

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C03C 10/16

C03C 4/00

C03C 3/072

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96106163.4

[45]授权公告日 1999年12月8日

[11]授权公告号 CN 1047159C

[22]申请日 96.4.29 [24]颁证日 99.9.4

[21]申请号 96106163.4

[30]优先权

[32]95.4.28 [33]US[31]08/431,045

[73]专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约

[72]发明人 N·F·博雷尔利

L·K·利尼利厄斯

M·A·纽豪斯 P·A·蒂克

[56]参考文献

EP0640571A1 1995. 3. 1 CO3C1016

EP0716050A1 1996. 6. 12 CO3C1016

US4619798 1986. 9. 1 CO3C10/00

审查员 李香兰

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 透明玻璃陶瓷

[57]摘要

公开了光学有源玻璃陶瓷制品。它们基本不含 ZnO 和 ZnF₂、并具有高光学透明度,而且中心元件基本上仅含一种晶相,且 PrF⁺³ 的浓度为约 50—650ppm;以及覆盖该长中心元件的但露出该第一末端和第二末端的透明玻璃,当掺入 Pr、Er 和 Dy 时,它们特别适合作为波导放大器和激光器。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种光学有源玻璃陶瓷制品, 其特征在于, 包括具有第一末端和第二末端的长中心元件, 该中心元件由透明的、基本不含 ZnO 和 ZnF₂、并具有高光学透明度的玻璃陶瓷构成, 该玻璃陶瓷基本上仅含有由下列以阳离子百分比表示的组份构成的一种晶相:

SiO ₂	20-35	PbF ₂	19-23
AlO _{1.5}	10-20	YF ₃	3-7
CdF ₂	19-34		

而且 Pr³⁺ 的浓度为 50-650ppmw;

以及覆盖该长中心元件的但露出该第一末端和第二末端的透明玻璃, 该透明玻璃基本上由下列以氧化物的重量百分比表示的组份构成:

SiO ₂	23-30	B ₂ O ₃	1-10	Al ₂ O ₃	0-3
PbO	49-60	Li ₂ O	0-1	Na ₂ O	0-2
K ₂ O	5-11	BaO	0-8		

2. 如权利要求 1 所述的光学有源玻璃陶瓷制品, 其特征在于, Pr³⁺ 的浓度为 200-550ppmw。

3. 如权利要求 1 所述的光学有源玻璃陶瓷制品, 其特征在于, 在该中心元件中还含有总计 17 阳离子%之内的至少一种下列的组份, 这些组份选自: 0-7%BO_{1.5}, 0-12%GeO₂, 0-7%PO_{2.5}, 0-3%TiO₂, 0-2%Nb₂O₅, 0-7%GaF₃, 0-7% HfF₄, 0-7% InF₃, 0-5% LuF₃, 0-1% LaF₃, 0-3% CdCl₂, 和 0-5% CdS。

4. 如权利要求 3 所述的光学有源玻璃陶瓷制品, 其特征在于, 该光学有源玻璃陶瓷制品是光导纤维放大器。

5. 如权利要求 3 所述的光学有源玻璃陶瓷制品, 其特征在于, 该光学有源玻璃陶瓷制品是激光器。

6. 一种光学有源玻璃陶瓷制品, 其特征在于, 包括

具有第一末端和第二末端的长中心元件，该中心元件由透明的、并具有高光学透明度的玻璃陶瓷构成，该玻璃陶瓷基本上仅含有由下列以阳离子百分比表示的组份构成的一种晶相：

SiO ₂	20-35	PbF ₂	15-25
AlO _{1.5}	10-20	YF ₃	3-7
CdF ₂	21-31	ZnF ₂	3-7

而且 Pr³⁺ 的浓度为 50-650ppmw；

以及覆盖该长中心元件的但露出该第一末端和第二末端的透明玻璃，该透明玻璃基本上由下列以氧化物的重量百分比表示的组份构成：

SiO ₂	23-30	B ₂ O ₃	1-10	Al ₂ O ₃	0-3
PbO	49-60	Li ₂ O	0-1	Na ₂ O	0-2
K ₂ O	5-11	BaO	0-8		

7.如权利要求 6 所述的光学有源玻璃陶瓷制品，其特征在于，Pr³⁺ 的浓度为 200-550ppmw。

8.如权利要求 6 所述的光学有源玻璃陶瓷制品，其特征在于，在该中心元件中还含有总计 17 阳离子%之内的至少一种下列的组份，这些组份选自：0-7%BO_{1.5}，0-12%GeO₂，0-7%PO_{2.5}，0-3%TiO₂，0-2%Nb₂O₅，0-7%GaF₃，0-7% HfF₄，0-7% InF₃，0-5% LuF₃，0-1% LaF₃，0-3% CdCl₂和 0-5% CdS。

9.如权利要求 6 所述的光学有源玻璃陶瓷制品，其特征在于，该光学有源玻璃陶瓷制品是光导纤维放大器。

10.如权利要求 6 所述的光学有源玻璃陶瓷制品，其特征在于，该光学有源玻璃陶瓷制品是激光器。

11. 一种制造光学有源玻璃陶瓷制品的方法，其特征在于，包括步骤：

用双坩埚技术或挤出技术形成伸长的、具有第一末端和第二末端的玻璃体，即由基本不含 ZnO 和 ZnF₂ 的透明玻璃构成的中心元件，该透明玻璃基本上仅含有由下列以阳离子百分比表示的组份：

SiO ₂	20-35	PbF ₂	19-23
AlO _{1.5}	10-20	YF ₃	3-7
CdF ₂	19-34		

而且 Pr³⁺ 的浓度为 50-650ppmw ;

以及覆盖该长中心元件的但露出该第一末端和第二末端的透明玻璃, 该透明玻璃基本上由下列以氧化物的重量百分比表示的组份构成:

SiO ₂	23-30	B ₂ O ₃	1-10	Al ₂ O ₃	0-3
PbO	49-60	Li ₂ O	0-1	Na ₂ O	0-2
K ₂ O	5-11	BaO	0-8		

和加热该伸长的玻璃体, 其中, 该加热步骤是在该中心元件玻璃的峰结晶温度附近进行, 而且加热时间为 0.5-24 小时, 从而将该中心玻璃元件转变成具有高光学透明度并且基本上仅含一种晶相的透明玻璃陶瓷.

12. 如权利要求 11 所述的光学有源玻璃陶瓷制品, 其特征在于, Pr³⁺ 的浓度为 200-550ppmw .

13. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 在该中心元件中还含有总计 17 阳离子%之内的至少一种下列的组份, 这些组份选自: 0-7%BO_{1.5}, 0-12%GeO₂, 0-7%PO_{2.5}, 0-3%TiO₂, 0-2%Nb₂O₅, 0-7%GaF₃, 0-7% HfF₄, 0-7% InF₃, 0-5% LuF₃, 0-1% LaF₃, 0-3% CdCl₂, 和 0-5% CdS .

14. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 该成型步骤是用双坩埚技术进行的, 其中在成型过程中该中心元件和覆盖该中心元件的透明玻璃都被加热至 800-1300 °C 的温度, 而且形成的玻璃在 1 分钟之内被骤冷至低于峰结晶温度的某个温度.

15. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 该成型步骤是用挤出技术进行的, 其中温度比峰结晶温度低 10-30 °C, 从而提供小于 10^{9.5} 泊的用于挤出的粘度.

16. 一种制造光学有源玻璃陶瓷制品的方法, 其特征在于, 包

括步骤:

用双坩埚技术或挤出技术形成伸长的、具有第一末端和第二末端的玻璃体, 即透明玻璃构成的中心元件, 该透明玻璃基本上仅含有由下列以阳离子百分比表示的组份:

SiO ₂	20-35	PbF ₂	15-25
AlO _{1.5}	10-20	YF ₃	3-7
CdF ₂	19-31	ZnF ₂	3-7

而且 Pr⁺³ 的浓度为 50-650ppmw ;

以及, 覆盖该长中心元件的但露出该第一末端和第二末端的透明玻璃, 该透明玻璃基本上由下列以氧化物的重量百分比表示的组份构成:

SiO ₂	23-30	B ₂ O ₃	1-10	Al ₂ O ₃	0-3
PbO	49-60	Li ₂ O	0-1	Na ₂ O	0-2
K ₂ O	5-11	BaO	0-8		

和加热该伸长的玻璃体, 其中, 该加热步骤是在该中心元件玻璃的峰结晶温度附近进行, 而且加热时间为 0.5-24 小时, 从而将该中心玻璃元件转变成具有高光学透明度并且基本上仅含一种晶相的透明玻璃陶瓷。

17. 如权利要求 16 所述的光学有源玻璃陶瓷制品, 其特征在于, Pr⁺³ 的浓度为 200-550ppmw 。

说明书

透明玻璃陶瓷

发明领域

本发明涉及光学有源玻璃陶瓷制品,尤其是光波导放大器或激光器。

发明背景

氟化物玻璃,尤其是美国专利 No. 4,674,835(Mimura et al) 中的含有重金属离子的氟化物玻璃存在某些不利的特性,从而限制了其应用,其抗失透的性能差,结晶问题以及由此产生的光散射问题,以及形成大的预制件过程中的问题。在预制件的生产过程中,在芯部和包层之间的界面处的结晶会在最常用的制备光导纤维的方法中产生问题,因为极易产生不均匀成核,其结果是在芯部和包层的界面处形成结晶,尤其在拉制光导纤维过程中。得到的纤维因纤维中的晶体而有严重的散射损失。

当将造成芯部和包层的折射率的差所需的离子加入玻璃组合物时,玻璃的失透现象会加剧。外加掺入杂质时,如掺入稀土金属离子时,还会降低玻璃的稳定性。

Y. Wang 和 J. Ohwaki 在“New Transparent Vitroceramics Codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for Efficient Frequency Upconversion”, Applied Physics Letters, 63(24), 3268—3270, December 13, 1993 中报道的玻璃陶瓷明显在透明度方面有改善。

基于这些结果,我们假设,如果该玻璃陶瓷如上所述是透明的,那么它们也可以用作放大器和/或激光设备中的基质。然而,我们意

识到,如果玻璃陶瓷材料要作为 1.3 微米放大器器件的可行的基质,那么应从组合物中去除 Yb,因为 Pr(一种在这类器件的材料中常用的元素)会轻易地将电子转移给 Yb,而该转移会使器件的效率下降。

因此,本发明的主要目的是开发一种掺有 Pr 时能够表现出 1.3 微米放大器的基质所需的出色性能的玻璃陶瓷材料。

本发明的另一个具体目的是开发光学纤维波导,它包括作为高折射率芯部的该玻璃陶瓷以及包围芯部的低折射率材料的包层。

发明概述

在我们的最初的实验研究中,我们发现,当从 Wang 等人的组合物中去除 YbF_3 时,得到的玻璃在热处理是会在原位适当地结晶以得到大小相对均一、分散均匀、颗粒非常精细的晶体从而产生透明材料。换言之,得到的材料并不表现出玻璃陶瓷本体所特有的受控的结晶。对该材料的 X-射线衍射分析发现,当原始玻璃暴露于 450—500°C 的温度时没有析晶峰,而且进一步的热处理也没有产生透明的玻璃陶瓷本体。这种现象表明,在晶相的形成中 Yb 起着重要的作用,一种 Wang 等人没有认识到的作用。

进一步的实验研究发现, YbF_3 可以用下列两种方法加以替换而不会改变 Wang 等人的玻璃的基本结晶特性或其晶相:用 YF_3 和 CdF_2 的混合物(浓度大于 Wang 等人的玻璃中的浓度)替换 YbF_3 ,或者用 YF_3 和 ZnF_2 的混合物替换 YbF_3 。在这两种发现的基础上,有两类下列的以阳离子百分比表示的组合物可以用作基础玻璃:

玻璃 I(A)				玻璃 II(B)			
SiO_2	30	PbF_2	22	SiO_2	30	PbF_2	17
$AlO_{1.5}$	15	YF_3	4	$AlO_{1.5}$	15	YF_3	4
CdF_2	29			CdF_2	29	ZnF_2	5

当掺入 900ppm(重量)之内的 Pr 时,每种基础玻璃都产生高光学透明度的玻璃陶瓷材料。此外,当掺入 5 摩尔%之内的 LuF_3 时,也得到了高光学透明度的玻璃陶瓷。

经确定,为了保证在原位产生合适的结晶从而产生具有光学清晰的透明玻璃陶瓷材料,需要存在至少 3 阳离子%的 YF_3 。尽管两种基础玻璃组合物都能令人满意地使用,但是含有 ZnF_2 在某种程度上会改进玻璃的熔融和结晶性能;因此,优选含有 ZnF_2 的玻璃。在含有 ZnF_2 的组合物中, CdF_2 的含量为约 21—31 阳离子%。当 ZnF_2 不存在时, CdF_2 的含量为约 19—34 阳离子%。在含有 ZnF_2 的组合物中, PbF_2 的含量为约 15—25 阳离子%。当 ZnF_2 不存在时, PbF_2 的含量为约 19—23 阳离子%。

为了确定是否可以对基础玻璃进行添加和/或替换,对各种组合物组进行了试验。通常采用的方法包括用氟化物替换氟化物,用氧化物替换氧化物,从而维持相对恒定的阴离子比例。需要满足下列两个基本标准:

(1)玻璃会在原位结晶,形成基本上含有一种晶相而且最好能够接受一些稀土金属掺入的玻璃陶瓷;和

(2)玻璃陶瓷具有高光学透明度。

这些试验表明, B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 和在较低程度下 TiO_2 都能够被替换入氧化物组合物,而不会对玻璃的结晶行为产生不利影响。 GaF_3 , HfF_4 和 InF_3 可以替换入氟化物组合物中。碱金属和碱土金属的氧化物和氟化物当玻璃熔融体冷却时会引起失透。含有 LaF_3 的组合物不能很好地熔融,它甚至在 1200°C 也不能熔融。其他的稀土金属表现出不同的影响。例如, LuF_3 在含量高达 5 摩尔%时满足上述的两个标准;含有 GdF_3 的组合物在原位以两种晶相形式结晶;而含有 CeF_3 的熔融体在冷却时会自发地失透。最后,某些 CdS 可以替换 CdF_2 。

通过我们的实验研究, 我们发现, 能够在原位结晶从而形成基本上不含有 ZnO 和 ZnF_2 、具有高光学透明度且基本上只含有一种晶相的玻璃陶瓷材料的透明玻璃陶瓷, 该晶相基本上由下列用阳离子百分比表示的组份构成:

SiO_2	20-35	PbF_2	19-23
$AlO_{1.5}$	10-20	YF_3	3-7
CdF_2	19-34		

当原始玻璃含有 3-7 阳离子% ZnF_2 时, 表现为高光学透明度和基本上仅含有一种晶相的玻璃陶瓷材料, 该晶相基本上由下列用阳离子% 表示的组份构成:

SiO_2	20-35	PbF_2	15-25
$AlO_{1.5}$	10-20	YF_3	3-7
CdF_2	21-31	ZnF_2	3-7

词语“基本上不含有” 意指玻璃不含有足以改变玻璃的化学和/或物理性能的数量的 ZnF_2 。优选地, ZnF_2 完全不存在, 但是这总是不可能的, 因为玻璃原料(包括加入原料的碎玻璃)中会含有作为杂质的 ZnF_2 。

词语“基本上仅有一种晶相” 意指玻璃陶瓷不含有足量的第二种晶相以改变玻璃陶瓷的化学和/或物理性能, 尤其是其光学透明度。同样, 最佳地是指第二种晶相一点都不存在。当含有稀土金属离子以替换钇时, 稀土金属离子会存在于晶相中。

在本说明书和权利要求书中, 词语“基本上由……构成”和“基本上含有……”都允许含有少量的、不会损害原始玻璃和/或最终的玻璃陶瓷的性能的无机组份。

在两种上述的组合中, 可以存在总计 17 阳离子% 之内的下列

比例的组份,这些组份选自:0—7% $\text{BO}_{1.5}$, 0—12% GeO_2 , 0—7% $\text{PO}_{2.5}$, 0—3% TiO_2 , 0—7% GaF_3 , 0—7% HfF_4 , 0—7% InF_3 , 0—5% LuF_3 , 0—3% CdCl_2 , 和 0—5% CdS 。

对本发明的玻璃进行差示扫描量热法(DSC)测量表明,对于绝大多数组合物在 400°C 附近存在转变温度而且在 450°C 以上存在尖锐的结晶峰。先在DSC曲线上观察到结晶峰的位置后,将玻璃暴露于峰附近的温度,从而确定将原始玻璃转变为玻璃陶瓷所需的热处理的温度。暴露的时间长短取决于相对结晶峰而采用的温度。众所周知,温度愈高,结晶发生得愈快。因此,暴露的时间当在高温下可以短至几分钟,而在低于结晶峰的温度下可以长至数小时。然而,因为在较低的温度下晶体的生长可以更好地加以控制,以保证形成均一的、颗粒非常精细的晶体,因此可以采用在稍低于结晶峰的条件下热处理2—8小时,而约4小时是有利的。

X—射线衍射分析表明存在一种没有明确鉴定的晶相。该晶相结构被假定为是 $\text{M}_{(1-x)}(\text{Y}, \text{Ln})_x\text{F}_{2+x}$ 的衍生物,其中M包括Pb和/或Cd,或者是 $(\text{Pb}, \text{Cd})\text{LnF}_{3+x}$ 的衍生物,其中每一种都类似萤石的立方晶体。(Ln指镧系的一种稀土金属。)在任一种情况下,都表明了稀土金属离子在晶体中位置。

X—射线衍射分析还表明,晶体的尺寸为约100—300埃(10—30纳米,0.01—0.03微米),而且材料的晶体含量为约23—30体积%。这些数据被透射电子显微图所证实。

本发明的玻璃陶瓷材料在 $25-300^\circ\text{C}$ 温度范围内的线性热膨胀系数经测量为约 $95-112 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。玻璃陶瓷的密度为约 $5.7-5.9\text{g}/\text{cm}^3$ 而折射率为约1.74—1.76。

当掺入Pr时,荧光寿命超过100微秒是普遍的,而且某些例子中高达约160微秒,这些数值比掺入 Pr^{3+} 的ZBLAN高出50%。

作为掺入剂,Pr是有吸引力的,因为它的电子跃迁在1300纳米

附近,所以适合制作 1300 纳米电讯窗口的光放大器。而且已有可靠的泵浦激光器。

已发现,当 Pr^{3+} 在基础玻璃中的浓度高达约 500ppm(重量)(缩写为 ppmw)时,荧光寿命大于 120 微秒。稍高于 5000ppmw 便有淬灭效应,而寿命基本上是线性下降至 900ppmw 时的约 70 微秒。

因此,下面描述的具有创造性的玻璃陶瓷和相容的包层或包复玻璃可用于制造光学有源器件,其中包括光放大器或激光器。这些光学有源器件包括伸长的中心元件及相容的包层或包复玻璃,该元件基本上由 A 或 B 基础玻璃构成,而包层玻璃的组成基本如下,以氧化物的重量百分比表示:

SiO_2	23—30	B_2O_3	1—10	Al_2O_3	0—3
PbO	49—60	Li_2O	0—1	Na_2O	0—2
K_2O	5—11	BaO	0—8		

中心元件也可由金属氧化物和金属氟化物制成,它们选自下组: 0—7% $\text{BO}_{1.5}$, 0—12% GeO_2 , 0—7% $\text{PO}_{2.5}$, 0—3% TiO_2 , 0—2% Nb_2O_5 , 0—7% GaF_3 , 0—7% HfF_4 , 0—7% InF_3 , 0—5% LuF_3 , 0—1% LaF_3 , 0—3% CdCl_2 , 和 0—5% CdS , 它们被用来替换基础玻璃中的氧化物和氟化物。约 17 阳离子%的总替换量是可接受的。一般,用氧化物替换氧化物,用氟化物替换氟化物。

本发明的另一方面是一种制备光学有源器件的方法。在该方法中遇到的主要困难是在成型步骤中避免形成晶体。上述的中心元件玻璃在成型步骤中会形成晶体,如果玻璃在靠近峰结晶温度的温度下时间过长的话。

因此,如果使用双坩埚技术,那么具有中心元件和包层的长玻璃制品必须快速冷却至低于峰结晶温度的某个温度。该温度随中心元件玻璃组成有所不同,但是可通过 DSC 或本领域熟知的其他方法确

定。一般,峰结晶温度在约 400—500℃之间。双坩埚技术是本领域中已知的,而且在许多文献中有描述,例如“Fabrication of Long Single Mode and Multimode Fluoride Glass Fibers by the Double Crucible Technique”, Tokiwa et al., Electronics Letters, # 24, V. 21, 1985。

可以通过在约 1 分钟内,将双坩埚中形成的长玻璃制品冷却至低于峰结晶温度的某个温度而抑制不利的晶体生长。

如果使用挤出技术,那么玻璃制品不需要骤冷,因为挤出可在低于或等于约 $10^{9.5}$ 泊的粘度下进行,该粘度比可形成晶体的粘度高约一个数量级。

挤出技术也是本领域中熟知的,例如参见“Shaping of Glass Melts by Continuous Pull Extrusion”, Rammo et al., Glastechnische Berichte, #3, V. 67, 1994。

如果在挤出后还需要对玻璃制品进行成型处理,那么需要增加加热和淬火步骤。

一旦玻璃制品已经形成其最终形状,就可在峰结晶温度处或附近进行结晶化过程(注意,此处所说的结晶化等于将玻璃转变成玻璃陶瓷)。该温度是有利的,因为在此温度下人们可以控制晶体的大小、数目和间隔。因此,优选的温度一般是约 400—500℃,而在该温度下的时间为 0.5—24 小时不等。人们可以选择一个所需的结晶化在 2—8 小时完成的温度。

光学有源玻璃陶瓷制品的末端是裸露的以便中心元件能接受信号。中心元件是制品的光学有源部分。用作光放大器时,泵浦光或信号光可通入中心元件然后在通过中心元件后被接收。如果用作激光器,则泵浦光可注入中心元件,而使激光从一个或两个末端中射出。

优选实施例的描述

表 I 记录了许多以阳离子%表示的玻璃组合物,这些组合物阐明了根据实验室的研究而得到的本发明。用纯氧化物、氟化物、氯化物和硫化物制备批量为 25 克的配合料,手工将各组份混合在一起,然后加入 30cm³ 的铂坩埚中。

以前的试验已确定,优选的 PrF₃ 的浓度为约 200—500ppmw。在这些试验熔融体中,各配合料都掺入 200ppm PrF₃。将坩埚转移至炉中,在 1000—1200℃操作半小时。所有的化合、混合和熔融都于手套箱中在干氮气氛下进行。尽管这些玻璃并不需要在惰性条件下熔融,但是,因为有高浓度的镧,所以出于安全性的考虑导致在实践中将熔融体限定在箱内。

在熔融后,大多数组合物是清澈的、中等流体状、静态的液体。当倾倒在不锈钢坯上时,得到的板会碎成小碎块,破碎的原因据推测是由于在其中形成了一些晶体。可以浇铸更大的、尺寸为 5×1×1 的板块而不破裂,这种能力被认为是由于制品的体积较大时在冷却过程中会受到部分退火。当材料要被切割和抛光以供测试时,需要更充分的退火。

如上,在 DSC 曲线上确定结晶峰的位置后,确定施加于各种玻璃的结晶热处理温度。玻璃样品被加热至峰附近的温度,暴露的时间长短取决于相对峰结晶温度而采用的热处理温度。

在表 I 中玻璃组合物是在基础玻璃 A 和 B 中替换不同的组份(用阳离子%表示)而形成的。如上所述,结晶热处理温度包括约以结晶峰为中心的温度范围。因为组合物中的每个变化都会使 T_g 和玻璃的结晶峰发生漂移,因此每种材料的热处理都有所不同。以℃表示的每种组合物的热处理范围包括从结晶峰开始到结束之间的温度。某些组合物的热处理温度范围的宽度记录在表 I 中。最后,还记录了结晶产物是否表现出所需的光学透明性以及是否含有颗粒极精细的单结晶相(是/否)。

表 I

实施例	基础玻璃	替换	热处理	产物
1002-27-1				
1	B	无	442-463	有
1002-31-4				
2	A	无	455-466	有
1002-3-3				
3	A	7.5ZnO 替换 Al_2O_3		无
1002-7-2				
4	A	5LiF 替换 PbF_2		无
1002-7-3				
5	A	5NaF 替换 PbF_2		无
1002-7-4				
6	A	5ZrF ₄ 替换 PbF_2		无
1002-7-5				
7	A	5HfF ₄ 替换 PbF_2		有
1002-7-6				
8	A	5SnF ₂ 替换 PbF_2		无
1002-7-7				
9	A	5SnO 替换 SiO_2		无
1002-7-8				
10	A	5ZrO ₂ 替换 SiO_2		无
1002-7-9				
11	A	2.5Ta ₂ O ₅ 替换 SiO_2		无
1002-9-1				
12	A	2.5Nb ₂ O ₅ 替换 SiO_2		无
1002-9-3				
13	A	5GaF ₃ 替换 PbF_2		有
1002-11-1				
14	A	2GdF ₃ 替换 PbF_2		有
1002-11-3				
15	A	5LuF ₃ 替换 PbF_2		有
1002-11-4				
16	A	2InF ₃ 替换 PbF_2	439-456	有

1002-11-5					
17	A	2NbO _{2.5} 替换 PbF ₂	410-451	有	
1002-11-7					
18	A	5PO _{2.5} 替换 SiO ₂	461-477	有	
934-149-5					
19	B	5RbF 替换 ZnF ₂		无	
934-149-6					
20	B	5SrF ₂ 替换 ZnF ₂		无	
934-149-7					
21	B	5BaF ₂ 替换 ZnF ₂		无	
934-149-8					
22	B	5CaF ₂ 替换 ZnF ₂		无	
934-149-9					
23	B	5LaF ₃ 替换 ZnF ₂		无	
934-151-1					
24	B	5InF ₃ 替换 ZnF ₂	469-492	有	
934-151-2					
25	A	5BO _{1.5} 替换 AlO _{1.5}	403-420	有	
934-151-3					
26	A	10GeO ₂ 替换 SiO ₂	465-479	有	
934-151-5					
27	A	2.5CdS 替换 CdF ₂	448-461	有	
934-151-6					
28	A	1TiO ₂ 替换 SiO ₂	445-458	有	
1002-55-5					
29	B	3CdCl ₂ 替换 CdF ₂	440-460	有	

对基础玻璃 B 进行了化学分析。其配合料在铂坩埚中于 1000℃ 熔融 30 分钟。

元素	配合料, 重量%	熔体, 重量%
Si	6.9	5.3
Al	3.3	3.6

Cd	26.7	28.9
Pb	28.9	30.6
Y	2.9	3.3
Zn	2.7	3.0
F	17.8	12.8

这些数据意味着,基本上只有 Si 和 F 在熔融过程中损失。因为 F/Si 的损失比例约为 4,所以可以合理地认为,在该熔融条件下 SiF_4 是主要的挥发性产物。

本发明的玻璃良好的抗失透性使得可以生产大预制件。因此,在最常用的制备光学纤维波导管的方法中可以避免在生产预制件过程中在芯部和包层之间的界面发生结晶。这种特性导致的研究已发现,具有比本发明的玻璃陶瓷更小的折射率,但是又表现出与本发明的原始玻璃和玻璃陶瓷相容的线性热膨胀系数、转变温度和粘度性能的包层玻璃,从而可以制造光学纤维波导管。

我们在 $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系中发现了一族具有必要的性能的玻璃。它们具有 1.67—1.73 的折射率,在 25—300°C 温度范围内线性热膨胀系数为 $98-110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$,转变温度为 390—425°C,而软化点为 475—525°C。

可行的玻璃组合物范围列于下面,以氧化物的重量百分比表示:

SiO_2	23—30	B_2O_3	1—10	Al_2O_3	0—3
PbO	49—60	Li_2O	0—1	Na_2O	0—2
K_2O	5—11	BaO	0—8		

以氧化物的重量百分比表示的可行的玻璃组合物的例子列于下表 II 中。还列出了折射率(η),在 25—300°C 温度范围内以 $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 表示的线性热膨胀系数(Exp),以 $^\circ\text{C}$ 表示的软化点(S.P.)和转变温

度(T_g)。

配合料的成分以 1000 克的批量进行混合,在湍动混料器中充分混合,再倒入铂坩埚。将坩埚转移至 1200℃ 的炉中,配合料熔融 3 小时。将熔融体夹心式地混合,然后倒在钢板上形成尺寸约为 6"×6"×0.5"(约 15×15×1.25 厘米)的玻璃片。最后,玻璃片在 400℃ 退火。

表 II

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	26.0	25.5	24.4	29.2	27.2	26.0
PbO	58.0	52.3	50.6	54.0	54.0	58.0
K ₂ O	9.0	10.3	11.4	7.7	7.7	8.0
B ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	6.0	8.0	2.0
Li ₂ O	—	—	—	0.5	0.5	—
BaO	—	4.9	6.6	—	—	2.0
Al ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	—	—	2.0
Na ₂ O	—	—	—	1.6	1.6	—
Sb ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
η	1.722	1.713	1.713	1.699	1.701	1.7175
Exp	97—109	97—113	103—118	98—116	95—110	92—104
S. P.	—	—	—	504	502	550
T _g	425	423	426	399	398	421

在玻璃中含有 Sb₂O₃,以发挥澄清剂的常规作用。应理解,可以用其他澄清剂如 As₂O₃,卤化物和硫酸盐加以替换。也应看出,可以用少量的 Li₂O 和/或 Na₂O 替换 K₂O。这种替换可以改进玻璃的化学稳定性。同样,少量 BaO 可以替换 PbO 以改变玻璃的折射率。

最佳透明玻璃陶瓷是掺入约 200—500ppmw PrF₃ 的玻璃 B。