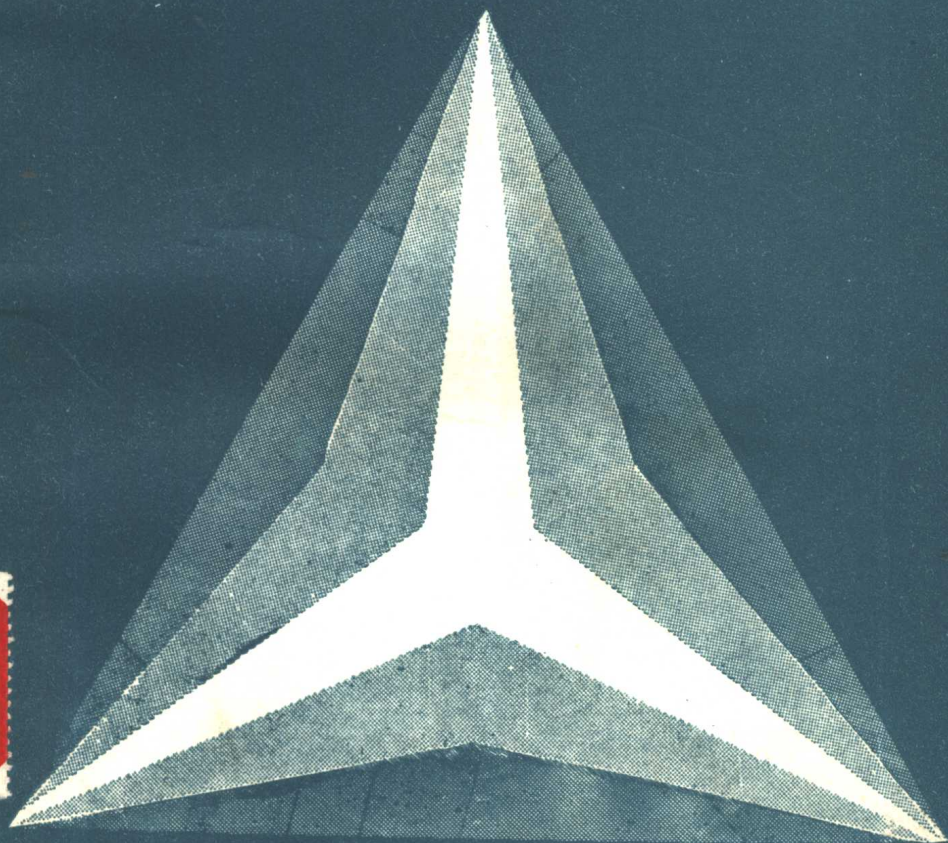


玻璃化学

「民主德国」W·福格尔著

谢于深 译



轻 工 业 出 版 社

玻 璃 化 学

〔民主德国〕 W. 福格尔 著

谢于深 译

姜中宏 校

轻 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书以玻璃分相内容为主线,讨论各种玻璃的成分、结构及性质之间的关系。在回顾了玻璃研究的开端以及光学玻璃和技术玻璃的发展之后,着重论述:玻璃结构学说的发展,玻璃研究的理论和方法,分相现象,各种无色透明玻璃和有色玻璃,玻璃力学强度,射线对玻璃的作用以及作者对玻璃性质的扼要论述等。

本书取材于作者在民主德国耶纳市席勒大学历年开设的玻璃化学课程的讲稿。内容反映了八十年代以前整个玻璃化学领域的认识水平。

本书可作大学参考书用,也可供在玻璃工业和玻璃研究中从业的科技人员阅读。

Glaschemie
Werner Vogel
VEB Deutscher Verlag
für Grundstoffindustrie

1979

玻 璃 化 学

〔民主德国〕W. 福格尔 著

谢于深 译

姜中宏 校

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168 毫米 $1/32$ 印张, $14\frac{3}{4}/32$ 插页, 3 字数: 371 千字

1988年4月 第一版第一次印刷

印数: 1—8,000 定价: 4.55元

ISBN7-5019-0336-0/TS·0218

序 言

玻璃化学是化学中相当年轻的一个分支。它是一门涉及化学、物理学、矿物学、生物学及新包括进来的医药学的边缘学科。欲内容贴切、重点明确地描述这门边缘学科，是一项艰巨的探索性任务。

在处理玻璃问题时，化学和物理学，近来还特别包括它们的工程方面的研究，无疑占据极重要的地位。

本书内容不涉及玻璃工艺，虽然玻璃化学家或玻璃物理学家应该具备丰富的玻璃工艺方面的知识，玻璃工艺学家同样应该具备丰富的玻璃化学方面的知识。而玻璃工艺方面已有几本较老的好书，如均特 (R. Günther)、托利 (F. V. Tooley) 及基泰戈罗茨基 (И. И. Китайгородский) 等人的书^①。

玻璃化学是专门探讨物质在高温下发生化学变化的高温化学的一个分支。近二十年来，玻璃化学取得了前所未有的成就。到二十一世纪初，作为材料研制和材料生产基础的石油、天然气等矿藏原料资源开始枯竭或已经枯竭，而玻璃工业和硅酸盐工业的原料基础却不受时间限制永恒地存在，到那时候，玻璃化学和硅酸盐化学对人类的重要性将大大提高。

本书是作为培养从事玻璃研究和玻璃生产人材的大学教科书编写的。从 1961 年开始，作者在耶纳市席勒大学 (Friedrich-

^① 指 Günther 的《Glasschmelz-Wannenöfen》(《玻璃熔化池炉》)、Tooley 的《The Handbook of Glass Manufacture》(《玻璃制造手册》) 及 Китайгородский 的《Технология стекла》(《玻璃工艺学》) 和《Стекло и Стековарение》(《玻璃与玻璃熔融》)，均已先后译成中文。——译者注

Schiller-Universität Jena) 讲授玻璃化学课程, 本书就是以这门课程为核心并逐年增添最新知识写成的。有一些篇幅的内容超出了教学要求, 可供已从事玻璃研究和玻璃生产的科技人员阅读。

书中前面章节特意叙述了奥托·肖特 (Otto Schott) 作为现代玻璃研究先驱者在耶纳市推动玻璃发展的情况, 目的在于揭示各种不同玻璃的成分、结构与性质间的相互关系。只有深入地掌握这方面的知识, 才能摆脱长期以来玻璃研究中的经验束缚, 而为有目的地开发玻璃新品种和控制玻璃生产奠定牢固的基础。

目前研究玻璃结构采用的现代方法中, 特别选出核磁共振和电子显微镜方法作较详细的介绍。这两种相互补充的方法近二十年来给玻璃研究带来了巨大的进展。如果说核磁共振法允许深入地察看玻璃中原子间的相互作用和离子的配位关系, 那末, 电子显微镜能通过玻璃结构单元阐明结构与性质间的关系。电子显微镜观察到的结构单元的尺寸部分地比核磁共振法所能分辨的区域高出几个数量级。许多例子证明, 用这两种方法得到的结果可直接应用到实践中。这方面内容同时适应了对学生加强实践训练的重要要求。

计量单位本书采用统一的国际单位制和目前仍有效的其他单位。为了使读者能方便地将旧单位表示的测量值换算成国际制单位, 特别是因为玻璃工业使用旧测量值还比较多, 本书附列了一个单位换算表。

《玻璃研究中的核磁共振法》一节是由美国普罗维登斯 (在罗德岛) 布朗大学 (Brown University) 物理系布雷 (P. J. Bray) 教授亲自撰写的。布雷教授是这方面世界公认的权威, 又是杰出的大学教师, 由他撰写是再合适不过的了。在此我对他给予本书的合作谨表最衷心谢忱。

我的同事贺恩 (Lothar Horn) 工程师二十年来对电子显

微镜精心维护，使之能随时投入使用，对他也表示最衷心谢忱。
贺恩工程师不仅为本书准备了各种照片，还描绘了不少示意图。

我的一些助教和科研同事，在手稿编撰、稿件整理及文献查
索方面曾给予诸多帮助，对他们也表示感谢。他们是：艾特
(Ehrt) 女博士，吉特 (Gitter) 博士，顾特马赫 (Gut
tmacher) 博士，海登来斯 (Heidenreich) 博士、顿尼茨
(Doenitz) 博士，林克 (Linke) 博士，讲师葛茨 (Götz)
博士及凯诺特 (I. Keinert) 女士等。

通读校样时，史提丁 (K. Steding) 先生又一次以熟练可
靠的方式给我们有力支持。

还应特别向国营基本材料工业出版社 (VEB Deutscher
Verlag "für Grundstoffindustrie) 的同仁致谢。他们提
出过许多建议，给予过大力帮助和支持。

作者

目 录

非通用单位与国际制单位换算表

第一章 玻璃化学发展史	(1)
1.1 玻璃研究的开端	(1)
1.2 光学玻璃史	(3)
1.3 技术玻璃史	(17)
第二章 熔体冻结成玻璃状固体	(22)
2.1 熔融和结晶概述	(22)
2.2 玻璃状固体与结晶状固体在行为和性质上 的显著区别.....	(25)
2.3 熔体冻结过程中的各固定点	(33)
第三章 硅酸盐结构单元	(36)
3.1 对玻璃研究的意义	(36)
3.2 (SiO_4) 四面体——硅酸盐的基本结构单元.....	(36)
3.3 天然结晶硅酸盐的结构单元	(39)
第四章 经典玻璃结构学说的发展	(46)
4.1 塔曼对玻璃结构的论述	(46)
4.2 哥希密德对玻璃形成的论述	(46)
4.3 查哈里阿森和瓦伦的网络学说	(47)
4.4 笛采尔发展的网络学说	(52)
4.5 完善网络学说的其他结构概念	(57)
4.6 列别捷夫的晶子学说	(60)
4.7 晶子学说的发展	(64)
第五章 用核磁共振谱和电子显微镜方法研究玻璃 结构的现状和展望	(66)

5.1	玻璃结构研究的基本问题	(66)
5.2	液体和熔体的结构	(68)
5.3	玻璃研究中的核磁共振 (NMR) 法 (由 P.J.布雷撰写).....	(70)
5.3.1	引言	(70)
5.3.2	核磁共振谱的理论基础	(70)
5.3.3	偶极相互作用	(71)
5.3.4	化学位移	(73)
5.3.5	四极相互作用	(76)
5.4	玻璃研究中的电子显微镜	(84)
5.4.1	电子显微镜对玻璃结构研究的意义	(84)
5.4.2	光学显微镜与电子显微镜的比较	(84)
5.4.3	成象和制样方法	(87)
5.4.4	扫描电子显微镜和电子探针	(92)
第六章	玻璃分相现象	(97)
6.1	玻璃分相研究的历史	(97)
6.2	玻璃不混溶现象的电镜观察	(98)
6.3	玻璃分相现象的理论处理	(105)
6.3.1	不混溶热力学概述	(105)
6.3.1.1	平衡条件和稳定条件	(106)
6.3.1.2	二元混溶相稳定条件的推导.....	(106)
6.3.1.3	二元和三元系统不混溶区的特征.....	(109)
6.3.2	玻璃不混溶热力学	(111)
6.3.3	玻璃不混溶动力学	(115)
6.4	从实验研究得到的对玻璃分相现象的认识	(120)
6.4.1	微相的功能转换.....	(120)
6.4.2	玻璃多次不混溶.....	(122)
6.4.3	微相外壳的形成	(125)
6.4.4	不混溶底玻璃中微相的成分以及重金属	

离子的分布和结构位置·····	(127)
6.4.5 对玻璃不混溶行为和显微结构的可能解释·····	(130)
6.4.6 影响玻璃分相现象的可能途径·····	(131)
第七章 无色透明玻璃的结构和性质 ·····	(135)
7.1 碱硅酸盐玻璃·····	(135)
7.2 碱土硅酸盐玻璃及碱-碱土硅酸盐玻璃·····	(139)
7.3 硼酸盐玻璃和硼硅酸盐玻璃·····	(142)
7.3.1 二元钠硼酸盐玻璃和硼酸反常·····	(143)
7.3.1.1 硼酸反常与温度的关系·····	(145)
7.3.1.2 二元钠硼酸盐玻璃的不混溶倾向·····	(145)
7.3.1.3 当前对硼酸反常的认识·····	(148)
7.3.2 硼硅酸盐玻璃·····	(153)
7.3.2.1 三元 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃系统·····	(153)
7.3.2.2 高硅氧玻璃·····	(159)
7.3.2.3 派来克斯型玻璃·····	(161)
7.4 高铅玻璃·····	(169)
7.4.1 含铅系统熔体的成玻璃倾向·····	(169)
7.4.2 含铅玻璃的分相倾向·····	(173)
7.4.3 高铅硅酸盐玻璃随结构而定的颜色·····	(175)
7.5 磷酸盐玻璃·····	(177)
7.5.1 磷酸盐玻璃的结构·····	(178)
7.5.2 纯磷酸盐玻璃的分相行为·····	(182)
7.6 碲酸盐玻璃·····	(182)
7.6.1 碲酸盐系统的成玻璃范围和碲酸盐玻璃的光学性质·····	(183)
7.6.2 碲酸盐玻璃的结构·····	(195)
7.7 氟化铍玻璃及其模型性质·····	(198)
7.7.1 模型玻璃的理论探讨·····	(198)

7.7.2	氟化铍模型系统的成玻璃范围和玻璃性质.....	(201)
7.7.3	纯氟化铍玻璃的分相行为	(206)
7.8	锗酸盐玻璃	(209)
7.8.1	GeO_2 和锗酸盐熔体的成玻璃性质	(209)
7.8.2	锗酸盐玻璃的结构和性质	(210)
7.9	含砷玻璃	(212)
7.9.1	高砷熔体的玻璃形成性质	(212)
7.9.2	高砷玻璃的结构和性质	(216)
7.10	含铋玻璃.....	(219)
7.10.1	高铋熔体的成玻璃性质及玻璃的重要性质.....	(219)
7.10.2	高铋玻璃的结构.....	(220)
7.11	含铊玻璃.....	(221)
7.12	只有学术价值的特种熔体系统有限的玻璃形成范围.....	(222)
7.12.1	钛酸盐玻璃.....	(222)
7.12.2	钒酸盐玻璃.....	(223)
7.12.3	硝酸盐玻璃.....	(225)
7.12.4	碳酸盐玻璃和以 ZnCl_2 为基的玻璃	(227)
第八章	有色玻璃的结构和性质.....	(229)
8.1	玻璃的光吸收和光透过概述	(229)
8.2	无色底玻璃的光吸收	(230)
8.3	离子着色玻璃	(233)
8.3.1	离子着色玻璃光吸收与玻璃网络形成体的关系.....	(234)
8.3.2	离子着色玻璃光吸收与着色中心原子的反极化配对离子(网络外体)的关系.....	(236)
8.3.3	离子着色玻璃光吸收与着色离子价态的	

关系·····	(238)
8.3.4 离子着色玻璃光吸收与着色离子配位数的关系·····	(239)
8.3.4.1 着色离子浓度变化引起着色离子配位数改变(价数不变)·····	(239)
8.3.4.2 网络外体浓度变化引起着色离子配位数改变·····	(239)
8.3.4.3 网络形成体更换引起着色离子配位数改变·····	(249)
8.3.5 离子着色玻璃研究工作中的问题·····	(241)
8.3.6 离子着色玻璃生产中最重要着色剂以及这些玻璃的典型透过率曲线·····	(241)
8.4 热显色玻璃·····	(246)
8.4.1 热显色玻璃的成分、制造及吸收行为·····	(246)
8.4.2 底玻璃结构对热显色玻璃成色机理的影响·····	(249)
8.4.3 论热显色玻璃的成色机理·····	(256)
8.4.4 含其他着色剂的类似热显色的玻璃·····	(261)
8.5 金属胶体着色玻璃(宝石红玻璃)·····	(263)
8.5.1 宝石红玻璃的成分、制造及吸收行为·····	(263)
8.5.2 宝石红玻璃的结构形成机理和成色机理·····	(264)
8.5.3 玻璃表面的银胶体着色法——银染法·····	(267)
8.6 吸收红外线玻璃(隔热玻璃)·····	(268)
8.6.1 隔热玻璃用途以及含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子玻璃的吸收行为·····	(268)
8.6.2 隔热玻璃的不断发展及其制造和性质·····	(270)
8.7 透红外玻璃·····	(273)
8.7.1 关于固体的红外透过性·····	(273)
8.7.2 锗酸盐玻璃、碲酸盐玻璃及铝酸盐玻璃的红外透过性·····	(278)
8.7.3 透红外硫属玻璃·····	(280)

8.7.3.1	硫化砷玻璃	(280)
8.7.3.2	二元和多元硫属玻璃系统	(282)
8.8	乳浊玻璃	(293)
8.8.1	玻璃乳浊机理	(293)
8.8.2	乳浊玻璃的历史和分类	(296)
8.8.3	磷酸盐乳浊玻璃	(298)
8.8.4	氟乳浊玻璃	(306)
8.8.5	含 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 ZnO 等化合物的乳浊玻璃	(310)
8.8.6	微散二相玻璃的光散射和颜色	(310)
第九章	玻璃结晶	(317)
9.1	玻璃结晶概述	(317)
9.2	成核和晶体生长的理论基础	(319)
9.2.1	均相成核	(319)
9.2.2	非均相成核	(321)
9.2.3	晶体生长	(322)
9.3	作为玻璃缺陷的结晶	(328)
9.4	受控结晶	(332)
9.4.1	受控结晶的理论基础	(332)
9.4.2	极低膨胀系数微晶玻璃	(336)
9.4.2.1	成分、制造及应用	(336)
9.4.2.2	结构和性质	(339)
9.4.3	可切削微晶玻璃	(346)
9.4.3.1	概述、成分及制造	(346)
9.4.3.2	结构和性质不混溶行为	(348)
9.4.3.3	新型含云母微晶玻璃的发展	(359)
9.4.4	高强度微晶玻璃	(360)
9.4.4.1	化学强化后特种玻璃强度的提高	(360)
9.4.4.2	含尖晶石的高强度微晶玻璃	(363)

9.4.4.3	含 Ti^{4+} 离子的高强度微晶玻璃	(367)
9.4.5	烧结微晶玻璃	(368)
9.4.6	特种微晶玻璃	(370)
第十章	玻璃的力学强度	(372)
10.1	玻璃的理论强度	(372)
10.2	玻璃有效强度的理论探讨和实验依据	(374)
10.2.1	玻璃强度的理论探讨	(374)
10.2.2	玻璃强度的实验研究	(376)
10.2.2.1	格里菲斯微裂纹的验证	(376)
10.2.2.2	除去粗糙表面缺陷后的玻璃强度	(377)
10.2.2.3	玻璃表面化学反应引起的疲劳现象	(378)
10.2.2.4	玻璃老化	(379)
10.2.3	玻璃纤维强度	(379)
10.3	提高玻璃强度的实用方法	(381)
第十一章	不同能量射线对玻璃的作用	(384)
11.1	射线对玻璃作用概述	(384)
11.2	形成金属胶体的光敏玻璃	(385)
11.3	以局部结晶的锂硅酸盐玻璃和钡硅酸盐玻璃为底玻璃的光敏玻璃	(386)
11.3.1	成分和制造	(386)
11.3.2	结构、性质及微相形成过程	(387)
11.3.3	特性和应用(“光刻”及“光致晶化”)	(389)
11.4	剂量计玻璃	(391)
11.5	光色系统和光色玻璃	(393)
11.5.1	对光色系统的要求	(393)
11.5.2	光色有机化合物与玻璃的组合	(394)
11.5.3	无机光色玻璃	(396)
11.5.3.1	光色玻璃的发展和 应用	(396)
11.5.3.2	用稀土激活的光色 玻璃	(397)

11.5.3.3 掺卤化铝的光色硼硅酸盐玻璃的发展和 制造	(399)
11.5.3.4 掺钼酸银和钨酸银的光色硼硅酸盐玻璃	(404)
11.5.3.5 掺卤化铜或卤化镉的光色硼硅酸盐玻璃	(404)
11.6 防辐射玻璃和耐辐射玻璃	(405)
11.7 有色玻璃受 γ 射线作用透过率的变化	(408)
11.8 曝晒现象	(410)
第十二章 玻璃性质的物理关系描述	(413)
12.1 引言	(413)
12.2 折射率、色散及阿贝数	(413)
12.3 密度	(416)
12.4 摩尔折射度	(417)
12.5 热膨胀	(420)
12.6 粘度	(422)
12.7 应力	(427)
12.8 表面张力	(433)
12.9 热导率和比热	(436)
12.10 电导率	(437)
参考文献	(439)

第一章 玻璃化学发展史

1.1 玻璃研究的开端

玻璃的历史很古老，玻璃的科学研究却十分年轻。

地球形成时，氧化硅含量高的岩浆，如石英斑岩浆或其他火成岩浆，在迅速冷却时偶尔冻结成天然玻璃的形式。在矿物学中称这些岩石为“松脂岩”、“珍珠岩”或“黑曜岩”。“浮石”也是一种玻璃，是一种天然泡沫玻璃。在地球内部的高压下，水易溶解进氧化硅含量高的岩浆中，数量达到相当高的百分比并且分布均匀，一旦火山爆发，岩浆冲出地面，溶解在岩浆中的水的压力突然下降，水猛然蒸发，形成许多气泡，即岩浆冒泡。但因为急剧冷却，硅酸盐熔体的粘度迅速增高，气泡无法逸走。这便造就了固体的玻璃泡沫，称为“浮石”。这一过程稍加改变，成了全世界用作大规模生产泡沫玻璃的工艺。

人类制造出最早的玻璃，大概在4000年前。那是在古埃及在烧制陶罐的烧火堆上得到的。

大凡新发现的材料，都首先作装饰品用。青铜器、铁器及其他如此，玻璃也如此。但不久人们懂得了玻璃容易加工成形的性质并加以利用，把它做成玻璃窗、玻璃瓶和望远镜的透镜。

这是玻璃发展的第一个技术阶段。当时玻璃应用到日常生活和发展中技术领域的各个方面，却无人去过问玻璃的本质。

到了约1800年，瑞士钟表匠纪南（Giunand）与弗朗和夫（Fraunhofer）合作，用搅拌工艺首次制成大型均匀的玻璃圆板。这标志玻璃技术迈进了一大步。后面我们将看到，那时还无法制得足够均匀的玻璃，也就不可能系统地研究玻璃成分与玻璃

性质间的关系，因而发展新玻璃品种的试验大多失败了。弗朗和夫在做试验时当然已经觉察到含钙玻璃对光线的折射和散射是与含铅玻璃不同的，他除希望进一步改变玻璃的成分之外，还认识到，如果不能精确测定玻璃对确定波长的折射率，研究工作便无从谈起。于是他先发明了光谱仪。这是整个光学领域的奠基石。从此人们开始以科学方法系统地研究玻璃成分与折射率间的规律性关系。正当弗朗和夫主要用7种元素（指除氧外的硅、钠、钙、钾、铝、铅、及铁，无意引入的痕量元素忽略不计）进行他的熔制试验时，英国哈克特（Harcourt）牧师与著名物理学家史托克斯（Stokes）一起，选择熔炼玻璃用的原料数量大大超过弗朗和夫的7种玻璃氧化物。就这样1834年他们为“玻璃的化学”奠下了一块基石。

到1871年，哈克特引入到玻璃熔体中的新元素已达20种，这就是Li、Be、Mg、Sr、Ba、Zn、Cd、As、Sb、Sn、Te、W、Mo、V、Ti、B、P及F等，数目之多是令人吃惊的。这时可认为是玻璃化学时代的开始。哈克特的熔炼试验采用的熔炼装置虽然比较原始，然而却被认为是现代光学玻璃熔炼工艺的开端。

氢气从铅弹内产生，通过一个洗瓶和一根铜管，进入一个螺旋形铂嘴中燃烧。铂嘴上方用铂丝悬挂着铂坩埚。这种装置不仅能大幅度地调节熔融温度，而且因为使用了铂坩埚，避免了平常熔炼时坩埚耐火材料的溶解，也就是避免了耐火材料组分进入玻璃液中成为不可控制的杂质。

哈克特在他35年的工作中未取得技术成果。他做了大量玻璃块，从其中取了166块研磨成棱镜。玻璃块的均匀度不够好，不能测出色散的明显差别。此外，许多玻璃还易于潮解，不十分稳定，所以只限于作定性比较。不过这样已经清楚表示，含硼酸和磷酸的玻璃，其折射率和色散值变化如此之大，将来一定能用来制成图象无色差的望远镜。

哈克特除创立了玻璃化学学科之外，发现了硼酸和磷酸具有生成玻璃的性质也是一个重大功绩。

其他许多学者也做过哈克特的试验，有些在他之前，有些与他同时，有些则在他之后。从事这工作的主要在法国，也有在德国的。著名化学家多勃来纳（Döbereiner）早在1829年就在耶纳大学做过玻璃中大量引入钡的试验，接着又用锶代替钡。非凡的歌德曾致力于在耶纳建立一个科学的玻璃熔炼场。歌德在1829年3月28日写给多勃来纳的信中说：“可尊敬的先生阁下，您寄来的锶玻璃小样，激起了我想为促进这一美好发现而贡献绵力的愿望。最重要的是测定这种玻璃的折射率和色散本领。如果您不反对让科纳（Körner）技师在您的悉心指导下做这种试验的话，我欣然承担为此付出的适当费用，以便亲自分享这一成果的喜悦。”

这次试验比哈克特的试验还早，结果只获得这样的科学知识：引入新的元素可使玻璃性质大大改变。这次试验也未取得直接的实用价值。

1.2 光学玻璃史

此后的玻璃发展史，关键的一章是光学玻璃史，撰写这一章的主要是两个人物，他们是：耶纳的化学家奥托·肖特（Otto Schott）博士和物理学家恩斯特·阿贝（Ernst Abbe）教授博士。

阿贝1840年1月23日诞生于图林根的埃森纳赫（Eisenach）。他先在耶纳攻读物理、数学及哲学，后来迁居哥廷根，并在那里取得博士学位。在哥廷根当了几年助教，又在法兰克福教书，然后回到耶纳取得大学授讲资格，成了数学和物理的大学教师。与肖特初次相遇时，阿贝已经是耶纳天文台的台长。他与耶纳大学光学家卡尔·蔡司（Carl Zeiss）在显微镜领域的共同工作，使他当时大有名气。