

內 容 簡 介

本书揭示出简单系玻璃性质与其成分的关系的规律性,并导出实际中采用的按成分计算多组份玻璃的密度、折射率和色散的新方法,这种计算方法比其他已知的计算方法更加与实验符合。其次,根据对上述性质的研究,并考虑到生产经验,作者阐述了自己对硅酸盐玻璃结构的概念。

本书专供从事玻璃生产及有关研究人員参考。同时对該专业的教学人員也有裨益。

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СТЕКОЛ ОТ ИХ СОСТАВА

[苏联] Л. И. Демкина

ОБОРОНГИЗ 1958

*

玻璃性质对其成分依从性的研究

許超、程紹柏、于继宾 譯

*

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

国防工业出版社印刷厂印装

850×1168 1/32 印張 8 1/16 205 千字

1964 年 9 月第一版 1964 年 9 月第一次印刷 印数: 0,001—2,000 册

統一书号: 15034·677 定价: (科八-2)2.00 元

前 言

研究玻璃性质与其成分的依从性有着很大的实践和理论意义。在生产过程中每天都接触到这样一些问题，即制造具有一定性质——光学、力学、化学、热学、电学、工艺学等性质的新型玻璃。这就促使作者研究有关揭示玻璃的这种或那种性质与其成分依从性的问题。近年来已积累了大量的实验资料，这就有助于作者揭示玻璃性质与其成分有关的某些普遍规律并做出有关在个别玻璃性质中所呈现的玻璃结构特点的结论。

本书专供科学院和工厂实验室的工程师与科学工作者之用，在本书内阐述了作者根据玻璃成分研究其光学常数和密度多年的成果。

在第二章至第四章中是专门讨论简单系玻璃，在这些章中表明了状态图和玻璃形成系的其他性质图的结构间相适应的情形，同时也揭示了这些玻璃性质与其成分间的某些量的规律性。

第五章至第八章是探讨多组份玻璃的性质并根据这些玻璃的成分提供了其密度、折射率和色散的新计算方法。在所提出的加和公式中以实验确定了反映“玻璃中氧化物”性质的常数并找出了在玻璃成分变动极大范围内线性方程仍为正确的氧化物分数。

在最后一章中阐述了作者依靠生产经验研究玻璃的不同性质为基础对硅酸盐玻璃结构下的一些概念。作者期望他的结论将有利于建立众所公认的而又尚未有的玻璃形成态理论。

目 录

前言	3
第一章 計算玻璃性质所采用的加和法則	7
一、文献資料	7
二、任务的提出	15
第二章 研究简单玻璃性质与其成分依从性的实验資料	21
一、实验結果的概念形式	23
二、碱-硅酸盐玻璃	31
三、碱金属氧化物的简单硼酸盐玻璃	39
四、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃	45
五、 PbO-SiO_2 二元系玻璃	50
六、結論	61
第三章 临近相区界的玻璃性质不連續变化的原因	63
第四章 二元系玻璃“成分-性质”图的依从規律性	74
一、性质依从于綫性方程式的玻璃	74
二、关于在简单系玻璃中确定氧化物性质的可能性	81
三、“成分-性质”图为曲綫的系統	82
四、“成分-性质”图的曲綫与硅酸盐樂琴射綫結構分析資料的关系	100
五、結構系数值	102
六、計算二元系玻璃性质的公式	104
第五章 加和法則在多組份玻璃性质中的应用	111
一、測定多組份玻璃的加和公式常数的一般方法	112
二、确定加和公式常数的实用方法	117
第六章 由玻璃熔制过程中常用氧化物組成的多組份玻璃 的加和公式常数	124
一、实验資料	124

二、利用試驗資料来近似确定多組份玻璃的加和公式常数·····	132
三、加和公式常数值确定·····	143
第七章 計算多組份玻璃性质的加和公式常数适用范围·····	156
一、氧化硅过剩的玻璃·····	159
二、有过剩硼酐的玻璃·····	164
三、三組份的鉛玻璃·····	175
第八章 加和公式常数的物理意义·····	183
一、结构系数·····	183
二、折射率、色散、密度·····	185
三、特性空間內的氧化物位置·····	188
第九章 玻璃的内部结构概念及其实践意义·····	198
一、玻璃结构的原子-分子概念·····	200
二、連續无程序网状假說·····	201
三、关于在玻璃中形成化合物的假說·····	204
四、在玻璃中形成各种化学成分的聚集体假說·····	214
五、玻璃结构的雜晶假說·····	215
六、結論·····	240
附录·····	242
参考文献·····	254

玻璃性质对其 成分依从性的研究

[苏联] Л. И. 捷姆金娜 著
許超、程紹柏、于继宾 譯

內 容 簡 介

本书揭示出简单系玻璃性质与其成分的关系的规律性,并导出实际中采用的按成分计算多组份玻璃的密度、折射率和色散的新方法,这种计算方法比其他已知的计算方法更加与实验符合。其次,根据对上述性质的研究,并考虑到生产经验,作者阐述了自己对硅酸盐玻璃结构的概念。

本书专供从事玻璃生产及有关研究人員参考。同时对該专业的教学人員也有裨益。

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СТЕКОЛ ОТ ИХ СОСТАВА

[苏联] Л. И. Демкина

ОБОРОНГИЗ 1958

*

玻璃性质对其成分依从性的研究

許超、程紹柏、于继宾 譯

*

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

国防工业出版社印刷厂印装

850×1168 1/32 印張 8 1/16 205 千字

1964 年 9 月第一版 1964 年 9 月第一次印刷 印数: 0,001—2,000 册

統一书号: 15034·677 定价: (科八-2)2.00 元

前 言

研究玻璃性质与其成分的依从性有着很大的实践和理论意义。在生产过程中每天都接触到这样一些问题，即制造具有一定性质——光学、力学、化学、热学、电学、工艺学等性质的新型玻璃。这就促使作者研究有关揭示玻璃的这种或那种性质与其成分依从性的问题。近年来已积累了大量的实验资料，这就有助于作者揭示玻璃性质与其成分有关的某些普遍规律并做出有关在个别玻璃性质中所呈现的玻璃结构特点的结论。

本书专供科学院和工厂实验室的工程师与科学工作者之用，在本书内阐述了作者根据玻璃成分研究其光学常数和密度多年的成果。

在第二章至第四章中是专门讨论简单系玻璃，在这些章中表明了状态图和玻璃形成系的其他性质图的结构间相适应的情形，同时也揭示了这些玻璃性质与其成分间的某些量的规律性。

第五章至第八章是探讨多组份玻璃的性质并根据这些玻璃的成分提供了其密度、折射率和色散的新计算方法。在所提出的加和公式中以实验确定了反映“玻璃中氧化物”性质的常数并找出了在玻璃成分变动极大范围内线性方程仍为正确的氧化物分数。

在最后一章中阐述了作者依靠生产经验研究玻璃的不同性质为基础对硅酸盐玻璃结构下的一些概念。作者期望他的结论将有利于建立众所公认的而又尚未有的玻璃形成态理论。

目 录

前言	3
第一章 計算玻璃性质所采用的加和法則	7
一、文献資料	7
二、任务的提出	15
第二章 研究简单玻璃性质与其成分依从性的实验資料	21
一、实验結果的概念形式	23
二、碱-硅酸盐玻璃	31
三、碱金属氧化物的简单硼酸盐玻璃	39
四、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃	45
五、 PbO-SiO_2 二元系玻璃	50
六、結論	61
第三章 临近相区界的玻璃性质不連續变化的原因	63
第四章 二元系玻璃“成分-性质”图的依从規律性	74
一、性质依从于綫性方程式的玻璃	74
二、关于在简单系玻璃中确定氧化物性质的可能性	81
三、“成分-性质”图为曲綫的系統	82
四、“成分-性质”图的曲綫与硅酸盐樂琴射綫結構分析資料的关系	100
五、結構系数值	102
六、計算二元系玻璃性质的公式	104
第五章 加和法則在多組份玻璃性质中的应用	111
一、測定多組份玻璃的加和公式常数的一般方法	112
二、确定加和公式常数的实用方法	117
第六章 由玻璃熔制过程中常用氧化物組成的多組份玻璃 的加和公式常数	124
一、实验資料	124

二、利用試驗資料来近似确定多組份玻璃的加和公式常数·····	132
三、加和公式常数值确定·····	143
第七章 計算多組份玻璃性质的加和公式常数适用范围·····	156
一、氧化硅过剩的玻璃·····	159
二、有过剩硼酐的玻璃·····	164
三、三組份的鉛玻璃·····	175
第八章 加和公式常数的物理意义·····	183
一、结构系数·····	183
二、折射率、色散、密度·····	185
三、特性空間內的氧化物位置·····	188
第九章 玻璃的内部结构概念及其实践意义·····	198
一、玻璃结构的原子-分子概念·····	200
二、連續无程序网状假說·····	201
三、关于在玻璃中形成化合物的假說·····	204
四、在玻璃中形成各种化学成分的聚集体假說·····	214
五、玻璃结构的雜晶假說·····	215
六、結論·····	240
附录·····	242
参考文献·····	254

第一章 計算玻璃性质所采用的 加和法則

一、文献資料

在确定玻璃的化学成份与物理性质二者間联系的最早著作中，曾設想玻璃性质是由加入玻璃中各个氧化物的性质依照綫性方程式[1]組合而成，这些方程式通常称为“加和性公式”或“加和公式”：

$$p = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 + \dots, \quad (1)$$

式中 p, p_1, p_2, p_3 ——表征玻璃性质及加入玻璃中氧化物性质的参数值(例如，膨脹系数，比容，硬度)；

a_1, a_2, a_3 ——这些氧化物的重量分数。

按这些极簡單的公式計算所得的誤差是很大的。例如，当計算值与測量值間最大誤差为 10% 时，比容較精确的平均差約 2%；膨脹系数較精确的差 5~10% 等。

計算值和測量值之間产生很大誤差的原因有人曾設法解釋为缺少玻璃成份的精确数据[2]，或者加和公式的系数不精确。曾引用了很多著作，在这些著作中提供了一些其他的系数值，其值較之以前所刊载的[2]~[8]有很大的不同；但这个并没有解决問題。

在計算玻璃的体膨脹系数的公式中， p_i 值是引用如表 1 的三位作者的資料(氧化物含量以重量百分数表示)。

在一系列著作中，曾证明有完全肯定地違反加和法則的情况[12]~[14]，特別在簡單的玻璃中[15]~[21]以及在含硼酐的玻璃中[22]~[26]；这点已被随后的一些著作[27]~[37]所肯定地确认。依据两位作者的著作材料[18]，[27]所提出如图 1 的氧化

鈉-氧化硅系的玻璃比重变化情况作为例证;比重变化的特性远离开简单加和性质所应有的直线变化。

表 1

源 出	氧化物系数 $p_i \cdot 10^7$									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO	BaO	ZnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
維恩凱爾 芒和蕭特 [9]	0.8	0.1	5.0	3.0	3.0	1.8	5.0	0.1	8.5	10.0
英格利士 和捷爾涅 爾[10]	0.15	-1.98	0.52	3.18	5.2	0.21	4.89	1.35	11.7	12.96
達奧瓦里 捷爾[11]	0.3	1.5	1.2	3.9	4.8	3.0	6.0	2.1	10.8	13.2

当将硼酐加入到各种不同成份的玻璃中时,所有的玻璃性质开始在一个方向内平稳地变更着,而后,在一定程度上显示出方向的剧烈变化。例如在英格利士[24]的资料上,添加 B₂O₃ 的鈉-鈣

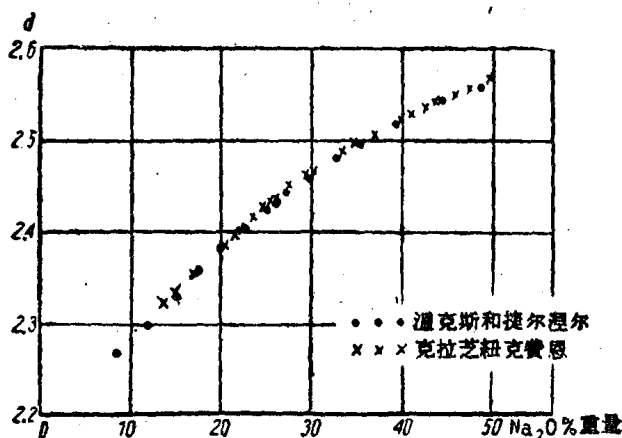


图 1 Na₂O-SiO₂ 二元系玻璃的比重与氧化鈉含量的关系。

玻璃其粘度在开始时增长,当 B₂O₃ 的含量达 15~16% 时达最大值,而后开始下降(图 2)。在捷爾涅爾和溫克斯[25]的研究性著作中,在有关退火温度,密度,折射率上亦能看到同样的曲线。而膨胀系数则发生相反情况。

在計算玻璃的物理性质时，如使用加和法則而造成不利情况总是不奇怪的。在这一方面埃捷略[38]所表达的見解是这样的：“由玻璃成份来計算玻璃的物理性质可能与最初的見解适得其反，目前我們應該承认每种性质应构成自己的单独曲綫，此曲綫在每个特定情况下也将表明所加入玻璃成份中某种氧化物的影响”。相应的研究工作是按照实验材料的积累和寻找經驗的依从关系来进行的，寻找这种依从关系有助于我們控制玻璃的性质。

例如，格里高夫和托馬斯[39]在有順序的改变成份来研究玻璃的电和力学性质后，将其列成表格，以便于用順序修正成份的方法来找出所需性质的玻璃。这种工作在制造技术玻璃和日用玻璃时被广泛地应用着[40]，因为与用加和公式直接計算的方法相比較它能提高如密度，硬度等数据的計算精确度。然而相类似的工作对制造光学玻璃的帮助却很小，这是因为所制造的光学玻璃的成份异常多而复杂的緣故。

由于玻璃成份和性质之間的依从关系呈曲綫性质，所以已提出一系列能更好地与实验相吻合的公式[41]，[42]。例如，在計算玻璃的膨脹系数，折射率和密度时，日略尔和裘布柳尔[43]，[44]提出了拋物綫式的方程式：

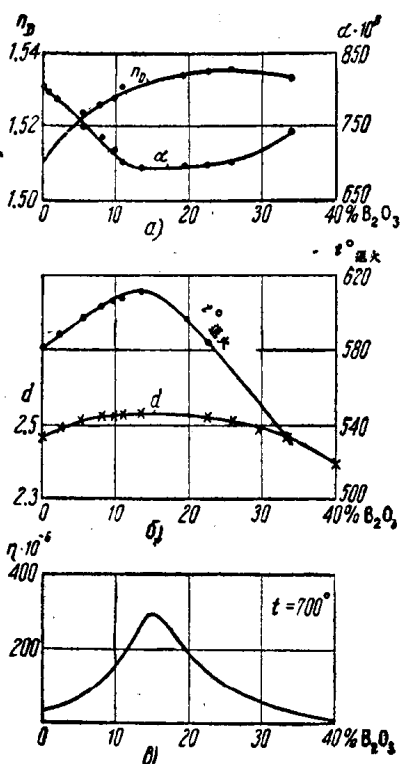


图2 硼硅酸盐玻璃的性质与 B_2O_3 含量的关系：

a—折射率 n_D 和膨脹系数 α ；b—密度 d 和退火温度 t ；c—粘度 η 。

$$n \sum \frac{a}{100} = \sum (ka + la^2), \quad (2)$$

式中 a ——氧化物的重量含重;

k 和 l ——表征每种氧化物的系数。

折射率计算的可能误差是 0.0050—0.0100—0.0200 单位[45], 而这完全不适合对生产上的要求。

这些公式并没有提出任何原则性的新东西, 而仅仅给格里高夫和托马斯在表中所提出的经验规律予以解析公式。

鉴于简单玻璃的密度和折射率与其成份间的依从关系越出了线性范围, 有人曾企图阐明分子折射的函数值是从属于加和法则的[46],[47]。

在比耳特茨, 维依布克和士烈杰尔-特烈格尔的渊博著作中[48], 这一观点获得了最完整的表达, 他们的结论是简单玻璃的分子折射是严格的加和量。然而所引用的数字材料却表明相反: 计算值和测量值之间的误差达 1.5%, 而且在某些成份变更范围内具

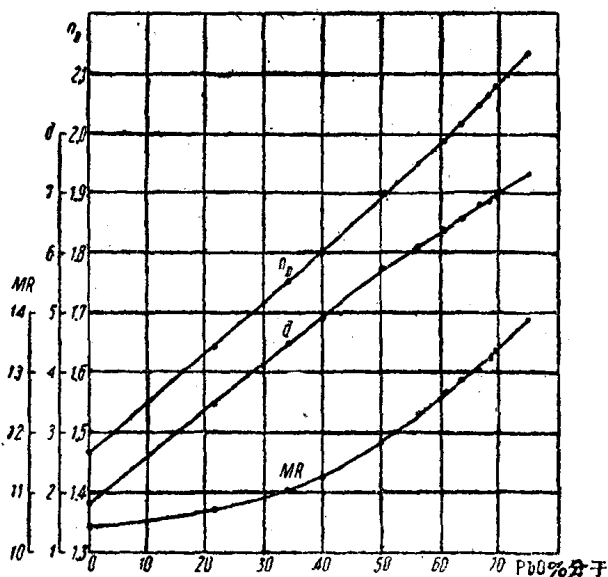


图3 PbO-B₂O₃ 二元系玻璃的性质与氧化铅的分子含量的关系(按格恩利赫资料)。

有相同的符号,也即帶有系統性质。亦确乎如此,大部分著述证明分子折射和玻璃成份間的依从关系是曲綫性质[35],[49],而与計算所用的公式[50]无关。例如在图3上,所引用的 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 双元系玻璃的分子折射变程与 M. C. 格恩利赫的研究性著作[35]相吻合,而在图4上,依照 II. B. 布加利諾夫和 J. II. 捷姆金娜的著作材料所引用的 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 双元系玻璃亦是如此,关于他們的著作材料在后面第二章和第四章中还要詳細叙述。

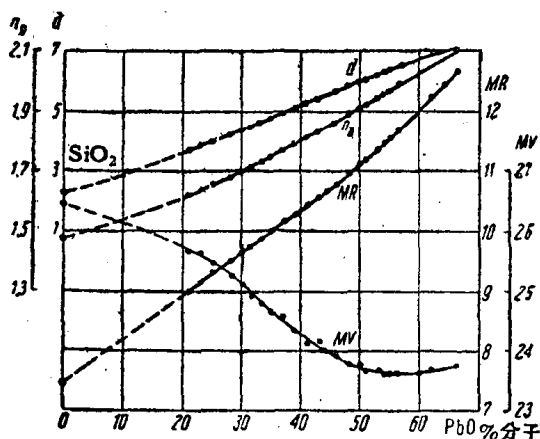


图4 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 双元系玻璃的性质与氧化鉛的分子含量的关系(按布加利諾夫和金基娜資料)。

作者所提出的公式(1)~(2)是根据这一点,即玻璃的性质,是由所引入的氧化物性质汇总而成,并依此寻求玻璃性质与氧化物含量有关的方程式。另外有些研究者[51]~[57]认为不能将玻璃看成是氧化物的簡單組合:它是由一定的化合物所組成,即我們所說的由硅酸盐所組成,其形成虽然縮小了体积,但却越出了簡單的加和性的范囿。

比耳特茨,維依布克和士烈杰尔-特烈格尔[48]在整理了刊載于文献資料上的近400种玻璃密度和成份的材料后,計算了一系列的等体积硅酸盐,按照他們的意見认为密度的精确度可計算到

有相同的符号,也即帶有系統性质。亦确乎如此,大部分著述证明分子折射和玻璃成份間的依从关系是曲綫性质[35],[49],而与計算所用的公式[50]无关。例如在图 3 上,所引用的 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元系玻璃的分子折射变程与 M. C. 格恩利赫的研究性著作[35]相吻合,而在图 4 上,依照 II. B. 布加利諾夫和 Л. Л. 捷姆金娜的著作材料所引用的 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 二元系玻璃亦是如此,关于他們的著作材料在后面第二章和第四章中还要詳細叙述。

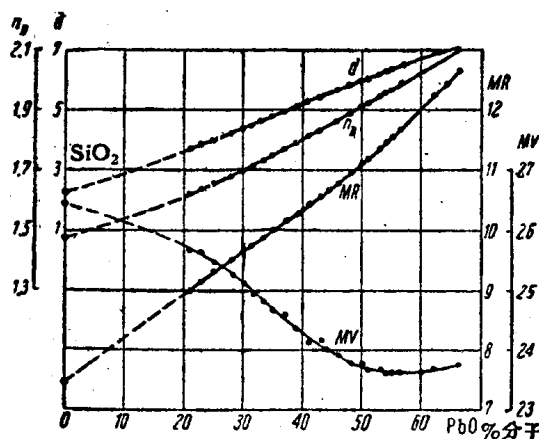


图 4 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 二元系玻璃的性质与氧化鉛的分子含量的关系(按布加利諾夫和金基娜資料)。

作者所提出的公式(1)~(2)是根据这一点,即玻璃的性质,是由所引入的氧化物性质汇总而成,并依此寻求玻璃性质与氧化物含量有关的方程式。另外有些研究者[51]~[57]认为不能将玻璃看成是氧化物的簡單組合:它是由一定的化合物所組成,即我們所說的由硅酸盐所組成,其形成虽然縮小了体积,但却越出了簡單的加和性的范疇。

比耳特茨,維依布克和士烈杰尔-特烈格尔[48]在整理了刊載于文献資料上的近 400 种玻璃密度和成份的材料后,計算了一系列的等体积硅酸盐,按照他們的意見认为密度的精确度可計算到

d ——密度。

用測量密度和按由原子和离子所組成的輻射 r_i 來計算玻璃分子輻射 MR 的方法似乎可以求出玻璃的折射率。然而折射率的測量值和用這種方法所得到的計算值二者差達 1.5%，亦即 0.0100 單位^①。

無論是分子體積或者是離子的分子輻射，它們與離子在玻璃中所形成的那些化合物有關，故很難獲得良好的預期效果。在這裡，作者不得不認為與在玻璃中所設想的離子化合物的相應數值是由於離子所致，這些所設想的離子化合物有可能不符合事實。

在所有進入玻璃成份中的離子，以氧離子所占的體積為最大。比耳特茨和烈姆凱[59]指出，在各種硅酸鹽中，氧的分子體積都相同，精確度達 $\pm 3 \sim 4\%$ 。然而，有些氧離子在其他相鄰的元素離子影響下，遭受到了嚴重的變形。這點得以說明這樣的推測[60]，即當玻璃的成份有很大的變動時，分子體積和分子輻射與加和性間產生的誤差取決於與金屬有關的氧離子輻射。這種設想證實了福揚斯和伊奧斯[61]的材料，他們的材料表明氧的分子輻射與所加化合物的種類有關。

這樣一來，為了研究玻璃性質與其成份間依從性，就必須知道在玻璃中形成了什麼樣的化合物，而這些化合物的性質又如何。要不然就按氧離子輻射[49]，[62]～[67]方面來探討，而這一方面已形成在研究玻璃和晶體性質方面的新方向，但對計算技術玻璃性質所要求的實際精確度方面的可能性是不可能獲得正確的結果的。

K. X. 薩恩[68]的晚期著作也利用了這些觀念，但是，同樣也沒有解決問題。例如，作者雖然研究了很多的氧化物（達 36 種），但仍然不能確定硼酐的係數，而硼酐採用之廣僅次於光學玻璃組

① 原文如此，恐係 0.0150 單位——譯者注。