

颜色玻璃

袁怡松 吴柏诚 罗红旗 编著

轻工业出版社

序 言

玻璃是透明度高的非晶态物质，并可制成各种五彩缤纷，瑰丽绝伦的颜色玻璃。玻璃的着色广泛用于艺术装饰、滤光、信号、激光和荧光等方面，它对人们的日常生活、工农业生产、科学文化和国防建设等都有重要意义。

玻璃的着色不仅关系到各种颜色玻璃的生产，也是一种研究玻璃结构的手段。由于离子的电价，配位，极化以及化学键的性质等结构因素，灵敏地影响玻璃的颜色和光谱特性，因此，人们常常通过玻璃的着色（或光谱特性）来探讨玻璃结构，以及它随玻璃成分的递变规律。

本书较系统地讨论各种颜色玻璃的着色机理，引用当代较新的配位场理论，并对第四周期过渡金属离子的着色机理进行了阐述，并运用该理论解释了影响着色（和光谱特性）的各种因素以及玻璃的结构和玻璃着色的相互关系。

在内容方面，本书力求理论联系实际，并较全面地反映建国以来，我国在颜色玻璃的新工艺、新技术、新成分和新的理论等方面所取得的成果，并适当介绍目前国内外颜色玻璃的水平和发展动态。

作者编著本书在综述各家之长，博采众议，积自己多年来在这一领域的研究心得和体会，进行总结，归纳和选编。

本书第一，二，三，九章由袁怡松编写，第四，五，七，十章由吴柏诚编写，第六，八章由罗红旗编写。

在本书编写过程中得到洪荷英，巫羲琴，汪晖等同志的帮助，特在此致谢。

书中谬误不足之处，竭诚欢迎读者批评指正。

目 录

第一章 颜色玻璃的基本理论	(1)
第一节 物质的颜色.....	(1)
第二节 玻璃结构和光吸收.....	(4)
第三节 离子的电子层结构与光吸收关系.....	(18)
第四节 荷移吸收光谱.....	(21)
第二章 离子着色玻璃的理论探讨	(46)
第一节 第四周期过渡金属离子的光谱特性.....	(46)
第二节 配位场理论.....	(57)
第三节 影响吸收带波长位置的因素.....	(66)
第四节 离子的价态与光谱特性.....	(70)
第三章 离子着色玻璃	(76)
第一节 几种常见离子的着色.....	(76)
第二节 混合着色剂着色玻璃.....	(94)
第三节 稀土氧化物着色玻璃.....	(107)
第四章 硒、硫及其化合物的着色	(122)
第一节 硒、硫化物的着色机理.....	(122)
第二节 硫化镉和硒硫化镉的着色.....	(129)
第三节 硒硫化镉玻璃的制造工艺.....	(140)
第四节 硒硫化物着色玻璃制造中若干问题的 探讨.....	(149)
第五节 硫化锑着色玻璃.....	(156)
第六节 硫硒着色玻璃.....	(167)

第七节	琥珀色玻璃·····	(171)
第五章	金属胶体着色玻璃·····	(189)
第一节	金属胶体的着色机理·····	(189)
第二节	胶体铜、银、金着色玻璃的光谱特性·····	(191)
第三节	铜红玻璃·····	(193)
第六章	乳浊玻璃·····	(216)
第一节	玻璃乳浊机理·····	(217)
第二节	氟化物乳浊玻璃·····	(220)
第三节	硫酸盐与氟化物的混合乳浊玻璃·····	(237)
第四节	磷酸盐乳浊玻璃·····	(241)
第五节	分相乳浊玻璃·····	(245)
第六节	颜色乳浊玻璃·····	(247)
第七章	紫外与红外玻璃·····	(250)
第一节	透紫外线玻璃·····	(251)
第二节	吸紫外线玻璃·····	(258)
第三节	透红外线玻璃·····	(262)
第四节	吸红外线玻璃·····	(274)
第八章	玻璃的其它着色方法·····	(280)
第一节	热喷涂着色·····	(280)
第二节	感光着色·····	(285)
第三节	光致变色玻璃·····	(289)
第四节	扩散着色·····	(297)
第五节	玻璃辐射着色·····	(304)
第九章	玻璃的脱色·····	(308)
第十章	颜色玻璃的光谱特性与颜色图的应用·····	(312)
第一节	颜色玻璃的色度计算·····	(312)

第二节 三色图..... (320)

第三节 三色图的应用..... (332)

附录

附表 1 上海工业玻璃一厂部分信号玻璃
色度坐标范围..... (351)

附表 2 无锡人民玻璃厂部分信号色度坐
标范围..... (352)

附图 1 航海信号玻璃色坐标范围图..... (354)

附图 2 机场信号玻璃色坐标范围图..... (355)

附图 3 铁路信号玻璃色坐标范围图..... (356)

附图 4 城市交通信号玻璃色坐标范围图..... (357)

参考文献..... (358)

单位换算和物理常数..... (360)

第一章 颜色玻璃的基本理论

第一节 物质的颜色

一、光 与 色

物质的颜色与光密切相关，它是物质对光选择性反射（或透过）的物理现象之一。无论多么绚丽的颜色，如果没有发光体的照射（例如在黑夜），便成一片漆黑，什么颜色也看不见。

我们知道，当太阳光（白光）通过棱镜之后由于不同波长的光在介质中的传播速度不同，从而改变了前进方向，折射成一条红、橙、黄、绿、青、蓝，紫的光带。雨后天空中出现的长虹，是空气中的水汽把太阳光（白光）分解成七色光的自然现象。这些都说明太阳光也是由各种不同波长的颜色光所组成的。当白光投射在不透明物体表面时，一部分波长的光被物体所吸收；另一部分波长的光则从物体表面反射回来，因而呈现出各种不同的颜色。

我们人眼所能感觉到可见光的波长是很“狭窄的波段”。凡波长长于 $0.77\mu\text{m}$ 的是红外线。波长短于 $0.39\mu\text{m}$ 的是紫外线，这二部分的光人眼都无法看见。

当物体反射出某种颜色波长的光，而为人眼所能看到的却是被反射出来的该种颜色。各种物体对白光的反射和吸收是不同的，因而也就呈现出一片绚丽多彩的世界。例如硫化汞（ HgS ）吸收紫光和蓝光，强烈地散射橙黄色的光，所

以硫化汞是橙黄色的。又如绿色的树在白光照射下散射绿光，所以是绿色的。如物体吸收白光中全部波长的光，则呈现黑色；相反，如全不吸收全部反射，则呈现白色。如对所有波长的光有一定吸收，而且吸收程度又相差不多，则呈现灰色。当白光投射于透明物体时，如全不吸收且全部透过，则呈现无色。如一部分被吸收，一部分透过，则呈现透过部分光的颜色。

由此可见物体产生颜色，主要是反射和吸收的作用所致，而且这种反射和吸收是带选择性的，因而可以认为颜色的来源是光源——发光体，光源里面包含什么色光，物体就只能在这些色光里作选择性的吸收和反射，从而产生一定的颜色，不可能创造出光源里面不包含有的颜色。

颜料产生的颜色不同于物体对发光体的选择性吸收和反射，它主要是吸收作用，将两种或几种颜料相混合，就可以得到另一种颜色。

二、颜色起因

物质颜色的产生一般是：1. 因物质本身的自发发光而产生；2. 物质本身并不发光，但能选择性地反射或透过发光体所发射的光而形成颜色。

前者是物质受外来（化学或物理）能量的激发之后，物质内部原子的价电子从低能轨道跃迁到高能轨道上，而处于高能轨道的电子是不稳定的，它又会跳回到低能轨道。在这个过程中就会释放出部分能量，这一部分能量就往往以光或热等形式释放出来。因为不同的物质均有其固有的能级和能参与跃迁的电子数，因此它们的辐射能量也不同。能量不同的电磁波（频率不同的单色光）对眼睛的刺激量也不同，

从而就引起有不同颜色的感觉。所以只要激发态与基态之间的能量差处于可见光的能量范围，它就会吸收相应能量波长的光而呈现出一定的颜色。

三、影响物质颜色的因素

这里主要是指无机物的颜色，影响无机物颜色的主要因素有：离子的电子层结构，离子的极化，络合物的形成，温度和分散度等。

1. 离子的电子层结构

从量子力学理论可以证明，含有自旋平行电子的离子即具有 d^x ($x=1\sim9$) 和 f^x ($x=1\sim13$) 结构的离子，它们的激发态和基态的能量比较接近，一般只要可见光就可以使它们激发，所以这类离子是有颜色的。如果离子中的电子自旋都已配对，则离子都是没有颜色的(有关离子的电子层结构与颜色的关系详见第三节)。

2. 离子的极化

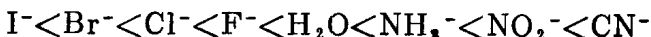
一般离子是有色的，它们的化合物也是有颜色的，但是无色的离子由于离子间的极化有时也可能形成有色化合物，例如 Ag^+ 和 I^- 都是无色的，但 AgI 却是黄色，这是离子极化的结果。极化以后，电子能级也随着改变，使激发态和基态的能量差变小，因此吸收可见光中某一定波长的光而变为有色。一般化合物的颜色随离子极化程度的增大而变深。

3. 络合物的形成

金属离子与配位体形成络离子后，可使激发态与基态的能级差有所改变，因而引起颜色的改变。例如：硫酸铜溶于水呈现蓝色($Cu(H_2O)_4^{2+}$)，加入盐酸后呈现绿色($CuCl_4^{2-}$)，如加入氨水则变成深蓝色($Cu(NH_3)_4^{2+}$)。一般

说，络离子的颜色将随配位体对中心着色离子的作用增加而导致配位场强度增加，使吸收带向能量较高的短波方向移动。

各种配位体对中心着色离子的作用大小大致如下：



4. 温度

物质的颜色往往随温度升高而向长波区移动，这是由于温度升高时，基态与激发态的能量趋于接近，使吸收带向长波移动的结果。例如：硫化镉（CdS）随温度的升高，由浅黄转变为橙黄色，最后又转变为橙红色。

5. 分散度

物质的分散度不同，对不同波长的光散射作用也不同，因而就会呈现出不同的颜色。例如：金属胶体着色的金红玻璃；金粒子 $<20\text{nm}$ 为弱黄， $20\sim50\text{nm}$ 为红色， $50\sim100\text{nm}$ 为紫红色， $100\sim150\text{nm}$ 为蓝色， $>150\text{nm}$ 将会发生金粒子的沉底现象。

表面平滑的金属有一定的光泽和颜色，但金属粉末却是黑色的。这是由于粉末表面不平，入射光线经过多次反射多次吸收后就几乎全部被吸收，所以呈现黑色。

第二节 玻璃结构和光吸收

玻璃结构对玻璃光吸收和着色有重要的作用。本节试图从近代玻璃结构的观点论述玻璃成分、结构与玻璃在紫外、可见和红外区光吸收之间的关系。

多少世纪以来，玻璃的透明度和颜色一直是最引人注目的性质之一，正是因为这些特性，玻璃给人类社会的文明产

生了不可估量的作用。

一般氧化物玻璃如硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐玻璃，由于它们的键强度相当大，由电子激发而引起的本征吸收都处于远紫外区，因此在可见光区和近红外区一般都没有光吸收，玻璃也没有颜色。玻璃在紫外光谱区的光吸收是由于价带-导带之间电子跃迁的结果，而玻璃中分子-原子（或原子团）的振动是造成在红外光谱区低能吸收截止现象的原因。在可见光谱区内的光吸收，一般是由紫外电子吸收限尾部和红外振动吸收限尾部延伸到可见区或引入杂质所引起的。

一、硅酸盐玻璃结构与光吸收

1. 石英玻璃

硅原子的基态是 $(\text{Ne}) 3s^2 3p^2$ （ p 轨道未充满， d 轨道是空的），氧原子的基态是 $(\text{He}) 2s^2 2p^4$ （ p 轨道有孤对电子）。当硅原子与氧原子化合时， Si 用 sp^3 杂化轨道而 O 用 sp 杂化轨道生成 4 个 $\text{Si} \rightarrow \text{O} \sigma$ 配键（见图 1 所示）。但氧上面的孤对 p 电子还要与硅上面的空轨道形成 $p-d\pi$ 配键（见图 2 所示）。由图可见 $\text{Si}-\text{O}$ 键具有多重键的性质。

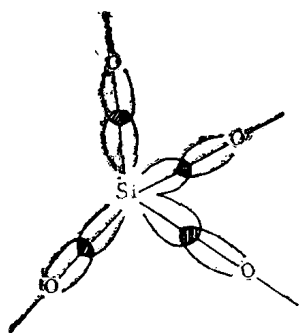


图 1 $\text{Si}-\text{O}$ 键 (σ 键)

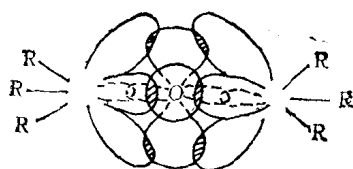


图 2 $p-d\pi$ 配键

硅原子的 sp^3 杂化的四个杂化轨道的指向与四面体构型相一致(见图 3 所示)。因此与氧化合时形成硅氧四面体, 它是一切硅酸盐物质的基本结构单元。在四个氧与硅原子化合而形成硅氧四面体时, 四个氧的孤对电子都争相占用硅原子的空 $3d$ 轨道, 并趋于平衡(即 4 个 $Si-O$ 键的 π 键成分 是 等 同 的)。故在石英玻璃中硅氧四面体的 4 个 $Si-O$ 键的键长、键能是相等的。

菲利浦 (Philipp) 测定 α 结晶石英与石英玻璃的 紫 外 反 射 光 谱, 如 图 4 所 示。由 图 可 见, α 结 晶 石 英 与 石 英 玻 璃 的 反 射 光 谱 极 为 类 似, 它 们 的 吸 收 峰 分 别 位 于 $10.2, 11.7, 14.3$ 和 $17.2eV$ 。它们的反射光谱相似性, 表明吸收机理与网络的长程周期性并无多大关系, 因此可以认为, 紫外吸收可能是由单个 $[SiO_4]$ 四面体或硅氧四面体群的近程有序

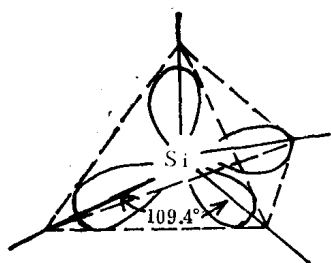


图 3 Si的 sp^3 杂化轨道

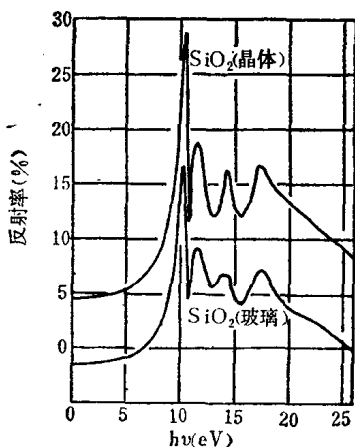


图 4 α 结晶石英与石英玻璃的紫外反射光谱

的电子跃迁产生的结果。

在红外区，石英玻璃在 $2.7\mu\text{m}$ 处有一水吸收带，并在 480 、 800 、 1100cm^{-1} 附近有三个红外振动吸收带，它们分别是由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 扩张（拉伸）振动，硅离子位移和 $\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动引起的。图5是石英玻璃和三种石英变体的红外吸收光谱。由图可见，石英和石英玻璃的红外吸收光谱基本相似，在 1100 、 800 和 450cm^{-1} 附近有三个特征吸收峰。在高压石英玻璃中，由于配位发生变化（六配位），使 $\text{Si}-\text{O}$ 拉伸频率产生显著位移（ $1078 \rightarrow 885\text{cm}^{-1}$ ）。

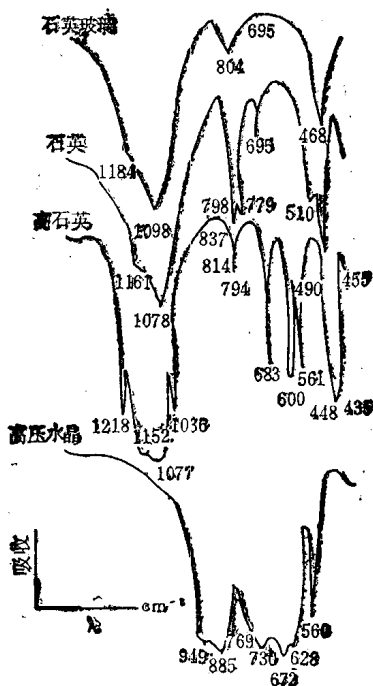


图5 石英玻璃和三种石英变体的红外吸收光谱

2. 碱硅酸盐玻璃

试以 SiO_2 和 Na_2O 的反应过程来论述钠硅玻璃的结构(如图6所示)。

在熔融的条件下,当石英砂(SiO_2)中加入 Na_2O 后,使硅氧键断裂,出现 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ 形式的非桥氧。在 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ 键中,因非桥氧受到 Na^+ 的极化程度小,它的价电子比较“自由”,能有效地利用硅原子的空d轨道,使 $\equiv\text{Si}-\text{O}$ 非桥键的 π 键成分增加,导致键能增大,使 $\text{Si}-\text{O}$ 键长减小(即图6中a所示)。而在同一硅氧四面体中的其它三个氧原子上的价电子利用硅原子的空d轨道的程度相对下降,致使这三个 $\text{Si}-\text{O}$ 桥键的 π 键成分减小,导致 $\text{Si}-\text{O}$ 键长增大,键能减弱(即图6中b所示)。 $\text{Si}-\text{O}$ 键能的减弱,使石英砂

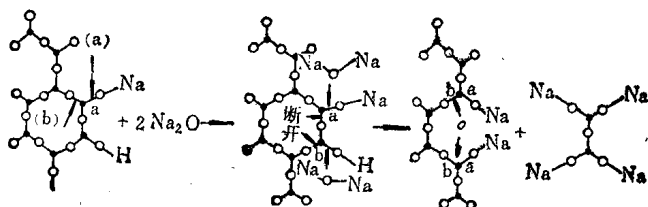


图6 碱金属氧化物对三维硅氧网络的侵蚀

表面成为易受“攻击”的弱点,在反应过程中生成二聚体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$ (或其它低聚物),并与石英颗粒脱离,与此同时在断键外形成新的 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ 键,其邻近的键成为新的弱点,这样分化反应会一直继续下去直至达到平衡。

石英玻璃具有优异的透紫外性能,紫外吸收限波长位于真空紫外光谱区 $0.16\mu\text{m}$ (8.0eV)附近,短于该波长的光就会被吸收掉。这种吸收限是由于 $\text{Si}-\text{O}$ 网络中的价带电子激发到高能态的导带能级所致。

碱硅酸盐玻璃可以看作是在石英玻璃中加入碱金属氧化物，使硅氧键发生断裂，出现非桥氧，使硅氧四面体和三维网络失去原有的完整性和对称性，结果使玻璃结构减弱，疏松，并导致一系列物理化学性能变差。

在石英玻璃中加入少量 Li_2O 、 Na_2O 或 K_2O (0.05~0.5mol%)，会使玻璃在紫外区的吸收限明显地向长波区方向移动，而且在0.15~0.2 μm 波长范围内的光吸收随着碱金属氧化物含量的增加而直线上升。已经证明，这些现象均和结构中非桥氧的产生密切相关。这是因为非桥氧上的价带与导带能级间的能量差小于桥氧的缘故。在这方面，碱金属离子的场强对非桥氧上价带电子的激活能也有重要的作用。例如：

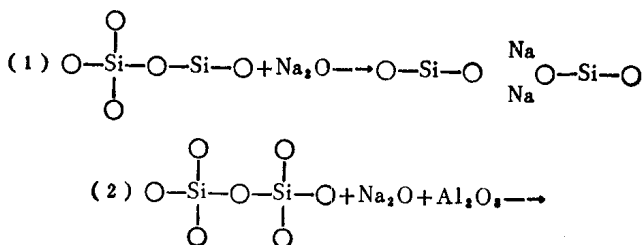
Li_2O SiO_2 玻璃的吸收限在6.6eV

Na_2O SiO_2 玻璃的吸收限在5.97eV

K_2O SiO_2 玻璃的吸收限在5.8eV

按碱离子场强大小顺序为 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ，故它们的紫外吸收限波长顺序影响为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 。

在碱硅酸盐玻璃中加入氧化铝后，紫外吸收限又将回复到更高能量的位置，这是由于铝以 $[\text{AlO}_4]$ 四面体进入网络使非桥氧浓度下降造成的，如图7所示。



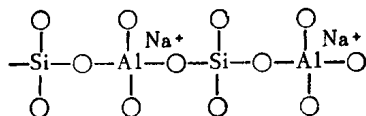


图 7 氧化铝在碱硅酸盐玻璃中的作用

- (1) 加入 Na_2O 后, SiO_2 网络产生非桥氧离子
- (2) 在碱硅酸盐玻璃中加入 Al_2O_3 后, 使桥氧离子浓度增加

在钠硅玻璃中加入碱土金属氧化物, 将使紫外吸收限向长波移动 (如图 8 所示)。

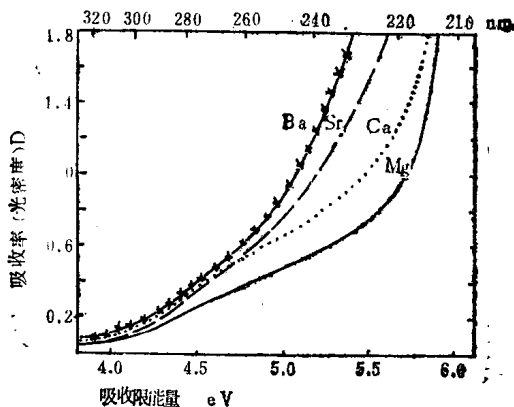


图 8 碱土金属氧化物对钠硅玻璃紫外吸收限的影响

由图 8 可以看出, 随着碱土金属阳离子场强的减小, 使紫外吸收限向长波方向移动。

实验证明, 在钠硅玻璃中加入 B_2O_3 会使吸收限向短波方向移动, 显然这与 B_2O_3 形成四配位, 使玻璃中非桥氧浓度下降有关。随着 B_2O_3 含量的增加 (在一定范围内) 紫外吸收限不断向短波方向移动。

在 SiO_2 中加入碱所引起的结构变化,对红外光谱也产生显著的影响。在钠硅玻璃中随着 Na_2O 含量的增加,在 1100cm^{-1} 代表 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (桥氧)的扩张峰的峰值不断降低,而在 $940\sim 950\text{cm}^{-1}$ 附近将出现新的第二条较低频率的吸收峰(如图9所示),它是由于 $\text{Si}-\text{O}^-$ 非桥氧基团的键扩张振动产生的。

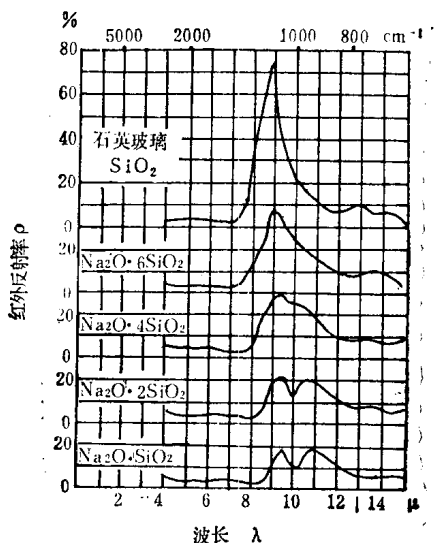


图9 石英玻璃和钠硅玻璃的红外反射曲线

二、硼酸盐玻璃结构与光吸收

1. B_2O_3 玻璃结构

硼原子的基态为 $[\text{He}] 2s^2 2p^1$, s 轨道的 s 电子可以被激发到 p 轨道形成 sp^2 杂化轨道,这三个轨道呈正平面三角形指向。氧原子用 sp 杂化和硼化合,这样在 B_2O_3 玻璃结构中,每个硼原子同时与三个氧原子形成 σ 键,而每个氧原