

# 有色玻璃與特種玻璃

曹振亞、張澤田 編譯



四川科學技術出版社

责任编辑：洪荣泽

封面设计：韩健勇

### 有色玻璃与特种玻璃

曹振亚 张泽田 编译

---

四川科学技术出版社出版

(成都盐道街三)

四川省新华书店发行

七二三四工厂印刷

统一书号：15298·273

---

1987年3月第一版 开本787×1092毫米 1/32

1987年3月第一次印刷 字数236千

印数1—4,000册 印张 11

定 价：2.10元

# 前 言

本书是根据苏联、捷克、美国、英国、西德和日本等国近期专著编译的。一至六章系统地阐述了玻璃的着色原理、着色剂的选择、有色玻璃与乳浊玻璃的生产和应用，在第七章介绍了光致变色玻璃、耐辐射玻璃、激光玻璃、激光防护玻璃、非硅酸盐玻璃、微晶玻璃及其他特种玻璃。在内容的选编方面，主要着眼于实际应用价值，并力求先进新颖。

本书适合于工厂从事有色玻璃与特种玻璃研制和生产的技术人员和工人阅读，也可供玻璃专业研究人员以及大专院校和中专师生参考。

由于编译者的水平有限，书中错误在所难免，恳望专家和读者批评指正。

**编译者**

1985年12月于成都

# 目 录

<b>第一章</b>	<b>玻璃着色的原理</b>	
§ 1	玻璃着色的物理概念	1
§ 2	玻璃颜色的生成原因	5
§ 3	玻璃色度的新概念	8
§ 4	玻璃色度的鉴定	18
§ 5	有色玻璃的分类	27
<b>第二章</b>	<b>单一着色剂对玻璃的着色</b>	
§ 1	离子着色剂	31
§ 2	分子着色剂	62
§ 3	硒及其化合物的着色	68
§ 4	胶体着色剂	76
§ 5	乳浊剂	85
<b>第三章</b>	<b>组合着色剂对玻璃的着色</b>	
§ 1	透明玻璃	93
§ 2	乳浊玻璃	112
<b>第四章</b>	<b>有色玻璃的生产</b>	
§ 1	配料	116
§ 2	有色玻璃的熔炼	117
<b>第五章</b>	<b>有色玻璃的典型成分</b>	
§ 1	紫色玻璃	150

§ 2	蓝色玻璃	156
§ 3	绿色玻璃	163
§ 4	黄、橙和褐色玻璃	170
§ 5	红色玻璃	182
§ 6	灰色和黑色玻璃	191
§ 7	乳浊玻璃	196
<b>第六章</b>	<b>有色玻璃的应用</b>	
§ 1	有色技术玻璃	208
§ 2	首饰品和高级器皿用有色玻璃	230
§ 3	玻璃的脱色	239
<b>第七章</b>	<b>特种玻璃</b>	
§ 1	光敏玻璃	249
§ 2	多色玻璃	251
§ 3	磁光玻璃	253
§ 4	超声延迟线玻璃	254
§ 5	光致变色玻璃	256
§ 6	耐辐射玻璃	301
§ 7	激光玻璃	312
§ 8	非硅酸盐玻璃	322
§ 9	微晶玻璃	338

# 第一章 玻璃着色的原理

## § 1 玻璃着色的物理概念

### 一、光辐射

透过光辐射是玻璃特有的特性。按照物理学观点，光是光辐射的可见部分，除可见光外，光辐射也包括紫外光和红外光，通常，它们均由波长来确定。由于用米表示数据很不方便，故一般都采用微米 ( $\mu\text{m}$ ) 和纳米 ( $\text{nm}$ ) 作为波长的单位。辐射能量愈高，波长愈短，反之亦然。在白色光谱中，可以看到从深紫色开始，而后是蓝、绿、黄、橙直至红色终止的彩色序列。在光谱的紫外部分之前存在着波长更短的非可见辐射，即紫外线；而在光谱的红色部分之后，存在着波长比可见光长的辐射，这种辐射叫做红外线。

在可见光范围内，即在  $380\sim 760\text{nm}$  的区域内，对于有色玻璃来说，其颜色主要取决于透射光波长。某些商品有色玻璃常常提供紫外线 ( $300\sim 380\text{nm}$ ) 和红外线 ( $760\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ ) 的光透过率值，尽管它们对玻璃的着色色调无影响，但对有色玻璃在技术领域中的应用却有着重要的意义。

### 二、玻璃的光吸收

当白光入射在玻璃表面上时，一部分被反射，但大部分光进入玻璃中，在玻璃内部存在着吸收这部分光的色心。因此，通过玻璃的光通量 $\phi$ 的值会降低。这种衰减与玻璃层的厚度（或与光在玻璃中的行程 $l$ ）和促成吸收的色心浓度 $C$ 成正比。据朗伯特—彼尔（Ламберт-Бер）定律，通过厚度为 $l$ 的玻璃层后被减弱的光通量 $\phi$ 可用下式来表示：

$$\phi = \phi_0 \cdot 10^{-a \cdot c \cdot l},$$

式中： $a$ 为给定材料和波长的指数吸收系数。

朗伯特—彼尔定律是表示光通量通过吸收介质后被减弱的基本定律。但是材料的吸收性质常用其它量值来表示，例如使用透过系数 $\tau$ 和内光密度 $D_i$ ，而在有色玻璃领域里则使用衰减系数 $E$ 。

用光谱测量法能直接得出称作透过系数 $\tau = \phi/\phi_0$ 的值，该值的100倍便是用百分率表示的透过率 $T$ 。所以，透过系数由透过光通量与进入介质的光通量之比来确定。由朗伯特—彼尔定律中推导出的内光密度，与玻璃中吸收粒子的浓度和光通过的玻璃层厚度成正比。

$$D_i = \log \frac{\phi_0}{\phi} = a \cdot c \cdot l$$

由比例式 $a = D_i / c \cdot l$ 得知，指数吸收系数就是玻璃中单位着色剂浓度和单位玻璃厚度的内光密度。

在科研工作中和玻璃着色的技术实践中，经常采用一种称为色度的典型曲线，其中，光谱特性用内光密度 $D_i$ 与波长的关系表示：

$$\log D_i = \log a + \log c \cdot l = \log a + c \cdot l$$

因为 $C$ 值（着色剂的浓度）和 $l$ 值（玻璃的厚度）对一切波

长均为常数，因此，曲线的形式对 $\log D_1$ 与波长 $\lambda$ 的关系无影响。

根据朗伯特—彼尔定律，在将所测的玻璃试样光谱透过系数 $\tau(\lambda)$ 值对任意厚度 $l$ 进行换算时，在实践中往往比较困难。为了对不同的有色玻璃进行比较，必须将测量值对标准厚度进行换算，而有色玻璃的被测试样厚度与标准厚度精确地相符，只不过是偶然的。例如，作为滤光片的光学玻璃，经常采用 $l = 2$ 毫米的标准厚度。

玻璃片厚度的选择取决于玻璃的光吸收值，最暗的玻璃有时小到0.1毫米，而浅色玻璃达数十毫米。

在进行厚度换算时，可采用如下公式：

$$D_1 = ac l;$$
$$ac = \frac{D_1'}{l_1} = \frac{D_1''}{l_2} = \frac{D_1'''}{l_3} \dots;$$
$$D_1' = \frac{l_1}{l_2} D_1''$$

由上述公式可以看出，内光密度的大小与试样的厚度成正比。

在应用朗伯特—彼尔定律时必须考虑到如下因素，即该定律只是在因被测试样中的吸收而引起光强度下降的情况下才使用的；因此，必须减去光强度在试样两表面上因反射而引起的损失。但这样的计算非常吃力，因此，在实践中为了换算玻璃其他厚度的光透过值需使用图表法。

在使用计算图进行计算时，必须包括由反射引起的损失，这部分损失将随玻璃折射率的变化而改变。由于普通有色玻璃的折射率约等于1.5，因此大多数计算图都可使用



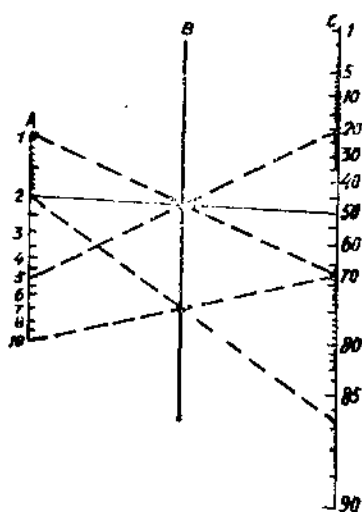


图 1-1 根据玻璃(折射率 $n=1.52$ )厚度计算光透过变化的计算图

厚度为 1 mm, 这些玻璃的光透过率也是非常低的。在紫外区, 玻璃的成分以及其中某些物质的含量, 尤其是三价铁离子和钛离子的含量对光透过率的影响很大。在试样厚度为 1 mm 和这些杂质处于正常含量(普通类型玻璃的允许含量为万分之几)的情况下, 无色玻璃的光透过率在波长短于 300nm 处是非常小的。

### 三、玻璃的光散射

迄今, 人们对光学上均匀的和无可见粒子介质的光吸收问题已予以注意, 但是, 如果介质所含的粒子与基本材料折射率不同的话, 那么, 无论是先熔化盐的小珠滴状物、固体物质的结晶, 或是气体气泡、金属的胶体粒子、相分层等等,

折率为 1.52 的表面反射。图表法的应用已直观地示于图 1-1 上。光波长不同, 吸收会发生很大变化。无色硅酸盐玻璃在 400~750nm 波长范围内的光吸收非常小, 而在波长为 2.8 $\mu\text{m}$  的红外区域内一般都要出现强吸收带, 这是由于玻璃中含有少量水而引起的。

在波长为 4~5 $\mu\text{m}$  的范围内, 即使试样的

都能使光线依照杂质的形状在其表面上发生各个方向的反射。当透射光通过这些粒子时，光线的原始方向会发生明显的变化，并形成所谓光散射或漫射。散射的强度取决于粒子的形状、大小和浓度。当粒子的尺寸约为透射光波长的 $1/20$ 时，便出现了最初散射的痕迹（约从 $20\text{nm}$ 开始），并呈现出彩色效应。这种效应能以蓝色着色物被观察到（例如，烟卷的烟所含粒子为 $1\sim 300\text{nm}$ ），众所周知，人眼能够发现 $10000\text{nm}$ 以上的粒子。若存在大量 $100\sim 1000\text{nm}$ 的粒子，将会引起如此大的光散射，以致使我们看起来介质是乳浊的，不透明的（各种类型的乳浊玻璃）。

在进一步谈到玻璃胶体尺寸（即 $1\sim 500\text{nm}$ ）的质点上所产生的光现象时，有必要指出呈典型胶体着色的金红宝石的性能。优质的金红宝石肉眼看不到金的粒子，因为它们的尺寸在 $5\sim 60\text{nm}$ 范围内。光通过这些粒子时即引起着色。如果粒子达到 $70\sim 100\text{nm}$ ，便能出现乳浊效应，它是部分光在折射率不同的粒子上反射的结果。当含有 $200\sim 500\text{nm}$ 的杂质时，长波光的散射占优势。因而，引起强烈蓝色着色的短波光将透过物体。当光线成角度入射时，玻璃中所含的金粒子会显示出强烈混浊和明显的金属闪烁。

## § 2 玻璃颜色的生成原因

众所周知，原子是任何物质的结构基础，它的电性为中性。电子在核周围沿固定轨迹旋转，这种轨迹是球形的外壳，称之为轨道。只是一定数量的电子处在各个这样的轨道上。电子层不完整的原子叫阳离子，在少量带负电的电子作用

下，阳离子的电性是正的。原子在电子过剩的情况下叫做阴离子，阴离子带负电荷。

每个电子均按自己的轨道旋转，并具有一定的能量 $E$ 。它的大小由公式 $E = h\nu$ 确定，式中 $h$ 为普朗克常数， $\nu$ 为由电子旋转的轨迹（即轨道）所确定的频率。在外力作用下，例如在光能入射的作用下，电子能够跃迁到另一轨道上。电子从一个频率为 $\nu_1$ 的轨道跃迁到频率为 $\nu_2$ 的另一轨道所需要的能量由下式计算：

$$E = E_1 - E_2 = h\nu_1 - h\nu_2 = h(\nu_1 - \nu_2)$$

该能量符合于一定的频率之差，因而也符合于一定的波长 $\lambda = \frac{c}{\nu_1 - \nu_2}$ ，这种波长是原子、离子或具有一般电子吸

收轨道的离子团所固有的。电子跃迁到另一轨道所获得的能量值取决于该轨道距原子核的距离。电子运动的轨道可因受相邻离子或原子的相互作用力而变形，这种变形叫做离子的极化。在固体材料中，当离子之间直接紧密排布时，极化现象会十分明显地表现出来。在该情况中，光能量的吸收不是出现在一种波长上，因为变形了的轨道能带是很宽的，所以要在相当大的波长范围内产生吸收。光吸收的量则取决于电子跃迁的数目。

电子在较高能级只能停留极短暂的时间周期( $10^{-8}$ 秒)，然后直接地或经过其它能级回到它原来的位置。在这种条件下，电子将释放出能量，这种能量是在此之前以光、热或某种其它能量形式获得的。

根据电子在原子核周围的分布情况，一切原子或离子均可分为四类。

第一类：轨道完全被电子充满的原子。这类原子不能生成化合物，也不能着色。惰性气体，如氦、氩等就属于此类；

第二类：最外层轨道电子未排满的原子。它们能生成化合物，但是它们的盐是无色的。铍和铍原子就是例子；

第三类：两个轨道未全部充满的原子。过渡元素，如镍、钴、铬、铁、锰等均属此类。它们的离子能在可见光谱区着色，并显示吸收。

第四类：具有三个轨道未排满电子的原子。稀土元素便属于此类，它们的电子跃迁能够在内层轨道上进行。相邻原子的作用力对轨道的能量没有影响，因此呈现窄能带吸收。

除了电子跃迁在可见光谱区引起能量吸收外，所有的离子、原子或者原子团的固有运动（振动），也能对辐射能的吸收产生影响。所需要的能量相应于比可见光更大的波长，因此，该现象所引起的吸收出现在红外光谱区。

如果玻璃中含有第三类和第四类原子，那么它们会引起对可见光谱中几个波长的吸收，这就是玻璃具有色彩的原因。

从玻璃的结构观点来看，如果在玻璃的结构网络中含有着色离子、离子团或原子团，那么它们的直接相邻者，即生成玻璃结构的离子就会以自己的电荷和电场对着色原子施加影响，这时，在大多数情况下，都要在宽广的波段范围产生辐射吸收。玻璃的基本成分对着色也有影响，稀土元素的着色则属例外，因为处在它们周围的介质的离子对内层轨道电子的跃迁，只能产生微小的影响。

### § 3 玻璃色度的新概念

近三十年来,固体的吸收光谱理论得到了飞速发展。过渡金属络合物的吸收光谱理论,在用离子着色的有色玻璃方面,有着广泛的用途,它包括配位场光谱和电荷迁移的跃迁光谱。以未填满的3d和4f轨道中的电子内部跃迁为基础,配位场理论可对用过渡金属离子和稀土元素,使玻璃着色的特性作出十分精确的解释并给予定性的评价。分子的振运动在红外光谱区能引起吸收。振动光谱理论和红外光谱学已成功地用来研究玻璃的结构。

在研究玻璃对光能吸收的近代理论之前,有必要回顾一下极化对玻璃色度的影响,以及玻璃中着色离子的对称。

#### 一、极化作用对玻璃色度的影响

如前所述,阴离子可因受带正电离子(阳离子)的吸引而极化。阳离子的极化作用将伴随着本身的电场强度而增大。阴离子可依其极化作用的递强顺序排列如下:



可见,氟离子是弱极化离子,由于它的存在,会使玻璃的着色减弱,同时,使吸收带的边缘向紫外光谱区的方向移动。如果用极化程度大的离子取代玻璃中的氧,那么吸收带就要向长波区的方向移动。阴离子对阳离子的极化作用因其场弱而不太明显,只有氟离子的这种效应比较明显。

## 二、玻璃中着色离子的配位

在中心的着色阳离子周围聚集的阴离子数，决定着它的对称性。常见的有四面体对称（配位数 4）和八面体对称（配位数 6）；因此，氧化物玻璃的中心阳离子周围有 4 个或 6 个氧离子。以四面体配置的着色离子，在可见光谱区的吸收比配位数为 6 的离子更强些，这一点是无可置疑的。玻璃的着色与着色离子配位关系列于表 1—1 中。

表 1—1 过渡元素离子的着色与其在玻璃中的对称（配位）关系实例

离 子	着色（荧光）	
	配位数为 4	配位数为 6
V <sup>3+</sup>	—	绿色
Cr <sup>3+</sup>	—	绿色
Cr <sup>6+</sup>	黄色	—
Mn <sup>2+</sup>	无色（绿色荧光）	浅橙色（红色荧光）
Mn <sup>3+</sup>	绛红色	—
Fe <sup>2+</sup>	吸收红外线	吸收红外线
Fe <sup>3+</sup>	黄—绿色	浅黄色
Co <sup>2+</sup>	深蓝	浅玫瑰色
Ni <sup>2+</sup>	紫色	黄色
Cu <sup>+</sup>	—	（褐色荧光）
Cu <sup>2+</sup>	绿色到黄褐色	蓝色

着色离子在玻璃中通常以两种配位形式存在，而且认为，若周围离子的场强比较大，则着色离子有配位数较高的

趋势,反之亦然。在酸性玻璃中,必须注意到着色离子具有呈八面体对称的优势,而和四面体配位占优势的碱性玻璃比较,则色度不是那么强。

按照波利 (Поля) 和杜格拉斯 (Дуглас) 的数据,可依据离子化的非桥氧变为桥氧所不断增长的比例来估价氧化物玻璃碱性的高低。

游离氧离子的活性,随着玻璃碱性的提高而不断增大,按照哈尔金格 (Харкинг) 的数据,它与非桥氧浓度和桥氧浓度平方部分的二次方成正比。

以前曾认为,如果由于结构生成阳离子而使玻璃中变形阴离子的能级提高的话,那么玻璃的碱性就会增大。而随着极化阳离子场强的提高,碱性则降低,例如,钾玻璃比相应的钠玻璃,甚至于比锂玻璃的碱性要强一些。

“玻璃酸碱性”的概念是预言着色离子配位的重要手段,这种配位取决于着色离子的大小。随着阳离子尺寸的增大,其配位数也不断增高,配位数可以用阳离子半径与阴离子半径的比值来表示:

阳离子——阴离子	配位数
0.15~0.23	3
0.23~0.41	4
0.41~0.73	6
大于0.73	8

### 三、过渡族金属络合物的光谱理论

过渡族金属离子对于玻璃的离子着色具有重大的意义。“络合物”一词在玻璃中一般用来表示所谓配位的集结点,

即中心离子及其周围的原子、离子或分子。

过渡金属络合物的吸收光谱，由于电子跃迁形式和吸收强度的不同而分为两类。一类是配位场的光谱（当所谈的是在同一个离子轨道中电子内部跃迁时），而另一类是电荷迁移的跃迁光谱（当电子在两个离子间通过时）。

#### 四、配位场光谱，即电子内部跃迁

对能量相应于过渡族元素着色离子内部电子跃迁的光吸收而引起的着色，是玻璃离子着色的部分形式。除镧系元素外，周围离子的电场，即基质玻璃的成分，在相当大的程度上对这种着色也会产生影响。由于场强随距离而成倍地降低，所以只有配位才能对过渡族元素的离子直接产生影响。

中心离子  $d$  - 层的电子能级之间的内部跃迁要产生吸收带，这些吸收带能在配位场的作用下而变形。因此，所指的是  $d^n \rightarrow d$  型的跃迁，其中  $n$  为  $d$  电子数，基态与受激态具有相同数量的电子。由于最近邻阴离子（配位的）的静电场与自由中心离子的能级相互作用，会产生过渡族金属的新能级。根据拉波特 (Ланор) 量子力学规则，电子的内部  $d - d$  跃迁是严格禁止的。但是，在过渡族金属离子形成络合物的情况下，分子振动能使  $d -$  轨道和  $p -$  轨道产生一定的杂化，由于这种结果，出现上述规则的例外情况是准许的。

电子由  $d$  层向  $p$  层跃迁是允许的，而被严格禁止的  $d - d -$  跃迁则显示出较弱的强度，它与上述的轨道杂化程度成比例，配位场的吸收带首先占据低能的光谱区，因而分布在光谱的近红外区、可见区和近紫外区。该情况所指的是比较弱



的吸收带,其强度用克分子指数吸收系数 $a_m$ 来表示, $a_m$ 值波动在0.01~200的范围内 ( $a_m = D_1/C_m L$ , 与通常采用的指数吸收系数 $a$ 的区别在于,浓度 $C_m$ 是用克·摩尔/1000厘米<sup>3</sup>表示的。

根据肯耐(Кенен)的数据,表1—2中列出了在钙钠硅酸盐玻璃的过渡族金属离子中,由于内部d-d跃迁而引起的吸收带位置和强度。玻璃的成分(摩尔%)为: 74SiO<sub>2</sub> - 16Na<sub>2</sub>O - 10CaO。

表1—2 用于普通钙钠硅酸盐玻璃的各种过渡族元素的吸收带

离子				吸收带	
种类	配置式	r(nm)	符号	λ位置(nm)	强度( $a_m$ )
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	0.075	0	790	830
			T	2500	260
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	0.078	0	450	260
				650—730	100—140
				1600	120
			T	500—560—630	(2—2—2) × 10 <sup>8</sup>
				2570	830
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	0.082	0	460—500—560	160—250—330
				1490	82
			T	540—610—660	(1—1.2—1.2) × 10 <sup>8</sup>
				1300—1500—1800	(3.5—3.7—3.6) × 10 <sup>3</sup>
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	0.083	0	1100	950
			T	2500	—
Fe <sup>3+</sup>	3d <sup>5</sup>	0.067	0/T	380	110
				430—450	45—45