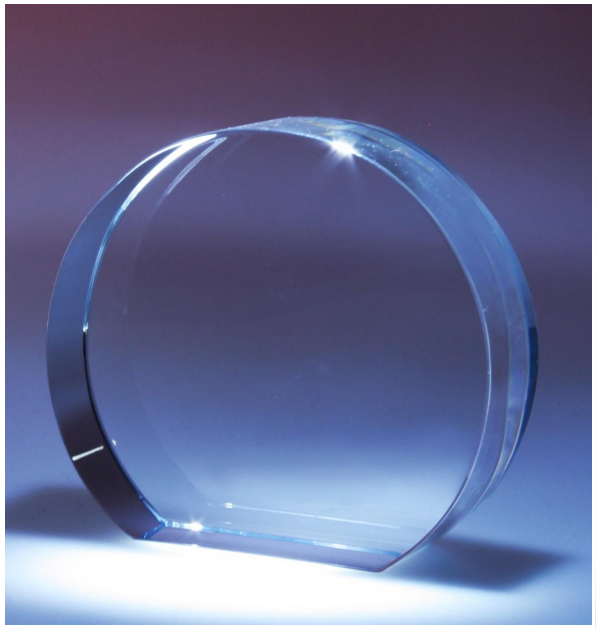
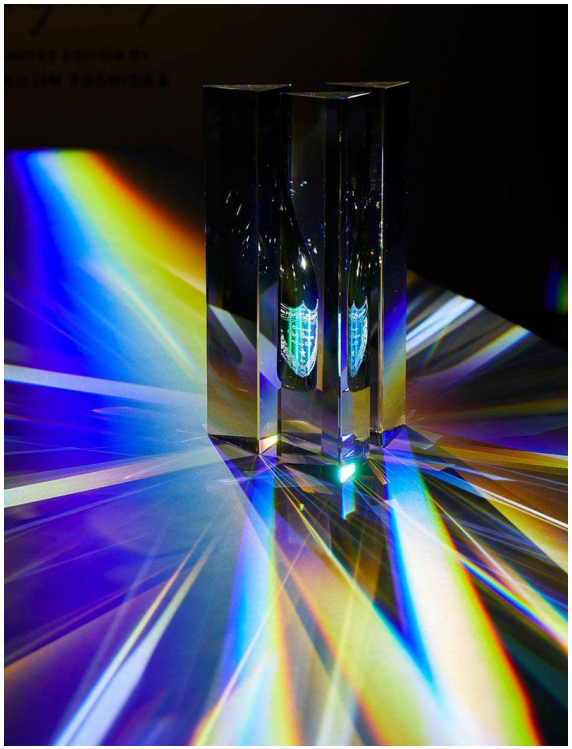
ТЕХНОЛОГИЯ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА





РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кафедра химической технологии стекла и ситаллов

ЛОМОНОСОВ

Михаил Васильевич

1711 г. – 1765 г.

1753-56 г. г. – организатор и руководитель первой в России стекольной фабрики (Усть-Рудицкая фабрика)

Оптическое стекло

Оптическое стекло – высококачественное по однородности и светопрозрачности стекло с регламентированными значениями оптических свойств:

- показателя преломления (n_e)
- дисперсии показателя преломления $(n_{F'} - n_{C'})$
- коэффициента дисперсии (V_e)

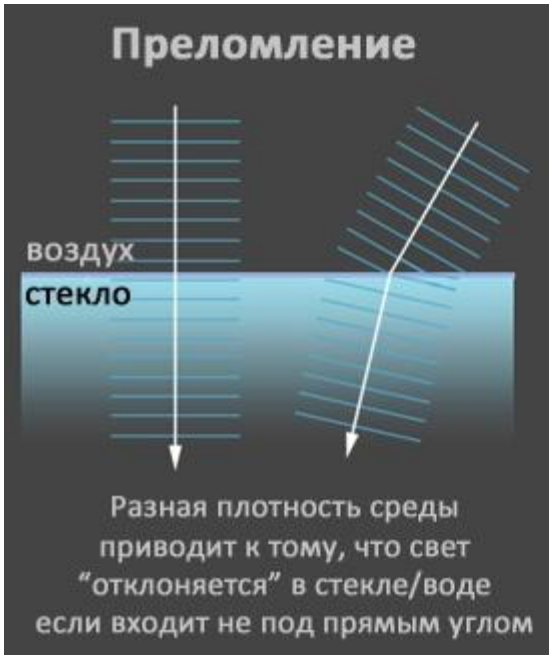
Показатель преломления

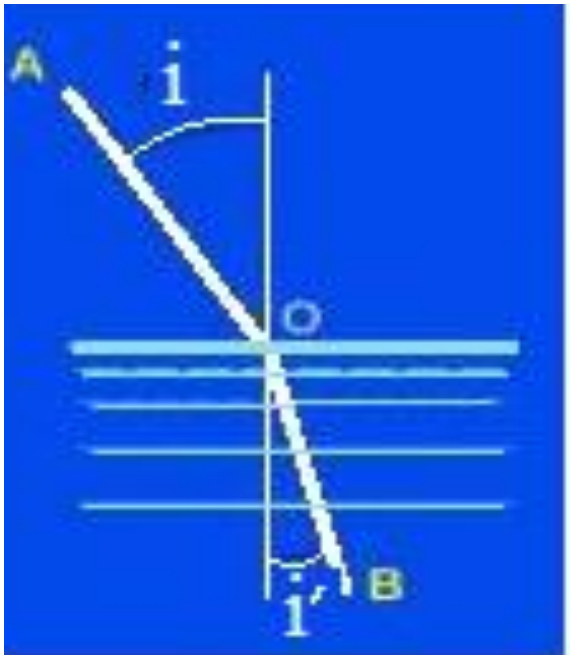
Показатель преломления характеризует скорость распространения света в веществе по сравнению со скоростью распространения света в вакууме:

$$n = C_o / C_x$$

Лед	1,31
Органическое стекло	1,51
Кварц	1,544
Топаз	1,63
Силикатное стекло	1,46 – 2,2
Фианит	2,18
Алмаз	2,42

Показатель преломления

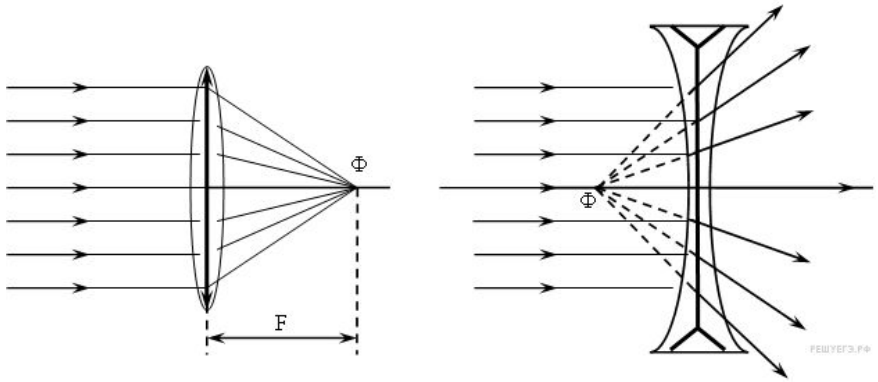




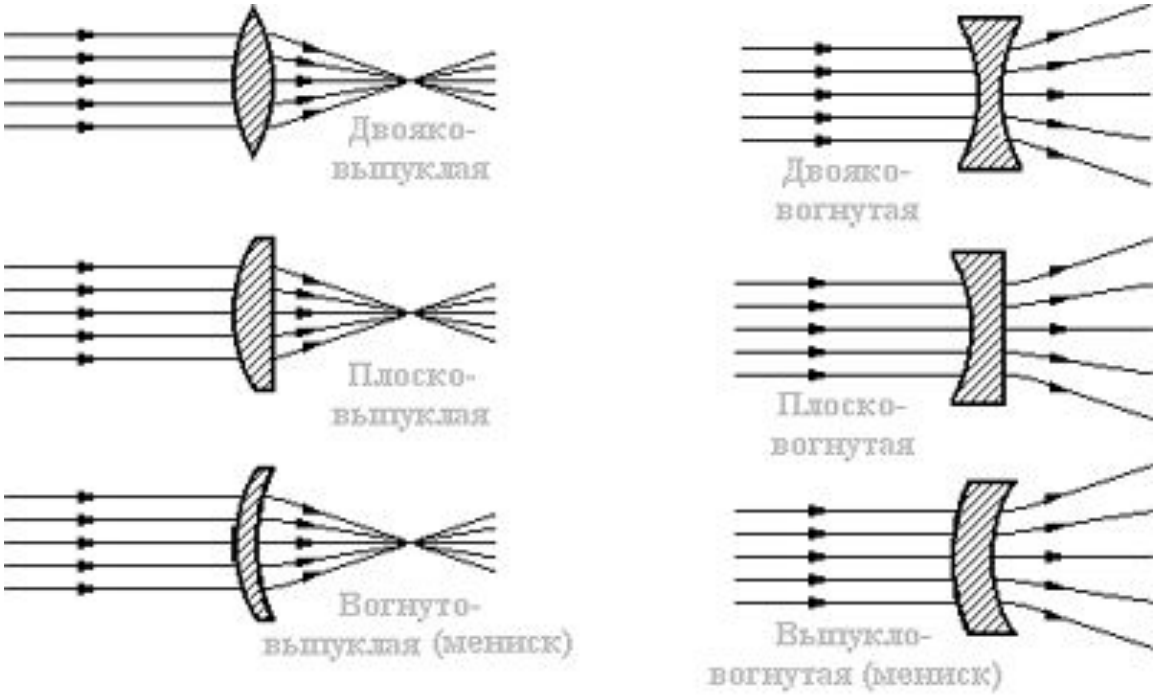
Показатель преломления характеризует изменение направления светового луча при переходе из одной среды в другую:

$$n = \sin i / \sin i' \quad \textit{(закон Снелла)}$$

Собирающие и рассеивающие линзы



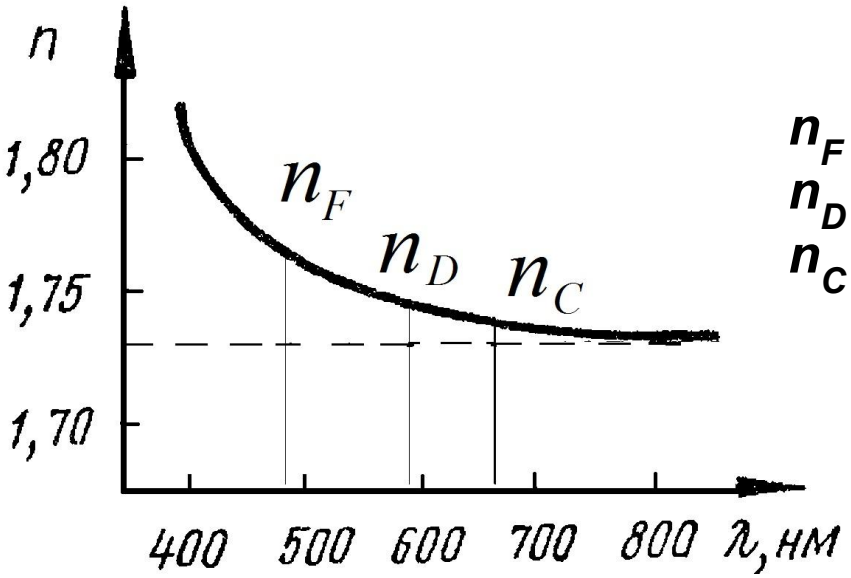
$$f = \frac{1}{(n-1)\left(1/r_1 + 1/r_2\right)}$$



Фокусное расстояние линзы f определяется показателем преломления стекла и радиусом кривизны линзы

Дисперсия показателя преломления

Дисперсия показателя преломления – зависимость показателя преломления от длины волны падающего света

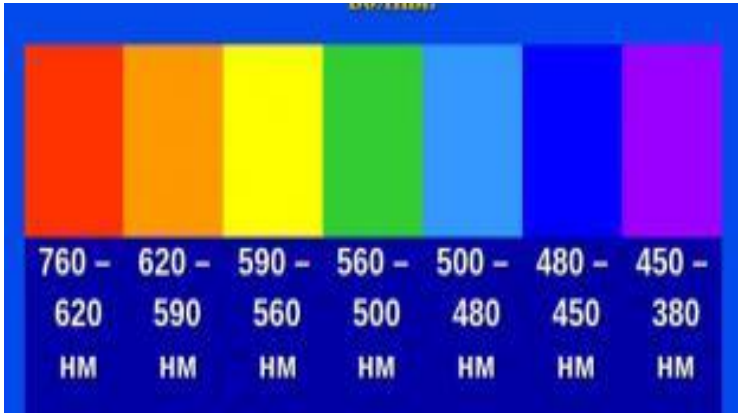


n_F - голубая линия водорода (486,1 нм)
n_D - желтая линия натрия (589,3 нм)
n_C - красная линия водорода (656,3 нм)

$n_{F'}$ - голубая линия кадмия (480 нм)
n_e - желтая линия ртути (546 нм)
$n_{C'}$ - красная линия кадмия (644 нм)

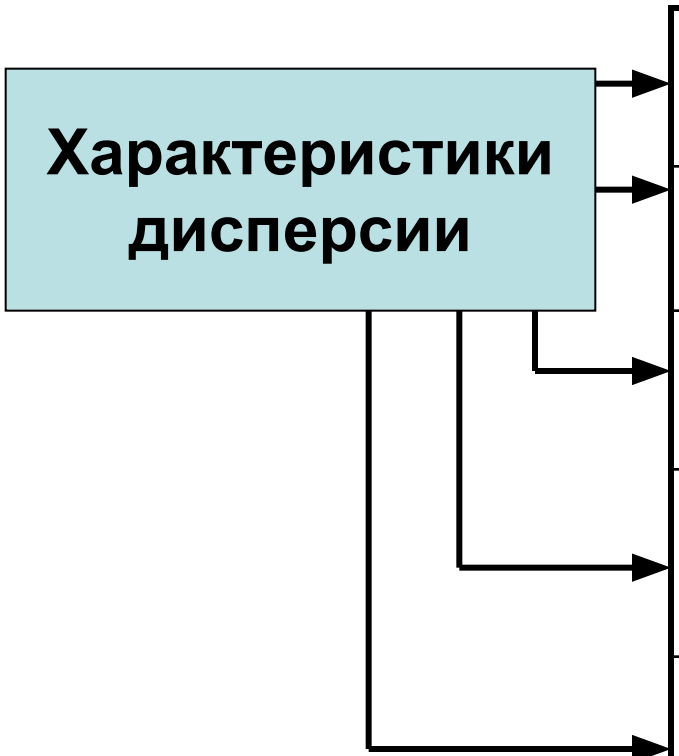
Дисперсия показателя преломления

Дисперсия объясняет явление разложения света при его прохождении через призму



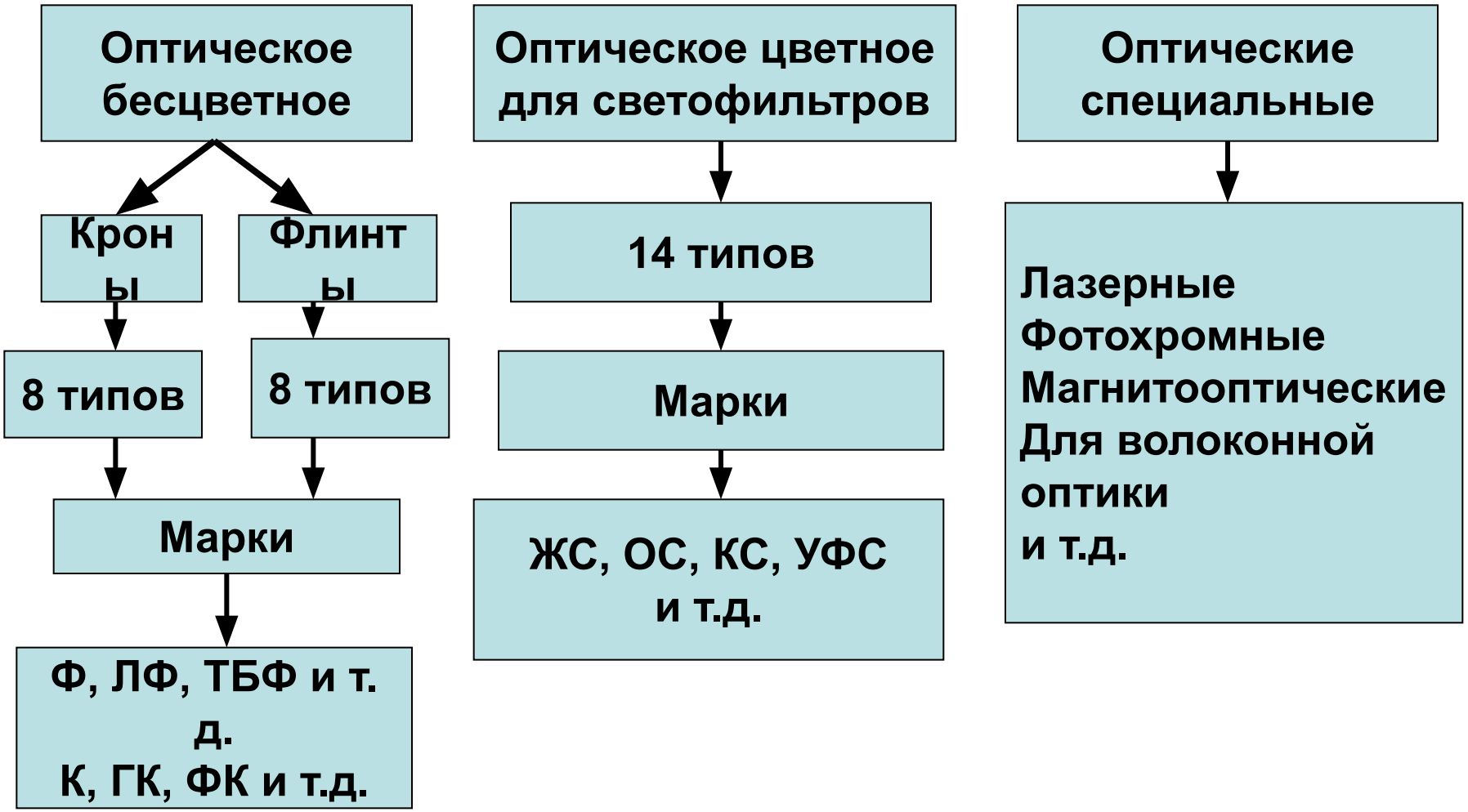
n **фиолет >** ***n*** **красн**

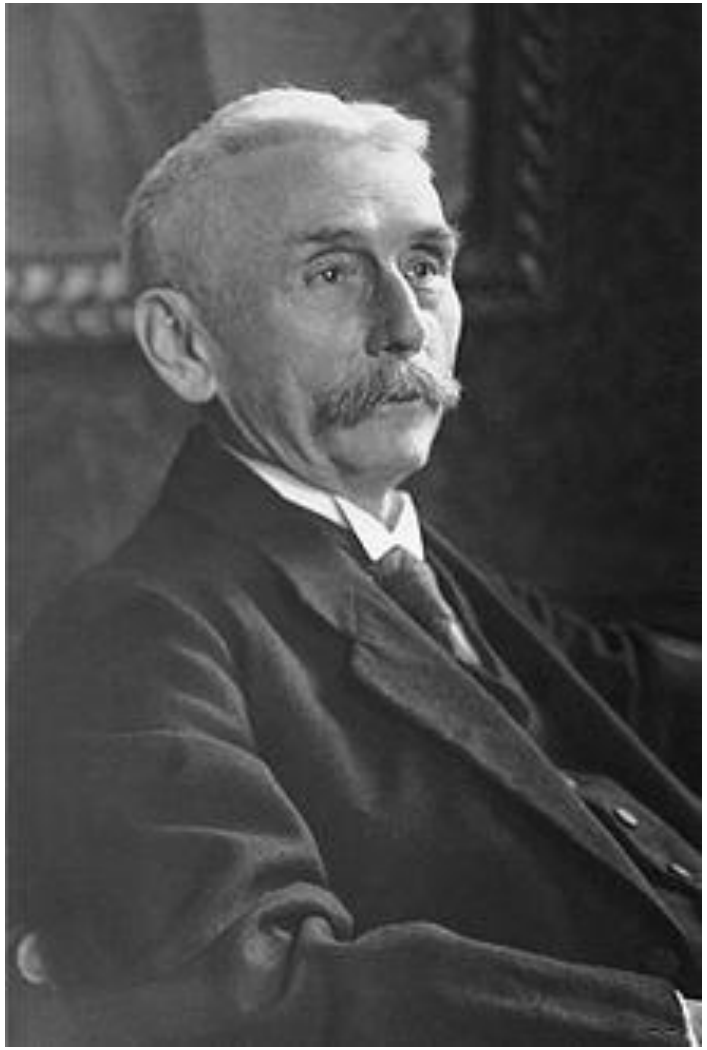
Дисперсия показателя преломления



Средняя дисперсия	$n_F - n_C$	$n_{F'} - n_{C'}$
Частные дисперсии	$n_F - n_D$ $n_D - n_C$	$n_{F'} - n_e$ $n_e - n_{C'}$
Относительные частные дисперсии	$\frac{n_F - n_D}{n_F - n_C}$	$\frac{n_{F'} - n_e}{n_{F'} - n_{C'}}$
Относительные частные дисперсии	$\frac{n_D - n_C}{n_F - n_C}$	$\frac{n_e - n_{C'}}{n_{F'} - n_{C'}}$
Коэффициент дисперсии (число Аббе)	$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	$\frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$

Классификация оптических стекол

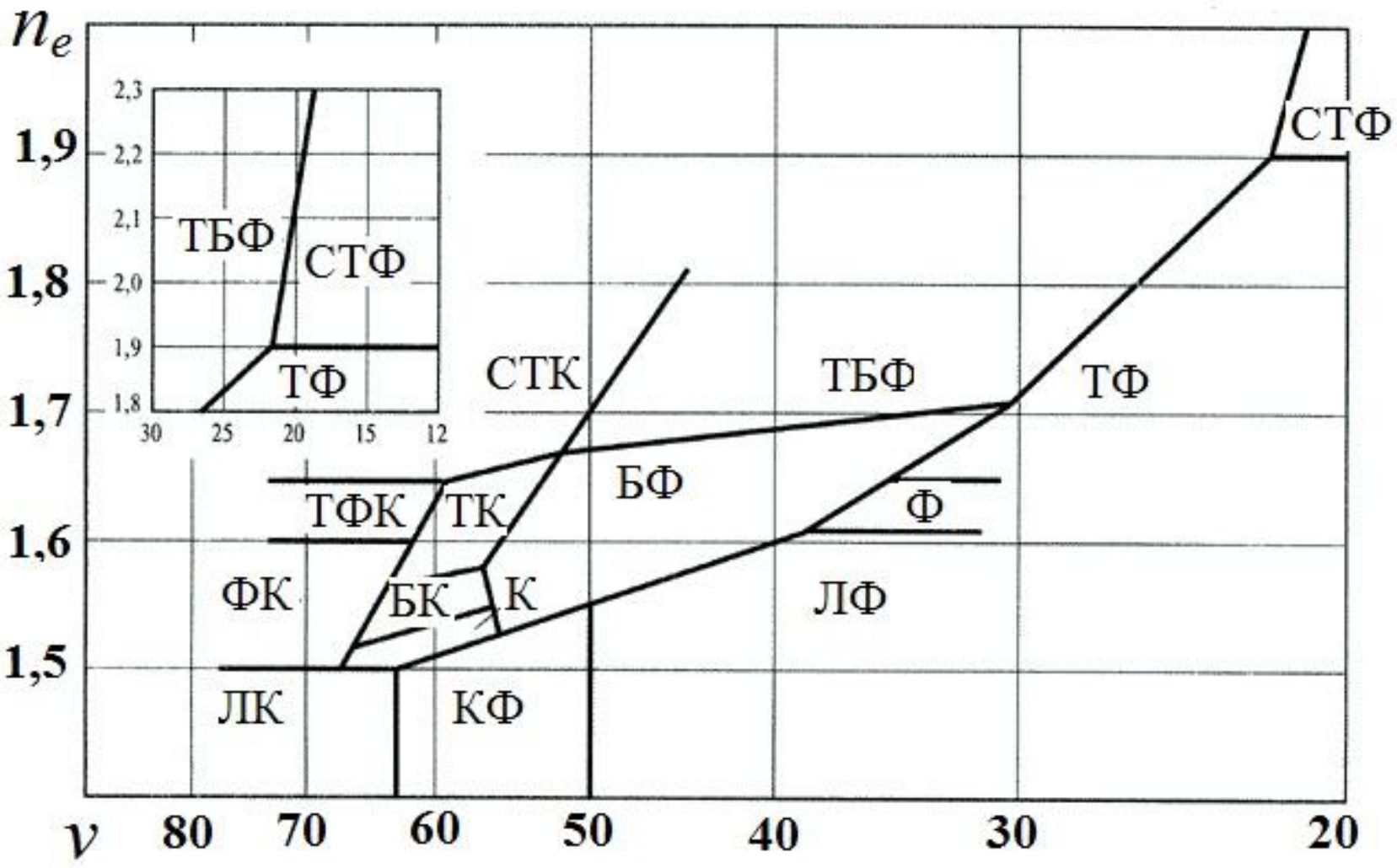




Фридрих Отто Шотт
1851 - 1935

Эрнст Карл Аббе
1840 - 1905

Диаграмма Аббе



Типы оптических стекол

Легкий крон	**ЛК**
Фосфатный крон	**ФК**
Тяжелый фосфатный крон	**ТФК**
Крон	**К**
Баритовый крон	**БК**
Тяжелый крон	**ТК**
Сверхтяжелый крон	**СТК**
Особый крон	**ОК**
Кронфлинт	**КФ**
Баритовый флинт	**БФ**
Тяжелый баритовый флинт	**ТБФ**
Легкий флинт	**ЛФ**
Флинт	**Ф**
Тяжелый флинт	**ТФ**
Сверхтяжелый флинт	**СТФ**
Особый флинт	**ОФ**

ОПТИЧЕСКИЕ ПРСТОЯННЫЕ НЕКОТОРЫХ МАРОК ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Марка	n_e	v_e	$n_{F'} - n_{C'}$
ТФ5	1,7617	27,32	0,02788
ТК14	1,6155	60,34	0,01020
К8	1,5183	63,83	0,00812
БК10	1,5713	55,79	0,01024

Парциальные значения показателей преломления и дисперсии оксидов

Компоненты кронов		n ср	Δn ср
n ср и Δn ср ⇓	P_2O_5	1,31	720
	SiO_2	1,45 (1,47)	675
	B_2O_3	1,46 (1,71)	640(900)
	Al_2O_3	1,52	850
	K_2O	1,57	1300
	Na_2O	1,59	1420

Промежуточные компоненты		n ср	Δn ср
n ср и Δn ср ⇓	BeO	1,59	890
	MgO	1,61	1110
	ZnO	1,71	1650
	CaO	1,73	1480
	BaO	1,88	1890

Компоненты флинтов		n ср	Δn ср
n ср и Δn ср ⇓	TiO_2	2,0 (2,25)	5200 (6400)
	PbO	2,15 (2,35)	5280 (7440)
	ZrO_2	2,20	2250

Кроны:

$SiO_2 – B_2O_3 – R_2O$

$+ Al_2O_3, P_2O_5, F$

Кронфлинты:

$SiO_2 – B_2O_3 – RO$

Флинты:

$SiO_2 – PbO – K_2O$

Типичные составы оптических стекол группы кронов, %

оксид	ЛК3	К8	К17	БК4	ТК8	КФ1
SiO_2	64.63	73.75	69.50	74.30	58.69	77.89
B_2O_3	12.82	9.83	11.09	3.28	4.23	3.50
Al_2O_3	-	-	2.00	-	3.80	2.49
Sb_2O_3	-	-	-	-	0.52	-
As_2O_3	0.07	0.12	0.10	0.18	-	-
PbO	-	-	-	-	-	5.42
BaO	-	1.28	0.65	6.97	25.63	-
ZnO	-	-	-	4.27	7.13	-
CaO	-	-	1.37	-	-	-
MgO	-	-	0.80		-	-
K_2O	3.0 + 19.48 KHF_2	4.28	4.16	7.57	-	6.58+ 4.02 KHF_2
Na_2O	-	10.74	10.23	3.43	-	-
n_d	1.48746	1.51637	1.51637	1.53028	1.61410	1.51538
ν_d	48.61	45.20	64.06	44.24	41.57	40.26

Типичные составы оптических стекол группы флинтов, %

оксид	марки стекол			
	БФ12	ЛФ7	Ф2	ТФ10
SiO_2	65.21	75.77	73.34	57.33
PbO	13.70	14.06	19.65	40.12
BaO	6.45	-	-	-
ZnO	5.75	-	-	-
K_2O	7.29	9.17	6.77	1.34
Na_2O	1.51	-	-	1.02
As_2O_3	0.09	0.22	0.24	0.19
n_d	1.62604	1.57842	1.61655	1.80627
v_d	31.2	32.27	29.29	21.5

Нетрадиционные компоненты оптических стекол

***n* > 2,05** : стеклообразователи – B_2O_3, GeO_2, Te

модификаторы – Sc_2O_3, Y_2O_3, In_2O_3, Tl_2O, La_2O_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5

***n* < 1,45 (до 1,30)** : фторидные - на основе BeF_2 , ZrF_4 , BaF_2

Показатели качества оптического стекла

1. Соответствие *n* и Δn номиналу. Оценивается по отклонению *n* и Δn в изделии и в партии заготовок.

По объему изделия

Категория	0	1	2	3	4
$n \cdot 10^4$	±2	±3	±5	±10	±20
$\Delta n \cdot 10^5$	±2	±3	±5	±10	±20

В партии заготовок

Класс	А	Б	В	Г
$n \cdot 10^4$	< 0,2	< 0,5	< 1,0	по заказу
$\Delta n \cdot 10^5$			< 1,0	

n и Δn зависят от скорости охлаждения стекла и регулируются режимом тонкого отжига.

Показатели качества оптического стекла

2. Однородность

– Химическая неоднородность (свильность) – 2 класса

Зависит от гомогенности шихты и стекла → требуется перемешивание

– Термомеханические неоднородности (двойное лучепреломление) – 5 категорий

Категория	1	2	3	4	5
нм/см, менее	2	6	10	15	50

– Структурная неоднородность – 5 категорий

Зависят от скорости охлаждения и регулируются режимом тонкого отжига

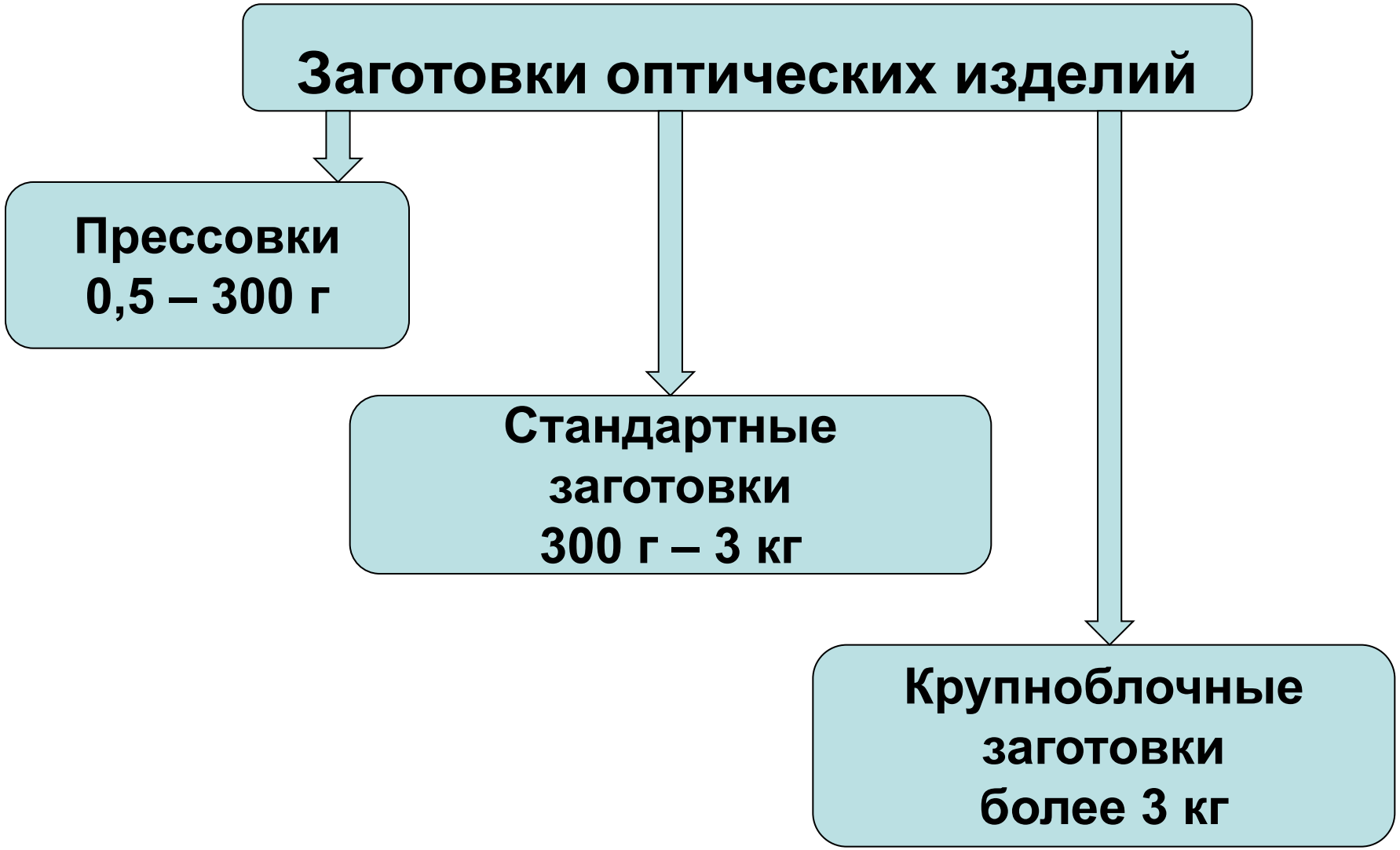
Показатели качества оптического стекла

3. Показатель ослабления, μ, $см^{-1}$

Характеризует снижение светопропускания при прохождении света через стекло толщиной 1 см.
Установлено 8 категорий: $(2 \div 130) \cdot 10^{-4}$ $см^{-1}$

4. Пузырность стекла. **Оценивают по:**

- **диаметру наибольшего пузыря** Установлено 11 категорий: от 0,002 мм до 5,0 мм
- **количеству пузырей диаметром более 0,03 мм в 1 кг стекла**
  Установлено 7 классов: А – 3 шт; Ж – 3000 шт.



Диаметр или сторона заготовки: 8 мм – 6 м

Толщина заготовки: 3 мм – 1 м

Кремнеземсодержащее сырье для оптического стекла

– Обогащенный кварцевый песок - 0,01 % Fe_2O_3

– Молотый жильный кварц (кварцевая крупка, мука) – 0,003 % Fe_2O_3

– Синтетический оксид кремния SiO_2 – 0,0005 Fe_2O_3

Синтетическое сырье для оптического стеклоделия

B_2O_3 – борная кислота H_3BO_3; бораты $RO \cdot n\ B_2O_3$

PbO – свинцовый сурик Pb_3O_4; свинцовый глет PbO

K_2O – поташ K_2CO_3

P_2O_5 – борная кислота H_3PO_4 ; мета-, ортофосфаты $R^{n+}(H_2PO_4)_n$; $R^{n+}(PO_3)_n$

BaO – соли $BaCO_3$; $Ba(NO_3)_2$; $Ba(PO_3)_2$

Al_2O_3 – глинозем Al_2O_3 ; гидроксид $Al(OH)_3$; соли $Ai(PO_3)_3$; AlF_3

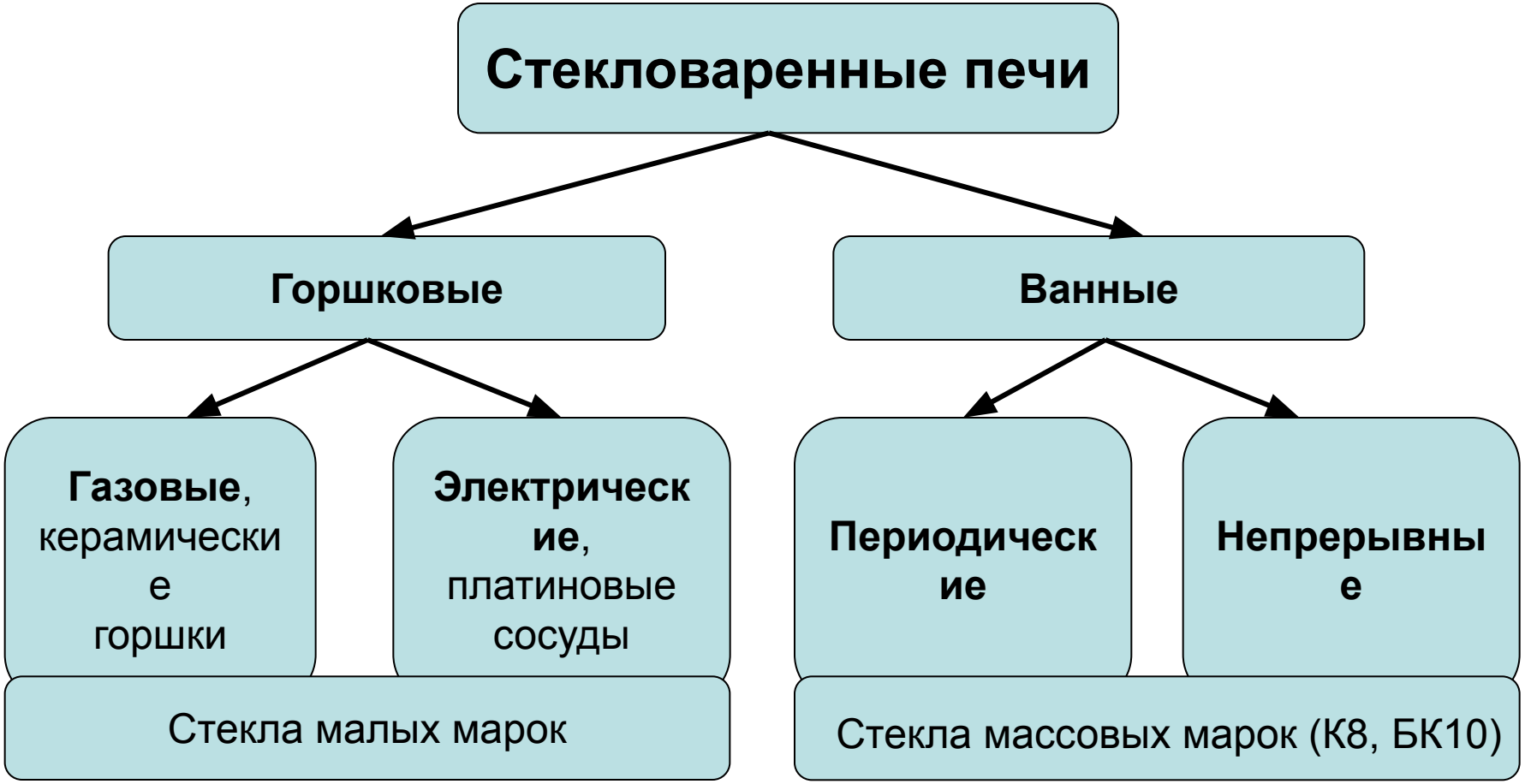
F^- – $R^{n+}F_n$; $R^{n+}(HF_2)_n$

Содержание Fe_2O_3 в синтетическом сырье – $(0{,}1 \div 1) \cdot 10^{-3}$ %

Особенности химических составов оптических стекол

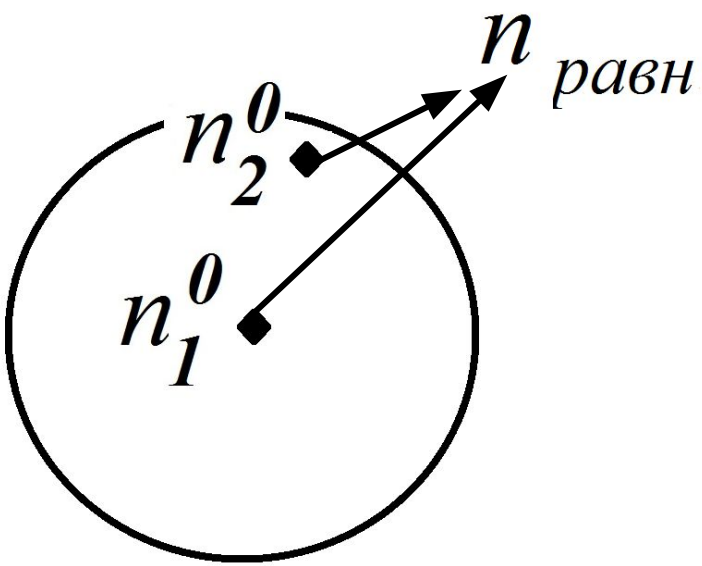
1. Многокомпонентность (кроны)
2. Использование нетрадиционных компонентов (лантаноиды, фториды, редкоземельные элементы и др.)
3. Замена Na_2O на K_2O (улучшение светопропускания, химической стойкости, снижение кристаллизации)
4. Осветлители – As_2O_3, CeO_2, Sb_2O_3
5. Присутствие легколетучих компонентов (P_2O_5, F, B_2O_3, PbO)
6. Высокая кристаллизационная способность (стекла с RO, в т.ч. BaO)

Классификация печей для оптического стекловарения

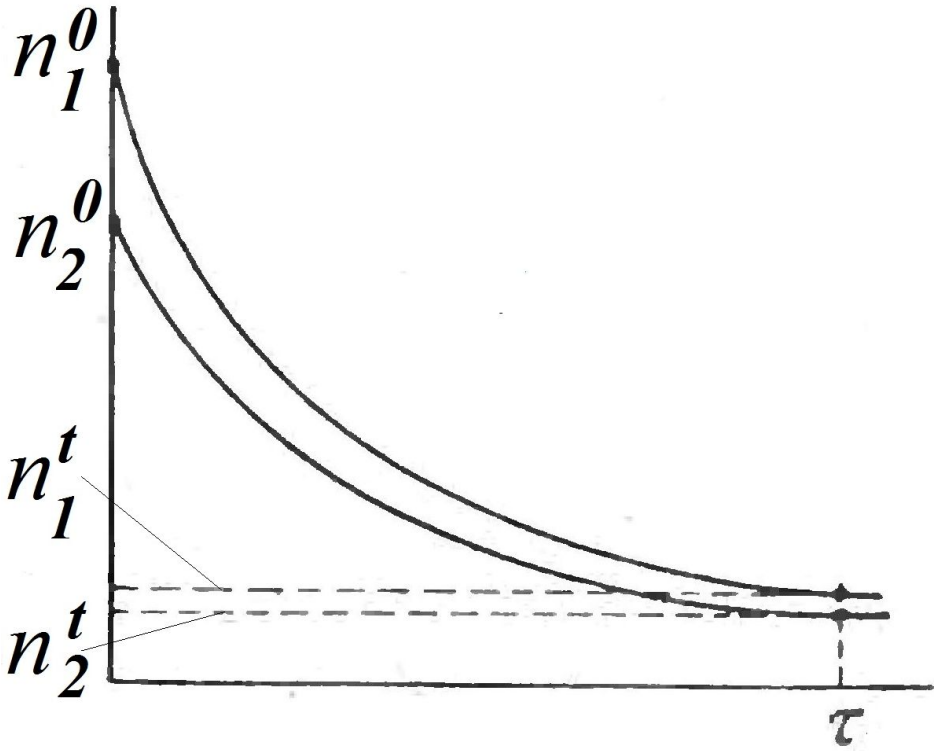


ТОНКИЙ ОТЖИГ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Изменение показателя преломления стекла при изотермической выдержке

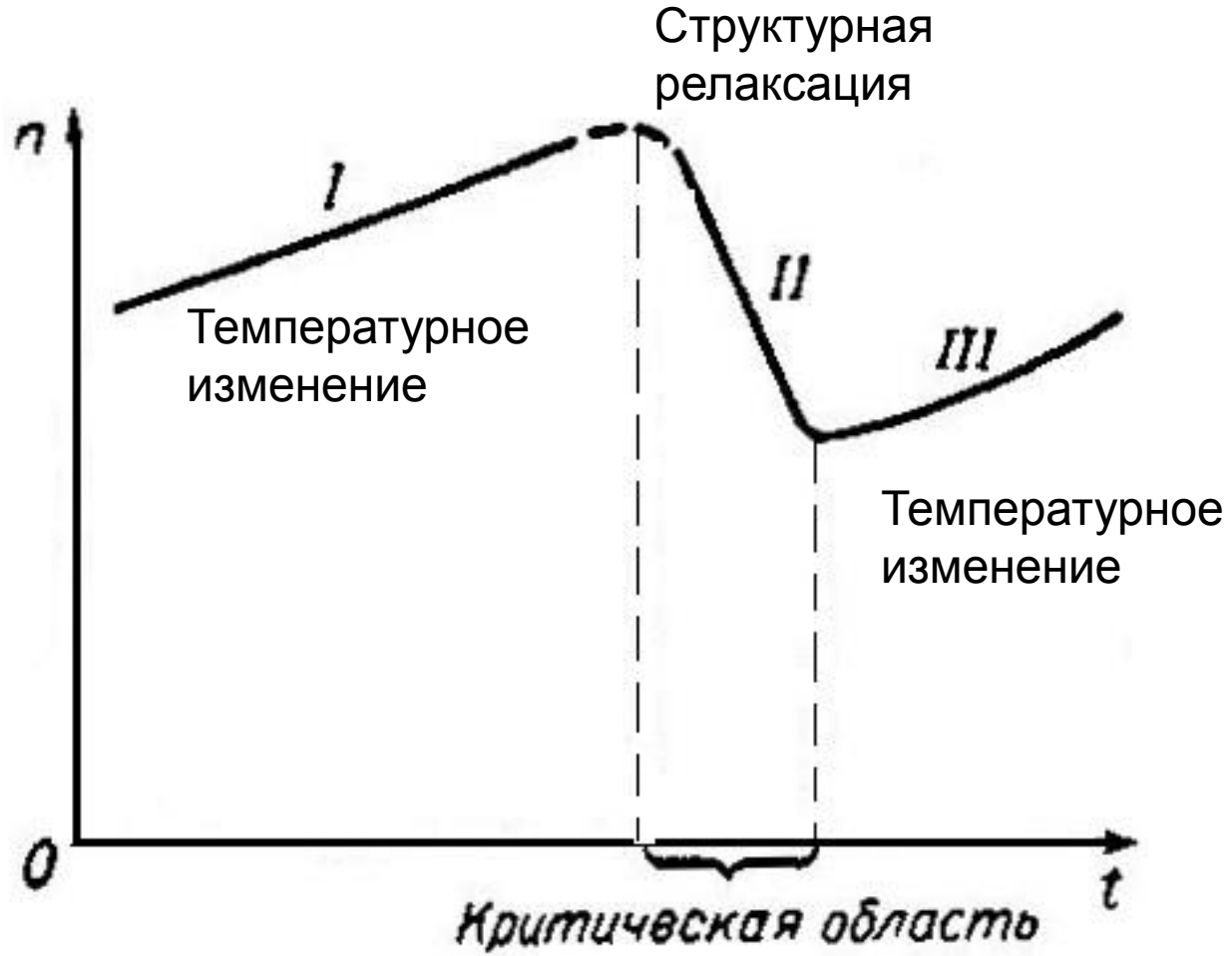


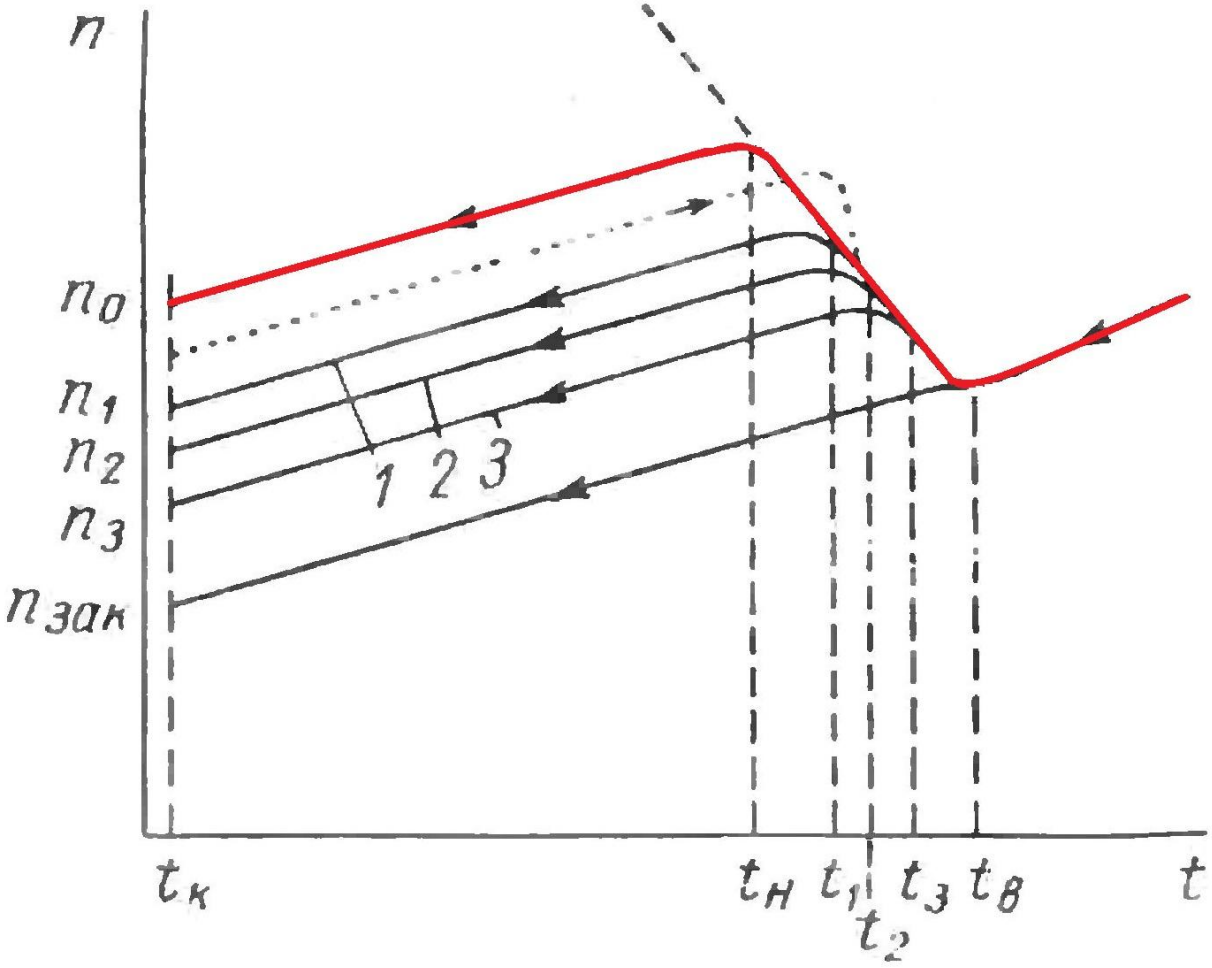
$$n_1^o - n_2^o = \Delta n^o$$



$$\Delta n^o > \Delta n^t$$

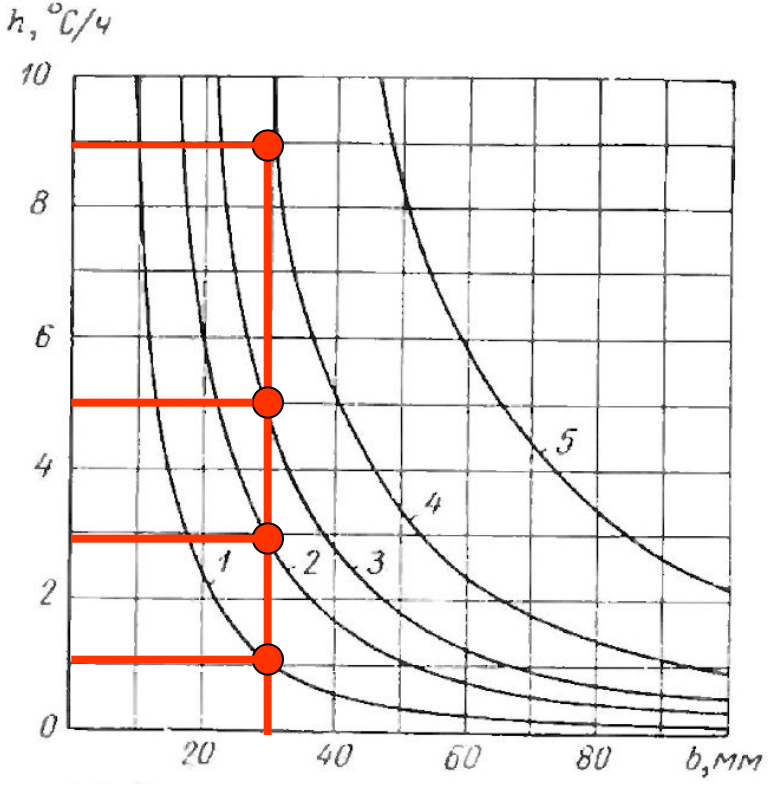
Зависимость показателя преломления стекла от температуры



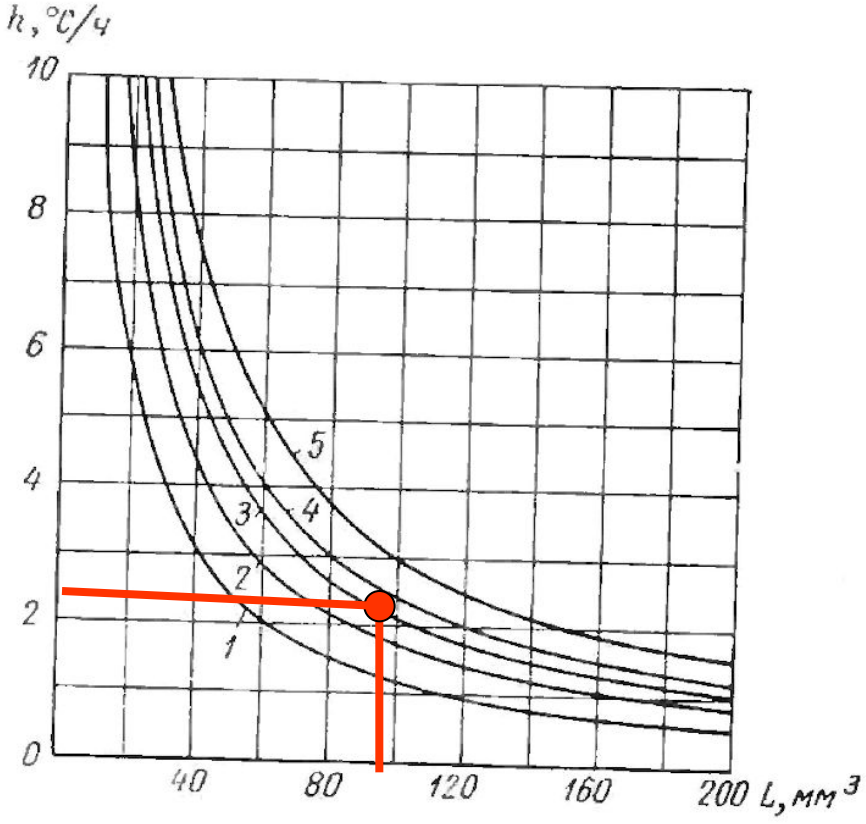


Изменение показателя преломления при нагревании (. . . .); при охлаждении стекла (—) со скоростью $h_0 < h_1 < h_2 < h_3 < h_{зак}$

Номограммы для определения скорости ответственного охлаждения оптических изделий разного размера и разных категорий качества



h – скорость охлаждения;
b – полутолщина изделия;
1 – 5 – категории по двойному лучепреломлению

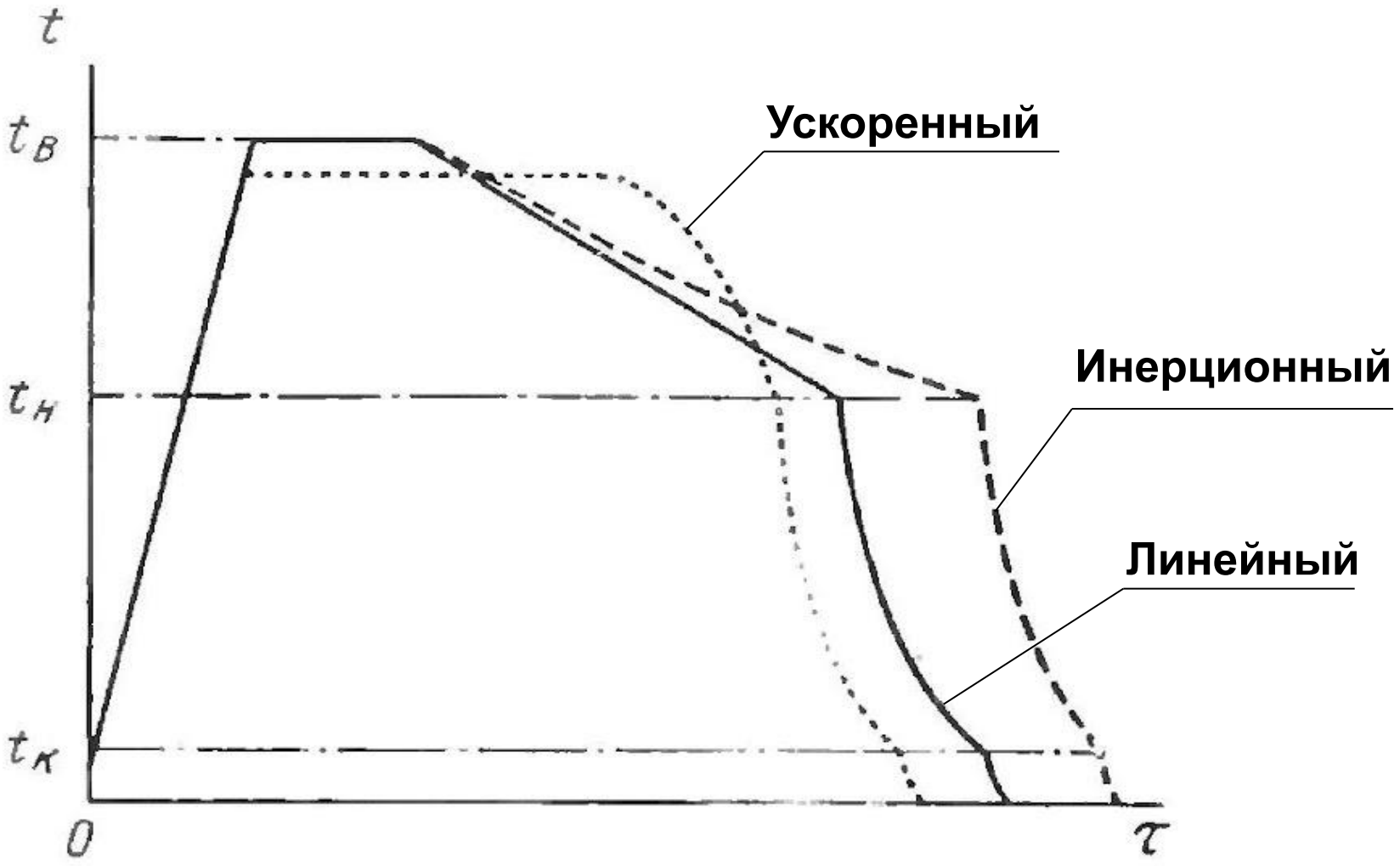


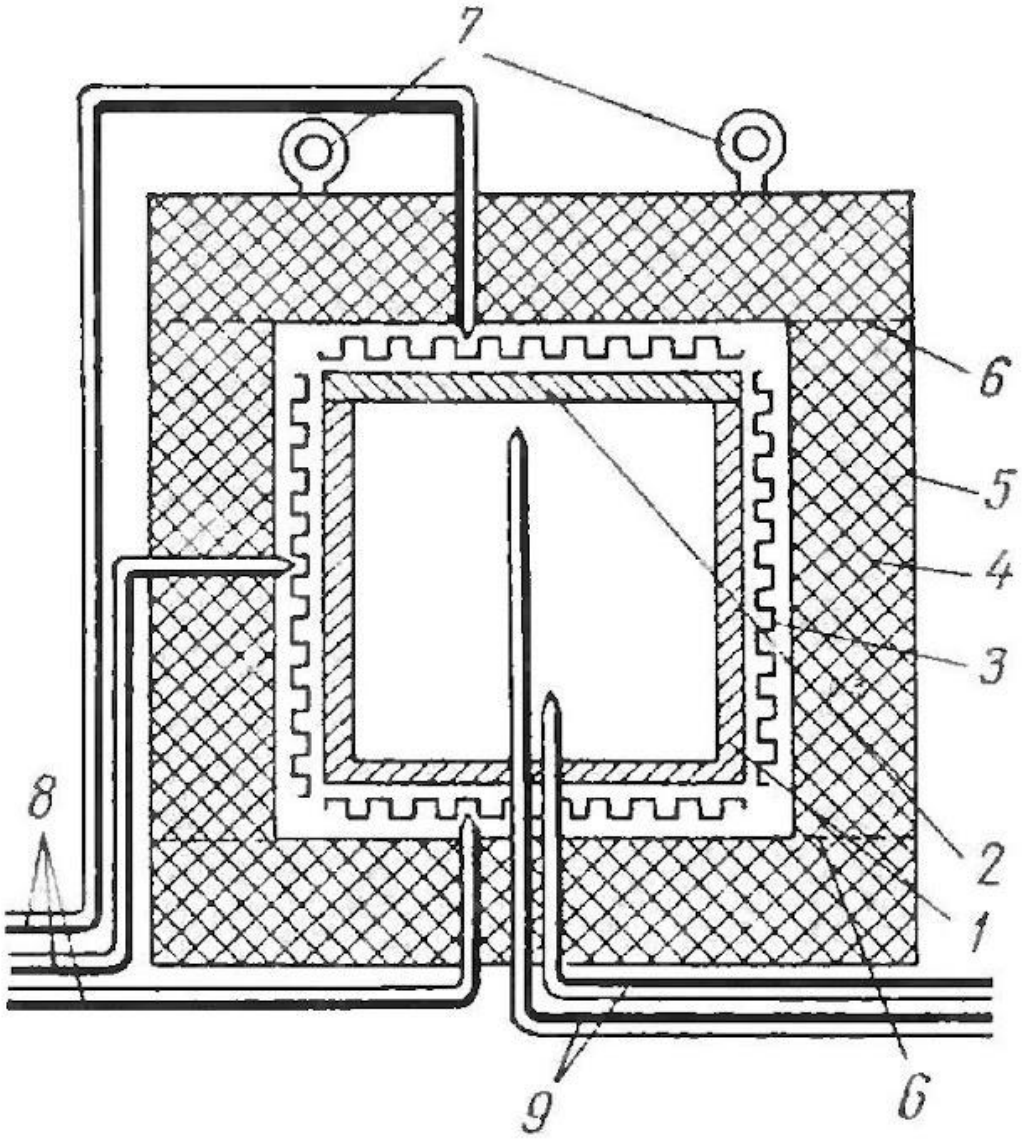
h – скорость охлаждения;
L – обобществленный размер;
D – диаметр;
l - толщина

$$L = \sqrt{Dl}$$

1 – 5 – категории однородности

Режимы тонкого отжига оптического стекла





1 – металлический стакан;

2- металлическая крышка;

3 – электронагреватели;

4 – теплоизоляция;

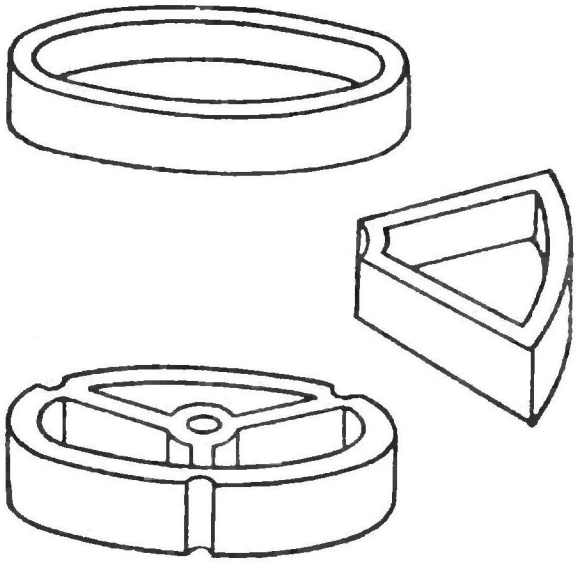
5 – металлический кожух;

6 – разъем съемной крышки;

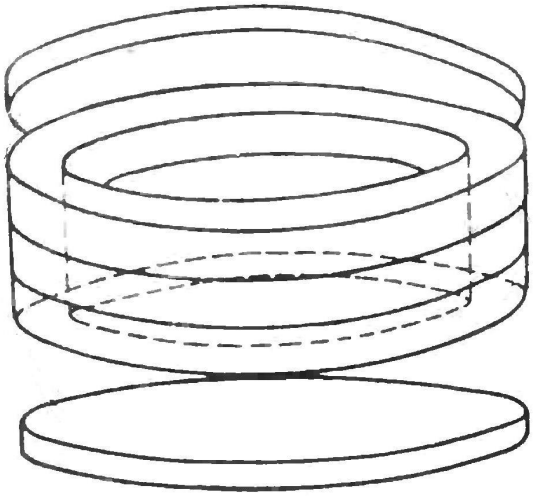
7 – крепежные кольца;

8,9 - термопары

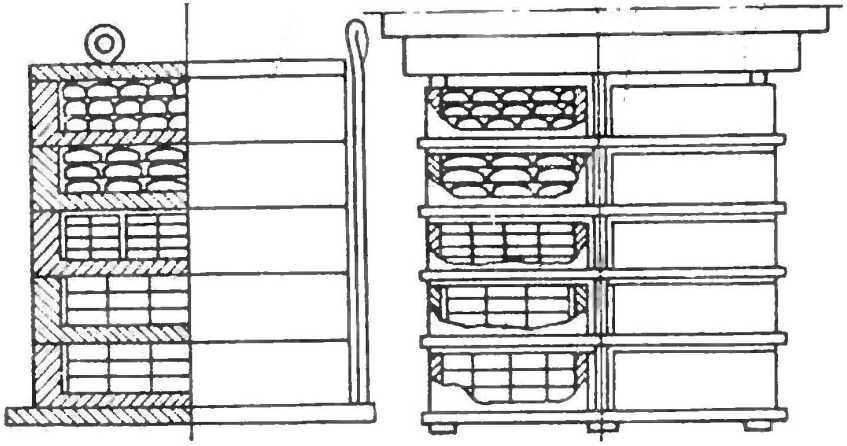
Принципиальная схема печи тонкого отжига оптического стекла



Неразъемные коробки



Разъемные кюветы



Загрузочные этажерки

Укладочные приспособления для загрузки изделий в печь тонкого отжига