

玻璃译丛

第四輯

上海市硅酸盐学会編

上海市科学技术編译館

《玻璃译丛》简介

为了满足广大科技人员的要求,从1963年10月起,由上海市硅酸盐学会(主编)和上海市科学技术翻译馆(编辑出版)创办了《玻璃译丛》,在全国各地新华书店公开发行。

本译丛是以当前国内生产建设的需要为主,并适当考虑长远的和新技术的需要,将国外期刊、文献、专利等方面所介绍的有关科学技术成果和经验,通过全译、编译等形式加以编辑出版,为生产单位的工程技术人员、科学研究人员、高等院校有关专业的师生及其他人员提供参考资料。

《玻璃译丛》是综合性刊物,内容包括:玻璃的基础理论和工艺理论,玻璃的物理化学性质及测试方法,玻璃工艺生产技术和控制检验方法,玻璃的池窑结构和机械设各,以及搪瓷生产工艺技术等。

《玻璃译丛》是不定期刊物,约三个月出版一辑,每辑定价约0.55元。各地读者可向当地新华书店购买或预订(出版日期及内容简介请注意《科技新书目》的预告)。如有困难,亦可直接向上海市科学技术翻译馆(地址:上海市南昌路59号;银行帐号:卢湾区办淮二分理处5134121)洽购。

欢迎广大读者对本译丛的选题、编译、出版、发行等各方面提出宝贵的意见或要求(来信请寄上海市科学技术翻译馆第三编辑室)。

上海市硅酸盐学会
上海市科学技术翻译馆

玻 璃 译 丛

第四辑

上海市硅酸盐学会编

上海市科学技术翻译馆出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

商务印书馆上海厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 4 字数 130,000
1964年9月第1版 1964年9月第1次印刷
印数 1—5,000

编 号: 66·232

定 价: 0.55元

目 录

形成玻璃-結晶結構初級阶段的若干規律	1
侵蝕剂对硅酸盐玻璃侵蝕反应的机理	6
气体对玻璃的反应	12
掌握 3C-4 电真空玻璃在池窑中的 熔 制	15
二氧化鈾用作玻璃的澄清剂和脱色剂	18
耐热橘黄色滤光玻璃	22
几种捷克斯洛伐克仪器玻璃的成分与性能	24
玻璃熔窑结构的改革	30
换热式玻璃池窑	32
林希-44 型制瓶机的結構和工作原理	35
制造薄壁空心玻璃制品的 UM8S 自动成型机	40
向坩埚式玻璃熔窑加料的新設備	44
石英玻璃中痕量杂质的測定	45
影响鈷珉琅颜色的因素	51
文摘	56
国外技术动态	64

81.58083
115
:4

形成玻璃-結晶結構初級阶段的若干規律*

И. И. Китайгородский, Э. М. Рабинович, В. П. Шелюбский

本文研討若干有关微晶玻璃形成机理的实验与理論数据,并試图从在加入物上結晶的一般理論来进行闡述。

如所周知,作为制造微晶玻璃的晶核剂,应用以下不同物质:

- (1) 較易溶于硅酸盐玻璃的氧化物(TiO_2 , ZrO_2), 过渡金属离子(Cr^{3+} , V^{5+} , Ni^{2+} 等);
- (2) 少量引入玻璃內能形成 80~100 埃胶态晶粒的贵金属和銅;
- (3) 在硅酸盐玻璃中有有限溶解的氧化物, 后者的引入可在玻璃冷却时以初晶相析出, 或在热处理时以次晶相析出。

介穩分层——含鈦玻璃 微晶化的初級阶段

在含鈦玻璃中, 晶核的形成可能与晶化前的分层有关。图 1 是两种具有介穩分液作用状态图的类型。第一种类型(图 1a) 具有稳定的分液区。凡熔体組成(如点 1) 位于这个区域, 在冷却时便会自发地分为两种玻璃相。如果組成在穩定分液区附近(如点 2), 熔体在快速冷却时不分层, 但在低于 T'' 温度进行二次热处理时, 便会落到分液区, 这是由于在降低温度时分液区介穩地扩展的緣故。CaO- TiO_2 - SiO_2 系可以作为上述系統的例子。

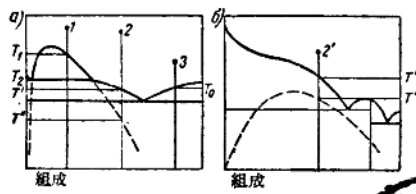


图 1 两种具有介穩分液作用的状态图 (虛綫表示介穩分層范围)

第二种类型状态图则不具有稳定的分液区, 但

液相綫具有 S 形, 而且存在較接近水平的部分(图 1b), 这証明有分层的傾向。在这样的系統中, 可能存在完全位于液相綫下的分液层。BaO- SiO_2 系就是这样的例子。

分层現象在很多存在两个或两个以上具有高电荷(z)与离子半徑(r)小的阳离子的熔体中可以观察到。場强(z/r^2)大的阳离子(如 Si^{4+})强烈地极化四周氧离子, 建立了可靠的屏蔽, 从而阻碍了其他阳离子的屏蔽。大的阳离子(如 Cs^+ , Rb^+ , K^+)以高的配位数来保証屏蔽。此外, 由于这些阳离子的电荷較小, 从而也降低了屏蔽的要求。因而, 除含硅以外的其他只含有弱的碱金属离子的熔体的結構是比較均匀的。如果第二个阳离子具有大的場强, 那么为了屏蔽两种阳离子, 必須使整个結構改組。这样, 在熔体中大致形成了两种原子团。在每一种原子团內部主要集合了一种强阳离子, 从而形成了出現介穩(Li^+ , Ba^{2+})或穩定(Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+})分层区域的先决条件。这些原子团的化学組成与結構同第二个液相的晶核相似。一系列的研究

* 玻璃态向晶态轉化(即析晶)过程的研究是玻璃科学中的重大課題之一。很早以来就知道玻璃的析晶过程分为两个相互联系的过程: 即晶核的形成与晶体的长大。但是由于缺乏强有力的研究工具, 一系列的問題尚未进行过深入的探索。自从发现微晶玻璃以来(在苏联文献中一般广泛地称为玻璃-結晶材料), 上述問題的現實性更为迫切, 因为只有系統掌握微晶化的規律, 才能广泛地制造出各种类型的、具有不同系統的需要性能的微晶玻璃。本文比較深入地綜述了微晶化(或称为玻璃-結晶結構的形成)的初級阶段的机理与条件。主要圍繞两种类型的微晶化过程: 1. 以金属胶粒誘导析晶(或称催化析晶); 2. 通过分液作用形成粒滴而析晶(如含鈦玻璃)。根据第一种类型的微晶化, 初級阶段时胶态金属顆粒与沉析在它上面的硅酸盐的临界晶体, 按大小来比較, 具有相似的数量級, 二者之間应存在一定的結晶学相似性, 晶格常数变值不能超过 10~15%。根据第二种类型的微晶化(主要是指含鈦玻璃), 应当存在由分液作用产生的滴状顆粒, 后者一般比沉析出的硅酸盐的临界晶体要大一个数量級左右, 而結晶学相似性并不成为必要的条件。——譯者注

1954 11 2
07499

工作都表明,甚至在高于开始分层温度时,存在着熔体的超微不均匀结构。

介稳分液现象与上述具有分层倾向的玻璃的特征结构及冷却时产生的过程的动力学有关。形成结晶相或第二液相晶核时,系统自由能 ΔA 的变化为转变成新相时分子(离子)化学位的变化与新表面形成功之和,即:

$$\Delta A = (\mu_i - \mu_1) nV + F\sigma \quad (1)$$

式中, $i=2$ 或 3 ;

μ_1, μ_2, μ_3 ——相应于(未分层的)液体、新液相与结晶相中形成相的分子(离子)的分子化学位;

n ——形成相单位体积中的分子数;

V 与 F ——相应于新相晶核的体积与表面积;

σ ——晶核与介质分界面上的表面能。

当 $\mu_1 < \mu_2$ (温度低于液相线温度或分层开始的温度)时,由于(1)式中的第二项的影响, ΔA 与晶核大小关系曲线可达最高值。这个最高值相应于产生相的临界晶核的形成功 Δ_k (所谓临界晶核就是稳定性最小的晶核,后者通过起伏而形成,然后随着自由能减小而生长)。当形成相颗粒尺寸超过临界晶核尺寸一个数量级或者更多些时,式(1)中的第二项的绝对值就要比第一项的绝对值小得多。在这种情况下,整个系统的自由能 A 与温度的关系将与离子化学位关系相似。图1所示的四种组成的化学位与温度的关系示于图2。

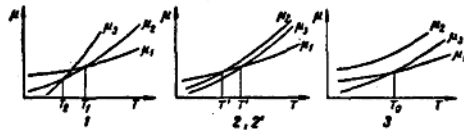


图2 相应于组成1, 2, 2', 3(见图1)时离子化学位 μ 与温度的关系示意图

μ_1 ——在尚未分层的液体中; μ_2 ——在第二液相中;
 μ_3 ——在结晶相中(温度的符号与图1同)

由图2可见,在介稳分液区内(组成2与2'低于温度 T'' 时), $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3$ (或 $A_1 > A_2 > A_3$)。换言之,从整体上看,析晶比分层在能量上是有利的。介稳分层,作为一个先于析晶的过程,是由于两个动力因素——决定系统内离子交换速度的活化能 U 与新相临界晶核的形成功 Δ_k ——的作用结果而产生的。这些因素与新相晶核形成速度 I 有关,可用下式表示:

$$I = K e^{-\frac{U}{RT}} e^{-\frac{\Delta_k}{RT}} \quad (2)$$

式中, T ——绝对温度;

R ——通用气体常数;

β ——波尔茨曼常数;

K ——常数。

在具有微不均匀结果的玻璃中,为了产生结晶相的晶核,原子团间需要强烈的离子交换(这些原子团是由两种强的阳离子形成的)。另一方面,为使在这样的玻璃内产生第二液相的晶核,需要在每种原子团内进行不大的改组。后者可在 $\mu_1 > \mu_2$ 的条件下实现。由此,在这种类型的熔体中,分层过程的活化能 U_{12} 可以比析晶过程的活化能 U_{13} 小得多。

组成位于介稳分液区而未分层的玻璃的微不均匀结构,可能会导致二液体界面的表面能比晶-液界面的小。因而,临界晶核的形成在分层时可能比析晶时小,这是由于:虽然 $(\mu_1 - \mu_2) < (\mu_1 - \mu_3)$,但在式(1)中,第二项的值有所减小的结果。

由式(2)可见, U 与 Δ_k 值的下降,使新相晶核形成速度显著加快,因此,对 $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3$ 的玻璃而言,分层过程成为玻璃中的初次相变。当 $\mu_2 > \mu_1$ 时,分层现象则变得不可能(譬如在温度高于 T'' 时的组成2与2'以及在一切实温度下的组成3,见图1与2)。

在介稳分层后析晶时,经常形成介稳晶相,而且所形成相的数目不与相律符合。这种现象可以解释为:相律仅探讨平衡过程,而并不注意动力学过程。因为介稳分层现象本身是由于系统个别原子团间物质交换速度较小而产生的,因而可以假定:在很多场合下,两个玻璃相间的扩散速度较每个玻璃相的析晶速度为小。

假定在这种情况下忽略扩散,那么每个玻璃相可以大致地看作为孤立系统,因而可能的相数就要加倍。不言而喻,析出的晶相组成将符合于根据状态图对每个玻璃相分别进行平衡析晶时应当析出的晶相。然而,假如在较高温度时有足够长的恒温时间,由于再结晶,介稳相就可以为稳定相所取代。

在一系列的情况下,可以观察到介稳分层过程与析晶过程分别地进行。图3是一种含钛玻璃试样的电子显微照相。在700、750或800°(图3a, b, c)处理一小时后的试样照片上可以看到相当多的第二相颗粒。甚至在同样温度恒温两小时后,试样的外形及其密度(在四位有效数字内)都没有变化。

在上述温度下先恒温2小时,然后在1000°恒温1小时,试样都丧失了透明性。从图3d, e可以看出,在700与800°预先恒温的试样中,第二相颗粒连结成了约3000埃大小的滴状颗粒。虽然(根据电

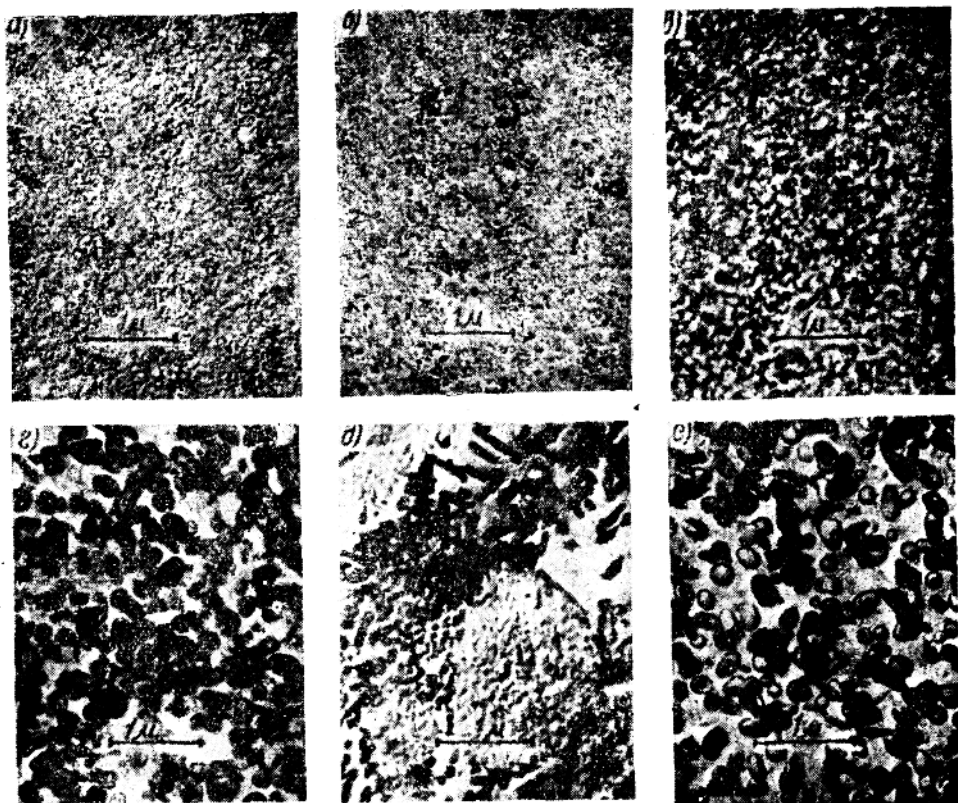


图3 含铜玻璃试样的电子显微照相

a—在 700° 处理 1 小时；b—在 750° 处理 1 小时；c—在 800° 处理 1 小时（将试样先在
a—700°，b—750°，c—800° 处理 2 小时，然后均在 1000° 再处理 1 小时）

子显微镜照相)第二相的数量可达百分之几十,但在试样的 X 射线相上并未发现结晶相的衍射线条,而它们的密度变化,同该组成最高变化值相比,可达 4%。这种变化不仅可以归因于析晶,也可能由分层现象所致。当然,这些试样中的滴状颗粒实际上尚未开始析晶。在 750° 预处理的试样中(图 3, d)可以看到树枝状的晶体构造和具有 1000~2000 埃的长方形晶体。看来,正是在这些颗粒——也包括分液相的表面——上开始玻璃基本部分的析晶。在此试样中的结晶相可用 X-射线相加以确定。根据密度的变化,估计结晶相可达 70%。

以玻璃中的金属胶粒作为

硅酸盐的结晶中心

金属附加物 Cu, Ag, Au, Pt, Rh, Pd 对析晶

影响的机理与以上所述不同。这些晶核剂的特点是：它们在硅酸盐玻璃中极易还原(即从离子态转到不带电荷的状态),在玻璃中的溶解度极小。因此,它们的引入量一般极少。这实际上并不影响玻璃组成在状态图上的位置和玻璃析晶前的性质(若干光学性质除外)。根据 X-射线相可以确定,在铜或金着色的玻璃中存在着金属态铜或金,它们的晶格常数与块状金属的无差别。

胶体状金属晶粒的诱导影响在于,金属晶格与析出的硅酸盐晶格具有结晶学上的相似性。这种相似性的准则可以归纳为两种物质的晶格线性常数或倍数的差在 10~15% 幅度内变化,或者是晶角相似。

应当指出,属于何种晶系在这儿并无实际意义。具有晶轴 a 与 $1, 3a$ 的等轴离子晶体并不同晶,而具有接近于 $2a$, $a/2$ 与 $1.5a$ 晶轴与近似 90° 晶角的三斜晶体则符合于三维均为晶轴 a 的等轴晶体。

以 α -方石英晶体(等轴面心晶体, $a=7.16$ 埃, 见图4,a)在铜晶体(等轴面心, $a_0=3.61$ 埃, $2a_0 \approx a$)上的形成为例。由于在铜晶体的晶面上没有固定于晶格结点中的电荷, α -方石英(001)晶面的氧离子的分布借助于色散力而进行。后者使离子分布到由四个紧密接触的铜原子所形成的空穴中去。根据晶胞的大小, 可以看到, 空穴每隔一个为氧离子所占据(图4,b)。同时, α -方石英的晶格沿每个轴向增长了0.8% ($\frac{2a_0-a}{a} \times 100\%$)。在图4b上, 晶格的变形没有画出。

O^{2-} 的离子半径(1.32 埃)实际上与铜的原子半径(1.35 埃)相符合。当然, 不仅两种晶体的晶格大小相互接近, 而且 α -方石英晶体中氧离子面网(001)的构形也与铜的晶面相似。这种情况更加促使定向晶化, 同时使铜-方石英介面上的表面能大大下降。铜对组成点位于方石英初晶区的玻璃析晶的诱导影响已用实验方法加以证实。

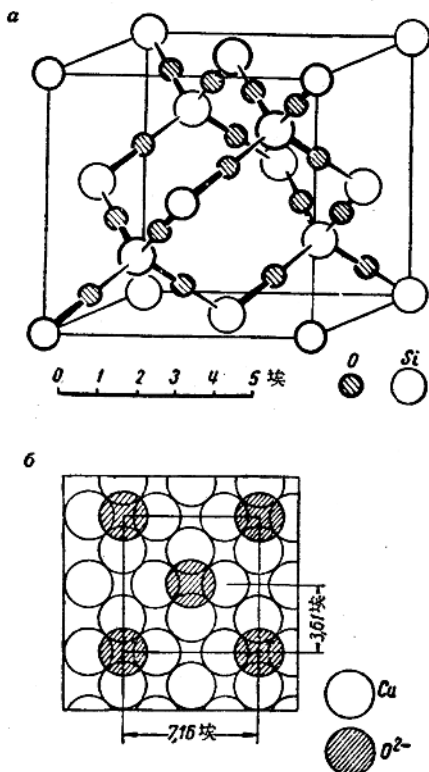


图 4

a— α -方石英晶胞的示意图; b—在立方晶体铜的(001)晶面上形成 α -方石英(001)晶面的示意图

钨胶粒对组成接近于 $NaPO_3$ 的磷酸盐玻璃与锂硅酸盐玻璃析晶的影响, 看来, 同样可以用钨与磷酸盐($NaPO_3$ 与 $Na_4P_2O_7$)或 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 间的结晶学相似性, 而不是微分层现象, 来解释。在磷酸盐系统中的 $Na_2O-P_2O_5$ 系中, 玻璃的组成接近于 $NaPO_3$ 时具有正常的液相线这一事实更加说明了上述假设的正确性。在这种情况下, $\mu_2 > \mu_1$, 因而, 在钨的影响下, 熔体分层的可能性就较小, 因为引入胶粒改变过程的动力学仅由于(1)式中第二项数值或活化能 U 减小才形成的。然而, 在文献中还没有找到能证实钨粒上析晶的结晶学机理的 $NaPO_3$ 与 $Na_4P_2O_7$ 晶格常数。

在钨存在的条件下, 组成为 $Li_2O \cdot 4SiO_2$ 的玻璃中的二硅酸锂(菱形, $a=5.80$ 埃, $b=14.66$ 埃, $c=4.81$ 埃)析晶作用的强化应归因于 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 晶面(002)与钨($a_0=3.91$ 埃)的晶面(011)间的结晶学相似性。在这种情况下, 二硅酸盐的(002)面应该沿 a 轴压缩4.5%而沿 b 轴伸长13.5%。当二硅酸锂的(002)面附析在晶体钨的(011)面上时, 沿 b 轴的伸长减小至7%, 因此, 这样的定向可能性较大。

当 $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3$ 时, 胶粒作为相变的中心, 能促进介稳微分层作用, 然而, 甚至金属与硅酸盐初晶相的晶格具有不大的相似性时, 由于晶核形成强烈的减少, 过程应该趋向于能量较有利的结晶的方面。图5是组成相应于榴石-钙斜长石-硅灰石三元系低熔点的玻璃试样的电子显微照相。在一种玻璃中不加入银, 另一种中加入0.6%银(在此, 还在两种玻璃的配合料中加入0.5%金属钨)。

于梯温炉中, 在温度达到恒定前加热2小时, 然后恒温2小时。在这样的条件下, 不加入银的玻璃, 在 $880 \sim 900^\circ$ 出现乳浊现象, 形成了明显的滴状颗粒(这说明玻璃中最初的相变大概是介稳微分层现象), 然后滴状颗粒开始析晶(根据X-射线相, 在试样中发现榴石、钙斜长石与硅灰石, 因而这是与系统的状态图相符合的。当从熔体中直接析晶时, 上述晶相一般呈片状析出)。

当引入银时, 玻璃在较低温度($750 \sim 780^\circ$)开始混浊。这并非由分液作用, 而是由析晶作用所引起的。上述现象可由形成不同大小的、具有棱面的颗粒得到证明(图5,b)。用X-射线对结构进行分析, 可以发现, 在试样中只存在硅灰石 β - $CaSiO_3$ (三斜晶系, $a=7.88$ 埃, $b=7.27$ 埃, $c=7.03$ 埃, $\alpha=90^\circ$, $\beta=95^\circ 16'$, $\gamma=103^\circ 25'$)。当银($a_0=4.07$ 埃)的(001)晶面上上长上硅灰石(001)晶面时, 后者在一个轴向伸

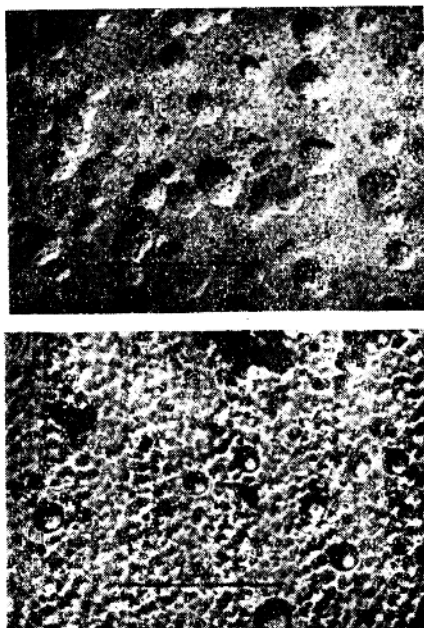


图5 组成相应于矽石-钙斜长石-硅
石灰三元系低熔点的玻璃试样的
电子显微照相

a —不加银的玻璃试样,热处理条件:在 900°
前加热时间——2 小时,于上述温度下恒温
时间——2 小时; b —加入 0.6% 银的试样,
热处理条件:在 780° 前加热时间——2 小
时,于上述温度下恒温时间——2 小时

长 3.6% $\left(\frac{2a_0 - a}{a} \cdot 100\%\right)$,而在另一个轴向上则伸
长 12% $\left(\frac{2a_0 - b}{b} \cdot 100\%\right)$ 。

氟化物对玻璃析晶的影响同样地可以归因于它
们的晶格同钠长石、钙斜长石、云母的晶格的相似
性。

促进硅酸盐玻璃析晶的金属胶粒的大小要比在
钛玻璃中的结晶中心小一个数量级。在锂铝硅酸盐
感光玻璃中,引起偏硅酸锂析晶的金粒具有 80 埃(约
10000 原子),而金的临界微晶粒,可以是仅由 3~4
个原子构成的。80 埃大致相当于 Li_2SiO_3 临界晶核
大小的数量级。

玻璃的微晶化——在附加 物上析晶的特殊情况

为什么金属对玻璃析晶的诱导影响一般仅在具

有结晶学相似性时才会产生,而含钛玻璃则只需要
较发展的界面,甚至可在非晶体的颗粒上进行析晶?
下面将从在附加物上析晶的一般理论来讨论这个问
题。

当某物质在另一物质上结晶时,会降低临界晶
核的形成功,会影响形成晶体相对于晶座*的定向作
用,从而使结晶与晶座界面间的表面能具有最低值。
当晶体以它同晶座表面结构相似的一面生长在晶座
上时就会产生这种现象。

在晶体形成时以一定的晶面沉析在晶座上的情
况下,最常见的是一级定向,但不存在它们相互间的
定向作用。如果形成的晶体以一定的晶面并按严格
规定的方向沉析在晶座上时,结晶学相似性应当属
于较少见的二级定向。

在晶座上析晶时,晶核的平衡形式是可以改变
的。假如在晶座面上的立方晶核转变成具有高为 h
与正方面的边长为 $2l$ 的平行六面体晶核,那么平衡
形式应为:

$$\frac{h}{l} = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}} + 1 \quad (3)$$

式中,指数 1, 2, 3 分别为介稳相,形成的晶核与晶
座。

在平面晶座上,临界晶核的形成功 A'_k 可用下
式表示:

$$A'_k = A_k \frac{h}{2l} = A_k \left(\frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{2\sigma_{12}} + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

式中, A_k ——在均匀相中临界立方晶核的形成功。

由此看来,当结构相似性增加时($\sigma_{12} \rightarrow \sigma_{13}$,
 $\sigma_{23} \rightarrow 0$),晶核的平衡形式趋于二维形式($\frac{h}{2l} \rightarrow 0$),
而它的形成功则趋于 0。在任何情况下,在平面晶
座上晶核的形成功都要比在均相内为小($\frac{h}{2l} < 1$)。

如果晶座颗粒曲率的半径(当然也包括 r 的大
小)至少比生成晶体的临界大小 r_k 超过一个数量
级,那么,显然可以将晶座颗粒表面当作平面。在曲
面上形成晶核的情况下,则还应估计到形成晶核的
弯曲能 E_k ; 当弯曲程度较大时, $A'_k + E_k$ 的数值可
能超过 A_k 值,因而在均相内析晶就比较有利。

当 r 接近 r_k 时,形成晶核的构形愈接近于晶座
的构形,则 E_k 值就愈小。此外,在晶核与晶座界面
上的表面能 σ_{23} 愈小,那么(4)式中的 A'_k 值也将愈小。

(下转第 11 页)

* 原文为 Подложка, 意指硅酸盐晶体所附析的介质
颗粒, 暂译“晶座”。——译者注

侵蝕剂对硅酸盐玻璃侵蝕反应的机理

第 I 部分 亲电与亲核侵蝕反应的机理

S. M. Budd

从所发表的許多有关玻璃化学性质的論著中可以看出,作者大多以玻璃被侵蝕的深度作为理論探討和試驗条件的基础。一般认为,玻璃的侵蝕可以分为两个阶段。在酸性及中性溶液中,侵蝕是以侵蝕剂与玻璃之間的离子交换为代表性的反应。道格拉斯与埃沙德(Douglas & Isard)^[1]曾經指出,对鈉鈣硅玻璃而言,这种侵蝕的速率取决于玻璃中鈉离子的扩散速率(註1)。另一类侵蝕反应(主要发生在碱性溶液中)的特点是玻璃网络结构的解聚。舒馬歇与希韦特(Schumacher & Schweite)^[2]曾經指出,从这种侵蝕总結果中可以看出,在单位時間內,侵蝕速率是一个恒值。

本文将闡述玻璃被侵蝕过程中化学反应的机理。这里所依据的化学反应,对玻璃被侵蝕的速率問題可能不会起主导作用,但是,如果对此类化学反应(指表面反应——譯者注)有充分的認識,就很有可能对玻璃被侵蝕的整个过程有一个更清晰的概念。

本文第 I 部分将提出一个方案,用以說明硅酸盐玻璃的化学反应机理。这个方案是依据休斯及英戈等(Hughes, Ingold, et al.)^[3]从 1930 年以来用以解釋有机化合物的反应所提出的学說(註2)。近年来,他們又将研究工作扩展至硅有机化合物方面,使后者的反应机理也納入了这个学說的範圍内。

本文的第 II 及第 III 部分将发表实验結果,并結合这个假定的反应机理进行討論。

侵蝕剂的分类

在本方案中,把侵蝕剂分为两类:亲电剂与亲核剂。前者以玻璃结构中电子过剩的部分作为侵蝕对象;后者的侵蝕对象是结构中电子缺少的部分。各种侵蝕剂可以按照它們的化学活潑性进行分级。几种重要侵蝕剂的实例如下(註3):

O^{2-}	强亲核剂
OH^-	强亲核剂
F^-	中等亲核剂
H^+ (或 H_3O^+)	强亲电剂

酸类(H-X),特别是强酸,例如 H-Cl, H- HSO_4 等,都是典型的亲电剂。象用气态酸进行玻璃的表面处理以提高其化学稳定性,就是以它們的亲电性能为依据的。酸类水溶液的亲电性能,是与它們在电离时产生 H_3O^+ 离子有关(註4)。

碱类(M-OH)都是典型的亲核剂,它們在水溶液中电离产生 OH^- 离子。常用的碱有 NaOH, KOH, NH_4OH 等(註5)。

水是一个特殊例子。它是弱电解质,电离时产生微量 H_3O^+ 与 OH^- 离子,因此能同时供給亲电与亲核两种侵蝕剂。这一点是水对玻璃起侵蝕作用的主要因素。水是极性分子,具有弱亲核剂的性质,因此,也可能对玻璃的侵蝕起一定的作用。

玻璃结构中侵蝕点的位置

一般认为,简单硅酸盐玻璃是由极性硅氧键的連續网络及一些不連續部分(网络間隙——譯者注)所构成的。在网络不連續部分中出現帶有一个負电荷的单键氧(非桥氧——譯者注)。为了保持系統的电中性,帶正电荷的金属离子(M^+ , 例如 Na^+ , Ca^{2+} 等)就出現在这种不連續地位的附近(如图 1 所示)。

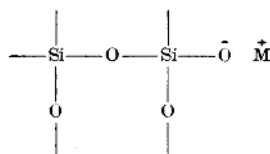


图 1 玻璃网络不連續性与金属阳离子

金属离子(M^+)都帶有正电荷。它們在玻璃結

构中必然受到亲核剂侵蚀。但这种侵蚀对一价和二价阳离子来讲,可能性是很小的,因为这些离子都有极稳定的独立结构(注6)。三价铝若以 Al^{3+} 离子形式存在于玻璃结构中,则有可能受到亲核侵蚀,结果形成较稳定的四价 Al^- 离子(注7)。

总之,可以不把金属离子当作玻璃结构中被侵蚀中心点之一。至于它们在侵蚀过程中被移入溶液的现象,可以假定,大都是属于电势效应下扩散作用的结果。

带有负电荷的非桥氧要受到亲电侵蚀。例如,单纯用酸(H^+ 或 H_3O^+)处理的玻璃,就会产生 $Si-OH$ 基团。当然,这是一个很普通的反应,只能认为它是属于带负电荷硅酸根离子的水解反应。它与弱酸的酸根离子在氢离子存在下的水解反应是一样的。

在玻璃主体结构的部分,硅原子较易受到亲核侵蚀;桥氧原子则较易受到亲电侵蚀。这类侵蚀可以归因于硅氧键的电性不对称(注8)。这种说法,可以从埃伦等(Allen et al)^[4] 研究硅有机化合物反应机理的成果中得到证实(注9)。

侵蚀的机理

本文所谈的侵蚀机理,是根据侵蚀剂的种类及网络被侵蚀地位的不同来设计的。下面所提出的几个机理方案,在图解中都用一个过渡态来阐明反应的过程。所谓过渡态,就是反应从始态(反应物)到达终态(生成物)的过程中,在能级图解上具有最高势能的中間产物的一种结构。在这些机理图解中,虚线表示键在断裂或生成过程瞬间的向性键;电荷的增量符号(δ)表示电子云在中性原子间迁移的倾向。

(1) 亲电剂对非桥氧的亲电侵蚀

图2是这种反应的侵蚀机理。在这个反应中,负电荷从非桥氧移向酸根(X),因而迫使玻璃结构中的 M^+ 离子换位。结果,玻璃表面便形成一层硅酸结构($=Si-OH$),而 M^+ 则以水化离子形态移入溶液,或以晶格离子出现在 MX 晶体中。后一个事实,可以在用气态 HCl 处理热的钠钙硅玻璃时(此时玻璃表面出现了开花式的 $NaCl$ 的粉末(注10))看到。

在上述机理方案中,如果以水化氢离子(H_3O^+)作为玻璃的侵蚀剂,那末图解中的 $H-X$ 应改为 $H_3O^+-X^-$ 。此时,反应是在酸性溶液中进行的,其

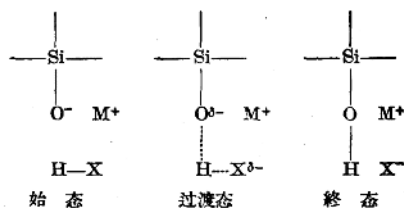


图2 亲电剂对非桥氧的亲电侵蚀

实质类似一般的水解反应或离子交换。

(2) 亲核剂对网络硅原子的亲核侵蚀

这种侵蚀类型可用下面三个例子说明:

(a) O^{2-} 离子的侵蚀反应:

图3是这种反应的机理。在这个反应过程中,氧离子(O^{2-})的负电荷移向玻璃,同时,金属离子(图中未标出——译者注)也进入玻璃结构以维持系统的电中性。结果,使硅氧桥($Si-O-Si$)断裂,网络发生解聚。这种说法,当然可以理解为网络变性剂(低价金属氧化物——译者注)在玻璃结构中所起的效应的一种解释;也可以说明金属氧化物溶解于玻璃后所造成的结果。

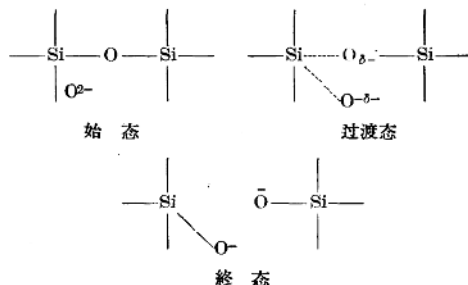


图3 氧离子对网络硅原子的亲核侵蚀

(b) OH^- 离子的侵蚀反应:

图4是这种反应的机理(注11)。根据图解中所示的终态,网络断裂处出现了一个负电荷。这个负电荷可以通过两种途径被中和。其一,靠阳离子 M^+ (图中未标出——译者注)的扩散作用从溶液进入玻璃结构(注12)。其二,可由水中的 H_3O^+ 离子对这个负电荷发生亲电反应,使系统达到电中性(注13)。后一个反应意味着 OH^- 离子在溶液中的再生,因而说明 OH^- 离子在其对网络的侵蚀过程中起着催化作用。碱溶液侵蚀玻璃的速率要比水快得多,这是因为碱比水能供给更多的 OH^- 离子。

在有机化学方面,类似本类型反应的机理,已经被研究得很清楚。许多有机反应,特别是针对饱和

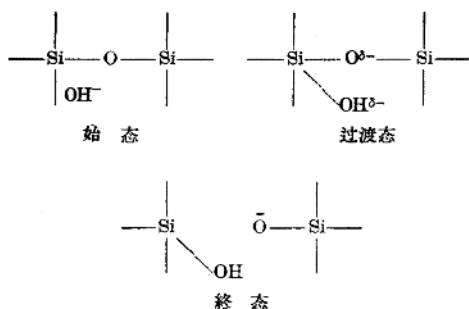


图4 氢氧离子对网络硅原子的亲核侵蚀

碳原子的侵蚀反应, 都可以按图5所表示的机理方式进行。可以看出, 图5所表示的与图4所设计的玻璃被侵蚀的模型是属于同一基本机理(即新键的生成与旧键的断裂是同时发生的), 并具有相似的过渡态。



图5 氢氧离子对饱和碳原子的亲核侵蚀

(c) H_2O 分子的侵蚀反应:

水分子具有极性, 其负电荷偏向氧原子, 因而它对有机化合物的反应往往起弱亲核剂的作用。不过, 它的亲核性远比氢氧离子小, 因而只有在 OH^- 离子浓度很低的条件下(即低 pH), 才可以观察到它的真正作用(注 14)。

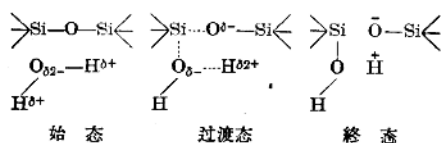


图6 水分子对网络硅原子的亲核侵蚀

水分子对硅酸盐玻璃的亲核反应, 可以从高温高压下水蒸汽对玻璃的侵蚀作用中看到。图6是这个反应的机理(注 15)。图解中的终态, 其中有一半用一个 $=Si-O^-$ 离子和一个质子(H^+)表示。这两种离子应很快地结合, 因此, 实际上终态包括两个 $=Si-OH$ 基团。上述机理同柯其安(Kirkjian)与鲁塞尔(Russell)^[5]及莫尔逊(Moulson)与罗伯特(Roberts)^[6]所考察的结果是一致的(注 16)。

(3) 硅氧网络同时受亲核及亲电侵蚀

网络结构中的桥氧虽有可能受到亲电侵蚀, 但实际上并不容易, 因为侵蚀的结果必须导致 $O-Si$ 键的断裂, 这一点氢离子的效能是不能胜任的。不过, 假若硅原子同时受到亲核侵蚀, 则桥氧就容易发生亲电侵蚀, 并会因而反复加剧硅原子方面的亲核反应。显然, 若要同时发生亲电及亲核的侵蚀, 所用的试剂就必须同时含有强亲电剂及强亲核剂。按照常规, 这种要求是十分矛盾的, 这可以从 H^+ 与 OH^- 无法在水中同时大量存在的实际例子中看出。但是, 氢氟酸却能满足这种特殊要求(注 17)。 F^- 离子是中等亲核剂, 在 H^+ 离子存在下, 它就会强烈地对网络同时发生亲电及亲核侵蚀(注 18)。图7表示这个反应的机理(注 19)。

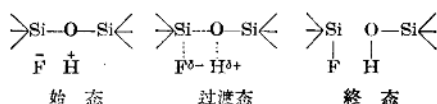


图7 氢氟酸对硅氧网络同时产生亲核及亲电侵蚀

结 论

1. 本文对玻璃的化学侵蚀提出了两个主要类型: 带负电中心的亲电侵蚀, 及带正电中心的亲核侵蚀。
2. 在硅酸盐玻璃方面, 亲电侵蚀发生在带负电荷非桥氧的原子上。侵蚀这个位置的亲电剂, 有 H^+ (或 H_3O^+) 及气态的 HCl 与 H_2SO_4 等(注 20)。
3. 在硅酸盐玻璃方面, 亲核侵蚀发生在网络的硅原子上。 O^{2-} 及 OH^- 是两个主要亲核剂(注 21)。在侵蚀点上同时发生硅氧向性键的断裂与生成, 是这些离子侵蚀的特征。
4. HF 等对玻璃的网络同时发生亲电及亲核侵蚀。两种侵蚀相互加强, 因而产生十分剧烈的作用(注 22)。

参 考 文 献

- [1] Douglas, R. W. & Isard, J. O. J. Soc. Glass Tech. 33, 289 (1949).
- [2] Schumacher & Schweite, Glastechn. Ber. 33 (1), 1 (1960).
- [3] Ingold, C. K. J. Chem. Soc. 526 (1933); Hughes, E. D., Ingold, C. K. et al. J. Chem.

- Soc., 236, 244 (1935); J. Chem. Soc., 225 (1936); J. Chem. Soc., 1252 (1937); J. Chem. Soc., 925~979 (1940); J. Chem. Soc., 173, 968 (1946); J. Chem. Soc., 2918 (1954).
- [4] Allen, A. D. et. al. J. Chem. Soc. 3668 (1957).
- [5] Kurkjian, C. R. & Russell, L. E. J. Soc. Glass Tech. 42, 130 T. (1958).
- [6] Moulson, A. J. & Roberts, J. P. Trans. Brit. Ceram. Soc. 59 (9), 388 (1960).

譯者注解

[注1] 道格拉斯(R. W. Douglas)等在1961年曾對他們過去所得出的結論提出疑問，認為利用鈉離子擴散速率來說明玻璃侵蝕速率是過份簡單的一個假定；這個假定與新的實驗事實存在着很大的矛盾。他們指出，水對鈉(或鉀)鈣硅玻璃的侵蝕，可以分為兩個機理階段：在最初階段， Na_2O (或 K_2O) 與 SiO_2 的侵蝕量都是與時間的平方根成正比；後一階段， Na_2O (或 K_2O)、 SiO_2 及 CaO 的侵蝕量與時間成正比 (參看 Phys. Chem. Glasses 2 (1961) 179~205 或《玻璃譯叢》第三輯《水對玻璃的侵蝕反應》)。

[注2] 親電取代與親核取代的學說，最初是用于闡明位於飽和碳原子上取代反應的機理，以後發展到好多方面。這類反應普遍發生在極性分子化合物之間，類似離子化合物的復分解。不同之處在於：前者的反應從始態至終態都要通過一個過渡態。過渡態能否順利生成，首先取決於 C-X 鍵的極性，而 C-X 鍵的極性又取決於分子的結構、基及功能團的影響，溶劑及溶質的效應等；其次，取決於親電劑或親核劑的性質與強度。用 $\rightarrow$ 代表電子云的偏向，則親電取代發生在 $\text{C} \leftarrow \text{X}$ 鍵，親核取代發生在 $\text{C} \rightarrow \text{X}$ 鍵。親電劑一般是陽離子，親核劑是陰離子，但也包括許多極性分子化合物。作者指出，取代反應可能同時通過兩種方式發生，即單分子反應(一級)及雙分子反應(二級)。在雙分子反應中，反應物(C-X)與侵蝕劑(W-Y)形成過

渡態中間產物 $\begin{pmatrix} \text{C} & \text{X} \\ & \text{Y} \\ & \text{W} \end{pmatrix}$ ，其特點是會使舊鍵

(C-X)的斷裂與新鍵(C-Y)的生成同時發生。因此，反應速率較快，並隨侵蝕劑濃度的提高而加速。他們還研究了分子結構的空間阻礙對這兩類取代反應的重大影響[參看 J. Chem. Soc., 173, 968 (1946)]。

[注3] 有機化學方面：親電劑代表能提供帶正電荷

基團的化合物(例如 HNO_3 在硝化反應時的 NO_2^+ ， $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3$ 在溴化反應時的 Br^+ ， HCl 在加成反應時的 H^+ 等)；親核劑則代表能提供帶負電荷的基團的化合物(例如 KCN 的 CN^- ， NaOCH_3 的 CH_3O^- ，水解及氨解反應中的 OH^- 及 NH_2^- 等)。

無機化學方面：所有陽離子都是不同程度的親電劑；所有陰離子都是不同程度的親核劑。陽離子的價愈高及半徑愈小，親電能力愈大。非惰性氣體型比惰性氣體型的陽離子有較高的親電能力，因為前者在結構上處於電子不完全狀態。因此， H^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等都是強親電劑；而 Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 等則都是弱親電劑。陰離子的親核能力取決於它們所形成的酸的強度。強酸的陰離子(Cl^- ， NO_3^- ， SO_4^{2-})都是弱親核劑，而弱酸的陰離子(PO_4^{3-} ， CO_3^{2-} ，有機酸根離子)都是強親核劑。磷酸鹽、檸檬酸鹽及酒石酸鹽等對玻璃有侵蝕作用，其原因之一就在於此。

極性分子是不同程度的親電劑或親核劑。酸性的(SO_2 ， H_2S ， HCl)屬於親電劑，碱性的(NH_3 ， H_2O ，胺類，絡合劑)屬於親核劑。氣體對玻璃的侵蝕都屬於這一類。

[注4] 此句為譯者添加。強酸弱碱的鹽類(ZnCl_2 ， FeCl_3 ， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)也是親電劑。這與它們的陽離子的親電性能及水解產生 H_3O^+ 離子有關 ($\text{pH} < 4$)。

[注5] 本段為譯者添加。弱酸強碱的鹽類(Na_2CO_3 ， Na_2S ， Na_3PO_4)也是親核劑。這與它們的陰離子的親核性能及水解產生 OH^- 離子有關 ($\text{pH} > 10$)。

[注6] 惰性氣體的結構，例如 Na^+ ， Ca^{2+} 等。

[注7] 四價 Al^{3+} 離子是指相當於 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 絡離子。它可溶于碱性溶液，但不受碱的侵蝕。在低鋁玻璃中， Al^{3+} 離子應以四配位存在於網絡結構中，可用 $[(\equiv\text{Si}-\text{O})_4\text{Al}]^-$ 代表。它的四配位是由四個電價完成的，因而也具有 Al^{3+} 絡離子的形式。此時， Al^{3+} 離子帶有負電荷，又處於網絡結構中，故不受 OH^- 離子的親核侵蝕，也不被溶解。含鋁較高的玻璃，可能有一部分 Al^{3+} 離子是處於網穴結構中(六配位，其中三個是電價，三個是配價)。此時， Al^{3+} 離子具有正電性，可被碱侵蝕並被移入溶液中。含鋁玻璃有較好的抗碱性，這與鋁以 Al^{3+} 絡離子形態處於網絡中有关 (“阻塞作用”)。

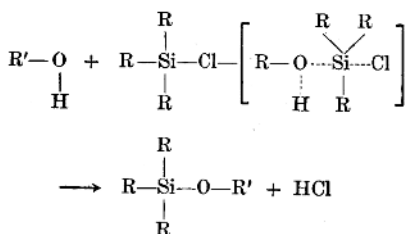
[注8] 網絡中， $\text{Si}-\text{O}$ 鍵的電性雖不對稱(極性)，但由橋氧組成的 SiO_4 四面體的電性及結構却非常對稱，且網絡是連續的，故純 SiO_2 玻璃就表現出

高度化学稳定性。网穴中，出现了 SiO_4^- 四面体，其结构与电性都不对称。非桥氧的电子云被四面体中心 Si^{4+} 离子所极化($\text{Si} \leftarrow \text{O}^-$)，因而排斥(或诱导)其余三个硅氧键的电子云偏向桥氧原子($\text{O} \leftarrow \text{Si}$)，并使它们的键的极性显著提高。 SiO_4^-

四面体的电性结构，可以 $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \\ \text{O} \leftarrow \text{Si} \leftarrow \text{O}^- \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 代表。由

此，译者认为亲核侵蚀应发生在 SiO_4^- 的硅原子上面。同样的，假如亲电侵蚀以桥氧为对象的话，也应发生在連結这个硅原子的桥氧上面。此外， SiO_4^- 是处于没有“空间阻碍”的位置，因此被侵蚀的可能性也比 SiO_4 大。

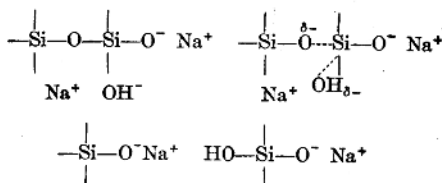
[注 9] 埃倫等研究一氯三异丙基硅烷的醇解时采用下式表达这个反应的机理：



他们发现，这个反应进行得非常慢，但当 R 为甲基或乙基时，反应速率就要提高到几千倍。这说明基对硅氧键极性的影响，也说明空间阻碍对反应速率的巨大影响。

[注 10] 含有工业气体 (CO_2 , SO_2 , H_2S) 的潮湿空气会使玻璃表面出现 Na_2CO_3 或 Na_2SO_3 白色粉末物。前者带碱性，会加剧玻璃表面的侵蚀；后者是还原剂，会使铅玻璃表面产生暗影或铅膜。这是长期储存于潮湿仓库的玻璃制品“发霉”的原因。

[注 11] 根据注 8 的论点，译者认为图 4 的反应过程应优先从网穴开始，因此，改用下面的机理图解表示更为妥当：



在碱性溶液 ($\text{pH} > 11$) 中，硅酸结构中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 应被中和，因此，侵蚀的结果，硅应该是以简单硅酸根离子 (SiO_4^{4-}) 连同 Na^+ 离子被移入溶液之中。

碱对玻璃的侵蚀是从网穴开始的，然后循序逐步向网络深入。

显然，在这种侵蚀中，每移出一个 SiO_4^- 离子要消耗六个 OH^- 离子，因此，碱液的 pH 便不断降低，侵蚀速率也随之变慢。更换碱液可使侵蚀速率达到恒值。[参看 E. Berger 试验的结果，J. Soc. Glass Tech. (1936) 20, 257 T.]

[注 12] 指碱液浓度较高的情况 ($\text{pH} > 10 \sim 11$)。

[注 13] 指碱液浓度较低的情况 ($\text{pH} < 8 \sim 10$)。

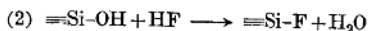
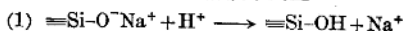
[注 14] 例如用酸侵蚀玻璃，同样可以观察到 SiO_2 被移入溶液。

[注 15] 这个反应同样应从网穴优先开始。参看注 8 及注 11 的图解。

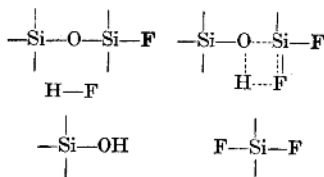
[注 16] 参看本期文摘：《石英玻璃中的水份》。

[注 17] HF 的电离度 ($\approx 10^{-2}$) 比水 ($\approx 10^{-7}$) 大得多，因此，它能同时供给较多的亲电剂 (H^+) 与亲核剂 (F^-)。在高压高温下，水的电离度可以提高几十倍，因此它的作用近似 HF 。同一情况下，液态氨对玻璃的侵蚀是严重的，尿素及铍与胺的盐类也不例外。磷酸、偏磷酸、焦磷酸及其酸式盐也可以归入本类。钼酸及其盐类对玻璃的侵蚀是特殊的，硅与钼酸形成黄色络合物进入溶液。

[注 18] 在碱性溶液中， F^- 离子对玻璃的侵蚀是不突出的。氟化物对玻璃的侵蚀顺序如下： $\text{NaOH} + \text{NaF} < \text{NaF} < \text{NH}_4\text{F} < \text{NH}_4\text{HF}_2 < \text{HF} < \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。从下面的 (1) 与 (2) 反应方程式中可以看出，反应能够顺利地发生在酸性溶液中进行：



[注 19] 按图 7 的机理，若反应从网穴开始，用下面的图解表示更符合事实：



HF 对硅酸盐玻璃(具有网穴结构)的侵蚀比石英玻璃(网络结构为主)快得多。高铅及高钼玻璃更突出。若认为亲电及亲核反应都是优先从网穴位置开始的，则上述事实很容易得到解释。 HF 对含硼或铝等玻璃的侵蚀较慢，因为这些高价离子往往会减低网穴的活动性。

根据 HF 对玻璃网络及网穴位置侵蚀速率应

有显著不同的假定，譯者曾建議將分划刻度用的玻璃板(鉛鋁玻璃為主)預先經酸處理及熱處理，使表面形成牢固的 SiO_2 薄膜，然後塗上石蠟并用砒石刻划，最後用 HF 侵蝕。如此所得的分划綫條，可使綫槽深入玻璃，以利于着色，而表面綫紋仍能保持原有細致與平整的優點。本法已用于光學儀器分划板生產工藝之中，並收到顯著的效果。

[注 20] 參看注 3~4。

[注 21] 參看注 3 及 5。

[譯者附言] 利用親電-親核取代學說闡明玻璃被侵蝕的机理，不但在理論上是簡明易懂，而且在實用上也非常方便。只要根據化學知識將試劑分類，便可以推測它們對玻璃侵蝕的可能性。不過，玻璃的品

種是多種多樣的，化學穩定性的差別也很大，單純地用一種理論解釋一種複雜物質的侵蝕行為，往往會顯得不够全面。因此，譯者在注解中引入鍵的極性，離子的配位、極化及絡合，基的效應、空間阻礙、誘導及阻塞作用等概念，以便在這個學說的基礎上作深入的研究。此外，譯者認為，所有親電及親核侵蝕都是優先從網穴位置開始的，因此，要提高玻璃的穩定性，必須設法減低網穴的活動性。

謝鴻璣譯 袁怡松校

«Physics and Chemistry of Glasses»

Vol. 2, No. 4, p. 111~114 (1961)

(上接第 5 頁)

因而，在很小的顆粒上析晶時，就更加迫切需要晶座顆粒的結構與所形成的晶體結構間的相似性。當結構相似性增加時，就產生晶核在晶座上的二級定向。在這種情況下，新晶相的形成始自二維晶核的形成。由於晶格的差異，它的形成功接近於變形能 E_R 。當二級定向時，其析晶條件如下：

$$\Delta\alpha_{\text{最大}} \approx \sqrt{\frac{2a\sigma_{12}}{c_{11} + c_{12}}} \quad (5)$$

式中， $\Delta\alpha_{\text{最大}}$ ——共軛晶格常數可以允許的最大差值；

a ——具有立方晶系的形成相的晶格常數；

c_{11} 與 c_{12} ——形成晶體面的彈性模量，晶體從該晶面附析在晶座上。

這個公式後來曾被修正，構成了兩個同晶物質晶格間允許的實驗差值(10~15%)的理論證明。

公式(5)是在二級定向的假設下導出的：當晶格常數差 $\Delta\alpha > \Delta\alpha_{\text{最大}}$ ，變形能 $E_R > A_R$ 時，一級定向不會實現，因而在均相中析晶就比較有利。以上所述僅在 r 與 r_R 數值較接近時才正確。較大的 E_R 值會阻礙降低三維晶核的形成功。這種假設可用關於在水楊酸苯酯中微小加入物的活化與反活化的實驗數據加以証實。

當 $r \gg r_R$ 、 $E_R \approx 0$ 時，根據(4)式，甚至在一級定向時， $A'_R < A_R$ 。此外，液體質點的热力學位與位移速度，在接近附加物時要比在其他地方高一些，從而

導致了(2)式中活化能 U 的下降。下降值可用下式表示：

$$\Delta U = -k_1 e^{\frac{-k_2 \Delta r}{r}} \quad (6)$$

式中， Δr ——至具有半徑 r 的附加物的距離；

k_1 與 k_2 ——常數。

由此可見，附加物的半徑愈大， I 值也愈大。當缺乏結晶學相似性時，臨界晶核的形成功比結構類似時為大，而活化能的降低對結晶中心形成速度的影響就變得特別重要。

因而，當存在結晶學相似性時，在 r 接近 r_R 的條件下(甚至在 $r < r_R$ 的情況下)，晶座顆粒會強烈地降低新生晶體的晶核形成功。當不存在結晶學相似性時，晶座對析晶的顯著影響僅在 $r \gg r_R$ ($E_R \approx 0$ ， ΔU 的絕對值甚大)時才能表現出來。看來，在玻璃中的金屬晶體尺寸具有同生長在它們上面的硅酸鹽相似的数量級(約 100 埃)，因此，只有在晶格常數差不大於 10~15% 時才會產生誘導影響。在含鈦玻璃中，僅在晶座顆粒(譬如粒滴)的大小超過硅酸鹽臨界尺寸大致為一個数量級時才會開始析晶；在這種情況下，結晶學相似性已不起實質性的作用。

根據以上所述可知，在附加物上析晶的理論能夠定性地解釋在不同玻璃中玻璃-結晶結構形成的初級階段的若干規律。

程繼健譯 黃熙懷校

«Стекло и Керамика» Vol. 20, No. 12,

p. 1~9 (1963)

气体对玻璃的反应

土 桥 正 二

各种气体对玻璃表面不仅有吸附现象，而且也有化学反应的作用。玻璃經长期风吹雨打，在表面上往往会产生虹彩般的颜色，有时也会产生雾状不透明的现象。产生这种现象的原因，主要是由于空气中的水分与玻璃的组成物质相互反应，因而在玻璃表面上生成了含水的硅酸；或由于在水的作用下，游离的碱与空气中的二氧化碳相化合，从而在玻璃表面上形成了碳酸盐所引起的。

根据皮德耳(Peddle)的试验结果，铅玻璃最易与 H_2S 起作用；但它与二氧化碳、二氧化硫以及其他酸性气体的作用并不十分显著。然而，钡玻璃与酸性气体(如氟化氢、二氧化硫)的作用最为激烈；而硫化氢对钡玻璃却几乎不起作用。

气体对玻璃的作用，一般是在比较高的温度下进行的。根据上田清的实验，将普通平板玻璃放在不同气体中，在 $600^{\circ}C$ 下加热 30 分钟，然后将试片放入 $60^{\circ}C$ 的饱和水蒸汽中，比较其由于表面风化而生成云雾所需要的时间，其结果如表 1 所示。由表 1 可见，在酸性气体中加热处理后，玻璃的耐水性

有很明显的提高。

凯普勒(Keppeler)亦认为，使 CO_2 、 SO_2 等与玻璃表面作用，可以提高玻璃表面的耐久性。此外，也有使玻璃瓶在这类气体中进行徐冷以提高其耐久性的专利。

据中西健治的报告，将玻璃放在真空中或各种气体中进行加热处理时，耐水性将增大，并会发生下列现象：

①根据处理温度与时间的不同，吸附在玻璃表面或包含在内部的部分气体，会不同程度地被释放出来。②酸性气体与玻璃表面的碱或其他组份互相作用，会在表面上生成一种化合物，因而形成比较稳定的物质。将玻璃放在气体中加热，可使它的耐水性稍有减弱。含有多量气体的水，可使玻璃中的碱溶解出来。因此，加热所以能使玻璃的耐水性提高，其原因之一，就是由于从玻璃表面或表层放出氧气的缘故。玻璃在酸性气体中加热时，其耐水性之所以提高，固然是由于从玻璃内放出了氢气，但更主要的原因，则是由于这种气体与玻璃本身起了化学作用，从而在表层上形成了一种耐水性较强的物质所致。

据柯华德和特纳(Coward & Turner)将钠钙玻璃在 $600^{\circ}C$ 左右与 SO_2 相作用，生成了用肉眼能看出的雾状物。經用显微镜对此薄膜观察，确定这种雾状物为 $NaSO_4$ 。

馬威德(Marwedel)等将底板玻璃在 $500\sim 600^{\circ}C$ 下与 SO_2+O_2 接触数分钟，结果发现，这种侵蚀程度比与冷水接触时大 16 倍左右。

鴨川浩将钡、铅系光学玻璃(SK-4, BaLF-4, SF-2, SF-5)与 SO_2 相作用，并将玻璃表面的变化用电子衍射法进行了研究。将上述四种玻璃装入玻璃干燥器上部(下部盛有焦亚硫酸钠溶液)，使其暴露在常温的 SO_2 和水的饱和混合蒸汽中。48 小时后，SK-4 玻璃表面上呈现干涉色，其他玻璃无变化。两个月后，SK-4 玻璃完全变白，失去原来的形状，BaLF-4 玻璃表面呈现干涉色，SF-2 及 SF-5

表 1

气体种类	生成雾状の日数 (昼夜)	风化状态
原试样玻璃	1	显著
二氧化硫	35	无雾状
二氧化碳	22	—
硫化氢	21	无雾状
空气	3	—
水蒸汽	3	—
煤气	4	—
热废气	4	—
氯气	21	无雾状
氯化氢	21	无雾状
氧化硫蒸汽	10	—
溴蒸汽	23	无雾状
氧化氮	25	无雾状
硝酸蒸汽	35	无雾状
硫酸蒸汽	21	无雾状

的表面光线反射率下降而变黑。用 450 倍显微镜观察,发现有灰色乃至黑色的斑点存在。用电子衍射法对暴露 48 小时的 SK-4 玻璃与经过 3 个月暴露的其他三种玻璃进行观察,并与 X 射线衍射结果作比较,可以看出,钡玻璃(SK-4, BaLF-4)表面上生成了 BaSO_4 ; 燧石玻璃(SF-2, SF-5)表面上则生成了 PbS 与 PbSO_4 。

鸭川浩进一步对不含重金属的白玻板玻璃及含多量钡的 SK-5 玻璃与盐酸蒸汽的作用进行了研究。将上述两种玻璃装入玻璃干燥器上部(下部盛有 20.2% 的盐酸),并将容器密封,使其于常温下在氯化氢及水蒸汽混合物中暴露 8 昼夜,白玻板玻璃的表面变化用肉眼很难辨别出来,用 450 倍的显微镜观察时,可以发现非常细小的点状物质存在。SK-玻璃表面上全部生成白衍射色结晶层,并以鳞片状剥离。如上所述,用电子衍射法来观察与盐酸气体相作用的玻璃表面,并与 X 射线衍射结果作比较,则可发现白玻板玻璃表面上有 NaCl 生成,而 SK-5 玻璃表面上有 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 生成。

此外,鸭川浩还用电子衍射法研究了六种光学玻璃(BK-7,白玻板玻璃,BaK-4,SK-4,BaLF-4,SF-2)在空气中放置 1 个半月后的变化情况,结果判定: BK-7、白玻板玻璃两种无变化; BaK-4 玻璃表面生成了以 Na_2CO_3 为主的成分,其中含有微量 K_2CO_3 的薄膜,其厚度为数十埃至数百埃, SK-4 玻璃表面上生成了大致等量的 BaCO_3 与 NaCO_3 ; BaLF-4 玻璃表面生成了一种以 NaCO_3 为主成分的复盖层,其中有少量含水碳酸钾的薄层; SF-2 玻璃则复盖一层 K_2CO_3 与 Na_2CO_3 的薄膜(其中 K_2CO_3 量可能稍多些)。上述各种现象的产生都是玻璃中容易移动的碱金属离子与空气中水分及二氧化碳相作用,而在玻璃表面上生成碱金属碳酸盐或含水碳酸盐的结果。

长枝春平曾将八种不耐酸的含钡光学玻璃的表面研磨后,在 300°C 下通以 SO_2 及 CO_2 气体,研究了玻璃表面与气体的相互作用。为了比较其作用程度,将玻璃浸入 35°C 的 0.1N-HCl 溶液中,使其表面上生成的薄膜渐渐变厚,测定达到一定干涉色(暗紫色)时所需的时间,来判断其耐酸性的变化。

根据研究的结果得出如下结论:

① 玻璃经气体处理后,耐酸性增大,其增大的程度,依玻璃的组成不同而异。有两三种玻璃,在 300°C 下与 SO_2 作用 4 小时后,其耐酸性可增大几倍至十几倍。

② 气体中混有水蒸汽时的作用机理,与单纯气体的情况是不同的,前一种场合在浸渍前即已形成含水硅酸薄膜或呈现干涉色。

③ 气体对玻璃膜面的作用,并不是很均匀的,不同的地方则有强弱不同的作用。

④ 若玻璃表面受 SO_2 的作用,则生成 BaSO_4 ; 若受 CO_2 的作用,则生成 BaCO_3 。这可能是气体的作用提高了玻璃表面的耐酸性的缘故。

综上所述,可以肯定, SO_2 气体与玻璃之间是有反应的。至于决定反应速度的过程,兹就道格拉斯(Douglas)的见解略述如下:

将组成%为 SiO_2 69.6, NaO 16.8, K_2O 0.4, CaO 5.4, MgO 3.6, B_2O_3 0.78, Al_2O_3 2.6, SO_2 0.10 的玻璃与含有水分的 SO_2 相互作用,将其浸入水中,然后测定浸出的碱溶液的电导率。测定的结果: ① 在 $20\sim 100^\circ\text{C}$ 下被水蒸汽饱和的 SO_2 的作用,是使玻璃中的 Na^+ 与 H^+ 进行交换反应,反应速度决定于 Na^+ 从玻璃内部向表面扩散的速度。② 在 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 时,由于脱水作用,玻璃表面生成了硬膜,反应速度亦决定于 Na^+ 通过硬膜向表面扩散的速度。③ 无水 SO_2 的侵蚀作用的速度,决定于玻璃中的 O^{2-} 向表面扩散的速度。关于这一点,可能还有不同的看法。罗伯特和比特纳(Roberts & Bitnar)发现,在派莱克斯玻璃管中装入氢气(初压为 700 毫米汞柱,当温度高达 $500\sim 580^\circ\text{C}$ 时,氢的压力便迅速下降。

这时,约有 10% 的氢变成了水。威廉姆逊(Williamson)认为,其余的氢气的减量大大超过了吸附或扩散的损失,因此,可以断定是氢与玻璃之间发生了反应。于是,玻璃带有明显的黑色;这种作用一直深入到玻璃内部。这是由于氢使玻璃的组份还原而生成 Si, As, Fe 等所致。

下面再简述玻璃暴露在火焰中所产生的现象,即在高温下,具有一定压力的气体对玻璃的作用。

托马斯(Thomas)曾就用气体火焰加热玻璃时所引起的各种缺陷(表面皱纹,晕色及气泡)的实验结果,发表了详细的报告。

由加热而生成皱纹及白色晕环的时间,因玻璃试样的大小及其他化学组成不同而异。试样愈粗,温度愈低,则生成上述现象所需的时间愈长。这种现象与化学组成的关系是:含碱愈多,或含 Al_2O_3 愈少,也就是说,愈是软质玻璃,其所需的时间就愈长。上述现象生成的原因是由于表面薄层中的碱挥发掉了,其膨胀系数变得较内部为小所致。晕环的发生

時間与化学組成的关系,則与皺紋的情况完全相反。

轉变温度較高的玻璃会产生气泡。产生气泡的原因,就含硼玻璃來說,是由于挥发大量硼酸所致。但是从 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ 系玻璃的試驗結果来看,硼酸的挥发并不是唯一的原因。关于这种現象,还没有确切的解釋,很可能是由于高温下气体中的氫侵入了玻璃的表层,并在高温下又重新挥发出来所致;也可能是在低温的条件下所生成的氫化物,在高温(1000°C 以上)下又进行分解所致。

扎克(Zschacke)曾用玻璃管进行多次試驗,研究了用噴灯进行加工时的加工性能与化学組成的关系。

盖耳霍夫(Gehlhoff)发现,将长期貯存的玻璃用

噴灯加工时,常常发生表面粗糙的現象。他认为,这种現象并不是由于失透現象所造成,而是由于空气中的水蒸汽使玻璃表面的碱慢慢游离出来,因而当被冷却时,表面的膨脹系数减小,从而生成皺紋所致。

气体对玻璃失透的影响,当然也应当考虑。但是根据斯威夫特(Swift)的說法,将新割开的玻璃表面放在无尘埃的空气流中,在 800°C 下經 10 小时的加热,也只能产生輕微的失透現象;但是在未經过滤的空气流中进行热处理时,就会产生严重的失透現象。

魏世魁 譯

《ガラスの表面化学》p. 82~88

(上接第 63 頁)

鋳质耐火材料的性质

性 质 及 生 产 方 法	耐 火 材 料 牌 号				
	A	B	C	D	E
显气孔率(%)	24~26	18~20	17~19	8~10	1
容重(克/厘米 ³)	3.37	3.6	3.6	3.84	4.16
抗弯极限强度(公斤/厘米 ²)	100	160	200	900	980
透气率(有效单位)	13.7	12.8	9.5	1.25	1
热稳定性	良 好	一 般	良 好	差	差
结构	粗顆粒	細顆粒	粗細顆粒混合	致 密	极致密
生产方法	干 压	干 压	泥浆澆注	高压下干压	高压下干压

文章继而談到了耐火材料的組成及所用原料。这种耐火材料的平均化学組成(重量%)为: ZrO_2 + HfO_2 65(其中 HfO_2 1~2), SiO_2 34, 其他矿物杂质~1。原料用美国的鋳英石砂。結合剂不能用耐火粘土,因为燒成后磚坯內会出现大量有害的玻璃相,很快就被玻璃液所侵蝕。

最后,文章扼要地叙述了耐火材料的使用場合。这种耐火材料适用于熔制硼硅酸盐玻璃、蛋白玻璃、平板玻璃及瓶罐玻璃的玻璃池窑上。鋳质耐火材料中所含的 ZrSiO_4 极难与硼硅酸盐玻璃和蛋白玻璃起反应,而极易与鈉-鈣玻璃作用。此时,在磚表面形成一层极粘的浅色熔融物,內含大量 ZrO_2 (~48%)和 SiO_2 (~44%) 以及 Na_2O 、 CaO 与 Al_2O_3 (在玻璃

作用下, ZrSiO_4 分解再結晶成 ZrO_2)。

牌号 A 砌在池底,也可以代替硅磚和莫萊石磚砌在胸墙和上部池墙上。在重要的池底和胸墙部分,需用牌号 B 来砌筑。牌号 C 系澆注成型,故可制成特异形磚(如热电偶孔磚、供料器用磚等)。牌号 D 砌在胸墙上(熔制硼硅酸盐玻璃和玻璃纖維时)或砌在侵蝕特別严重的池底(如投料池底)和熔化部池墙上。牌号 E 的气孔率极低,可与玻璃液直接接触,在熔制技术硼硅酸盐玻璃和光学玻璃的池窑內砌于池墙上。

(孙承緒摘自

《Силикатные Материалы》1963, № 6, 8)