



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105016619 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201410163034.2

(22)申请日 2014.04.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105016619 A

(43)申请公布日 2015.11.04

(73)专利权人 成都光明光电股份有限公司

地址 610100 四川省成都市龙泉驿区成龙
大道三段359号

(72)发明人 匡波

(74)专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限
公司 51226

代理人 蒲敏

(51)Int.Cl.

G03C 3/247(2006.01)

(56)对比文件

CN 101591143 A, 2009.12.02,

CN 1854100 A, 2006.11.01,

CN 1903765 A, 2007.01.31,

JP 特开2003-160356 A, 2003.06.03,

审查员 赵华英

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

氟磷酸盐光学玻璃

(57)摘要

本发明提供一种折射率 n_d 大于1.59、阿贝数 v_d 大于67、光弹性系数低并具有良好的化学稳定性和研磨性能的光学玻璃。氟磷酸盐光学玻璃,以阳离子百分含量计含有: P^{5+} :30—40%、 Al^{3+} :12—20%、 Ba^{2+} :30—40%、 Ca^{2+} :1.3—12%、 Sr^{2+} :1—10%、 La^{3+} :0—5%、 Gd^{3+} :0—6%、 Y^{3+} :0—10%;以阴离子百分含量计含有: F^{-} :25—40%、 O^{2-} :60—75%。本发明光学玻璃适于精密模压、二次热压型以及冷加工等制造方法,制造高性能球面、非球面、平面透镜以及棱镜、光栅等光学元件。

1. 氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 以阳离子百分含量计含有: P^{5+} : 30—40%、 Al^{3+} : 12—20%、 Ba^{2+} : 30—40%、 Ca^{2+} : 1.3—12%、 Sr^{2+} : 1—10%、 La^{3+} : 0—5%、 Gd^{3+} : 0—6%、 Y^{3+} : 0—10%; 以阴离子百分含量计含有: F^{-} : 25—40%、 O^{2-} : 60—75%, 所述 $(Sr^{2+}+Ca^{2+}+La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+})/Ba^{2+}$ 为 0.22—0.65。

2. 如权利要求1所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 以阳离子百分含量计还含有: Mg^{2+} : 0—5%、 Zn^{2+} : 0—5%、 Si^{4+} : 0—3%、 B^{3+} : 0—5%、 Ge^{4+} : 0—3%、 Li^{+} : 0—12%、 Na^{+} : 0—5%、 K^{+} : 0—5%、 Yb^{3+} : 0—5%、 Sb^{3+} : 0—0.5%、 Sn^{4+} : 0—1%、 Ce^{4+} : 0—1%; 以阴离子百分含量计还含有: Cl^{-} : 0—1%、 I^{-} : 0—1%、 Br^{-} : 0—1%。

3. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 其中, Mg^{2+} : 0—3%、 Zn^{2+} : 0—3%、 Si^{4+} : 0—1%、 Ge^{4+} : 0—1%、 B^{3+} : 0—2%、 Li^{+} : 0—10%、 Na^{+} : 0—3%、 K^{+} : 0—3%、 $Cl^{-}+I^{-}+Br^{-}$ 的合计量: 大于0但小于或等于1%。

4. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 所述 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 三种离子中, 使用 Li^{+} 。

5. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 其中: $Cl^{-}+I^{-}+Br^{-}$ 的合计量为大于0但小于或等于0.8%。

6. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 其中: $Cl^{-}+I^{-}+Br^{-}$ 的合计量为大于0但小于或等于0.5%。

7. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 所述 Cl^{-} 、 I^{-} 、 Br^{-} 三种离子中, 使用 Cl^{-} 。

8. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 其中, $Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$ 的合计量为大于0但小于或等于1%。

9. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 其中, $Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$ 的合计量为大于0但小于或等于0.5%。

10. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 使用 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 和 Ce^{4+} 中的至少一种再加上 Cl^{-} 、 I^{-} 、 Br^{-} 中的至少一种作为澄清剂。

11. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 所述 P^{5+} 以偏磷酸盐引入; 所述 Al^{3+} 以 $Al(PO_3)_3$ 、 AlF_3 和 Al_2O_3 中的一种或一种以上方式引入; 所述 Ba^{2+} 以 $Ba(PO_3)_2$ 、 BaF_2 、 $BaCO_3$ 、 $BaCl_2$ 和 $Ba(NO_3)_2$ 中的一种或一种以上方式引入; 所述 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 分别以其氟化物、偏磷酸盐和碳酸盐中的一种或一种以上方式引入; 所述 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 以氧化物和氟化物中的一种或一种以上方式引入; 所述 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ce^{4+} 以氧化物和氟化物中的一种或一种以上方式引入; 所述 F^{-} 以氟化物形式引入, 所述 O^{2-} 以偏磷酸盐、氧化物、碳酸盐和硝酸盐中的一种或一种以上方式引入, 所述 Cl^{-} 、 I^{-} 、 Br^{-} 分别以 $BaCl_2$ 、 KI 和 KBr 形式引入。

12. 如权利要求2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 所述 Al^{3+} 以 $Al(PO_3)_3$ 和 AlF_3 中的一种或一种以上方式引入; 所述 Ba^{2+} 以 BaF_2 和 $BaCO_3$ 中的一种或一种以上方式引入; 所述 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 以氧化物形式引入; 所述 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ce^{4+} 以氧化物形式引入。

13. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, 所述 $(Sr^{2+}+Ca^{2+}+La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+})/Ba^{2+}$ 为 0.25—0.50。

14. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃, 其特征在于, $La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+}$ 的合计量为 2—10%。

15. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于, $\text{La}^{3+}+\text{Gd}^{3+}+\text{Y}^{3+}$ 的合计量为3.3—8%。

16. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,其中, P^{5+} :32—37.5%、 Al^{3+} :12—19%、 Ba^{2+} :32—38%、 Ca^{2+} :1.5—8%、 Sr^{2+} :1—8%、 La^{3+} :0—4%、 Gd^{3+} :1—5%、 Y^{3+} :1—8%、 F^- :28—35%、 O^{2-} :65—72%。

17. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,其中, Ba^{2+} :33—37.8%、 Sr^{2+} :2—8%。

18. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的光弹性系数B小于 $0.5 \times 10^{-12} \text{Pa}$ 。

19. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的特殊色散 $\Delta P_{g,F}$ 在0.011以上。

20. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的特殊色散 $\Delta P_{g,F}$ 在0.014以上。

21. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的特殊色散 $\Delta P_{g,F}$ 在0.015以上。

22. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的磨耗度 F_A 小于450。

23. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的磨耗度 F_A 小于400。

24. 如权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的磨耗度 F_A 小于350。

25. 采用权利要求1或2所述的氟磷酸盐光学玻璃制成的光学元件。

氟磷酸盐光学玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氟磷酸盐光学玻璃,特别是涉及一种具有较高折射率、低色散、低光弹性系数并具有良好化学稳定性及加工性能的氟磷酸盐光学玻璃。

背景技术

[0002] 氟磷酸盐光学玻璃由于具有低的色散和特殊色散,在光学设计中适宜用作消除高阶色差的透镜材料。氟磷酸盐光学玻璃中,低色散通常伴随低的折射率,不适于制作大屈光度的透镜。现有的具有较高折射率($n_d > 1.59$)的低色散氟磷酸盐光学玻璃,往往存在化学稳定性、热稳定性及加工性能不足等问题。

[0003] 日本特开平2-124740公开一种低色散高折射率氟磷酸盐光学玻璃,但是这种玻璃热稳定性不良,玻璃具有较高的液相温度,生产中容易产生析晶和条纹。

[0004] 中国专利申请201110129548.2公开了一种化学稳定性较好的氟磷酸盐光学玻璃,但玻璃的折射率不足(n_d 低于1.58)。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种折射率 n_d 大于1.59、阿贝数 v_d 大于67、光弹性系数低并具有良好化学稳定性和研磨性能的光学玻璃。

[0006] 本发明解决技术问题所采用的技术方案是:氟磷酸盐光学玻璃,以阳离子百分含量计含有: P^{5+} :30—40%、 Al^{3+} :12—20%、 Ba^{2+} :30—40%、 Ca^{2+} :1.3—12%、 Sr^{2+} :1—10%、 La^{3+} :0—5%、 Gd^{3+} :0—6%、 Y^{3+} :0—10%;以阴离子百分含量计含有: F^- :25—40%、 O^{2-} :60—75%。

[0007] 进一步的,以阳离子百分含量计还含有: Mg^{2+} :0—5%、 Zn^{2+} :0—5%、 Si^{4+} :0—3%、 B^{3+} :0—5%、 Ge^{4+} :0—3%、 Li^+ :0—12%、 Na^+ :0—5%、 K^+ :0—5%、 Yb^{3+} :0—5%、 Sb^{3+} :0—0.5%、 Sn^{4+} :0—1%、 Ce^{4+} :0—1%;以阴离子百分含量计还含有: Cl^- :0—1%、 I^- :0—1%、 Br^- :0—1%。

[0008] 进一步的,其中, Mg^{2+} :0—3%、 Zn^{2+} :0—3%、 Si^{4+} :0—1%、 Ge^{4+} :0—1%、 B^{3+} :0—2%、 Li^+ :0—10%、 Na^+ :0—3%、 K^+ :0—3%、 $Cl^-+I^-+Br^-$ 的合计量:大于0但小于或等于1%。

[0009] 进一步的,所述 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 三种离子中,优选使用 Li^+ 。

[0010] 进一步的,其中: $Cl^-+I^-+Br^-$ 的合计量为大于0但小于或等于0.8%,优选为大于0但小于或等于0.5%。

[0011] 进一步的,所述 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 三种离子中,优选使用 Cl^- 。

[0012] 进一步的,其中, $Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$ 的合计量为大于0但小于或等于1%,优选为大于0但小于或等于0.5%。

[0013] 进一步的,使用 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 和 Ce^{4+} 中的至少一种再加上 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 中的至少一种作为澄清剂。

[0014] 进一步的,所述 P^{5+} 以偏磷酸盐引入;所述 Al^{3+} 以 $Al(PO_3)_3$ 、 AlF_3 和 Al_2O_3 中的一种或

一种以上方式引入,优选以 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 和 AlF_3 中的一种或一种以上方式引入;所述 Ba^{2+} 以 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 、 BaF_2 、 BaCO_3 、 BaCl_2 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或一种以上方式引入,优选以 BaF_2 和 BaCO_3 中的一种或一种以上方式引入;所述 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 分别以其氟化物、偏磷酸盐和碳酸盐中的一种或一种以上方式引入;所述 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 以氧化物和氟化物中的一种或一种以上方式引入,优选以氧化物形式引入;所述 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ce^{4+} 以氧化物和氟化物中的一种或一种以上方式引入,优选以氧化物形式引入;所述 F^- 以氟化物形式引入,所述 O^{2-} 以偏磷酸盐、氧化物、碳酸盐和硝酸盐中的一种或一种以上方式引入,所述 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 分别以 BaCl_2 、 KI 和 KBr 形式引入。

[0015] 进一步的,所述 $(\text{Sr}^{2+}+\text{Ca}^{2+}+\text{La}^{3+}+\text{Gd}^{3+}+\text{Y}^{3+})/\text{Ba}^{2+}$ 为0.22—0.65,优选为0.25—0.50。

[0016] 进一步的, $\text{La}^{3+}+\text{Gd}^{3+}+\text{Y}^{3+}$ 的合计量为2—10%,优选为3.3—8%。

[0017] 进一步的,其中, P^{5+} :32—37.5%、 Al^{3+} :12—19%、 Ba^{2+} :32—38%、 Ca^{2+} :1.5—8%、 Sr^{2+} :1—8%、 La^{3+} :0—4%、 Gd^{3+} :1—5%、 Y^{3+} :1—8%、 F^- :28—35%、 O^{2-} :65—72%。

[0018] 进一步的,其中, Ba^{2+} :33—37.8%、 Sr^{2+} :2—8%。

[0019] 进一步的,所述光学玻璃的光弹性系数 B 小于 $0.5 \times 10^{-12} \text{Pa}$ 。

[0020] 进一步的,所述光学玻璃的特殊色散 $\Delta P_{g,F}$ 在0.011以上,优选在0.014以上,更优选在0.015以上。

[0021] 进一步的,所述光学玻璃的磨耗度 F_A 小于450,优选小于400,更优选小于350。

[0022] 采用上述的氟磷酸盐光学玻璃制成的光学元件。

[0023] 本发明的有益效果是:可以获得具有高折射、低色散,具有优异的特殊分散以及良好化学稳定性、研磨性能并且热稳定性优良的光学玻璃,该光学玻璃具有低的光弹性系数,适合应用于对玻璃折射率热稳定性要求很高的领域。本发明光学玻璃适于精密模压、二次热压型以及冷加工等制造方法,制造高性能球面、非球面、平面透镜以及棱镜、光栅等光学元件。

具体实施方式

[0024] 下面解释本发明各组成作用和范围限定作用。

[0025] 需要说明的是,本说明书中每种阳离子组分和阳离子组分的总含量以“阳离子百分含量”表示,每种阴离子组分和阴离子组分的总含量以“阴离子百分含量”。“阳离子百分含量”是指某种阳离子组分占全部阳离子含量的百分比,“阴离子百分含量”是指某种阴离子组分占全部阴离子含量的百分比。前述含量均为摩尔含量。

[0026] P^{5+} 是构成玻璃网络的组成,当其含量不足30%时,玻璃的稳定性不佳,当其含量超过40%时,难以获得本发明所需的高折射率。从本发明所需的光学性能和化学稳定性考虑,优选 P^{5+} 的百分含量为32—37.5%。

[0027] Al^{3+} 在本发明中的主要作用是提高玻璃的化学稳定性及研磨加工性能,当其含量不足12%时,玻璃的化学稳定性不好;当其含量大于20%时,玻璃的析晶性能恶化,液相温度上升,本发明优选 Al^{3+} 含量为12—19%。

[0028] Ba^{2+} 是本发明的必需组分,可以提高玻璃的折射率和热稳定性, Ba^{2+} 与 P^{5+} 共存是获得低光弹性系数的关键。当其含量不足30%时,玻璃的折射率不足;当其含量高于40%时,玻璃的化学稳定性降低,尤其是耐酸性不好,因此限定其含量为30—40%,优选含量32—

38%，更优选33—37.8%。

[0029] Sr^{2+} 是本发明的必要组分，用 Sr^{2+} 替代部分 Ba^{2+} 可以改善玻璃的化学稳定性且不明显降低玻璃折射率，当其含量不足1%时，效果不明显，当其含量超过10%时，玻璃的热稳定性降低，优选含量为1—8%，更优选含量2—8%。

[0030] Ca^{2+} 可以提高玻璃的热稳定性，改善玻璃的耐酸性和研磨性能，当其含量不足1.3%时，作用不明显；当其含量高于12%时，玻璃热稳定性和折射率都降低，因此限定其含量为1.3—12%，优选含量1.5—8%。

[0031] La^{3+} 可以提高玻璃的折射率，在保证玻璃阿贝数不降低的情况下，玻璃的折射率越高越有利于实现光学系统中光学元件的小型化，因此 La^{3+} 的存在是有利的，但当其含量大于5%时，玻璃的析晶恶化，因此限定其含量为0—5%，优选0—4%。

[0032] Gd^{3+} 具有提高玻璃折射率的功能，在本发明中 Gd^{3+} 较 La^{3+} 对玻璃的热稳定性更好，但当其含量高于6%时，会引起玻璃热稳定性降低，因此限定其含量为0—6%，优选含量1—5%。

[0033] Y^{3+} 也具有提高玻璃折射率的作用，在本发明中其含量可以高于 La^{3+} 和 Gd^{3+} ，当其含量大于10%时，会导致玻璃析晶恶化，因此限定其含量为0—10%，优选含量1—8%。

[0034] 本发明中 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 在不明显降低阿贝数的前提下，是提高玻璃折射率同时保证玻璃热稳定性的关键，其合计含量 $\text{La}^{3+}+\text{Gd}^{3+}+\text{Y}^{3+}$ 不足2%时，折射率提升不明显，当合计含量超过10%时，玻璃的析晶明显恶化，因此限定其合计含量 $\text{La}^{3+}+\text{Gd}^{3+}+\text{Y}^{3+}$ 为2—10%，优选含量3.3—8%。

[0035] 发明人通过锐意研究，发现 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 合计量与 Ba^{2+} 的比值对本发明玻璃的化学稳定性和光弹性系数有决定性的影响作用。当 $(\text{Sr}^{2+}+\text{Ca}^{2+}+\text{La}^{3+}+\text{Gd}^{3+}+\text{Y}^{3+})/\text{Ba}^{2+}$ 小于0.22时，玻璃的耐酸性不足，加工性能变差；当 $(\text{Sr}^{2+}+\text{Ca}^{2+}+\text{La}^{3+}+\text{Gd}^{3+}+\text{Y}^{3+})/\text{Ba}^{2+}$ 大于0.65时，玻璃的光弹性系数明显增大。为达到本发明要求，因此限定 $(\text{Sr}^{2+}+\text{Ca}^{2+}+\text{La}^{3+}+\text{Gd}^{3+}+\text{Y}^{3+})/\text{Ba}^{2+}$ 范围为0.22—0.65，优选范围为0.25—0.50。

[0036] Mg^{2+} 是本发明的任意组分，具有提高玻璃热稳定性和研磨性能的作用，但是当其含量高于5%时，会导致玻璃折射率达不到目标，因此限定其含量为0—5%，优选含量0—3%。

[0037] Zn^{2+} 是本发明的任意组分，可以提高玻璃的折射率并有降低玻璃转变温度的作用，但其色散相对较大会导致玻璃阿贝数降低，因此本发明限定 Zn^{2+} 的含量为0—5%，优选含量为0—3%。

[0038] Yb^{3+} 具有提高玻璃折射率的作用，当其含量高于5%时，会引起玻璃热稳定性降低，因此限定其含量为0—5%，由于 Yb^{3+} 在近红外波段有本征吸收，因此优选不使用。

[0039] F^- 是使玻璃具有低分散以及反常色散的关键组分，如果其含量低于25%，则难以达到所需性能；如果其含量大于40%，玻璃难以获得高折射率，因此 F^- 限定为25—40%，更优选的含量为28—35%。

[0040] O^{2-} 是构成本发明玻璃网络结构的必须组分，当其含量低于60%时，玻璃稳定性不足且难以达到发明所需折射率；如果其含量高于75%，则难以获得低的色散和反常色散，因此限定 O^{2-} 的含量为60—75%，更优选含量为65—72%。

[0041] 在氟磷酸盐玻璃中，通常使用卤族元素作为澄清剂，具体到本发明中，可使用 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 作为澄清剂，但当其使用量过高时，可能导致熔炼设备（如铂金、铂合金器皿等）的损

坏,因此其使用量分别限定为0—1%,更进一步分别优选含量为0—0.5%。其合计含量 $\text{Cl}^- + \text{I}^- + \text{Br}^-$ 限定为大于0但小于或等于1%,进一步优选为大于0但小于或等于0.8%,更进一步优选为大于0但小于或等于0.5%。上述三种澄清剂中,优先使用 Cl^- ,其次为 I^- 。

[0042] 作为玻璃的澄清剂,还可以使用 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 和 Ce^{4+} ,其含量分别限定为0—0.5%、0—1%和0—1%。在本发明中,由于 O^{2-} 含量高,单独使用卤族元素作为澄清剂除泡效果并不理想,发明人通过反复实验研究发现,通过使用 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 和 Ce^{4+} 中的至少一种再加上卤族元素 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 中的至少一种,可以获得非常理想的除泡效果。本发明限定 $\text{Sb}^{3+} + \text{Sn}^{4+} + \text{Ce}^{4+}$ 的合计含量为大于0但小于或等于1%,进一步优选为大于0但小于或等于0.5%。

[0043] 本发明还可适量使用 B^{3+} ,但当其含量过高时,熔炼生产中挥发大,玻璃稳定性降低,因此限定其含量为0—5%,优选含量0—2%,更优选不使用。

[0044] Si^{4+} 和 Ge^{4+} 可在本发明玻璃中少量使用,但如果含量超出3%,玻璃熔炼温度显著增高,同时玻璃析晶性能恶化,因此限定 Si^{4+} 和 Ge^{4+} 的含量分别为0—3%,优选含量0—1%,更优选不引入。

[0045] Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 三种碱金属离子可以降低玻璃的熔炼温度和高温粘度以及玻璃的转变温度,但含量过高会导致玻璃析晶恶化,因此限定 Li^+ 含量为0—12%,优选含量0—10%;限定 Na^+ 、 K^+ 的含量分别为0—5%,优选含量分别为0—3%。在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 三种离子中,优选使用 Li^+ 。

[0046] 本发明不使用Pb、As、Cd、Th等对环境有害的组分,同时不使用以及尽量减少原料中Co、Cu、Fe、Ni、Cr、Mn等有损玻璃透过率的组分。

[0047] 对于本发明的制造方法而言,前述玻璃成分可以使用相应的氧化物、碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物、磷酸盐、偏磷酸盐以及氟化物引入配合料,混合后的配合料在铂金(或铂合金)坩埚通过加热、熔融、澄清及均化而制得。为保证玻璃质量的稳定性,优选不含有水分(包括结晶水和自由水)的原料。本发明所需原料中, P^{5+} 优选以偏磷酸盐引入; Al^{3+} 可以 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 AlF_3 和 Al_2O_3 中的一种或一种以上方式引入,优选以 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 和 AlF_3 中的一种或一种以上方式引入,因为当 Al^{3+} 以 Al_2O_3 引入时,玻璃的析晶性能会恶化; Ba^{2+} 可以 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 、 BaF_2 、 BaCO_3 、 BaCl_2 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或一种以上方式引入,优选以 BaF_2 和 BaCO_3 中的一种或一种以上方式引入,当引入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 时,其对应氧化物重量百分含量不宜超过3%,因为当 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 含量过高时,将引起熔化温度明显增高; Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 可以分别以其氟化物、偏磷酸盐和碳酸盐中的一种或一种以上方式引入; La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 可以氧化物和氟化物中的一种或一种以上方式引入,优选以氧化物形式引入; Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ce^{4+} 可以氧化物和氟化物中的一种或一种以上方式引入,优选以氧化物形式引入。在阴离子中, F^- 可以前述氟化物原料引入, O^{2-} 可以偏磷酸盐、氧化物、碳酸盐和硝酸盐中的一种或一种以上方式引入, Cl^- 、 I^- 、 Br^- 主要以卤化物引入,优选分别使用 BaCl_2 、 KI 和 KBr 。

[0048] 为达到发明所需效果,本发明中 Ba^{2+} 和 O^{2-} 含量高,为此主要使用 $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ 引入 Ba^{2+} 和 O^{2-} ,其质量百分含量在10%以上,优选含量25%以上,为解决使用 $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ 带来的气泡问题,发明人创造性同时使用 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 和 Ce^{4+} 中的至少一种再加上卤族元素 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 中的至少一种作为澄清剂,获得了理想的除泡效果。

[0049] 本发明玻璃具有900℃以下的液相温度,在这个温度附近成型玻璃块料或型料时,玻璃液具有良好的成型粘度,同时可以减少F的挥发,因而有利于获得高品质的没有条纹的

玻璃。

[0050] 光学玻璃经过精密退火后内部通常不会产生双折射,但如果有机械外力作用或者加热、冷却玻璃造成玻璃有温度差时,玻璃内部会产生应力,光学性能会发生改变造成双折射的发生。光弹性系数(也称应力光学系数)B与双折射的光程差 δ (nm)、玻璃内部应力差F(10^5 Pa)、玻璃厚度d(cm)的关系为: $\delta=B \cdot d \cdot F$ 。

[0051] 低光弹性系数意味着玻璃经受冷热变化和外力冲击时产生的双折射小,适用于制造稳定性要求高的光学器件,例如制造控制偏振光的光学器件。本发明玻璃具有小于 0.5×10^{-12} Pa的光弹性系数,适于制造构成偏振光束分裂器的基板和棱镜、进行偏振光调制的空间光调制器器件、电子光学用玻璃基板和电子光学用玻璃零件等。

[0052] 本发明玻璃具有较大的正的特殊色散 $\Delta P_{g,F}$,从而有利于光学系统高级色差的校正。相对部分色散 $P_{g,F}$ 的表示式为:

$$[0053] \quad P_{g,F} = (n_g - n_F) / (n_F - n_c)$$

[0054] 其中 n_g 、 n_F 、 n_c 分别对应于g线(435.84nm)、F线(486.13nm)、c线(656.27nm)的折射率。

[0055] 以H-K6、F4作为标准正常玻璃,其相对部分色散和阿贝数符合下式:

$$[0056] \quad P_{g,F}^{(z)} = 0.6457 - 0.001703 \times v_d$$

[0057] 特殊色散 $\Delta P_{g,F}$ 是相对部分色散 $P_{g,F}$ 偏离正常线的差值,由下式表示:

$$[0058] \quad \Delta P_{g,F} = P_{g,F} - P_{g,F}^{(z)}$$

$$[0059] \quad = P_{g,F} - 0.6457 + 0.001703 \times v_d$$

[0060] $\Delta P_{g,F}$ 越大的玻璃,通常更适合高阶色差的校正。本发明玻璃的特殊色散 $\Delta P_{g,F}$ 在0.011以上,优选在0.014以上,更优选在0.015以上。

[0061] 氟磷酸盐玻璃通常较“软”,具有较大的磨耗度值。当玻璃磨耗度很大时,往往给研磨抛光带来困难,难以实现玻璃表面的精密加工,影响加工效率。本发明玻璃的磨耗度小于450,优选小于400,更优选小于350,因此本发明玻璃具有良好的研磨加工性能。

[0062] 光学玻璃元件在制造、存储运输和使用过程中,其抛光表面抵抗各种侵蚀介质作用的能力成为玻璃的化学稳定性。本发明玻璃具有良好的化学稳定性,使用粉末法测试方法,其耐水作用稳定性 D_w 为1类,耐酸作用稳定性 D_A 为2类及以上,优选耐酸作用稳定性1类。

[0063] 本发明光学玻璃适于精密模压、二次热压型以及冷加工等制造方法,制造高性能球面、非球面、平面透镜以及棱镜、光栅等光学元件。

[0064] 以下是本发明的实施例,但本发明并不限于这些实施例。

[0065] 表1、2和表3列出了本发明光学玻璃的实施例和比较例成分组成,同时列出了实例玻璃的折射率(nd)、阿贝数(v_d)、特殊色散($\Delta P_{g,F}$)、转变温度(T_g)、光弹性系数(B)、液相温度(L.T)、磨耗度(F_A)、化学稳定性 D_w 和 D_A 以及外部透过率为80%和5%的波长比(分别用 λ_{80} 、 λ_5 表示)。

[0066] 实施例和比较例的光学玻璃均用表1—4所示组成成分对应的氧化物、氟化物、复合磷酸盐、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐原料,按比例称量,充分混合后加入铂金坩埚内,在900—1200℃下熔化、澄清、均化后,降温至适当温度,将熔融玻璃液浇注入预热后的金属模,将玻璃连同金属模一起放入退火炉内徐冷退火后得到实验样品,在样品上取样测试玻璃的相关参数。

[0067] 上述玻璃的性能按下述方法测试：

[0068] 光学常数及特殊色散：根据GB/T 7962.11-2010折射率测试方法测试 n_d 、 n_g 、 n_F 、 n_c 和阿贝数 v_d ，并根据前述特殊色散公式计算特殊色散 $\Delta P_{g,F}$ 。

[0069] 转变温度 T_g ：根据GB/T 7962.16-2010规定方法测试玻璃的转变温度 T_g 。

[0070] 光弹性系数 B ：使用He-Ne激光（波长632.8nm），在圆板状测试样品的直径方向施加额定荷重力，测定圆板中心产生的光程差，以此数据计算光弹性系数 B 。

[0071] 液相温度 $L.T$ ：液相温度的测试方法为：将100ml左右的玻璃放入铂金坩埚内，加热到1050℃使玻璃完全熔融，然后降温到预定温度保温2小时后将玻璃倒入铸铁或石墨模具中，冷却后用放大倍数100倍的显微镜检查玻璃，未观察到晶体的最低保温温度即为该玻璃的液相温度。由于本发明含有F成分，前述高温实验在氮气保护气氛下进行。本发明实施例表1-4的“液相温度”栏所示的温度为保温2小时后未观察到晶体的最低实验温度，玻璃实际液相温度低于或等于表中所示的温度。

[0072] 磨耗度 F_A ：磨耗度是指在完全相同的条件下，试样的磨损量与标准试样（K9光学玻璃）的磨损量（体积）的比值乘以100后所得的数值，用公式表示为：

[0073]
$$F_A = V/V_0 \times 100 = (W/\rho) \div (W_0/\rho_0) \times 100$$

[0074] 式中 V 和 V_0 分别表示被测样品和标准样品的体积磨耗量， W 和 W_0 分别表示被测样品和标准样品的质量磨耗量， ρ 和 ρ_0 分别表示被测样品和标准样品的密度。

[0075] 化学稳定性 D_w 和 D_A ：根据GB/T 17129的测试方法，根据下式计算玻璃的浸出百分数。

[0076]
$$D = (B - C) / (B - A) \times 100$$

[0077] 式中： D —玻璃的浸出百分数，%

[0078] B —过滤器和试样的质量，g

[0079] C —过滤器和侵蚀后试样的质量，g

[0080] A —过滤器的质量，g

[0081] 由计算得出的浸出百分数，将玻璃的耐水作用稳定性 D_w 分为6类，见下表。

[0082]

类别	1	2	3	4	5	6
浸出百分数 (D_w)	<0.04	0.04~0.10	0.10~0.25	0.25 ~ 0.60	0.60~1.10	>1.10

[0083] 由计算得出的浸出百分数，将玻璃的耐酸作用稳定性 D_A 分为6类，见下表。

[0084]

类别	1	2	3	4	5	6
浸出百分数 (D_A)	<0.20	0.20~0.35	0.35~0.65	0.65 ~ 1.20	1.20~2.20	>2.20

[0085] 着色度 λ_{80}/λ_5 ：用着色度表示玻璃的短波透射光谱特性。测试样品厚度为 10 ± 0.1 mm， λ_{80} 和 λ_5 分别是指玻璃透射比（包括表面反射损失）达到80%和5%时对应的波长，以

10nm为单位表示。

[0086] 表1

[0087]

组分	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7
P^{3+}	35.0	34.7	34.5	35.55	34.4	34.75	34.75
Al^{3+}	17.4	15.75	12.4	19.7	15.65	17.3	17.6
Ba^{2+}	36.6	36.05	35.2	36.55	34.2	36.75	37.0
Sr^{2+}	2.8	4.2	6.35	1.25	4.1	2.75	2.7
Ca^{2+}	3.5	2.7	1.6	5.09	2.7	3.45	3.7
La^{3+}	0.7	1.0	1.5	0.5	1.4	0.65	
Gd^{3+}	1.4	2.15	3.2	0.6	2.1	1.4	3.02
Y^{3+}	2.2	3.43	5.15	0.7	4.3	2.01	1.2
$La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+}$	4.3	6.58	9.85	1.8	7.8	4.06	4.22
$(Sr^{2+}+Ca^{2+}+La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+})/Ba^{2+}$	0.290	0.374	0.506	0.223	0.427	0.279	0.287
Mg^{2+}	0.36				1.11	0.9	
Zn^{2+}			0.19				
Yb^{3+}							
Li^{+}							
Na^{+}							
K^{+}							
Sb^{3+}	0.04	0.02	0.01		0.04	0.04	0.03
Sn^{4+}							
Ce^{4+}				0.06			
$Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$	0.04	0.02	0.01	0.06	0.04	0.04	0.03
B^{3+}							
Si^{4+}							
Ge^{4+}							
F^{-}	32.4	33.43	35.5	30.86	34.41	32.86	31.8
O^{2-}	67.5	66.35	64.4	68.74	65.38	66.87	68.05
Cl^{-}	0.1	0.22	0.1	0.4	0.21	0.27	0.15

[0088]

I^-							
Br^-							
$Cl^-+I^-+Br^-$	0.1	0.22	0.1	0.4	0.21	0.27	0.15
nd	1.5930	1.5973	1.5958	1.5935	1.597	1.596	1.5945
νd	68.30	67.62	67.8	68.6	67.75	68.11	68.2
$\Delta P_{g, F}$	0.0155	0.0150	0.0147	0.153	0.0146	0.0154	0.0151
$T_g (^{\circ}C)$	565	558	535	572	560	560	496
$B (10^{-12}/Pa)$	0.36	0.39	0.47	0.39	0.42	0.35	0.38
$L, T (^{\circ}C)$	≤ 850	≤ 820	≤ 880	≤ 850	≤ 850	≤ 850	≤ 850
F_A	330	338	360	350	341	330	342
D_W	1	1	1	1	1	1	1
D_A	1	1	1	2	1	1	1
λ_{80}/λ_5	37/31	37/31	35/29	37/31	37/31	37/31	37/31

[0089] 表2

[0090]

组分	实施例						
	8	9	10	11	12	13	14
P^{3+}	32.0	34.65	34.95	34.95	34.8	35.05	34.4
Al^{3+}	18.45	15.0	17.2	17.35	17.3	19.2	12.9
Ba^{2+}	34.1	36.1	35.9	36.2	36.0	36.7	32.2
Sr^{2+}	1.85	4.5	2.75	2.77	2.96	1.85	9.4
Ca^{2+}	2.8	2.6	3.5	3.5	3.5	4.4	1.6
La^{3+}		1	0.65		3.05		1.04
Gd^{3+}	1.1	3.13	1.25	3.05		1.62	3.15
Y^{3+}	1.9	3	2.9	1.28	1.76	0.7	5.0
$La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+}$	3.0	7.13	4.8	4.33	4.81	2.32	9.19
$(Sr^{2+}+Ca^{2+}+La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+})/Ba^{2+}$	0.224	0.394	0.308	0.293	0.313	0.234	0.627
Mg^{2+}			0.35	0.87	0.6	0.45	
Zn^{2+}			0.5				
Yb^{3+}							
Li^{+}	7.77						
Na^{+}							
K^{+}							0.27
Sb^{3+}	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04
Sn^{4+}							
Ce^{4+}							
$Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04
B^{3+}							
Si^{4+}							
Ge^{4+}							
F^{-}	28.98	33.7	32.51	33.15	33.03	30.99	39.45
O^{2-}	70.84	66.2	67.28	66.74	66.87	68.87	60.45

[0091]

Cl^-	0.18	0.1	0.21	0.11	0.1	0.14	
I^-							0.1
Br^-							
$\text{Cl}^- + \text{I}^- + \text{Br}^-$	0.18	0.1	0.21	0.11	0.1	0.14	0.1
nd	1.5972	1.5952	1.5959	1.5917	1.5949	1.5933	1.5902
ν_d	68.4	68.05	68.39	68.52	68.53	68.34	68.1
$\Delta P_{g, F}$	0.0132	0.0149	0.0152	0.0151	0.015	0.0152	0.0141
T_g (°C)	450	471	560	565	568	570	525
B (10^{-12} /Pa)	0.36	0.41	0.37	0.38	0.38	0.36	0.5
L, T (°C)	≤ 850	≤ 880	≤ 850	≤ 850	≤ 850	≤ 850	≤ 890
F_A	350	352	330	320	315	330	386
D_W	1	1	1	1	1	1	1
D_A	2	1	1	1	1	2	1
λ_{80}/λ_5	35/28	36/30	37/31	37/31	37/31	37/31	35/30

[0092] 表3

[0093]

组分	实施例						
	15	16	17	18	19	20	21
P^{3+}	35.3	34.6	34.7	34.7	34.7	37.1	38.4
Al^{3+}	18.70	13.7	17.25	16.3	15.75	14.5	13.1
Ba^{2+}	36.95	35.6	35.4	36.5	35.9	38.0	39.2
Sr^{2+}	1.75	5.4	2.75	3.6	4.2	3.5	4.2
Ca^{2+}	5.03	2.08	3.41	3.2	2.7	2.8	1.5
La^{3+}		1.2	0.7	0.37		0.2	0.5
Gd^{3+}	0.6	3.5	1.4	3.3	3.15	2.06	1.56
Y^{3+}	1.6	3.9	3.5	2.0	3.43	1.8	1.0
$La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+}$	2.2	8.6	5.6	5.67	6.58	4.06	3.06
$(Sr^{2+}+Ca^{2+}+La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+})/Ba^{2+}$	0.243	0.452	0.360	0.342	0.375	0.273	0.223
Mg^{2+}			0.85				0.5
Zn^{2+}							
Yb^{3+}							
Li^{+}							
Na^{+}							
K^{+}							
Sb^{3+}		0.02	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04
Sn^{4+}	0.07						
Ce^{4+}							
$Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$	0.07	0.02	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04
B^{3+}							
Si^{4+}							
Ge^{4+}							
F^{-}	27.78	34.6	33.53	32.7	33.38	27.2	26.7

[0094]

O^{2-}	71.81	65.3	66.2	67.15	66.51	72.7	73.2
Cl^-	0.41	0.1	0.27	0.15	0.11	0.1	0.1
I^-							
Br^-							
$Cl^-+I^-+Br^-$	0.41	0.1	0.27	0.15	0.11	0.1	0.1
nd	1.5945	1.5955	1.5932	1.5948	1.5952	1.5992	1.6014
v_d	68.4	68.0	68.25	68.1	67.85	67.18	67.05
$\Delta P_{g,F}$	0.0151	0.0148	0.0148	0.0150	0.145	0.156	0.0158
$T_g (^{\circ}C)$	575	587	560	476	559	586	590
$B (10^{-12}/Pa)$	0.41	0.45	0.36	0.35	0.34	0.41	0.40
$L, T (^{\circ}C)$	≤ 850	≤ 880	≤ 850	≤ 850	≤ 880	≤ 850	≤ 850
F_A	320	356	335	346	345	388	390
D_w	1	1	1	1	1	1	1
D_A	2	1	1	2	1	1	2
λ_{80}/λ_5	37/30	36/30	37/31	37/31	37/31	37/32	37/32

[0095] 表4

[0096]

组分	比较例		
	1 (括号内原料为质量百分含量)	2 (括号内原料为质量百分含量)	3
P^{5+}	38.05 ($Al(PO_3)_3$: 30)	50.336 ($Al(PO_3)_3$: 47.6)	47.8
Al^{3+}	12.68	16.779	6.2
Ba^{2+}	22.28 (BaF_2 : 35)	11.674 (BaF_2 : 22)	17.2
Sr^{2+}	17.76 (SrF_2 : 20)	8.145 (SrF_2 : 11)	
Ca^{2+}			15.1
La^{3+}		5.139 (La_2O_3 : 9)	
Gd^{3+}	9.23 (Gd_2O_3 : 15)		1
Y^{3+}		7.679 (YF_3 : 3; Y_2O_3 : 7)	
$La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+}$	9.23	12.818	1
$(Sr^{2+}+Ca^{2+}+La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+})/Ba^{2+}$	1.211	1.796	0.936
Mg^{2+}			7.7
Zn^{2+}			5
Yb^{3+}			
Li^{+}			
Na^{+}			
K^{+}			
Sb^{3+}			
Sn^{4+}		0.247 (SnO_2 : 0.4)	
Ce^{4+}			
$Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$		0.247	
B^{3+}			
Si^{4+}			
Ge^{4+}			

[0097]

F^-	38.48	21.278	29.6
O^{2-}	61.52	78.722	70.4
Cl^-			
I^-			
Br^-			
$Cl^- + I^- + Br^-$			
nd	1.5959		1.5755
νd	68.5		68.0
$\Delta P_{g, F}$	0.0143		0.0131
$T_g (^{\circ}C)$	512		
$B (10^{-12}/Pa)$			
$L, T (^{\circ}C)$	≥ 920	1300 $^{\circ}C$ 未能玻璃化	
F_A	490		
D_F	1		
D_A	1		
$\lambda 80 / \lambda 5$	35/29		

[0098] 从上述实施例可以看出,本发明的氟磷酸盐光学玻璃的折射率(nd)大于1.59,阿贝数(νd)大于67,具有优异的特殊分散以及良好化学稳定性和研磨性能,并且热稳定性优良,因此本发明玻璃适用于光学系统消除高阶色差的光学设计;适用于精密模压、二次热压型以及冷加工等制造方法,制造高性能球面、非球面、平面透镜以及棱镜、光栅等光学元件;该光学玻璃具有低于 $0.5 \times 10^{-12} Pa$ 的光弹性系数,适合应用于对玻璃折射率热稳定性要求很高的应用领域。