

第二章 光學玻璃

2.1 玻璃的成分

陶瓷材料(Ceramic Materials)係以離子鍵(Ionic Bonding)結或共價鍵結(Covalent Bonding)所組成的複雜化合物或固溶體，陶瓷材料可以區分為結晶陶瓷(Crystal Ceramic)與非結晶陶瓷(Amorphous Ceramic)兩類，其中非結晶陶瓷即為玻璃。玻璃主要的成分為矽砂，矽砂中除了二氧化矽(SiO_2)之外尚含有三氧化鋁(Al_2O_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧化鐵(FeO)、氧化銅(CuO)、氧化鎂(MgO)、氧化鈦(TiO)等有機物。此等成分大多對玻璃的性質無大損害，然而玻璃中含有氧化鐵則會使玻璃著色，直接影響到玻璃的光學性質，所以在選用玻璃時，其氧化鐵含量亦是一主要考量因素，玻璃中所含氧化鐵之容許量，依用途可以區分如表 2-1 所示。

表 2-1 玻璃之用途與 Fe_2O_3 容許限度(%)表[10]

玻璃之用途	Fe_2O_3 容許限度(%)	玻璃之用途	Fe_2O_3 容許限度(%)
光學玻璃	0.01	理化學用玻璃	0.1
良質結晶玻璃	0.015	鏡用玻璃	0.1
普通結晶玻璃	0.02	普通窗用玻璃	0.2
結晶鏡	0.03	半透明厚玻璃	0.3
一般玻璃	0.03	半透明薄玻璃	0.5
電器用玻璃	0.05	綠色、褐色玻璃	0.5 以上

2.2 玻璃之轉移現象

多數液體經冷卻時，於一定溫度下就會凝固變成晶體結構(Crystal Structure)，但是某種液體經冷卻就逐漸增加其黏性，不在一定溫度下凝固而只增加其黏性，最後不進行結晶而成為硬的固形物，如此之物體由常溫加熱時就隨即軟化再變為液體(Condensation)，不似一般結晶物質具有一定熔點，如此之非結晶性的凝固物即稱為玻璃狀態(Glassy State)，具有如此狀態之物質稱為玻璃。

玻璃的體積會隨著溫度變化而改變，玻璃在升溫過程中，溫度與體積大致上是呈線性的變化，當加熱至某一溫度時，體積變化率會稍加增大，但不至於陡升，該溫度則稱為玻璃轉移溫度(Transformation Temperature, Glass Transition Temperature ; T_g)，如圖 2-1 所示[8]。

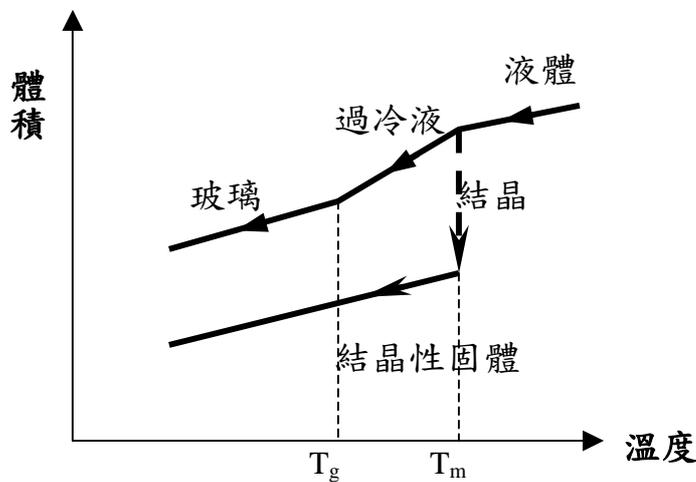


圖 2-1 玻璃狀態固-液體關係圖

玻璃處於 T_g 點上方的溫度時，當溫度下降，除了原子振動減少使體積收縮外，也有因為原子移動重新排列成更密堆積，使自由空間減少造成體積的收縮。當玻璃處在 T_g 點下方的溫度時，則因為原子已經無法移

動重新排列，當溫度逐漸降低時，僅剩下因熱振動減少而使體積減少的因素，因此形成 T_g 點以上的熱膨脹係數要比 T_g 以下的熱膨脹係數大，而且玻璃亦屬無定形(Amorphous)，使玻璃固體未能形成最有效的密集結晶堆積，所以其體積仍比結晶性固體大。

若將溫度再持續升高，而使溫度超過玻璃轉移溫度後，玻璃就會逐漸失去其剛性，並且成為黏彈性的性質，若持續將溫度升高則玻璃隨即軟化。所謂玻璃轉移溫度，係表示物質狀態變化之溫度而給予命名的，對此溫度之玻璃的狀態變化角度來看，是極為複雜，不可依簡單的相變化來視之。

但若將玻璃保持在 T_g 上之某一溫度時，可發現其物理性質會隨著時間而變化，在該溫度維持長時間後會發現，玻璃的物理性質將不再變化，逐漸趨近於穩態(Steady State)，並可達到其溫度所對應之平衡值，在此一溫度下與時間一起變化且其性質達到穩定之現象稱為轉移現象(Transformation Phenomenon)，用來表示該轉移溫度的範圍稱為轉移域(Transformation Range)，通常轉移域係指由轉移溫度到軟化溫度之間的溫度範圍。

玻璃在轉移域有諸多特性溫度點，在此列舉四點較為重要的溫度點，並簡單敘述之。

1. 應變點(Strain Point)：係指玻璃在此溫度點持溫 4 小時，其內部應力可以完全消除的溫度點；亦有以玻璃黏度係數 η 為 $10^{14.5}$ 時所對應的溫度點來定義應變點的溫度。
2. 緩冷點(Annealing Point)：係指玻璃在此溫度點持溫 15 分鐘，其內部應力可以完全消除的溫度點；亦有以玻璃黏度係數 η 為 $10^{13.0}$ 時所對應的溫度點來定義緩冷點的溫度。

3. 緩冷域(Annealing Range)：玻璃內部應力可以完全消除之溫度範圍，亦即應變點與緩冷點之溫度範圍。
4. 軟化點(Softening Point)：以直徑為 0.55~0.75mm，長度為 23.5 mm 的玻璃纖維(Glass Fiber)，在玻璃纖維上部 10mm 處，以 5°C/sec 的速率升溫，當玻璃由於自重產生的伸長速率達 1mm/min 時的溫度。

2.3 光學玻璃的種類



國際上較具名的光學玻璃毛胚供應廠有日本小原光學(OHARA)公司、日本保谷光學(HOYA)公司、美國康寧(CORNING)公司、中國大陸北方工業(NORINCO)公司、德國首德(SCHOTT)公司，其中歷史最悠久之生產廠為德國首德公司，國內亦有聯一光學公司自行生產光學玻璃毛胚。

目前光學玻璃廠所提供的光學玻璃毛胚約有三百多種，在這三百多種光學玻璃中，主要有兩種分類方式，一為由主要化學成分進行分類，如表2-2所示；另一為折射率與色散率進行分類，若依其折射率與色散率之高低可區分為兩大類；一類為冕牌玻璃(Crown Glass)，成分中含有氧化鋇(BaO)，屬折射率較低、色散率較高之光學玻璃，其折射率與色散率定義範圍為 $n_d < 1.60$ ， $\nu_d > 50$ ，此類光學玻璃型號有BK(Bor · Korn)、K(Korn)、SK(Schwer · Korn)等；另一類為燧石玻璃或稱火石玻璃(Flint Glass) 成分中含有氧化鉛(PbO)，屬於折射率較高與色散率較低之光學玻璃，其折射率與色散率定義範圍為 $n_d > 1.60$ ， $\nu_d < 50$ ，此類光學玻璃型號為F(Flint)、LF(Leicht · Flint)、SF(Schwer · Flint)等；光學玻璃型號與種類對照如表2-2所示。

由於不同光學玻璃廠所生產出來的光學玻璃毛胚型號不一，故光學玻璃廠都會將其光學玻璃毛胚進行編號，編號地目的是欲與其他廠牌的光學玻璃之光學性質相互對應。以FCD1為例，其編號為497816，編號所代表的意義為折射率 $n_d=1.497$ 與Abbe數 $\nu_d=81.6$ 。圖2-2為日本保谷光學公司的光學玻璃品種圖，圖中縱座標為折射率 n_d ，橫座標為Abbe數 ν_d 。由圖可以得知，光學玻璃的品種集中在 $n_d-\nu_d$ 圖形的近線性區域，且折射率與Abbe數呈現近似正比狀態，折射率低者色散率亦低，折射率高者色散率也跟著提高。

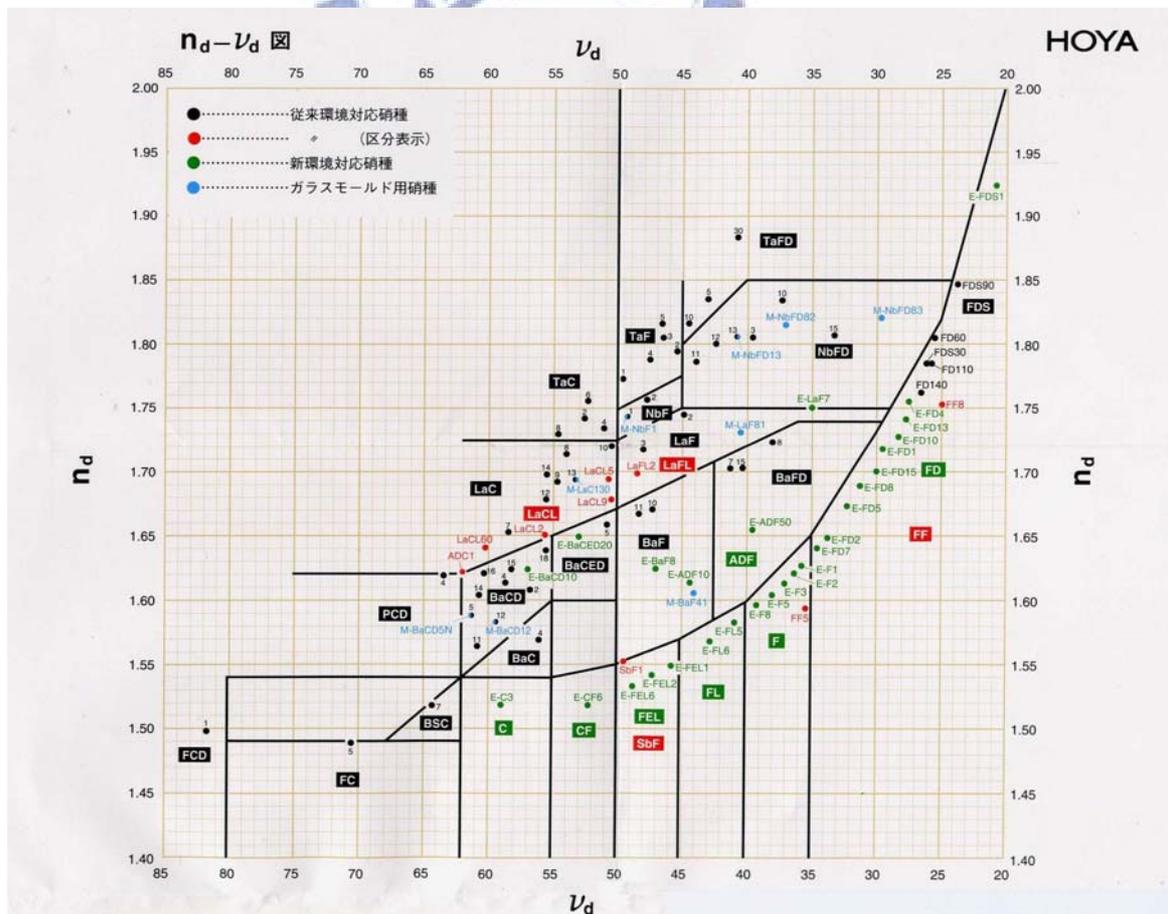


圖2-2 保谷光學公司的光學玻璃品種圖[9]

表2-2 光學玻璃型號與種類對照表[9]

種類	HOYA	SCHOTT	種類	HOYA	SCHOTT
Fluor Crown	FC	FK	Extra Light Flint	FEL	LLF
Dense Fluor Crown	FCD	FK	Barium Flint	BaF	BaF
Phosphate Crown	PC	PK	Light Flint	FL	LF
Special Phosphate Crown	PCS	PK	Flint	F	F
Dense Phosphate Crown	PCD	PSK	Dense Barium Flint	BaFD	BaSF
Boro Silicate Crown	BSC	BK	Dense Flint	FD	SF
Light Barium Crown	BaCL	BaLK	Special Dense Flint	FDS	SFS
Crown	C	K	Fluor Flint	FF	TiF
Zinc Crown	ZnC	ZK	Light Lanthanum Flint	LaFL	LaF
Barium Crown	BaC	BaK	Lanthanum Flint	LaF	LaF
Dense Barium Crown	BaCD	SK	Niobium Flint	NbF	LaF
Extra Dense Barium Crown	BaCED	SSK	Tantalum Flint	TaF	LaF, LaSF
Light Lanthanum Crown	LaCL	LaK	Dense Niobium Flint	NbFD	LaF, LaSF
Lanthanum Crown	LaC	LaK	Dense Tantalum Flint	TaFD	LaSF
Tantalum Crown	TaC	LaK	Abnormal Dispersion Crown	ADC	—
Crown Flint	CF	KF	Abnormal Dispersion Flint	ADF	KzFS
Antimony Flint	SbF	KzF	Athermal Crown	ATC	—
Light Barium Flint	BaFL	BaLF	Athermal Flint	ATF	—

2.4 光學玻璃之製造

光學玻璃毛胚的製造流程如圖 2-3 所示，就其均質（Homogenous）之特點而言可以謂是玻璃之最，光學玻璃最重要的條件為均質，為使光學玻璃達到均質地目的，在胚料製造上會有一般玻璃所沒有的攪拌與精密緩冷卻等特殊操作，光學玻璃所要求之一般性質為無色、無氣泡、無條紋、無扭曲、耐風化性佳、折射率一定等要素[10]。

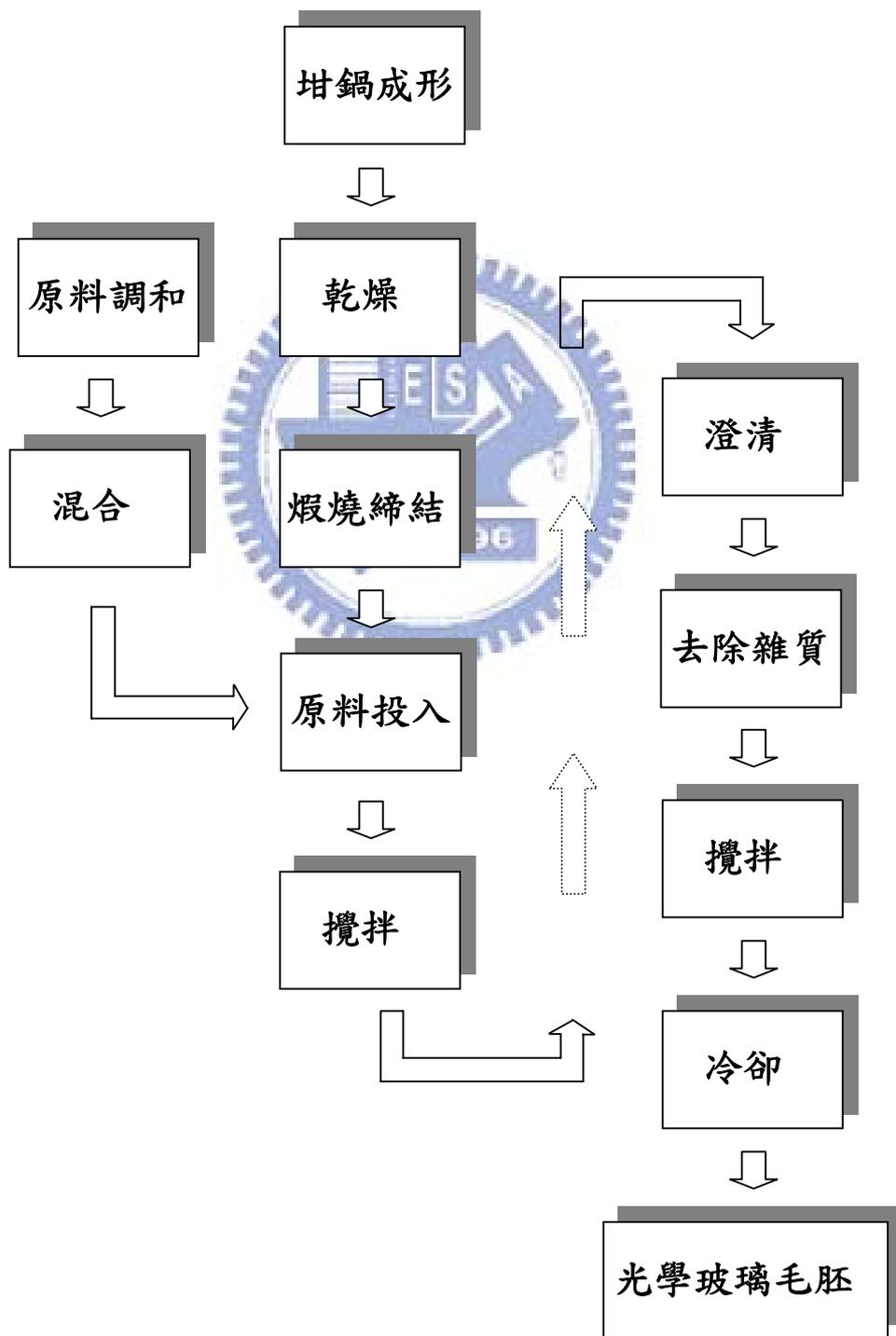


圖 2-3 光學玻璃毛胚製造流程圖[10]

2-5 光學玻璃之光學性質

光學玻璃最重要的性質為光學性質，常用於檢測光學性質的光源有氬、氫、汞、鎘、氦氖雷射等，這些常用的檢測光源及含有光波成分之代號如表2-3所示；光學玻璃中較重要之光學性質有折射率、色散與透光率，以下將針對此三項指標進行簡介。

表 2-3 常用的檢測光源及含有光波成分之代號表

波長 (nm)	光譜線 (Spectral Line)	元素
1,013.98	t	Hg
852.11	S	Cs
768.19	A'	K
706.52	r	He
656.27	C	H
643.85	C'	Cd
632.8	632.8	He-Ne Laser
589.29	D	Na
587.56	d	He
546.07	e	Hg
486.13	F	H
479.99	F'	Cd
435.83	g	Hg
404.66	h	Hg
365.01	i	Hg

2.5.1 折射率(Refractive Index)

光在不同介質(medium)中會有不同的速度，所以光由一介質進入另一介質時，其行進方向會有所改變；折射率一般分成絕對折射率(Absolute Index Of Refraction)、相對折射率(Relative Index Of Refraction)；絕對折射率 n 定義為：光在真空中的速度 c 與光在介質的速度 v ，如 2.1 式所示[11]。($c = 299792458$ m/sec)

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.1)$$

然而在工程上所慣用的折射率係以相對折射率表示，如 2.2 式所示。

$$n_{rel} = \frac{n_{glass}}{n_{air}} \quad (2.2)$$

n_{rel} : 相對折射率

n_{glass} : 玻璃的折射率

n_{air} : 空氣的折射率

2.5.2 色散(Dispersion)

不同的色光在真空中速度相等，然而當光線進入較密介質中，頻率不同之色光速度各有差異，一般情況以紅光最快紫光最慢。當光線斜射於一折射面時，此效果甚為顯著，色光會依照其速度之不同，被折射之程度也不同，故有色散現象之產生，以Abbe number表示，其中折射率 n_d 的值介於 1.4~2.4 之間，而Abbe number介於 15~100 之間，一般表示式如 2.3 式與 2.4 式。[11]

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_c} \quad (2.3)$$

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_F - n_c} \quad (2.4)$$

2.5.3 透明度(transmittance)

光進入物質後其行為將與物質之性質有關，在一般的情況下，光進入物質一小段距離後，即變為其他形式的能，如熱或化學作用等，簡言之，光已被物質所吸收。凡是光線所不能通過之物質，亦即光已被物質所吸收，稱之為不透明(Opaque)；某些物質當光線通過時吸收極少的光，幾乎可以讓光線全部通過，則該物質稱之為透明物(Transparent)，而透明度係指物質對光的吸收程度。

2.6 光學玻璃之其他性質

2.6.1 機械性質

一般光學玻璃的機械性質以硬度最為重要，光學玻璃的硬度值則以Hk表示，Hk即為Knoop硬度測試所得之值，該測試法是藉著在玻璃表面造成壓痕的方式來測量材料的硬度，使用稜椎型的鑽石壓痕器以漸增的力量壓在表面上，使玻璃產生永久變形所需的應力計算而得；光學玻璃之硬度與成分有關，一般而言鉛玻璃較鈣玻璃值軟，玻璃中若含氧化硼能增加玻璃之硬度。

2.6.2 化學性質

玻璃的化學性質亦即表示玻璃對化學的耐久性，玻璃對水、酸、鹼、鹽類等溶液與空氣中的水份及二氧化碳的抵抗能力，其中更以抵抗酸性為化學性質主要的指標。目前對抵抗酸性的定義與實驗各有不同，在此列舉德國玻璃工業會的定義法；將水裝滿於玻璃容器，再將水溫升至100°C後持溫三小時後，以甲基紅(Methyl Red)為指示劑，使用1dm²的劑量滴入溶液中後，檢測玻璃容器所溶出的鹼量來進行分類，其分類如表 2-4 所示。

表 2-4 德國玻璃工業會之玻璃抗酸分級表

等級	類別名稱	mg/1000 Na ₂ O/dm ²
1	最安定之玻璃	0-50
2	耐久性玻璃	50-150
3	硬質玻璃	150-400
4	軟質玻璃	400-1600
5	有缺陷之玻璃	1600 以上

2.7 本研究採用的光學玻璃

本研究所選用的玻璃胚料，主要考量設備的成形溫度與玻璃毛胚取得之難易及玻璃毛胚之成本，依照目前所能取得的胚料中，以 HOYA 公司所生產之 FCD1 光學玻璃較能符合本實驗的需求，故本研究採用該材料進行實驗，關於設備的成形能力、FCD1 光學玻璃之性質與初步的平板熱壓實驗，在第三章將有完整的敘述。