃的充分条件；这之所以成为可能，是因为光学玻璃綫性退火理論的物理方面到此时已基本建立。設备方面已在設計比那时所用的更加完善的退火炉、更加完善的測量炉內溫度和保証在退火过程全部時間內严格定速冷却的裝置。

Л. Е. 維耳涅尔●曾建造了这种更加完善的用于大块玻璃大批退火的炉和裝置。在这些炉中，甚至直徑大达一米的特大玻璃块也能良好地退火。由于这些工作，使得尺寸大达一米的最为重要的特大光学毛坯（圓片形）的退火問題，無論在理論上或是实际上都已基本●解决。

§3 光学玻璃精密退火炉及其控制設備

光学玻璃在所謂精密退火炉內退火。这些炉子是按它們的加热方法（木柴炉或煤气炉、电炉），調节溫度的方法（人工調节的炉子或自动調节的炉子），在退火区內的降温方法（按照預定的溫度曲綫强迫降温或是停热慣性降温），消除或减少炉內載物室的溫

● 比这还要早些，B. H. 澤明曾經設計了多繞組退火炉，在这种炉內成功地退火了直徑1米的、用作天文望遠鏡（反射望遠鏡）物鏡毛坯的天文鏡片。

● 帶有某些安全儲备。

度可以人工調節,这样就使得炉子的前壁和后壁的温度平均起来,但是上下仍有显著的温差。

炉子的另一缺点是必须人工調節燃燒,把木柴加入炉膛內。因此在炉內难以保持預定的温度,現在几乎已經不用这种炉子了。

目前光学玻璃退火主要是在圓筒形电炉(图3)內进行。电炉比火焰炉要完善得多。电炉內的温度分布多少对称于炉的軸綫;在电炉內退火的结果更为可靠一些。

电炉的側向圓筒形外壳6、底1和盖7都用硅藻土填滿。电炉絲繞在包在炉壳內鉄壁外面的石棉絕緣体(石棉粉和粘土)上,鉄壁內为載物室,玻璃就放在这里,装在鉄盒4里面。热电偶2和3与接触电流計13連接,图中画出的接触电流計只是供在保溫期內自动調節温度用的。

炉子的电繞組通常作成区段式的,由几根并联在一起的导綫即区段組成。例如,在側壁有一个或两个区段,炉底和炉頂合为一个区段;利用变阻器12和分属于各区段的安培計11;可以分

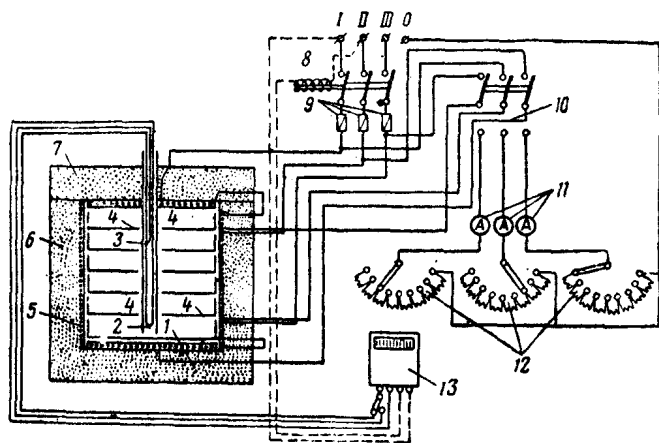


图3 退火电炉。

別調節各区段的电流强度;这就有可能使炉內各部的热量收支均

勻，減少它們之間的溫差。這種爐子稱為區段式電爐。圖3所畫爐子是三區段的。圖內還表示了與爐子電路圖有關的一些零件：接觸器8、雙投刀形開關10、保險器9等。

電爐內有一個由電動機帶動的螺旋槳，當爐子工作時用以使爐內空氣溫度均勻。但是這種爐子並沒有達到預期的效果：雖然有空氣移動，但這裡還保持有很大的溫差。

在玻璃保溫和冷卻時，爐內溫度有時仍用人工調節，但是大部分工廠已經改為自動控制了。

這些用來把尺寸不大於150毫米、重量不超過3公斤的毛坯大批退火的電爐，我們稱它為普通退火電爐。它們的裝載容積直徑約40~50厘米。

AO牌四區段巨型電爐要更完善得多，這種電爐有一個厚鐵壁圓筒，用以保護玻璃，使它不致受到加熱器的輻射能的直接作用。圓筒增大了爐子的慣性，從而減少了在爐子工作空間里面的溫差。

這種爐子是專供尺寸大於150毫米、重量超過3公斤的大玻璃塊精密退火用的。它們具有良好的自動控制溫度和在冷卻期中使爐溫嚴格按照直線變化的設備。

在超精密退火爐中，專供特大玻璃塊，例如天文鏡片作超精密退火，有時採用多區段；這樣就可以在整個爐內消除溫差，使爐內任何兩部分空間的溫差不超過 1° 。這種爐子稱為多區段退火爐。

目前在生產中採用光學玻璃綫性退火，也即在退火區內玻璃的溫度是按照直線下降。實際這很難作到，特別是在溫差較大的爐子內，如火焰爐和沒有緩衝鐵的普通電爐。事實上，任何物體（在我們這裡是在其中裝有玻璃的退火爐）都自然地趨向冷卻，即按慣性冷卻，但卻要人工地迫使它按照直線冷卻；其結果溫度下降不是按照直線，甚至也不是按照平滑的曲綫，而是按照波浪式的曲綫下降，這樣就降低了退火質量。因此，綫性退火就其實質而

論乃是强迫退火，需要有特别的措施来使退火成为真正綫性的。

現在我們来讲测量仪器方面的問題，这些仪器使有可能自动地按照預定制度进行退火。

退火炉的溫度用插在炉內載物室中心的热电偶来測量。溫度控制器与所謂“主热电偶”連接，主热电偶的受热端就放在炉子电繞組旁边；这样做是为了使溫度控制器在感受到繞組近旁的极小的溫度起伏时就立即向动力继电器发出信号，炉子过热时继电器把电路断开，炉子加热不足时把电路接通，从而保持溫度固定不变。于是电繞組的溫度起伏幅度将是适当的，而在炉子載物室內的起伏也不大，装玻璃毛坯的炉子的质量越大，溫度起伏幅度就越小。炉中心的溫度起伏最小，在炉中心插有測量溫度用的热电偶。为了区别于主热电偶，称它为副热电偶。炉子載物室边部的溫度起伏最明显。

利用程序溫度控制器（如西門子、肯特、电子式等），玻璃在退火区內的規定的冷却制度得到遵守，詳細叙述这些設備的結構不屬本书問題范围之內。我們只指出，这种设备的主要机件之一是所謂程序环，即金屬样板，它的外廓相应于极坐标中的在退火区內的溫度冷却曲綫（更准确些說，这条曲綫的矢徑正比于热电偶的电动势，它近似地和溫度成正比）。

程序环由严格恒速的同步电动机带动旋轉。与仪器电路連接的指示器沿样板外廓滑动，仪器的构造是这样的：它使主热电偶的溫度，从而炉子的溫度，在每一瞬間都强迫地取得相应于这个瞬間指示器在样板外廓上的那一点的样板矢徑大小的溫度。当样板旋轉时，指示器与炉子的溫度就按照相应于样板外廓的溫度曲綫变化。

冷却中的炉子的溫度曲綫所能保持的精度取决于样板制造精度。

显然，程序溫度控制器也可以用作使炉內溫度在保温时保持不变的普通溫度控制器。为此只要把带动样板旋轉的同步电动机

关掉，把指示器定在样板的相应于保温温度的点上就可以了。

炉中心的温度自动地记录在自动记录器的纸带上。

光学玻璃退火的质量在极大程度上取决于退火炉及其控制设备的质量。例如，如果毛坯尺寸和退火制度(规定的)都相同，用AO电炉退火的质量显明地比普通电炉高。因此，精密退火炉的计算和设计在光学玻璃生产中起着重要的作用。从这个观点看来，这种玻璃的精密退火理论具有巨大的意义。

第二章 旨在消除应力的玻璃退火

§1 玻璃内淬火应力的产生和

它在高温下的张弛

把没有应力的玻璃片或玻璃球加热到不高的温度—— $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。因为玻璃导热性差，所以在加热时它内层的温度将低于外表面层的温度，即沿玻璃厚度方向产生了某些温差。玻璃外层受到加热而力图膨胀，但是却受到加热较差的内层阻碍。这样一来，玻璃片（或球）表面就将在内层的纵向压缩作用下膨胀，如图4 a所示；而内层则将在膨胀了的外层作用下被弹性地拉伸，即在玻璃中将出现弹性拉伸应力。这样的应力分布假定为正向的。

当加热到某一温度的玻璃冷却时，就应力分布符号而言，将与玻璃加热时发生的应力相反，即它在表面层将受到拉伸，在内层将受到压缩（图4 b）。把玻璃在其冷却时的应力分布叫做负向的。

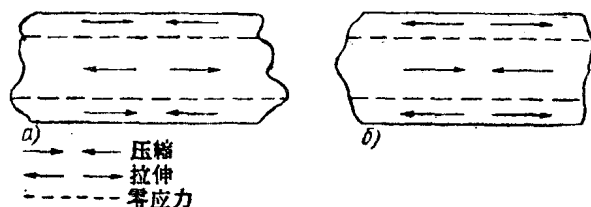


图4 玻璃片中的应力分布示意图。

a—正向的（当加热时）；b—负向的（当冷却时）。

玻璃加热或冷却得越快，其中的应力就越强。

无论在正向的或是在负向的应力分布情况下，离玻璃片或球表面一定距离的地方都会形成没有应力的零点层，超越这层时应

力改变符号。在矩形片中有二层和它的平面平行的零点层，在球和圆柱体中——一层零点层。

未受到强烈加热的玻璃在达到不高的温度（例如，冕玻璃到 400°C ）停止加热后或未受到强烈加热的玻璃在冷却（例如，到室温）后，其中的应力就会消失。因此把这种应力叫做暂时温度应力，或简称为温度应力。

图 5 表明了矩形玻璃片在四个瞬间时沿其厚度方向的温度分布曲线（实线）和应力分布曲线（虚线）： a ——冷却开始——沿矩形片厚度的温度不变，没有应力； b ——玻璃表面冷却

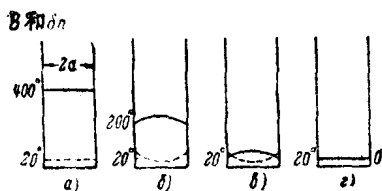


图 5 在玻璃片从低于退火区的温度冷却的时间内，玻璃片中出现暂时应力示意图。

却到 200°C ，应力分布是负向的； c ——表面温度降低到 20°C ，但是内部还没有达到这个数值，应力分布仍然是负向的； d ——矩形片中温度已经均匀，应力消失。

当把玻璃加热到高温，例如，到 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时，将出现完全不同的现象；这时玻璃在重力或温度应力作用下很容易变形（流动）。我们来看如图 6 所示的最简单的情况，图 6 的画法和图 5 相似。

玻璃在高温保温后，加热时产生的应力完全消失（图 6 a ）。如果把这样的玻璃迅速冷却，那末，在冷却的时候，如同从较低一些的温度开始冷却一样，玻璃中将出现温差和与之连系在一起的负向应力分布。但是，在这个时候，如同在从不高的温度开始的冷却期中一样，玻璃中的应力不会改变，当在足够高的温度下保温时（图 6 b ），应力产生后随即迅速减弱（即张弛）。这是由于在某一温度区间内玻璃容易流动，以及与固体相反，它不能长时间承受应力（液体只能承受住各向均匀的压缩）的缘故。