

光 学 玻 璃

下 册
(第 二 版)

千福熹 等 著

科 学 出 版 社

1 9 8 5

科学出版社
PDG

内 容 简 介

全书共有三编,分为上中下三册。上册(即第一编)讨论光学玻璃的物理化学基础,包括玻璃结构、玻璃生成、玻璃性质以及计算方法等。中册(即第二编)介绍光学玻璃品种的发展和不同光学玻璃系统的特点。下册(即第三编)就光学玻璃生产过程的不同阶段分别叙述其基本原理。

书中有关材料,除部分取自国外已发表的文献资料外,主要是我国自1953年以来光学玻璃研究工作和产品试制等经验和成果的积累。

本书可供从事光学玻璃或一般玻璃的科学技术工作者参考,也可作为高等学校玻璃和光学玻璃专业的教学辅助材料。

光 学 玻 璃

下 册

(第二版)

千福熹 等 著

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

*

1964年10月第一版	开本: 850×1168 1/32
1985年8月第二版	印张: 10 1/4
1985年8月第一次印刷	插页: 附3平1
精 1—1,350	字数: 273,000
印数: 平 1—1,300	

统一书号: 15031·639

本社书号: 4274·194

定价: 布脊精装 3.90 元
平 装 3.10 元

PDG

光学玻璃

下册

(第二版)

干福熹等著



科学出版社

目 录

第三编 光学玻璃工艺学

第一章 耐火材料.....	戴英明、蒋亚丝	567
§ 3.1-1 绪言.....		567
§ 3.1-2 光学玻璃熔制对耐火材料的要求.....		568
§ 3.1-3 粘土的物理化学及工艺性能.....		570
§ 3.1-4 $Al_2O_3-SiO_2$ 系统的莫来石的合成.....		580
§ 3.1-5 坩埚制造工艺.....		587
§ 3.1-6 坩埚衬里.....		606
§ 3.1-7 搅拌器的制造.....		618
§ 3.1-8 其它耐火材料.....		622
参考文献.....		630
第二章 原料和配料.....	王世焯	632
§ 3.2-1 光学玻璃制造对原料的要求.....		632
§ 3.2-2 炉料制备.....		638
§ 3.2-3 光学玻璃光学常数校正.....		646
第三章 光学玻璃熔炼.....	姜中宏	657
§ 3.3-1 光学玻璃熔炉.....		657
§ 3.3-2 玻璃形成.....		660
§ 3.3-3 光学玻璃的澄清.....		663
§ 3.3-4 光学玻璃的均匀过程.....		673
§ 3.3-5 光学玻璃的连续熔炼.....		681
参考文献.....		684
第四章 光学玻璃熔炼过程中的缺陷.....	姜中宏	685
§ 3.4-1 光学玻璃中的气泡.....		685
§ 3.4-2 光学玻璃中的条纹.....		697
§ 3.4-3 光学玻璃中的结石.....		703

§ 3.4-4 光学玻璃的失透·····	718
参考文献·····	733
第五章 光学玻璃热成型·····张俊洲	735
§ 3.5-1 传统的光学玻璃成型工艺·····	735
§ 3.5-2 光学玻璃漏料成型工艺·····	745
参考文献·····	755
第六章 精密退火·····钟笑生、蒋亚丝	756
§ 3.6-1 玻璃的转变温度区域、退火温度区域及在此区域内玻璃的性质·····	758
§ 3.6-2 光学玻璃退火要求·····	770
§ 3.6-3 利用退火消除残余内应力的计算·····	775
§ 3.6-4 利用退火消除光学不均匀性的计算·····	781
§ 3.6-5 光学玻璃精密退火规程的制定·····	786
§ 3.6-6 精密退火炉·····	798
§ 3.6-7 退火炉的温度调节·····	807
§ 3.6-8 光学玻璃精密退火的若干结果·····	814
参考文献·····	814
第七章 光学玻璃的质量检验·····沃新能、李锡善	816
§ 3.7-1 光学玻璃的光学常数测量·····	816
§ 3.7-2 光学玻璃的光学均匀性检验·····	839
§ 3.7-3 光学玻璃的内应力测定·····	862
§ 3.7-4 光学玻璃的条纹检验·····	868
§ 3.7-5 光学玻璃中气泡和结石检验·····	875
§ 3.7-6 光学玻璃的光吸收测量·····	878
参考文献·····	882
附录 引用文献简写与全称对照表·····	883
索引·····	885

第三编 光学玻璃工艺学

光学玻璃的制造是一门特殊的玻璃制造工艺。这一方面是由于光学玻璃要求较高的质量,即对较宽光谱区域有较高的透过率,并且具有高度的光学均匀性,不允许含有肉眼可见的条纹、气泡及其它夹杂物。另外一方面由于光学玻璃品种比较多,成分复杂,性能各异,所以不但原料的选择要求极为严格,而且对熔炼、成型、退火、检验等工艺过程也要求采用特殊的设备以及各种不同的工艺规程和操作方法,以保证产品在品种和质量上满足光学仪器工业的需要。

光学玻璃工业作为一个独立的工业,是在 1768 年由法国纪南开始的,他在熔炼过程中采用了直接对玻璃液进行搅拌的方法,得到了高度均匀性的光学玻璃。近二百年来,经过各国科学家及工程技术人员不断改进,光学玻璃制造工艺得到了迅速发展。在熔炼方面,由于采用了重油或煤气作燃料,以及敞口坩埚和摩莱快速熔炼方法,大大地缩短了熔炼时间,提高了质量。而在三十年代后,苏联试验成功了用桨式搅拌器代替指形搅拌器,使用半干捣固成型坩埚和特种成分的坩埚内壁涂层,又使光学玻璃质量及成品率向前推进一步。目前,利用白金作衬里壁以熔炼稀有元素的光学玻璃技术也得到了生产应用。六十年代以来,世界各技术先进国家都相继采用连续池炉熔炼大量使用的光学玻璃品种,使光学玻璃生产的效率有大幅度的提高。目前一些稀土光学玻璃和特种玻璃也通过连续或半连续熔炼工艺来制造。在成型方面,由经典的坩埚内冷却后破开坩埚软化(槽沉)成型的单一方法发展成浇注、滚压和直接由玻璃液制成半成品等高效率 and 半连续的多种成型方法,以满足对不同类型和不同产量光学玻璃的需要。在退火方面,由于发展了直线退火的原理,保证了光学玻璃特别是较大尺寸光

学玻璃的光学均匀性，而特殊结构退火炉和多点自动控制又保证了直径一米以上的大型毛坯的退火质量。在光学玻璃的光学性质测定方面发展了奥勃列依莫夫及V棱镜折光仪等快速和有效的工厂测定方法。近年来，采用激光全息干涉法对光学玻璃的均匀性测定有很大的推进。

现在，随着光学工业和尖端技术的发展，一方面要求改进现有的生产方法以提高光学玻璃的产量和质量，一方面必须探索各种新的生产工艺，以满足对多种多样新品种光学玻璃(如高铅、含氟、含磷及高温、红外光学玻璃)的需要。这些都要求理论基础和生产实践更进一步密切结合起来。

本编主要内容为对光学玻璃生产的几个工艺过程及其机理进行综合性的讨论。同时，介绍国外有关成就和国内所得到的若干试验结果，供国内光学玻璃工作者参考。但讨论内容一般着重在工艺过程的机理方面，对于所用设备和生产经验介绍不多。从本书的第一版问世以来，光学玻璃工艺的各个方面都有了较大的发展，在修订的第二版中，对原有各章节都作了补充，并且增加了“光学玻璃熔炼过程中的缺陷”一章，着重介绍光学玻璃在熔炼过程中缺陷的产生原因、鉴别方法以及防止的途径，对提高光学玻璃的质量是有意义的。关于光学玻璃的冷加工工艺，国内外已有专书介绍，故第二版中已删除。



第一章 耐火材料

§ 3.1-1 绪 言

光学玻璃熔制中常用的耐火材料，大多数是属于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元系统的范围，该系统通称为硅酸铝耐火材料，以 Al_2O_3 和 SiO_2 的不同含量而决定其制造工艺及其使用性能。

随着耐火材料制造工艺技术的不断发展，除最早采用了粘土、高岭土、高铝矾土等天然原料制造耐火材料外，相继出现了人工合成和电熔、熔铸的耐火材料，如熔石英、电熔刚玉、烧结莫来石和刚玉等耐火材料。对于某些新品种光学玻璃的熔制还使用了二氧化锡陶瓷、铂和铂合金、炭素材料等作为熔炼光学玻璃的高温容器，对发展新品种玻璃和提高玻璃质量都起到了一定的促进作用。

在光学玻璃熔炼工艺中，以采用坩埚法和池炉连熔法较为普遍，前者涉及各种类型的坩埚，而后者则主要使用各种异形或特殊规格的熔铸耐火材料。虽然这类材料的工艺复杂、制造困难，但品种繁多，并具有较高的抗玻璃侵蚀能力和高温机械强度的特点，因此为熔制各种不同玻璃品种提供了选择使用的有利条件。光学玻璃熔制中使用的耐火材料包括：

1. 熔炼光学玻璃的坩埚及搅拌器。

铝硅酸盐材料——粘土高岭土质坩埚及搅拌器，高铝衬里材料， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统合成材料。

石英材料——透明及不透明熔石英、石英陶瓷坩埚。

刚玉材料——重结晶烧结刚玉坩埚、钛刚玉坩埚及搅拌器。

二氧化锡材料——二氧化锡坩埚。

碳素材料——热解碳坩埚、玻璃碳坩埚。

2. 光学玻璃池炉材料。

电熔石英砖。电熔铸造耐火材料——莫来石、锆莫来石、刚玉斜锆石、 α 刚玉、 β 刚玉、 $\alpha\beta$ 刚玉等电熔砖。

二氧化锡电极材料。

在硅酸铝耐火材料中,作为比较古老的粘土-高岭土质耐火材料,由于具有一定程度的耐高温、抗侵蚀、以及制造工艺简单、价格低等优点,所以在光学玻璃工业中仍占有相当重要的地位。因此,对于这类耐火材料的原料性能,化学矿相组成和制造工艺的研究,仍为人们所重视。

本章主要叙述熔制光学玻璃所用的坩埚和搅拌器等直接与玻璃液接触的耐火材料,以粘土-高岭土质耐火材料为主,同时叙述了电熔池炉材料和其它新型耐火材料的研制成果和发展概况。

§ 3.1-2 光学玻璃熔制对耐火材料的要求

光学玻璃具有高透明性、特定光学常数、无气泡、条纹、结石等特殊性能,因此,对与玻璃液接触的耐火材料提出了高的要求。一般常见耐火材料的质量指标(包括耐火度、高温机械强度、抗侵蚀能力、热稳定性、组织密度等)与原料的化学-矿相组成、工艺性能、制备工艺都有直接关系。根据光学玻璃的特殊性能的要求和工艺的特点,对耐火材料还提出以下要求。

1. 着色杂质的含量要低 在熔炼过程中,耐火材料受玻璃液侵蚀而将杂质引入玻璃中,影响玻璃的光吸收,耐火材料中经常存在的着色杂质是铁、钴、镍、铬、锰等过渡元素的化合物。当铁含量大于 0.02% 时,将使玻璃呈黄绿色,显著降低光的透过率。为减少玻璃中的有害杂质,除严格控制玻璃原料外,还必须降低耐火材料的杂质含量。对用于熔炼光学玻璃的坩埚,适当增大坩埚容积亦很重要。由于坩埚容积的增大,玻璃液对坩埚壁的接触面积与侵蚀量相对减少。图 3.1-1 表示坩埚容积与侵蚀后引入玻璃中铁质的关系^[1]。当坩埚容积为 200 升时,如坩埚原料中含有 Fe_2O_3 1%,侵蚀层厚度为 3 毫米,引入玻璃中的 Fe_2O_3 含量为 0.02%。当

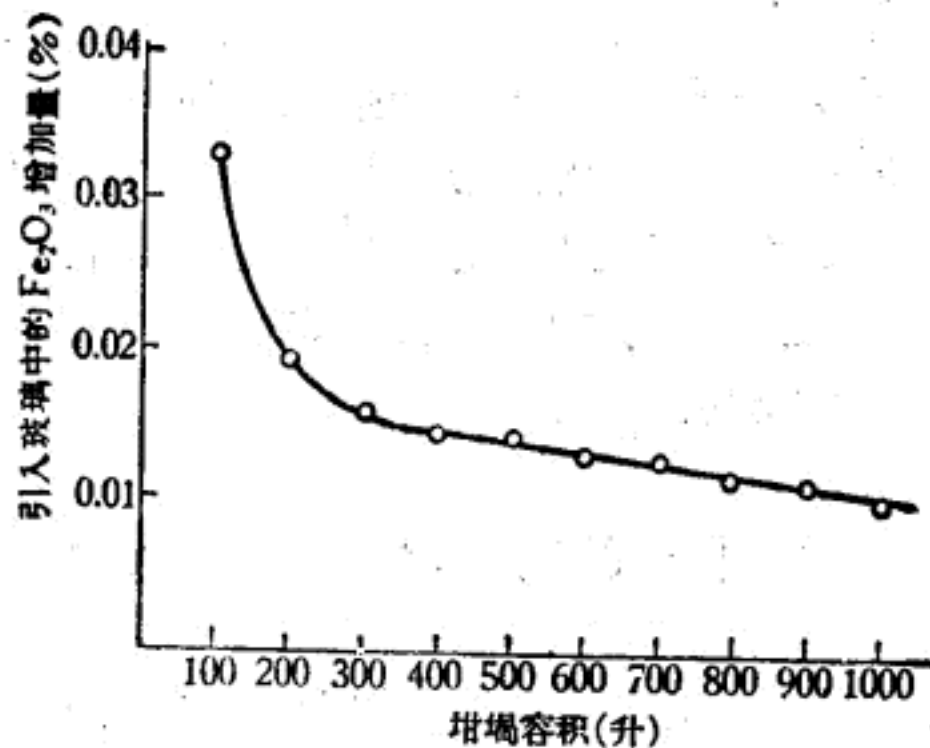


图 3.1-1 坩埚容积与侵蚀后引入 Fe_2O_3 的关系

坩埚容积增至 600 升时,在相同情况下,玻璃中 Fe_2O_3 的含量仅有 0.01%。由此可见,在生产上增大坩埚容积对增加光学玻璃的透过率是有利的。

2. 抗玻璃液侵蚀性能要高 玻璃中气泡、条纹、结石的主要来源之一是玻璃液对耐火材料的侵蚀。耐火材料由各种矿物及高粘度玻璃相组成,在玻璃液中不易溶解,容易形成条纹和结石。同时,耐火材料中的气孔在被玻璃液侵蚀后将形成气泡而进入玻璃液中,使玻璃质量显著下降。为了提高抗侵蚀能力,必须 (i) 选择适当的化学成分,使其化学-矿物组成有利于抵抗各类玻璃的侵蚀, (ii) 改进成型工艺,提高耐火材料的组织密度。

3. 荷重软化变形温度要高 在熔炼过程中,耐火材料应具有承受玻璃液重力与机械搅拌时的冲击作用,而不发生变形或破裂。对熔炼一般光学玻璃所用的坩埚,高温荷重软化变形温度的要求是:在荷重 2 公斤/厘米² 时,试料高度被压缩 4% 的温度不低于 1500℃,压缩 40% 的温度不低于 1650℃。熔制某些难熔的轻冕玻璃,对坩埚的要求就更高。

4. 热稳定性要佳 坩埚生坯经 1000℃ 左右焙烧后移入熔炉,加入玻璃生料时引起温度波动,熔炼过程结束后,坩埚又在高

温下移出熔炉徐冷或是进行玻璃浇注。池炉耐火砖在工作中承受着一定的温度梯度,玻璃品种更改时,要调整温度制度。在这些过程中经常受到剧烈的温度变化。因此,要求耐火材料应具有良好的热稳定性。耐火材料热稳定性的好坏与其组织结构、高温抗张强度、弹性、导热、膨胀系数等直接有关。同时还取决于耐火材料的化学成分、矿相组成和成型方法。

§ 3.1-3 粘土的物理化学及工艺性能

高岭土、耐火粘土是用来制造坩埚和耐火砖的主要原料。有时也使用少量长石和某些纯氧化物如 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO 等作为人工合成的特殊衬里材料。对高岭土或耐火粘土的化学组成,要求其氧化铝含量要高,氧化铁及其它低熔点杂质含量要低。在工艺性能方面,则要求具有良好的烧结性能和较高的耐火度,常温时具有一定的可塑性和结合力。特别是作结合剂使用的耐火粘土,对其可塑性、结合力提出更高的要求。

我国优质高岭土和粘土矿的蕴藏量极为丰富,如苏州高岭土和吉林水曲柳粘土等是制造光学玻璃坩埚及搅拌器的良好原料。近二十年来,随着我国光学玻璃工业的迅速发展,各地相继发现和采用了叙永高岭土、德化高岭土、峨山高岭土、黑砂石、焦宝石等优质高岭土和耐火粘土,从而扩大了粘土原料的来源,对提高坩埚和搅拌器的质量起了重要的作用。现将粘土原料的各项性能分述如下:

1. 化学-矿物组成 高岭土和耐火粘土的矿物组成以高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为主,尚含有微晶高岭石、水云母、游离石英及钾-钠长石等。粘土中的有害杂质是多种矿物状态存在的含铁化合物、氧化钛及有机物质,这些杂质将使制品产生熔孔,起泡和膨胀,降低粘土制品的一系列质量指标,所以必须严格控制其含量达到最低限度。表 3.1-1 列举国内外光学玻璃所用粘土原料(高岭土、粘土)的化学成分。

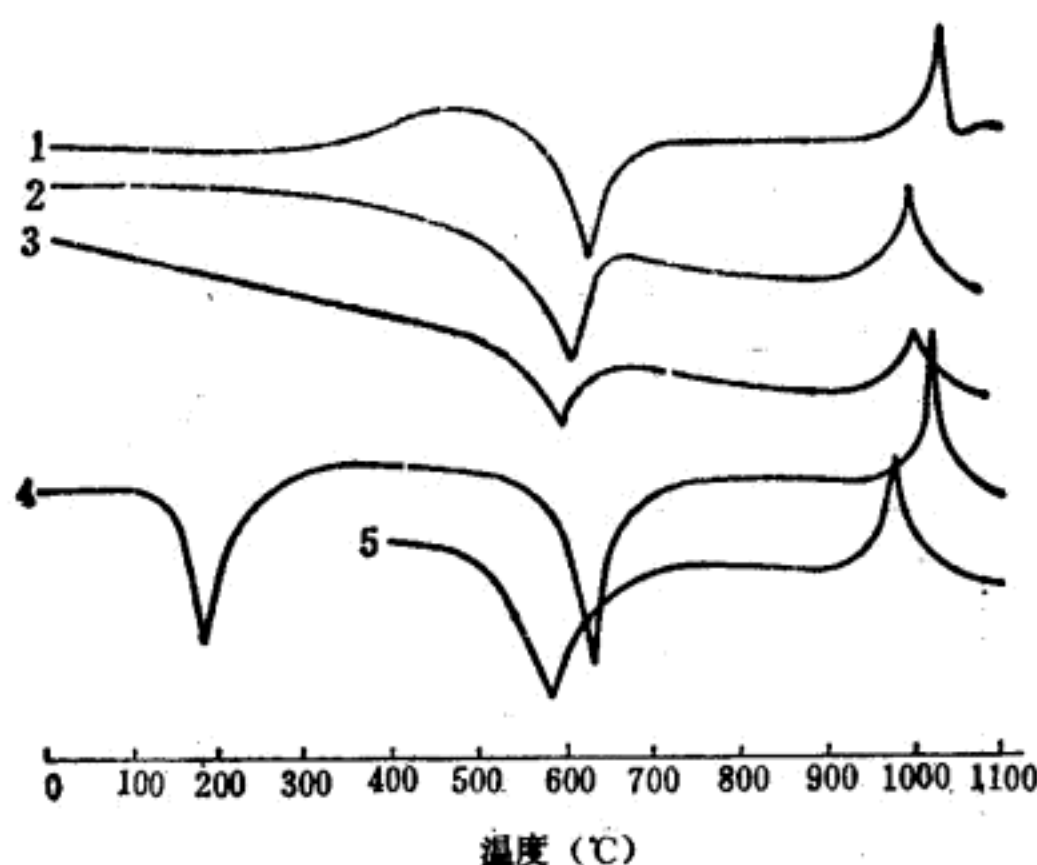


图 3.1-2 差热分析曲线

1——黑砂石； 2——苏州高岭土； 3——水曲柳粘土； 4——叙永高岭土； 5——德化高岭土

现将我国目前常用的几种粘土原料的矿相鉴定和工艺性能试验结果作一叙述。

图 3.1-2 及 3.1-3 分别表示苏州高岭土、德化高岭土、黑砂石、水曲柳等几种粘土矿物的差热分析、脱水失重曲线。由图可见，这几种高岭土在 400℃—500℃ 之间呈现剧烈的脱水现象，600℃ 左右出现宽大的吸热谷，970℃—1035℃ 范围内出现尖锐的放热峰，这些现象都是高岭石矿物所具有的特征。从德化、叙永高岭土的脱水曲线来看，即 100℃—200℃ 低温阶段呈现剧烈的脱水反应，脱水率分别为 4%，13%，明显地说明这两种矿物原料的类型属于多水高岭土。水曲柳粘土在 400℃ 以下连续有水分放出，600℃ 吸热反应较强，970℃ 的放热反应较弱，说明除含有高岭石矿物外，尚有较多的杂质及有机物质的存在。

X 射线衍射谱线(图 3.1-4)表明，苏州高岭土等四种原料具有强的高岭石衍射线。苏州高岭土和黑砂石的衍射线表明， $\frac{d}{n} = 7.19$,

表 3.1-1 国内外光学玻璃所用坩埚原料(高岭土、粘土)化学成分比较表

原料名称	产地	化 学 成 分 (%)										$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	灼减	总计	
高岭石		46.6	39.50							13.90	100	0.85
苏州高岭土	江苏苏州											
1 级		45.15	38.44	0.12			0.05	1.3		14.69	99.82	0.85
2 级		49.11	36.47	0.34	0.05	0.26		0.076		13.68	99.99	0.74
德化高岭土	福建德化	44.97	37.31	0.05		0.77	0.60	0.80	1.30	13.91	99.71	0.83
叙永高岭土	四川叙永	44.69	37.24	0.13		0.42	0.80	0.52	0.52	17.25	101.0	0.83
黑砂石	山西大同	43.36	36.97	0.20	0.58			0.92		17.95	99.98	0.85
峨山高岭土	云南峨山	45.76	36.52	0.32	0.09	0.18	0.07	0.26	0.03	16.86	100.1	0.79
焦宝石	山东淄博	44.39	38.70	0.89	1.6	0.23		0.01		14.42	100.24	0.87
水曲柳粘土	吉林水曲柳	55.65	29.26	1.61	1.18	0.83	0.43		0.56	10.53	99.75	0.53
叶蜡石	浙江温州	62.71	29.92	0.33	0.32			0.17	0.15	6.17	99.77	0.48
矾土	云南富民	51.18	44.96	0.36	2.57	0.17	0.12	1.64		0.19	101.19	0.88
建水粘土	云南建水	65.27	20.31	1.57	1.05	0.15	0.53	2.41		7.67	98.96	0.31
德国高岭土	Köln Meissen	51.39	35.44	0.72			0.75		0.80	11.23	100.6	0.69

美国高岭土	Florida	45.67	38.45	0.75	0.10		0.05		0.06	14.86	99.94	0.84
	Delaware	48.53	35.79	1.57	0.33	0.15	0.22	0.19	1.80	11.84	100.42	0.74
	Carolina	48.46	36.53	0.51	0.06	0.13	0.03	0.21	1.34	13.03	100.3	0.75
	Georgia	45.30	39.14	0.27	1.54	0.13	0.04	0.10	0.15	13.71	100.38	0.86
美国球土	Kentucky	61.23	25.05	1.30	1.35	0.10	0.20		1.90	8.35	99.48	0.41
英国瓷土		47.00	37.72	0.96	0.15	0.19	0.18	0.23	1.57	12.37	100.37	0.80
捷克高岭土	Zettlitz	46.90	37.40	0.65	0.18	0.29	0.27	0.44	0.84	12.95	99.90	0.80
法国高岭土	St. Yriex	48.37	34.95	1.26				2.40		12.62	99.6	0.72
苏联高岭土	拉特宁	48.50	35.30	1.00	2.20	0.80	0.20	0.10	0.20	12.00	100.3	0.73
苏联粘土	恰索夫	51.60	32.60	1.20	1.20	0.70	0.60	0.5	2.60	8.80	99.8	0.63
朝鲜高岭土		42.04	35.53	0.90	0.26					19.48	98.21	0.84
日本礞石		54.21	36.32	0.12	0.38					8.80	99.83	0.67
硅目粘土		47.10	34.20	1.74	1.09					15.59	99.72	0.72
木节土		45.37	32.37	2.84	1.31					16.15	98.04	0.71

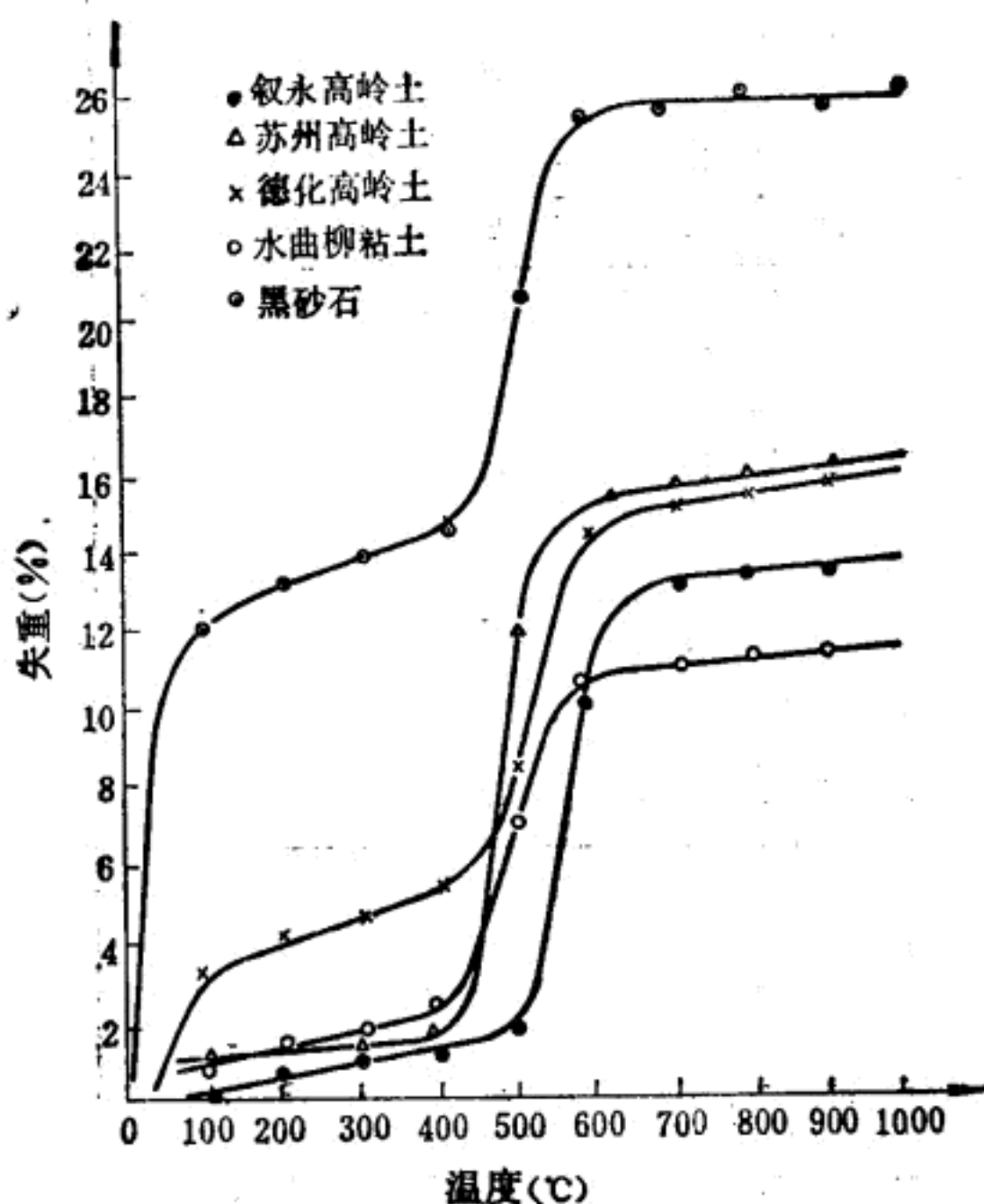


图 3.1-3 失重曲线

7.18, 4.36, 4.37, 4.17, 4.18, 3.58 埃, 呈现出强烈的衍射线, 为典型高岭石的衍射特征。德化、叙永、峨山高岭土强的衍射线分别为 $\frac{d}{n} = 10.04, 3.37, 4.41, 4.44, 3.36, 2.56$ 埃, 均属多水高岭石矿型。而 $\frac{d}{n} = 10.00, 4.98, 3.35$ 埃则表明三种粘土均含有部分云母类矿物。

在图上可以看出水曲柳粘土除了具有 $\frac{d}{n} = 7.18, 3.57, 3.31$ 埃等高岭石的强衍射特征外, 尚有 $\frac{d}{n} = 4.46, 4.26, 3.35$ 埃, 它属于石英的强衍射线。由此表明水曲柳粘土含有较多的游离石英。

从结晶光学检验结果表明, 苏州高岭土和水曲柳粘土的折射率 N_g 为 1.567, 1.562, 而 N_p 为 1.560, 1.549, 均与纯高岭石相接近, 如表 3.1-2 所示。

表 3.1-2 苏州高岭土及水曲柳粘土晶体光性鉴定

原料名称	N_g	N_p	$N_g - N_p$	光性符号	2V
苏州高岭土	1.567	1.520	0.007	(-)	60°
水曲柳粘土	1.562	1.549	0.014	—	—
高岭石	1.566	1.560	0.006	(-)	22—55°

2. 工艺性能 粘土原料的工艺性能, 诸如颗粒度组成、可塑性、结合力、干燥及烧成收缩率、烧结性、耐火度等方面都是评定高岭土、粘土质量的重要工艺参数。这些参数决定坩埚配料组成、成型工艺、烧成制度、以及使用条件。一般高岭土的可塑性都较差, 如苏州高岭土的颗粒度组成中, 0.25—0.01 毫米占 93%。加热到 1200℃ 时即出现裂纹, 经 1400℃ 烧成后, 其气孔率仍为 15% 左右, 但耐火度较高, 所以通常把它作为坩埚熟料使用。德化高岭土的特点为颗粒较粗、可塑性差、结合力亦低。几种坩埚原料的工艺性能试验结果见表 3.1-3, 烧成性能见表 3.1-4。

表 3.1-3 坩埚原料工艺性能试验结果

原料名称	可塑性				结合力 (公斤/厘米 ²)	干燥 收缩 率 (%)	耐火度(℃)	粒度组成(%)(毫米)			
	水分 上限	水分 下限	指数	级别				>0.25	0.25— 0.05	0.05— 0.01	<0.01
苏州高岭土	42.0	32	10	3	1.8	5.3	1770	6.5	20.0	73.0	0.5
水曲柳粘土	34	20	14	1	3.8	5.7	1710	2.74	4.4	30.3	62.5
黑砂石	19.8	16.5	3.4	3	2.8	1.98	1769—1771	10.20	51.85	11.66	26.28
叙永土	54.0	43.0	11.0	2	5.2	4.5	1770	17.0	48.9	17.1	17.00

从德化高岭土的低温烧成收缩曲线 (图 3.1-5) 来看, 试样在 50℃ 以上开始收缩。550℃ 以上开始脱水, 引起再次体积收缩, 这表示多水高岭土有明显的脱水反应。620℃ 以上出现膨胀, 可能与少量石英含量有关。在 1000—1200℃ 阶段, 收缩率达 12% 左

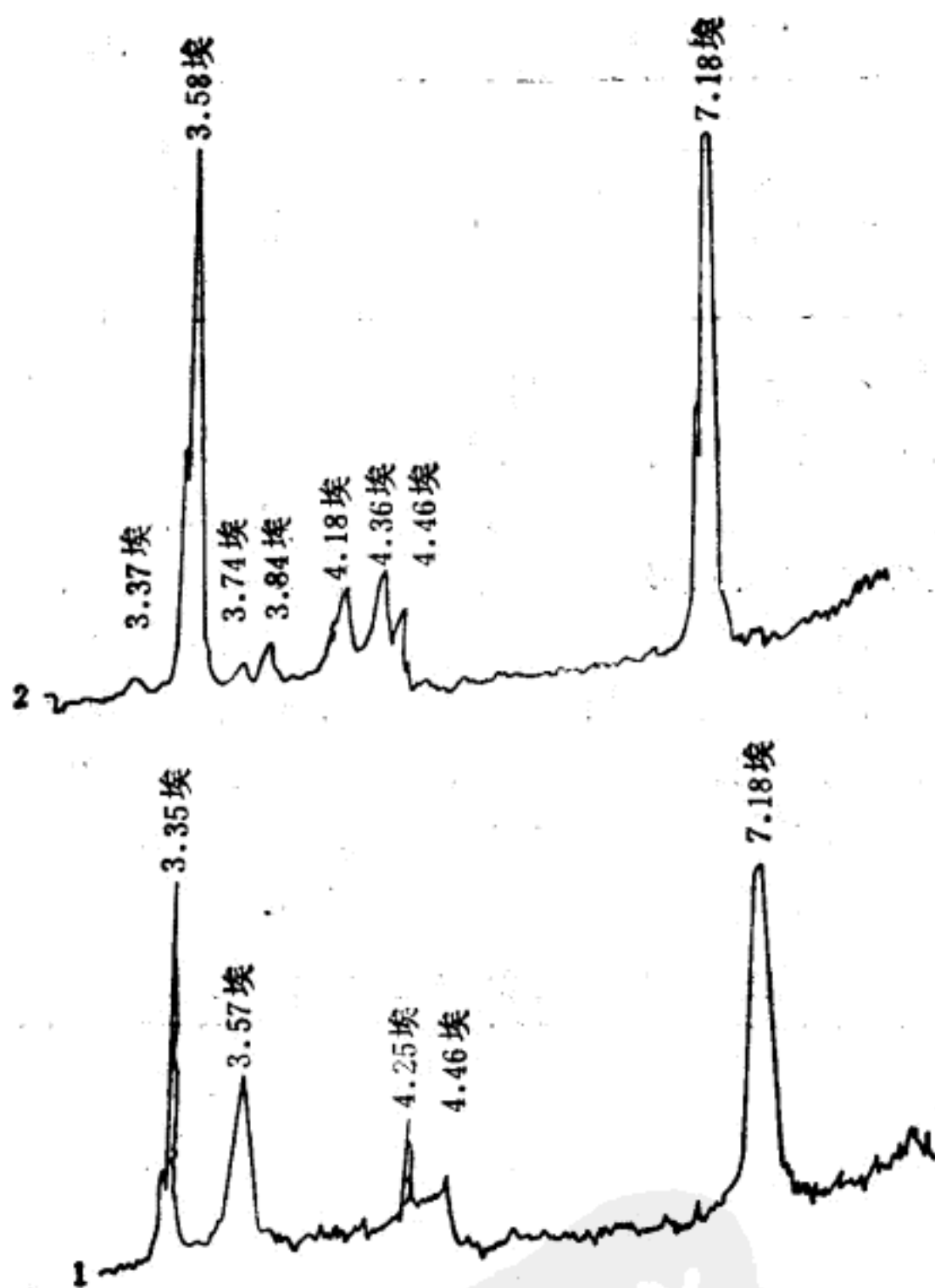


图 3.1-4 X 射

1——黑砂石； 2——水曲柳粘土；
5——苏州高岭土；

右,在 1200℃ 以上收缩进行缓慢,到 1400℃ 即可烧结,气孔率为 0.1% 左右,烧成坯体的组织结构比较致密.德化土的烧结性能较之苏州高岭土为佳.德化高岭土高温烧成曲线见图 3.1-6.