

# 氟化物对氟锆酸盐玻璃性质的影响\*

李毛和 胡和方 林凤英  
(中国科学院上海光机所 上海 201800)

## 摘 要

氟锆酸盐玻璃是一种性质优良的光学材料. 本文系统地研究了  $\text{PbF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{HfF}_4$ 、 $\text{NaF}$  和  $\text{YF}_3$  等氟化物对氟锆酸盐玻璃的折射率  $n_D$ 、玻璃的形成能力和热膨胀系数  $\alpha$  的影响. 研究表明:  $\text{PbF}_2$  和  $\text{LiF}$  能增大玻璃的折射率,  $\text{SrF}_2$  和  $\text{HfF}_4$  能降低玻璃的折射率. 根据玻璃的 DTA 曲线, 确定了它们的最佳用量范围, 在这一浓度范围内, 玻璃的形成能力很好.

关 键 词 氟锆酸盐玻璃, 折射率, 玻璃的形成能力, 热膨胀系数

## 1 引言

氟锆酸盐玻璃是指以  $\text{ZrF}_4$  和  $\text{HfF}_4$  为玻璃主要组成成分的一类氟化物玻璃, 是氟化物玻璃系统中除  $\text{BeF}_2$  玻璃外, 玻璃形成能力最好的一类. 它们具有优良的光学性质<sup>[1]</sup>: 它们的光透过范围从紫外到中红外; 折射率、色散、瑞利反射、本征吸收和信号失真都很低. 它们可以用作激光的窗口和基质、红外灯罩、棱镜、滤光片和中红外光纤的材料. 特别是它们具有很低的声子能量, 所以是目前制得高性能  $1.3\mu\text{m}$  掺  $\text{Pr}^{3+}$  光纤放大器最有希望的材料<sup>[2]</sup>、也是研制光纤激光器(包括上转换光纤激光器)用得非常多的一种材料<sup>[3~5]</sup>.  $\text{ZBLAN } 20(53\text{ZrF}_4 \ 20\text{BaF}_2 \ 4\text{LaF}_3 \ 3\text{AlF}_3 \ 20\text{NaF})$  是成玻璃能力最好的组成. 本文以此组成为基础, 研究了掺入  $\text{PbF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{HfF}_4$ 、 $\text{NaF}$  和  $\text{YF}_3$  等氟化物对氟锆酸盐玻璃的折射率  $n_D$ 、玻璃的形成能力和热膨胀系数  $\alpha$  的影响, 确定了这些氟化物在玻璃中的最佳用量范围.

## 2 实验

### 2.1 玻璃样品制备

实验中所用的化学原料都是高纯无水的原料. 玻璃的组成配方如表 1, 它们都以玻璃 A 的组成为基础, 用某种氟化物替代玻璃中的某一组份. 在熔制玻璃之前, 加入 30wt% 的  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  到配料中, 混合均匀.  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的作用是在玻璃熔制过程中使配料中微量的氧化物氟化, 以降低玻璃析晶的几率. 玻璃的熔制过程为: 配料放入铂坩埚中, 先在  $130^\circ\text{C}$  干燥 60min, 然后在  $400^\circ\text{C}$  氟化 30min, 再升温到  $850^\circ\text{C}$  熔化、澄清 90min, 最后玻璃液降温到  $650^\circ\text{C}$  浇注成块状. 模具温度  $220^\circ\text{C}$ , 玻璃在  $240\sim 260^\circ\text{C}$  退火. 整个过程都是在干燥的空气中进行的.

### 2.2 块状玻璃经过研磨、抛光后, 用阿贝仪测定玻璃的折射率 $n_D$

### 2.3 玻璃的差热分析

\* 1996 年 10 月 3 日收到初稿, 12 月 20 日收到修改稿  
国家 863-715-02-03 资助项目

把玻璃磨细，用差热分析仪器测量玻璃的 DTA 曲线，样品的升温速度为 10°C/min. 通过 DTA 曲线分析玻璃的形成能力，表征氟化物玻璃形成能力的常用参数为 [6]：

$$\Delta T = T_r - T_g \tag{1}$$

$$H_r = \Delta T / (T_l - T_r) \tag{2}$$

表 1 玻璃配料组成(mol%)  
Table 1 The compositions of the glass (mol%)

Sample No.	ZrF <sub>4</sub>	HfF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	YF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	NaF	LiF
A	53		20	4	3				20	
B(x)	52		19-x	4	3	3	x		19	
C(x)	52		19-x	4	3	3	x			19
D(x)	52		16	4	3	3	x			22-x
E(x)	53-x	x	14	4	3	3		3	20	
F(x)	52		19-x	4	3	3		x	19	
G(x)	20	33	17-x	4	3	3		x	20	

式 (1) 和 (2) 中  $T_g$  为玻璃的转变温度， $T_r$  为玻璃在升温过程中的开始析晶温度 (即 DTA 曲线上的放热峰开始温度)， $T_l$  为玻璃的液相温度 (即玻璃完全成为单一液体时的温度)。  $\Delta T$ 、 $H_r$  分别不同程度地反映了玻璃的不析晶能力：前者表示玻璃热成型 (如拉制成光纤) 时不产生析晶的可操作温度范围；后者是一种综合参数，在  $T_r \sim T_l$  温度范围内，玻璃中有晶体析出，是析晶温区。这个温区越小，当  $\Delta T$  一定时， $H_r$  就越大，则玻璃液体以相同的冷却速率冷却时，它通过析晶温区所需的时间就越短，玻璃的形成能力就越好。参数  $H_r$  仅对同组成玻璃形成能力的判断才有效，这一点可以从后面的讨论中看出。

2.4 玻璃的热膨胀系数  $\alpha$  的测定

把玻璃加工成长度为 50mm 的细棒，用热膨胀仪测定玻璃的热膨胀系数  $\alpha$ 。玻璃棒的温度用铂铑 - 铂热电偶测定，升温速度为 5°C/min. 长度的变化用位移传感器测定。玻璃在温度  $T_1 \sim T_2$  之间的平均热膨胀系数  $\alpha$  用下式计算：

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L(T_2 - T_1)} + 5.5 \times 10^{-7} = \frac{\Delta V}{L \times C(T_2 - T_1)} + 5.5 \times 10^{-7} \tag{3}$$

式 (3) 中： $L$  为玻璃棒的长度 (mm)； $\Delta L$  为玻璃棒从温度  $T_1$  升高到  $T_2$  时的伸长量 (mm)； $\Delta V$  是玻璃棒伸长  $\Delta L$  时，位移传感器输出的电位差的变化 (mV)； $C$  是玻璃棒单位伸长时，位移传感器输出的电位差的变化 (mV/mm)，常数  $5.5 \times 10^{-7}$  是石英玻璃的热膨胀系数 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )。  $\alpha$  的单位为  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

3 实验结果和讨论

3.1 氟化物对玻璃折射率  $n_D$  的影响

玻璃折射率  $n_D$  主要取决于阳离子的克分子体积和分子折射率。对于阳离子半径小的化合物，克分子体积对玻璃的折射率起主要作用，阳离子半径越小，克分子体积越小，玻璃折射率  $n_D$  就越高；对于阳离子半径大的化合物，分子折射率对玻璃折射率  $n_D$  起主要作用，阳离子半径越大，其极化率越大，分子折射率也越大，玻璃折射率  $n_D$  就越高。铅的极化率很大，因而  $\text{PbF}_2$  是增大玻璃折射率  $n_D$  的主要氟化物。如图 1 所示， $B(x)$ 、 $C(x)$  为用  $\text{PbF}_2$  取代  $\text{BaF}_2$  时玻璃折射率  $n_D$  与  $\text{PbF}_2$  克分子浓度的关系。从图 1 中可以看出，它们之间有

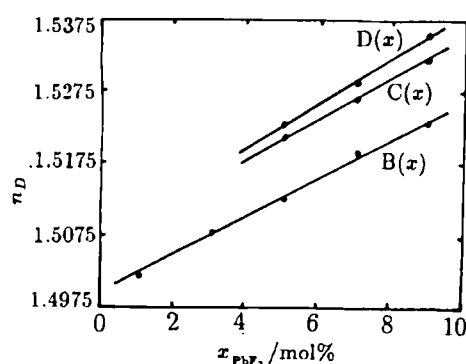


图 1  $\text{PbF}_2$  的浓度对玻璃的折射率的影响  
Fig.1 The effect of the content of  $\text{PbF}_2$  on the refractive index of the glass

式(7)中  $n_1$  为  $\text{PbF}_2$  的部分折射率,  $n_2$  为被取代组份  $\text{BaF}_2$  或  $\text{LiF}$  的部分折射率.  $K$  的大小反映了  $\text{PbF}_2$  改变玻璃折射率的作用程度. 由式(7)可知: 对于不同的玻璃组成, 用同一种玻璃组份取代另一种组份, 对折射率的改变作用就基本相同, 所以式(4)和(5)的斜率很接近. 直线截距的不同是因为玻璃  $\text{C}(x)$  中含有  $\text{LiF}$ , 而玻璃  $\text{B}(x)$  中含有  $\text{NaF}$ .  $\text{Li}^+$  具有很小的离子半径, 它的克分子体积很小, 所以用  $\text{LiF}$  取代  $\text{NaF}$  会使玻璃的折射率增大.  $\text{Ba}^{2+}$  的半径很大,  $\text{BaF}_2$  具有比  $\text{LiF}$  更大的部分折射率, 根据式(7), 式(6)的斜率比式(4)和(5)的大, 而截距与式(5)一致.

$\text{HfF}_4$  与  $\text{ZrF}_4$  的离子半径差不多, 它们的性质很接近, 用  $\text{HfF}_4$  取代  $\text{ZrF}_4$  对玻璃折射率的影响不大, 折射率降低很小. 图 2 为玻璃  $\text{E}(x)$  的折射率  $n_D$  与  $\text{HfF}_4$  浓度的关系, 它们的线性关系也很好, 用最小二乘法拟合可得:

$$\text{玻璃 E}(x): n_D = -0.1813 \times 10^{-3}x + 1.4962 \quad (8)$$

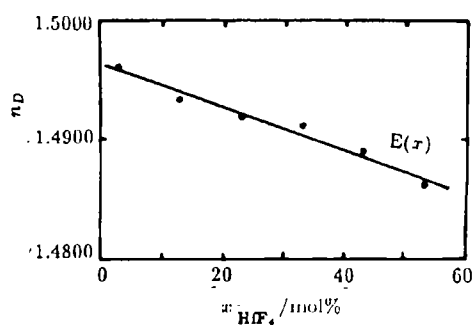


图 2  $\text{HfF}_4$  的浓度对玻璃折射率的影响  
Fig.2 The effect of the content of  $\text{HfF}_4$  on the refractive index of the glass

$\text{SrF}_2$  取代  $\text{BaF}_2$  也能降低玻璃折射率. 如图 3 所示, 当  $\text{SrF}_2$  的浓度不超过 5% 时, 玻璃  $\text{F}(x)$  和  $\text{G}(x)$  的折射率具有较好的线性关系. 当浓度超过 5% 时, 玻璃的折射率反而增大了, 这是玻璃已经析晶所产生的. 所以  $\text{SrF}_2$  在玻璃中的含量应不超过 5%. 当  $\text{SrF}_2$  的浓度不超过 5% 时, 玻璃的折射率和  $\text{SrF}_2$  浓度的关系式为:

$$\text{玻璃 F}(x): n_D = -1.2875 \times 10^{-3}x + 1.5016 \quad (9)$$

很好的线性关系. 用最小二乘法拟合可以得出玻璃折射率  $n_D$  与  $\text{PbF}_2$  浓度的关系式为:

$$\text{玻璃 B}(x): n_D = 2.6150 \times 10^{-3}x + 1.4998 \quad (4)$$

$$\text{玻璃 C}(x): n_D = 2.8625 \times 10^{-3}x + 1.5065 \quad (5)$$

式(4)、(5)中的  $x$  为  $\text{PbF}_2$  的克分子浓度.

图 1 中玻璃  $\text{D}(x)$  为  $\text{PbF}_2$  取代  $\text{LiF}$  时玻璃折射率  $n_D$  与  $\text{PbF}_2$  浓度的关系. 它的关系式为:

$$\text{玻璃 D}(x): n_D = 3.1750 \times 10^{-3}x + 1.5068 \quad (6)$$

根据玻璃的折射率的加合性, 直线的斜率  $K$  是取代组份与被取代组份在玻璃中的部分折射率之差:

$$K = n_1 - n_2 \quad (7)$$

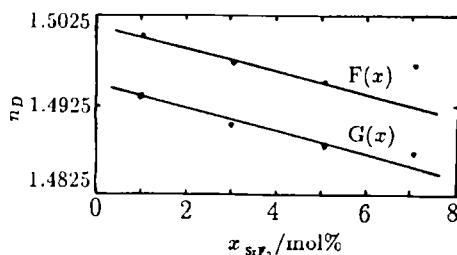


图 3  $\text{SrF}_2$  的浓度对玻璃折射率的影响  
Fig.3 The effect of the content of  $\text{SrF}_2$  on the refractive index of the glass

$$\text{玻璃 } G(x): n_D = -1.3875 \times 10^{-3}x + 1.4951 \quad (10)$$

### 3.2 氟化物对玻璃形成能力的影响

#### 3.2.1 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 和 $\text{NaF}$ 对玻璃形成能力的影响

改变玻璃的折射率时, 玻璃的形成能力也会随之发生变化, 这些变化表现为玻璃的 DTA 曲线的形状和温度参数的不同. 图 4 是玻璃转变温度  $T_g$  与  $\text{PbF}_2$  浓度的关系. 当用  $\text{PbF}_2$  取代  $\text{BaF}_2$  时,  $T_g$  下降. 当  $\text{PbF}_2$  的浓度  $x$  较低时,  $T_g$  和  $x$  有较好的线性关系, 每增加 1mol% 的  $\text{PbF}_2$ ,  $T_g$  下降约  $1.37^\circ\text{C}$ . 当  $x$  较大 ( $>5\%$ ) 时,  $T_g$  下降的速度加快.  $\text{Pb}^{2+}$  具有很大的极化率, 使  $\text{F}^-$  与玻璃形成剂阳离子的结合减弱, 玻璃的高温粘度减小,  $T_g$  降低. 图 5 是参数  $H_r$  与  $\text{PbF}_2$  浓度的关系. 随  $x$  的增大,  $H_r$  减小, 这表明随  $\text{PbF}_2$  含量的增加, 玻璃的形成能力下降. 当  $x$  增大到 7%~9% 时,  $H_r$  减小的速度加快, 表明玻璃的形成能力下降的速度也更快. 对于用  $\text{PbF}_2$  取代  $\text{LiF}$  的玻璃  $D(x)$ , 从图 4、5 中可以看出,  $T_g$  和  $H_r$  有突变, 这一突变出现在  $x$  约为 7%, 对应于  $\text{LiF}$  的浓度约为 15%. 玻璃的这种性质与  $\text{LiF}$  的性质有关,  $\text{LiF}$  是弱的玻璃形成剂 [7], 当  $\text{LiF}$  的含量高于 15% 时,  $\text{Li}^+$  以八配位成为玻璃的网络改变剂, 而低于这一含量时,  $\text{Li}^+$  以四配位进入网络, 成为网络形成剂. 所以, 当  $\text{LiF}$  的浓度较高时,  $\text{PbF}_2$  的取代使网络改变剂  $\text{Li}^+$  减少,  $H_r$  增大; 当  $\text{LiF}$  被取代较多,  $\text{Li}^+$  进入网络相对的较多, 使  $T_g$  增大, 由式 (1)、(2) 可知  $H_r$  减小. 这一结果与文献 [7] 一致. 文献 [8] 中玻璃性质不随  $\text{LiF}$  含量的变化而出现突变, 这与玻璃的组成不同有关. 由图 5 可知, 含  $\text{LiF}$  的玻璃的参数  $H_r$  比含  $\text{NaF}$  的玻璃的大, 这并不意味着含  $\text{LiF}$  的玻璃的形成能力比含  $\text{NaF}$  的玻璃的大. 从图 4 可知, 含  $\text{LiF}$  的玻璃的  $T_g$  比含  $\text{NaF}$  的玻璃的  $T_g$  低得多, 由式 (1)、(2) 的计算, 含  $\text{LiF}$  的玻璃的  $H_r$  比含  $\text{NaF}$  的玻璃的大. 图 6 是含有相同浓度的  $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$  玻璃  $C(5)$  和  $B(5)$  的 DTA 曲线. 从中可以看出,  $\text{LiF}$  使玻璃的析晶峰更尖更大, 且析晶单一化, 液相温度  $T_l$  升高. 当 DTA 曲线上的放热峰即析晶峰越平时, 说明玻璃在高温有多种晶体析出, 多种晶体析出时会相互干扰, 有利于玻璃的形成; 反之, 析晶峰又尖又大, 析晶单一化时, 玻璃析晶的趋势就会增大, 玻璃的形成能力下降. 所以  $\text{LiF}$  取代  $\text{NaF}$  使玻璃的形成能力变差. 从这点可以看出,  $H_r$  对组成不相同的玻璃的形成能力的判断不一定适用.

#### 3.2.2 $\text{SrF}_2$ 和 $\text{HfF}_4$ 对玻璃形成能力的影响

$\text{SrF}_2$  和  $\text{HfF}_4$  对玻璃的  $T_g$ 、 $T_x$  的影响不大, 它们对玻璃形成能力的影响可以从 DTA 曲线上看出. 图 7 是含  $\text{SrF}_2$  的玻璃的 DTA 曲线, 随  $\text{SrF}_2$  浓度的增加, 放热峰即玻璃的析晶峰向低温移动, 峰型变尖, 析晶倾向增大. 图 8 是用  $\text{HfF}_4$  取代  $\text{ZrF}_4$  的玻璃的 DTA 曲线, 随  $\text{HfF}_4$  的增加, DTA 曲线变得比较扁平, 放热峰向高温偏移, 这种趋势持续到  $\text{HfF}_4$  的浓度增加到 ~43% 之后, 继续增加  $\text{HfF}_4$  的浓度时, DTA 曲线才变得差一些. 所以, 当  $\text{HfF}_4$  的浓度小于 43% 时, 能增强玻璃的形成能力.

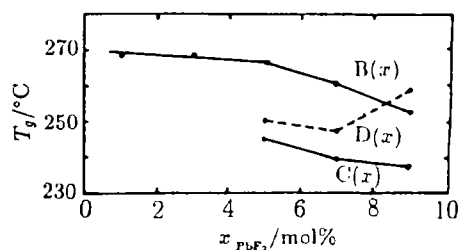


图 4  $\text{PbF}_2$  浓度对玻璃的转变温度  $T_g$  的影响  
Fig.4 The effect of the content of  $\text{PbF}_2$  on the glass transition temperature

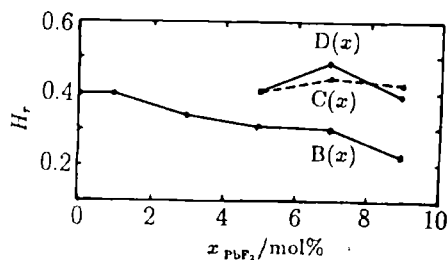


图 5  $\text{PbF}_2$  浓度对参数  $H_r$  的影响  
Fig.5 The effect of the content of  $\text{PbF}_2$  on the parameter  $H_r$

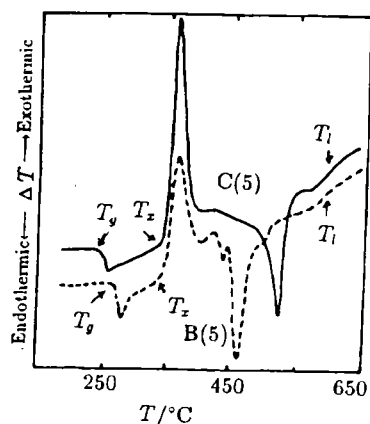


图 6 含有相同浓度 LiF、NaF 的玻璃的 DTA 曲线

Fig.6 The DTA curves of the glass with the same content of LiF and NaF respectively

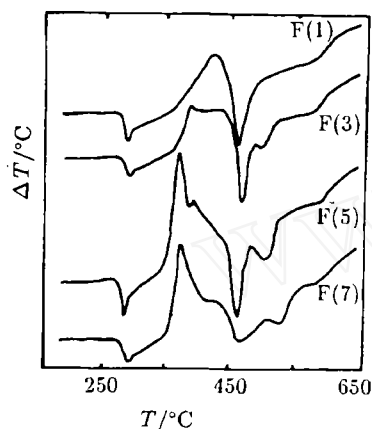


图 7 含有不同浓度  $\text{SrF}_2$  的玻璃的 DTA 曲线

Fig.7 The DTA curves of the glass with different contents of  $\text{SrF}_2$

### 3.3 氟化物对玻璃热膨胀性质的影响

玻璃的热膨胀系数对于玻璃的热成型工艺,如拉制光纤非常重要。拉制光纤时,光纤的芯、包皮玻璃的热膨胀系数要差不多,以便增大光纤的强度,否则,光纤强度降低,甚至在拉制的过程中光纤就会破裂。图 10 是玻璃 C(0) 的热膨胀曲线。表 2 列出了一些玻璃的组成和玻璃在  $100\sim 230^\circ\text{C}$  之间的平均热膨胀系数  $\alpha$ 。玻璃的成分对  $\alpha$  的影响很复杂,  $\alpha$  与组份浓度没有简单的线性关系,这与玻璃的制备工艺、组成的变动对玻璃结构的改变有关。从表 2 可以看出,  $\text{PbF}_2$ 、 $\text{HfF}_4$ 、 $\text{LiF}$  和  $\text{YF}_3$  对改变玻璃热膨胀系数的作用:用  $\text{PbF}_2$  取代  $\text{LiF}$  使  $\alpha$  增大;用  $\text{HfF}_4$  取代  $\text{ZrF}_4$  使  $\alpha$  减小;用  $\text{LiF}$  取代  $\text{NaF}$  使  $\alpha$  减小;玻璃中加入  $\text{YF}_3$  使  $\alpha$  减小。

### 3.2.3 $\text{YF}_3$ 对玻璃形成能力的影响

$\text{YF}_3$  与  $\text{LaF}_3$ 、 $\text{AlF}_3$  的作用一样,它们的目的是通过增大玻璃的粘度而使玻璃的形成能力得到增强<sup>[9]</sup>。由于它们在玻璃中的溶解度小,所以它们的加入量较少。图 9 是在加入  $\text{YF}_3$  前后玻璃的 DTA 曲线。玻璃 A 没有加入  $\text{YF}_3$ ,玻璃 B(0) 加了 3% 的  $\text{YF}_3$ 。从中可以看出,  $\text{YF}_3$  一方面使玻璃的  $T_g$ 、 $T_x$  升高,但  $T_x$  升高更大,所以  $\Delta T$  增大;另一方面析晶温度  $T_i - T_x$  变小,放热峰变得扁平,所以析晶的倾向大大地减小了。因此,  $\text{YF}_3$  用量虽少,但能大大增强玻璃的形成能力。

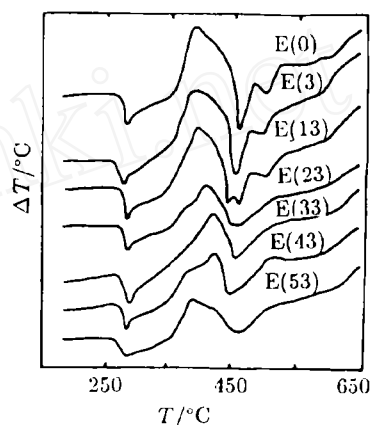


图 8 含有不同浓度  $\text{HfF}_4$  的玻璃的 DTA 曲线

Fig.8 The DTA curves of the glass with different contents of  $\text{HfF}_4$

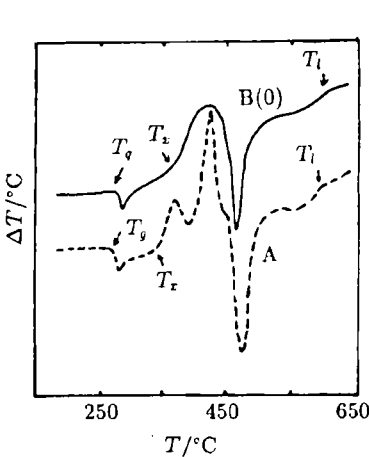


图 9 加入 YF<sub>3</sub> 前后玻璃的 DTA 曲线  
Fig.9 The DTA curves of the glass without YF<sub>3</sub> or with YF<sub>3</sub>

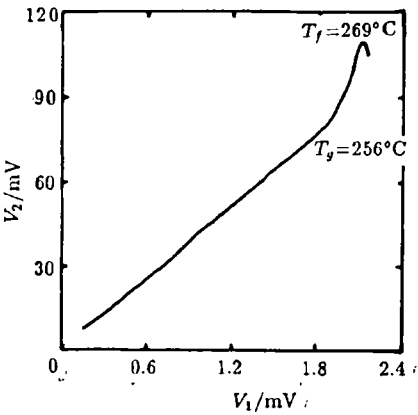


图 10 玻璃 B(0) 的热膨胀曲线  
Fig.10 The thermal expansion curve of the glass B(0)  
V<sub>1</sub>—The output of the thermocouple (mV)  
V<sub>2</sub>—The output of the shift sensor (mV)

表 2 一些氟钨酸盐玻璃的组成和热膨胀系数  $\alpha(100\sim230^{\circ}\text{C})$   
Table 2 The compositions (mol%) and thermal expansion coefficients (100~230°C) of some fluorozirconate glass

Sample No.	ZrF <sub>4</sub>	HfF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	YF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>	NaF	LiF	$\alpha/10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$
A	53		20	4	3			20		234.8
A1	20	33	20	4	3			20		208.5
A2	53		20	4	3				20	208.6
C(0)	52		19	4	3	3			19	198.2
D(9)	52		16	4	3	3	9		13	211.0
D(5)	52		16	4	3	3	5		17	185.5

4 结论

1. PbF<sub>2</sub> 取代 BaF<sub>2</sub> 能增大玻璃的折射率，但使玻璃的形成能力降低。 PbF<sub>2</sub> 取代 LiF 使玻璃的折射率增大。 当 PbF<sub>2</sub> 的含量约为 7%，即 LiF 的含量约为 15% 时，玻璃的形成能力很好。 PbF<sub>2</sub> 取代 LiF 使玻璃的热膨胀系数增大。
2. LiF 取代 NaF 使玻璃的折射率增大，玻璃形成能力降低，热膨胀系数减小。
3. HfF<sub>4</sub> 取代 ZrF<sub>4</sub> 使玻璃的折射率降低很小，在浓度小于 43% 时，使玻璃的形成能力增强，热膨胀系数减小。
4. SrF<sub>2</sub> 取代 BaF<sub>2</sub> 时使玻璃的折射率减小，玻璃形成能力降低。 SrF<sub>2</sub> 的用量应不超过 5%。
5. 玻璃中含有少量的 YF<sub>3</sub> 时，会使玻璃的形成能力大大提高，热膨胀系数减小。

## 参 考 文 献

- 1 Tran D C, Sigel G H, et al. *J. Lightw. Techn.*, 1984, **LT-2**: 566.
- 2 Kanamori T, Terunuma Y, et al. *9th Inter. sym Non-oxide Glasses*, 1994. 74.
- 3 Xie P, Gosnell T R. *Opt. Lett.*, 1995, **20** (9): 1014.
- 4 Funk D S, Carison J W, Eden J G. *Electron. Lett.*, 1994, **30** (22): 1859.
- 5 Piehler D, Craren D. *Electron. Lett.*, 1994, **30** (21): 1759.
- 6 Zhang G Y, Poulain M, Jha A. *9th Inter. Sym. Non-oxide Glasses*, 1994. 102.
- 7 Kang J M, Zhang C S. *8th Inter. Sym. Halide Glasses*, 1992. 310.
- 8 Zhao X J, Sakka S. *J. Mat. Sci.*, 1988, **23**: 3455.
- 9 Koide M, Matusita K, Bomatsu T. *J. Non-cryst. Solids*, 1990, **125** (1-2): 93.

## The Effects of Fluorides on the Properties of Fluorozirconate Glass

LI Maohe HU Hefang LIN Fengying

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences  
Shanghai 201800 China)

## Abstract

Fluorozirconate glass is a good kind of optical material. The paper systematically researched the effects of  $\text{PbF}_4$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{HfF}_4$ ,  $\text{NaF}$  and  $\text{YF}_3$  on the refractive index, glass-forming ability and thermal expansion coefficient of the fluoro-zirconate glass. The results show that  $\text{PbF}_2$  and  $\text{LiF}$  can increase the refractive index of the glass, however,  $\text{SrF}_2$  and  $\text{HfF}_4$  can decrease the refractive index. According to the DTA of the glass, the optimum concentrations of these fluorides in which the glass has good glass-forming ability were determined.

**Key words** fluoro-zirconate glass, refractive index, glass-forming ability, thermal expansion