

# TIE-27 光学玻璃的应力

## 前言

玻璃的固有永久机械应力的分布取决于退火条件、玻璃类型、玻璃件的尺寸和几何形状。机械应力会导致双折射。应力双折射的大小取决于该玻璃类型的应力光学系数。肖特开发了不同的工艺，以确保毛坯玻璃内部的应力双折射与应用中所需的一样低。

本技术信息概括介绍了玻璃中机械应力的产生、应力双折射的定义和测量、在应用中的重要性以及肖特应力双折射规范。

- 1. 玻璃中机械应力的产生 ..... 1
- 2. 应力对折射率的影响 ..... 4
- 3. 应力双折射的测量 ..... 6
- 4. 应力双折射在应用中的重要性 ..... 7
- 5. 最小应力 ..... 8
- 6. 肖特应力双折射规范 ..... 9
- 7. 文献 ..... 10

## 1. 玻璃中机械应力的产生

玻璃内部产生机械应力有两个主要原因。机械应力可在退火过程中产生，或者由于熔体内化学成分变化而产生。化学成分不均匀会导致局部热膨胀系数变化，从而产生永久机械应力。在浇铸前对熔体进行均质化可以使光学玻璃中化学成分的偏差保持在很低的水平，使这个原因导致机械应力的比例可以忽略。

### 1.1. 退火过程中产生机械应力

经过熔炼和浇铸后，玻璃先冷却至室温。这个首次粗退火过程比较快，会使玻璃内部产生机械应力，这个应力对于光学应用和后续加工来说可能过高。

因此，必须在接下来的精密退火步骤中减少玻璃内部的机械应力。

在精密退火过程中，玻璃被加热到能够消除玻璃中应力所需的温度。晶体在达到熔化温度( $T_m$ )时会从固态转变为液态。玻璃与晶体不同，没有固定的熔化温度，而是会随着温度变化而逐渐变软或变硬。玻璃的粘度会随温度而变化。

图1表示了玻璃粘度是温度的函数。粘度曲线可分为若干个特征部分。限定这些部分的温度因玻璃而异。

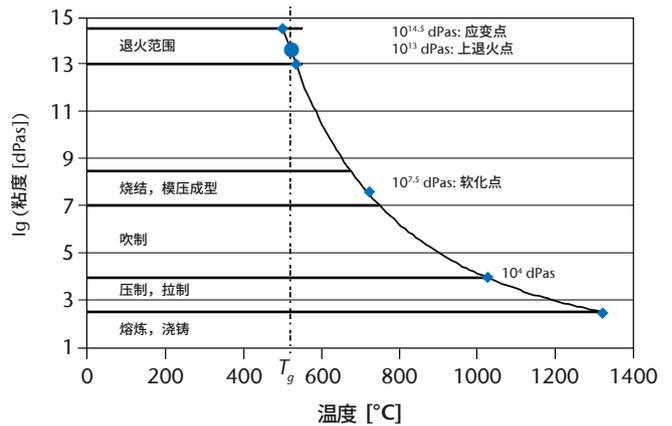


图1: 玻璃粘度是温度的函数。



## TIE-27 光学玻璃的应力

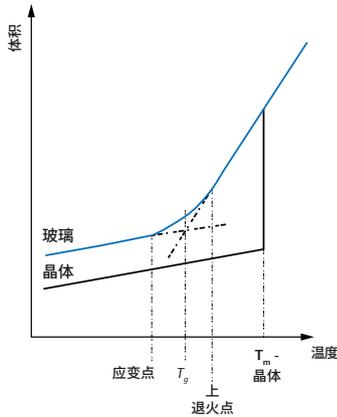


图2: 体积/温度图中的  $T_g$  定义。

从液体转变为固体的阶段称为“退火范围”。退火范围的边界通过以下两点给定：

- 上退火点：这是退火区的上边界，玻璃开始回到液态。此时，玻璃内部的机械应力在15分钟内消除。
- 应变点：这是退火区的下边界。这是玻璃固化的温度。此时，玻璃内部残留的应力（或应变）不太可能再改变或消除，因为玻璃会随着时间的松弛，直到几乎具有一定的刚性，除非玻璃被重新加热并退火。

退火区中最常用的温度定义是转变温度或“玻璃化温度”  $T_g$  [1]。转变温度是玻璃的体积/温度图中斜率外推后交叉点处的温度（见图2），通常通过热膨胀率测量确定。此时的粘度通常在  $10^{13}$  到  $10^{13.6}$  dPas 之间。每种玻璃类型都有其特征转变温度。通常， $T_g$  的值介于  $300^\circ\text{C}$  与  $800^\circ\text{C}$  之间。例如，肖特 N-BK7® 的  $T_g$  为  $557^\circ\text{C}$ 。

原则上，应力可在退火区内的任何温度下消除。玻璃的粘度越低，应力消除速度就越快，但玻璃处理起来也越困难，因为它容易在自重作用下变形。因此，为了消除应力，通常将玻璃加热到略高于转变温度。

图3表示了典型的退火温度曲线。首先，玻璃被加热到高于  $T_g$  的温度。将温度保持一段特定的时间后，开始精密退火。玻璃非常缓慢地冷却到  $T_g$  以下。当温度远低于  $T_g$  时，冷却速度就会变快。退火时间在很大程度上取决于玻璃的体积。大尺寸玻璃件需要明显更长的退火时间。

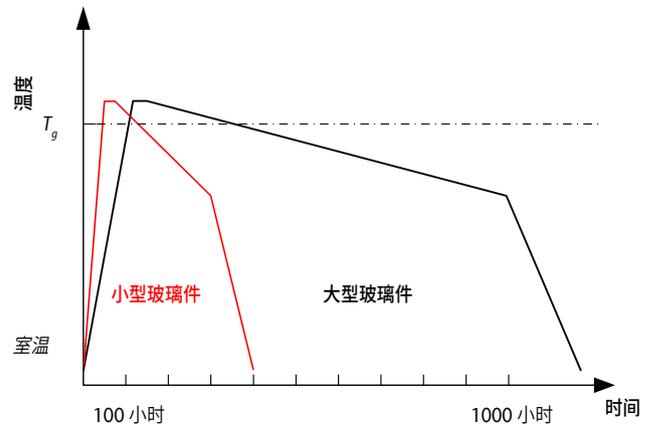


图3: 退火温度与时间的函数关系示意图。

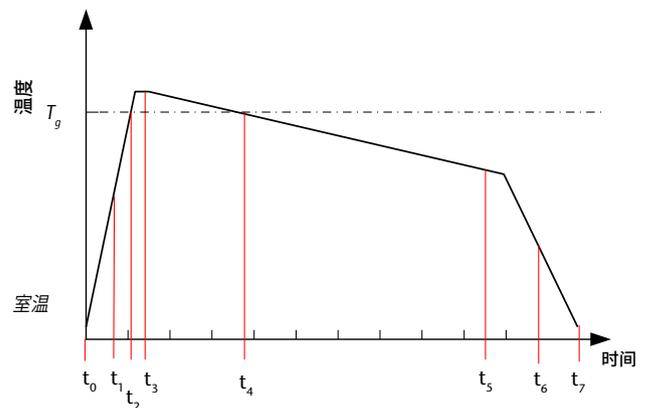


图4: 精密退火周期中的典型时间。

## TIE-27 光学玻璃的应力

为了更深入地了解在整个精密退火周期中的不同时间发生的情况(图4),图5和图6表示了不同时间的温度和应力分布示意图。

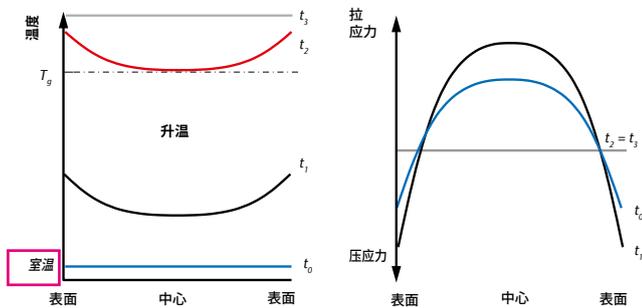


图5: 在恒定升温速率过程中的不同时间玻璃内应力作为温度分布函数的示意图。

图5显示了根据图4中所示的温度过程对具有压应力的玻璃件加热时的情况。假设在室温( $t_0$ )下,玻璃件的应力分布表现出外表面有压应力。在加热过程中,由于玻璃导热性低,并且使用更加节能的加热速率,玻璃的中间部分始终比外表面温度低。中心和外表面之间的实际温度差异取决于玻璃类型、玻璃的几何形状和退火速率。随着退火速率和玻璃件的厚度增加,玻璃中的温度差也随之加大。由于加热过程中的温度分布,压应力不断增加( $t_1$ ),直至达到转变温度。在转变温度下,玻璃结构松弛,应力完全消除( $t_2$ )。为了加快松弛过程,确保所有玻璃件达到转变温度,玻璃被加热到略高于 $T_g$ 。这个温度在一段时间( $t_3$ )内保持不变,直到玻璃内部温度达到均衡。

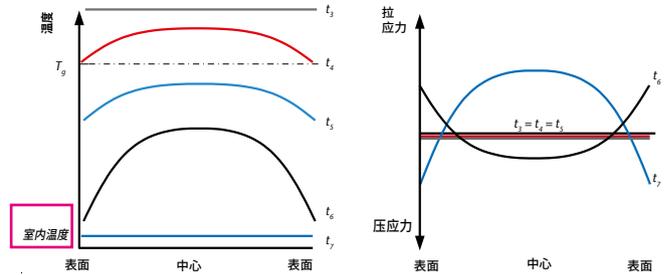


图6: 在冷却过程中的不同时间玻璃内应力作为温度分布函数的示意图。

这个冷却阶段是精密退火过程中最关键的部分(见图6)。在冷却过程中,玻璃因对流和辐射而不断通过表面散失热量。在冷却过程中,玻璃中间部分的温度始终比外表面温度高。因此在开始冷却时( $t_4$ ),根据退火速率和玻璃件尺寸,玻璃中开始形成温度分布。整体玻璃温度仍高于 $T_g$ ,因此玻璃保持无应力。

玻璃冷却至 $T_g$ 以下后,只要温度分布和冷却速率保持不变( $t_5$ ),玻璃就能或多或少保持无应力状态。在室温下,玻璃内部温度平衡。当玻璃表面已经达到室温时,玻璃中心还在继续冷却。玻璃的热膨胀系数使得玻璃中心收缩。收缩的玻璃中心对玻璃表面产生压应力( $t_7$ )。因此,所产生应力的大小取决于在冷却过程开始时退火区中的退火速率。在这个区域,应尽可能保持低退火速率。这个区域过去后,也就是在应变点以下,固有的永久机械应力被固定,此时无论退火速率如何,应力都不再改变。

通常情况下,玻璃温度在远低于 $T_g$ 的情况下会以更快的退火速率冷却至室温。更高的退火速率会导致温度分布更陡峭( $t_6$ )。这种更陡峭的温度分布会导致暂时产生拉应力,进而导致玻璃件破裂。因此,冷却速率不应过高。不过这个阶段产生的应力只是暂时的,在玻璃内部温度达到均衡后就会消失。最终剩余的内应力大小及分布仅取决于 $t_3$ 到 $t_4$ 之间,也就是玻璃件在退火区时间范围内形成的温度分布。

## TIE-27 光学玻璃的应力

### 2. 应力对折射率的影响

#### 2.1. 光弹性系数 $K_{||}$ 和 $K_{\perp}$

各向同性的光学玻璃在机械应力和热应力的作用下会变得各向异性。因此，玻璃内部的折射率也会在局部变为各向异性。平面偏振波会以不同的速度通过玻璃的受力部分，具体取决于其偏振方向。对于偏振方向与机械应力方向平行和/或垂直的电磁辐射，折射率为  $n_{||} = n_0 + \Delta n_{||}$  和/或  $n_{\perp} = n_0 + \Delta n_{\perp}$ ，其中  $n_0$  为各向同性介质的折射率。对于较小的机械应力  $\sigma$ ，折射率变化  $\Delta n_{||}$  和  $\Delta n_{\perp}$  与机械应力  $\sigma$  成正比。适当的微商被称为应力光学系数：

$$K_{||} = dn_{||}/d\sigma \text{ and } K_{\perp} = dn_{\perp}/d\sigma \quad (1)$$

通过常见的应力光学测量方法只能确定应力光学双折射  $n_{||} - n_{\perp}$ 。玻璃中永久和/或暂时应力引起的实际折射率变化可通过其他方法(例如干涉法)确定。图7表示了在外压力力和拉力作用下的折射率变化。高折射率碱铅硅酸盐玻璃(重火石玻璃)的折射率发生比较大的绝对变化，而应力双折射  $n_{||} - n_{\perp}$  很小。另一方面，硼硅酸盐玻璃(硼冕玻璃)的折射率发生很小的绝对变化，而应力双折射  $n_{||} - n_{\perp}$  比较大。

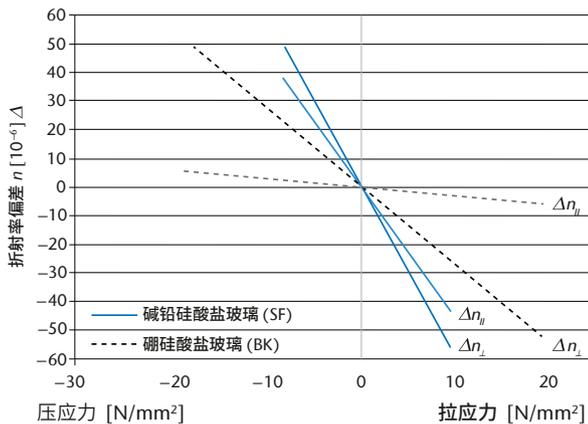


图7: 在外压力力和/或拉力作用下的折射率变化。

$\Delta n_{||}$  光线振荡与应力方向平行时的折射率变化

$\Delta n_{\perp}$  光线振荡与应力方向垂直时的折射率变化

退火过程中产生的永久应力和折射率的不均匀性通常都很小。但是，如果用于制造精密光学元件的大玻璃圆盘和棱镜要求非常出色的光学均匀性，那么很小的残余应力导致的折射率变化就会显得很重要。强化玻璃片(例如用作高压室窗口的玻璃片)中的高应力会导致折射率显著变化。

在尺寸较小的小型光学系统中，温度变化引起的暂时应力通常可以忽略不计。在较大的光学系统中，暂时应力会影响成像质量。

因此，限制在安装时光学元件上产生的机械应力非常重要。

#### 2.2 应力光学系数 $K$

应力双折射可表示为在测量位置上通过长度  $d$  样本的两个入射平面波(振荡平面方向与应力主轴平行和垂直)之间的光程长度差  $\Delta s$ 。应力双折射  $n_{||} - n_{\perp}$  与有效的主应力差成正比。这个比例常数为应力光学系数  $K$ 。根据材料和波长范围， $K$  可假设为正值或负值。

在单轴应力状态下，应力光学系数  $K$  通过以下公式定义

$$\Delta s = (n_{||} - n_{\perp}) \cdot d = (K_{||} - K_{\perp}) \cdot d \cdot \sigma = K \cdot d \cdot \sigma \quad (2)$$

其中:  $\Delta s$  光程差

$d$  样本中的光路长度

$n_{||}$  光线振荡与应力方向平行时的折射率

$n_{\perp}$  光线振荡与应力方向垂直时的折射率

$K_{||}$   $(n_{||} - n_0)/\sigma$

$K_{\perp}$   $(n_{\perp} - n_0)/\sigma$

$n_0$  无应力玻璃的折射率

$\sigma$  机械应力(拉应力为正)

应力光学系数  $K$  的单位是  $\text{mm}^2 \text{N}^{-1}$ ，应力的单位是  $\text{Nmm}^{-2}$ ，更常见的是 MPa。

## TIE-27 光学玻璃的应力

在  $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$  的波长和  $21^\circ\text{C}$  的环境温度下, 可根据四点弯曲法确定应力光学系数  $K$ 。测量精度为  $\pm 3\%$  或  $\pm 0.06 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2\text{N}^{-1}$ 。

一般来说, 应力光学系数是玻璃类型、波长和温度的函数。大多数玻璃类型的  $K$  在可见光范围内几乎保持不变。高铅玻璃, 如 SF 玻璃, 其应力光学系数对波长的依赖性更明显(见图8)。

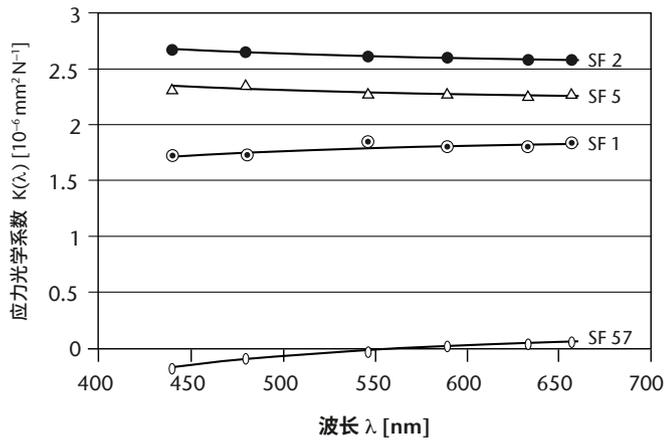


图8: SF 玻璃的应力双折射系数是波长的函数 [1]。

应力光学系数的平行和垂直分量可从测量得到的应力光学系数通过以下公式来估算:

$$K_{\parallel} = -\frac{(n^2-1)(1-2\mu)}{2nE} + \frac{1}{1+\mu} K \quad (3)$$

$$K_{\perp} = -\frac{(n^2-1)(1-2\mu)}{2nE} - \frac{\mu}{1+\mu} K \quad (4)$$

$n$  = 折射率,  $E$  = 杨氏模量,  $\mu$  = 泊松数

## TIE-27 光学玻璃的应力

### 3. 应力双折射的测量

将样本放在两个交叉偏振片之间可以看到应力双折射。毫无应力的玻璃会完全变暗。图9表示了放在两个交叉偏振片之间的肖特 N-BK7® 玻璃块。明亮区域表示内应力。

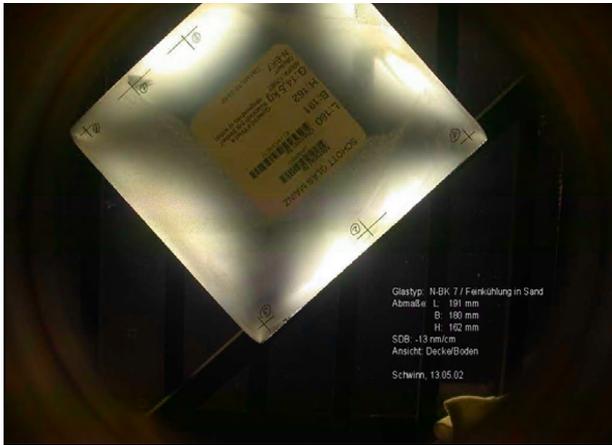


图9: 肖特 N-BK7® 玻璃块和内应力。

应力双折射通过 de Senarmont 和 Friedel 方法测量。通常使用白色光源在545纳米波长(中间视觉条件下人眼最大灵敏度的波长)下测量。测量装置设置如图10所示。

也可以根据特定环境在任何其他波长下进行测量。有时,使用单色光进行测量会更加方便和准确。在这种情况下使用低压钠灯和589纳米波长。另一个例子是 SF57 的应力测量。测量在440纳米下进行,因为在这个波长下应力光学系数大约高10倍。

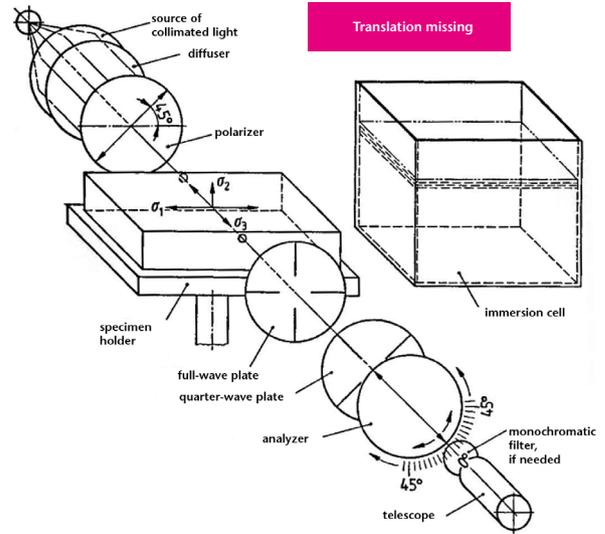


图10: De Senarmont 和 Friedel 实验设置。

将样本放在偏振片和四分之一波片之间。四分之一波片的后面放一个分析仪。分析仪的方向与偏振片的方向垂直。此外,可以使用全波片来判断应力的正负。样本放置方向应确保偏振方向与主应力方向之间的夹角为  $45^\circ$ 。应力与偏振片或分析仪方向平行的区域变暗(即等倾线)。这就是图9中出现暗淡十字的原因。相关背景理论的详细阐述请参阅 [3]。

光程差  $\Delta s$  与分析仪的转动角度成正比,这是为了补偿测量位置处的应力。

## TIE-27 光学玻璃的应力

检验简单几何形状的样本时,该方法的精度为 3–6 纳米。在圆盘上距边缘 5 % 直径的位置上进行测量。对于矩形片,距长边中心 5 % 宽度的位置上进行测量。选择这个测量位置的原因是最大应力总是靠近边缘。此外,垂直于边缘的应力成分会消失,从而更容易解释使测量结果。有关此方法的详细说明可以在 ISO 11455 中找到 [4]。

制作低应力双折射的图时,使用了德国埃尔朗根 ILIS 公司 300 毫米孔径的 Strainmatic M4 系统。测量精度为绝对值  $\pm 1$  纳米,空间分辨率约 1.5 毫米。

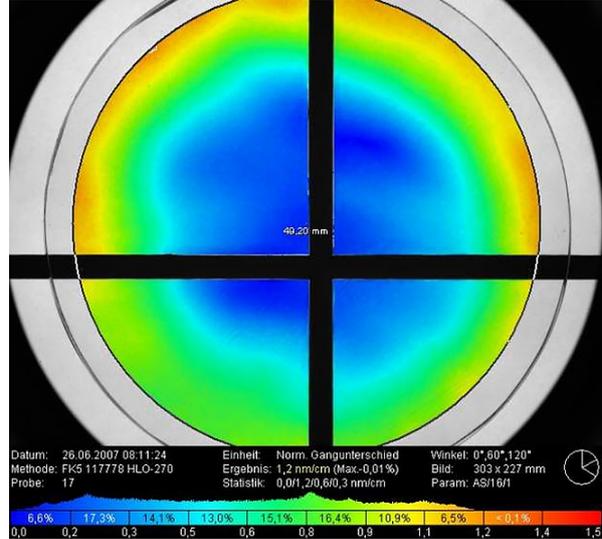


图11: 直径270毫米的 FK5 i 线玻璃的应力双折射图,由德国埃尔朗根 ILIS 公司的 STRAINMATIC M4 生成。

### 4. 应力双折射在应用中的重要性

玻璃内部的应力双折射会导致具有不同偏振方向的光束的折射率不同。因此,透镜内部的应力双折射会导致因入射光的偏振而产生不同的焦距。因此图像会变得模糊。ISO 10110 18:2018 [5] 给出了典型应用中允许的应力双折射数值示例(见表1):

每厘米玻璃光程允许的光程差异	典型应用
< 2 nm/cm	偏振仪 干涉仪
5 nm/cm	精密光学元件 天文学光学元件
10 nm/cm	摄影光学元件 显微镜光学元件
20 nm/cm	放大镜, 取景器
无要求	照明光学元件

表1: 某些典型应用中允许的应力双折射值。

→ ← | 返回索引

## TIE-27 光学玻璃的应力

光学毛坯玻璃的公差限值请参阅 ISO 12123:2018“光学和光子学——毛坯光学玻璃规范”[6]。表2中列出了公差限值。在大多数情况下，毛坯光学玻璃中的应力双折射比最终产品中的大。

等级	应力双折射首选公差限值 nm/cm	一般适用于
—	$\geq 20$	毛坯玻璃
SB20	$< 20$	
SB12	$\leq 12$	
SB06	$\leq 6$	
SB04	$\leq 4$	
SB02	$\leq 2$	毛坯玻璃的切割件

表2: 光学毛坯玻璃的应力双折射首选公差限值, 按照 ISO 12123:2018 [6]。

### 5. 最小应力

为了在光学玻璃中达到最小的机械应力, 必须进行精密退火, 最好尽可能缓慢地通过应变点。这在现实中通常不可行, 主要有两个原因: 首先是首先是浪费, 因为非常小的退火速率增加了总退火时间, 从而增加了玻璃的成本。第二个原因是退火速率也会影响玻璃的折射率。

对于大多数玻璃, 折射率随退火速率的降低而增加。这个效应被用于在粗退火后将光学玻璃的折射率调整到指定的公差范围内。因此, 如果满足玻璃无应力的要求, 可能就常常无法确保指定熔体保持在特定折射率范围内。

玻璃的最小可达到应力不仅取决于正确的退火速率, 而且取决于玻璃类型和生产过程。一般来说, 内应力是体积的函数: 玻璃越小或越薄, 温差差就越小, 退火过程中产生的应力就越小。另一方面, 这也意味着非常大的玻璃坯件需要更长的退火时间。因此, 在非常大的玻璃件 (> 600毫米) 中达到极低的应力双折射可能会导致退火时间超出合理的极限值 [7]。

此外, 将有应力的玻璃件切割成较小尺寸可以减少内应力, 了解这一点也很重要。图12表示了将有应力的肖特 N-BK7<sup>®</sup> 玻璃块切割成更小尺寸的效果。每次切割后都测量了最大应力双折射。在这个例子中可以清楚地看到, 第一次切割后玻璃的内应力减少了一半以上。

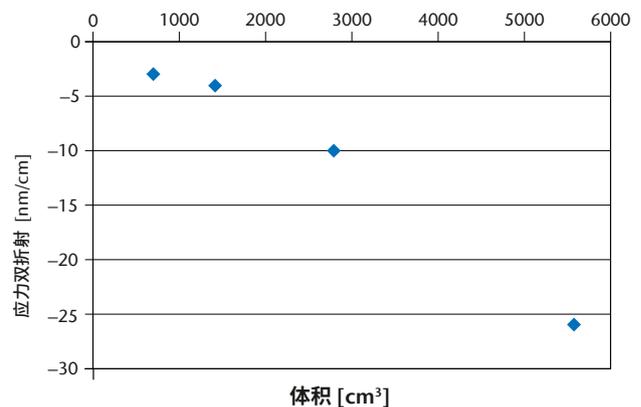


图12: 切割肖特 N-BK7<sup>®</sup> 玻璃块可减少应力双折射。

最大应力双折射与玻璃体积之间的这种大致相关性仅在最大应力双折射约为 2 nm/cm 时有效。低于这个限值时, 其他各向异性的影响可能就无法再忽略。

## TIE-27 光学玻璃的应力

### 6. 肖特应力双折射规范

表3列出了不同尺寸深加工玻璃中的应力双折射极限值。

尺寸	应力双折射		
	精密退火 [nm/cm]	特殊退火 (SK) [nm/cm]	特殊退火 (SSK) [nm/cm]
Ø: ≤ 300 mm d: ≤ 60 mm	≤ 10	≤ 6	≤ 4
Ø: > 300 – 600 mm d: > 60 – 80 mm	≤ 12	≤ 6	≤ 4
等级依照 ISO 12123	SB12	SBO6	SB04

表3: 不同尺寸和 ISO 12123 等级的深加工玻璃中的应力双折射极限值。

切割至约100毫米厚的精密退火玻璃的典型应力双折射为 ≤ 10 nm/cm (假设尺寸为 160 x 160 x 100 mm)。

使用我们的退火方法, 能够达到良好的光学均匀性和极低的应力双折射。准备交付的玻璃件通常具有对称的应力分布。玻璃表面通常有压应力。

如前所述, 将毛坯玻璃切割成较小的尺寸通常可以减少应力双折射。如果最终光学元件比一开始从中切割的毛坯玻璃规格小得多, 那么在大多数情况下, 剩余的应力双折射都远低于表3中列出的极限值。

大于600毫米玻璃的应力双折射极限值可应要求提供。用于热加工的玻璃允许有更高的应力, 但应力不允许限制机械加工。

→ ← | 返回索引

## TIE-27 光学玻璃的应力

### 7. 文献

- [1] ISO 7884-8; Glass – Viscosity and viscometric fixed points – Part 8, Determination of (dilatometric) transformation temperature, (1987)
- [2] The properties of optical glass; H. Bach & N. Neuroth (Editors), Springer Verlag (1998)
- [3] Basic Optical Stress Measurement in Glass; H. W. Mc Kenzie & R. J. Hand, Society of Glass Technology (1999)
- [4] ISO 11455; Raw optical glass – Determination of birefringence; (1995)
- [5] ISO 10110-18; Preparation of drawings for optical elements and systems; Stress birefringence, bubbles and inclusions, homogeneity, and striae (2018)
- [6] ISO 12123; Optics and Photonics – Specification of raw optical glass, (2018)
- [7] Optical glasses and glass ceramics for large optical systems; Thorsten Döhring, Peter Hartmann, Hans F. Morian, Ralf Jedamzik, Proceedings of SPIE – Volume 4842, February 2003, pp. 56–66

← | [返回索引](#)

更多相关信息请联系:

[schott.com](http://schott.com)

肖特(上海)精密材料和设备国际贸易有限公司, 上海市虹梅路1801号凯科国际大厦301室  
电话 +86 (0)21 33678000, 传真 +86 (0)21 33678080/33678886, [info.china@schott.com](mailto:info.china@schott.com)

**SCHOTT**  
glass made of ideas