

玻璃化学

BOLI HUAXUE

周艳艳 张希艳 主编



化学工业出版社

玻璃化学

BOLI HUAXUE

周艳艳 张希艳 主编



化学工业出版社

北京 天津 西安 广州 杭州 武汉 南京 上海 重庆 成都 昆明 贵阳 长沙 郑州 济南 青岛 烟台 威海 日照 烟台 威海 日照 烟台 威海 日照

本书以结构化学为基础,重点阐述玻璃的组成、结构和性能以及三者之间的关系,特别是系统地介绍了玻璃的化学组成在玻璃结构中的作用和各类成分对硅酸盐玻璃性质的影响规律,并相应地介绍了非硅酸盐玻璃物理化学性质的变化规律。本书对光学玻璃及其分类、光学玻璃的物理性质计算方法也进行了较为系统的介绍,在玻璃结构一章的内容中除了介绍了几种传统的玻璃体系的结构,还介绍了近年来研究较多的比较有发展前途的非氧化物玻璃(如硫属玻璃和氟化物玻璃)的结构及氟磷酸盐玻璃的结构、逆性玻璃的结构等内容。全书共7章,第1章绪论,第2章玻璃结构,第3章玻璃生成规律,第4章玻璃的性质,第5章硅酸盐玻璃物化性质变化规律,第6章非硅酸盐玻璃物理化学性质变化规律,第7章光学玻璃物理性质计算方法。

本书既可以用于大专院校的无机非金属材料工程专业的教学参考书,也可为从事玻璃生产和科研工作的相关专业科技人员提供必要的理论参考。



图书在版编目(CIP)数据

玻璃化学/周艳艳,张希艳主编. —北京:化学工业出版社, 2013.9

ISBN 978-7-122-18067-4

I. ①玻… II. ①周…②张… III. ①玻璃-应用化学
IV. ①TQ171.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第173009号

责任编辑:李玉晖

文字编辑:陈雨

责任校对:徐贞珍

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

710mm×1000mm 1/16 印张14 1/4 字数277千字 2014年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:32.00元

版权所有 违者必究

前言

玻璃是一种历史悠久而又生机勃勃的材料，近些年来随着科学技术的飞速发展，玻璃材料的品种和功能越来越多，玻璃材料的应用领域也不断在扩大，其在日常生活、工业、国防、航空航天、通信等领域发挥着无可替代的作用。因此，对玻璃态物质组成、结构、性能及其依从关系的深入研究变得更为必要。

玻璃化学是无机非金属材料工程专业本科生的专业课程，该课程以玻璃的组成、结构、性质及其之间的依从关系为主线，重点介绍了玻璃的组成、结构、性质、玻璃的生成规律、玻璃性质的变化规律以及玻璃性质的计算体系等内容，为学生以后在从事玻璃生产和科研中探索新型玻璃材料、对玻璃性能进行改进和新品种开发打下坚实的理论基础。

本教材是在参考了干福熹等作者的相关著作基础上并结合多年的玻璃化学课程教学实践而编写的。教材以结构化学为基础，重点阐述玻璃的组成、结构和性能以及三者之间的关系，特别是系统地介绍了玻璃的化学组成在玻璃结构中的作用和各类成分对硅酸盐玻璃性质的影响规律，并相应地介绍了非硅酸盐玻璃物理化学性质的变化规律。在内容安排上，还结合长春理工大学光学材料的专业特色，对光学玻璃及其分类、光学玻璃的物理性质计算方法进行了较为系统的介绍，在玻璃结构一章的内容中除了介绍了几种传统的玻璃体系的结构，还介绍了近年来研究较多的比较有发展前途的非氧化物玻璃（如硫属玻璃和氟化物玻璃）的结构及氟磷酸盐玻璃的结构、逆性玻璃的结构等内容。

全书共分7章，第1章对玻璃特别是光学玻璃进行了简要的介绍。第2章介绍了有关玻璃结构方面的理论及一些玻璃的结构模型。第3章主要介绍了玻璃生成规律及玻璃形成范围等内容。第4章主要介绍了玻璃的物理化学性质，第5章主要介绍了硅酸盐玻璃物化性质变化规律。第6章主要介绍了几种非硅酸盐玻璃物理化学性质变化规律。第7章主要介绍了光学玻璃物理性质的几种计算体系。

本书由周艳艳、张希艳主编，李振君、安春爱参编。本书的编写参考了长春理工大学赵墨砚教授编写的校内讲义《玻璃化学》和《光学玻璃组成与结构》以及国内外相关的书籍和论文，在这里向参考文献的作者表示衷心感谢！本书编写过程中也得到了吕景文教授的支持和帮助，谨向他表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，书中难免会存在一些缺点和不足，敬请专家和读者批评指正。

编者
2013年7月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 玻璃及分类	1
1.1.1 玻璃概述	1
1.1.2 玻璃的品种	2
1.2 光学玻璃及分类	5
1.2.1 光学玻璃概述	5
1.2.2 光学玻璃	8
1.2.3 新品种光学玻璃	10
1.2.4 有色光学玻璃	11
1.2.5 特种光学玻璃	14
思考题	20
第 2 章 玻璃结构	21
2.1 玻璃的特征和转变	21
2.1.1 玻璃的特征	21
2.1.2 玻璃的转变	23
2.2 玻璃的结构理论	25
2.2.1 无规则网络学说	26
2.2.2 晶子学说	27
2.3 若干结构因素对玻璃性质的影响	29
2.3.1 硅氧骨架的结合程度	29
2.3.2 阳离子的配位状态	31
2.3.3 离子的极化程度	32
2.3.4 离子堆积的紧密程度	35
2.4 玻璃结构中阳离子的分类	36
2.4.1 网络生成体氧化物	36
2.4.2 网络外体氧化物	36
2.4.3 中间体氧化物	37
2.5 玻璃态二氧化硅、氧化硼和氧化磷的结构	37
2.5.1 二氧化硅玻璃(石英玻璃)结构	37
2.5.2 氧化硼玻璃结构	39

2.5.3 五氧化二磷玻璃结构	41
2.6 硫属化物玻璃结构	42
2.7 氟化物玻璃结构	43
2.8 碲酸盐玻璃结构	44
2.9 逆性玻璃结构	45
2.10 氟磷酸盐玻璃结构	47
2.11 玻璃成分、结构、性能之间的关系	48
思考题	50
第3章 玻璃生成规律	51
3.1 玻璃态材料的制造	51
3.1.1 熔体冷却法	51
3.1.2 液相反应	53
3.1.3 通过气相形成非晶态物质	53
3.1.4 固相热分解	55
3.2 玻璃形成的条件	56
3.2.1 玻璃形成的热力学条件	56
3.2.2 玻璃形成的动力学条件	56
3.3 熔体结构、键性、键强对生成玻璃的作用	61
3.3.1 网络的大小及原子排列方式	61
3.3.2 键性	63
3.3.3 键强	65
3.4 玻璃生成范围	67
3.4.1 玻璃化及其范围	67
3.4.2 玻璃形成范围	69
3.4.3 玻璃的组成	71
3.4.4 硫系玻璃的组成	73
3.4.5 金属玻璃的组成	73
思考题	75
第4章 玻璃的性质	76
4.1 软化玻璃和熔融玻璃的性质	76
4.1.1 黏度	76
4.1.2 表面张力 σ	79
4.2 玻璃的表面性质	82
4.2.1 玻璃的表面组成与结构	82
4.2.2 玻璃的表面吸附	82

4.3	玻璃的密度及其影响因素	83
4.4	玻璃的光学性质	83
4.4.1	折射率及色散	83
4.4.2	折射率与组成及温度之间的关系	84
4.4.3	双折射	86
4.4.4	透光、吸收、反射	87
4.4.5	发光和受激辐射	89
4.5	玻璃的磁性质、磁光性质及电光性质	90
4.6	玻璃的电性质	90
4.6.1	电导率	90
4.6.2	介电常数	93
4.6.3	介电损耗	93
4.6.4	电极电位	94
4.7	玻璃的离子迁移率	95
4.8	玻璃的力学性质	97
4.8.1	弹性	97
4.8.2	内摩擦	98
4.8.3	机械强度	98
4.8.4	硬度	99
4.8.5	脆性	99
4.9	玻璃的热性质	100
4.9.1	热膨胀性	100
4.9.2	比热容	101
4.9.3	导热性	101
4.9.4	热稳定性	102
4.10	玻璃的化学稳定性	102
4.10.1	玻璃的化学稳定性	102
4.10.2	玻璃的侵蚀机理	102
4.10.3	影响玻璃化学稳定性的因素	103
	思考题	104

第5章 硅酸盐玻璃物化性质变化规律 105

5.1	玻璃组分部分性质	105
5.2	氧化硅在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	110
5.3	碱金属氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	114
5.4	二价氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	119

5.5	氧化硼在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	126
5.6	氧化铝在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	137
5.7	氧化镓在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	142
5.8	氧化镧在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	144
5.9	三价氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	146
5.10	四价氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	151
5.11	五价氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	155
5.12	稀土氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响	156
5.13	硅酸盐玻璃中各氧化物部分性质变化规律	158
	思考题	160
第6章	非硅酸盐玻璃物理化学性质变化规律	161
6.1	硼酸盐玻璃物理化学性质变化规律	161
6.2	磷酸盐玻璃物理化学性质变化规律	170
6.3	锆酸盐玻璃物理化学性质变化规律	178
6.4	铝酸盐和碲酸盐玻璃物理化学性质变化规律	179
6.5	氟磷酸盐玻璃物理化学性质变化规律	180
6.5.1	全氟玻璃	181
6.5.2	氟磷玻璃	183
	思考题	185
第7章	光学玻璃物理性质计算方法	186
7.1	阿本-干福熹系计算光学玻璃物理性质方法	186
7.2	捷姆金娜计算方法	198
7.3	惠更斯-孙观汉计算方法	209
7.4	无机非金属氧化物玻璃物理性质计算方法	213
7.4.1	氟化物玻璃的性质计算	213
7.4.2	硫化合物玻璃的性质计算	215
7.5	计算机计算玻璃物理性质和设计玻璃成分	216
7.5.1	用计算机进行玻璃性质设计	216
7.5.2	计算机玻璃成分的优化设计	218
	思考题	219
参考文献		220

第 1 章 绪 论

1.1 玻璃及分类

1.1.1 玻璃概述

玻璃是一种有良好的光学性质、化学性质、机械性质、电学性质等许多优良性质的材料。它广泛地应用于建筑业、医药食品工业、化学工业、电器电子工业、光学工业等领域，并且在现代技术如激光技术、航空航天技术、通信、信息技术中发挥越来越重要的作用。

玻璃的制造有着悠久的历史，5000 年前，人们就利用天然玻璃黑曜岩制成工具和器皿。公元前 2500 年，埃及人和美索不达米亚人把玻璃制成熔块，凿制成串珠和小容器。1000 多年后，埃及开始将熔化的成分为钠钙硅酸盐的玻璃覆盖在一定形状的砂芯上，进行固化成型，并在玻璃器表面覆上有色玻璃熔体进行装饰。中国西周时期已制造了不透明的成分为铅钡硅酸盐的玻璃珠等装饰品。战国时期，采用模压浇注法制造了乳白色、深黄色、蓝紫色、红色、红褐色的玻璃壁、玻璃耳珰、玻璃珠等装饰品。汉代出现钾硅酸盐玻璃，玻璃器经朝鲜半岛传入日本。公元前 200 年，美索不达米亚地区首先使用玻璃吹管。后来有了较好材质的坩埚，可将玻璃加热到较高温度进行吹制，形成了玻璃器皿的吹制工艺。1635 年，欧洲人用燧石作为原料，引入氧化铅和氧化钾制成折射率高、色散大的铅钾火石玻璃。18 世纪，采用吹球法、浇注法制作平板玻璃，并开始作为窗玻璃。1837 年，采用高热量逐层熔化石英晶体的方法制成石英玻璃。1880 年，德国科学家 O. 肖特和 E. 阿贝研究玻璃成分与性质关系，引入钡、硼、锌、铅等一系列新的化学成分，从而出现一批德国耶那（Jena）玻璃品种。1914 年，美国人 E. C. 沙利文和 W. C. 泰勒研究成功派莱克斯（Pyrex）低膨胀硼硅酸盐玻璃。1938 年，美国人 M. E. 诺贝格和 H. P. 胡德研究成功并制得高硅氧玻璃。1939 年，德国人 E. 科德斯研究磷酸盐玻璃性质，逐步发展了一批低折射率、低色散的氟磷酸盐光学玻璃。1942 年，美国人 G. W. 莫里把稀土和稀有氧化物加入硼酸盐玻璃得到一系列高折射率、低色散光学玻璃。1947 年，美国人 S. D. 斯图基发明经紫外线照射后呈现颜色的感光玻璃；1957 年，斯图基又发明在特定玻璃成分中加晶核剂，经热处理使析出晶核继而诱析主晶相，形成微晶玻璃。1964 年，美国人 W. H. 阿米斯特德和斯图基研究成功随光照强度发生明暗变化的含卤化银的光色互变玻璃。

近些年来随着人们对玻璃态物质结构的深入了解,玻璃态物质的形成系统和应用范围也不断扩大,与此同时由于采用了各种新的玻璃制备技术和工艺,新的玻璃制品也不断出现。

1.1.2 玻璃的品种

玻璃的品种很多,分类方法也有多种。

1.1.2.1 按主要化学成分分类

这是一种较严密的分类方法,其特点是从名称上直接反映了玻璃的主要和大概的结构、性质范围、按组成可将玻璃主要分为元素玻璃、氧化物玻璃、非氧化物玻璃三大类。也有加上氧氮化合物玻璃分为四类的。

(1) 元素玻璃 指由单一元素构成的玻璃,如硫玻璃,硒玻璃等。

(2) 氧化物玻璃 指借助氧桥形成网络结构的玻璃,氧化物玻璃又分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等。它包含了当前已了解的大部分玻璃品种,这类玻璃在实际应用和理论研究上最为重要。

其中硅酸盐玻璃指基本成分为 SiO_2 的玻璃,其品种多,用途广。通常按玻璃中 SiO_2 以及碱金属、碱土金属氧化物的含量不同,又分为以下几种。

① 石英玻璃。 SiO_2 含量大于 99.5%,热膨胀系数低,耐高温,化学稳定性好,透紫外光和红外光,熔制温度高、黏度大,成型较难。多用于半导体、电光源、光导通信、激光等技术和光学仪器中。

② 高硅氧玻璃。 SiO_2 含量约 96%,其性质与石英玻璃相似。

③ 钠钙玻璃。以 SiO_2 含量为主,还含有 15% 的 Na_2O 和 16% 的 CaO ,其成本低廉,易成型,适宜大规模生产,其产量占实用玻璃的 90%。可生产玻璃瓶罐、平板玻璃、器皿、灯泡等。

④ 铅硅酸盐玻璃。主要成分有 SiO_2 和 PbO ,具有独特的高折射率和高体积电阻,与金属有良好的浸润性,可用于制造灯泡、真空管芯柱、晶质玻璃器皿、火石光学玻璃等。含有大量 PbO 的铅玻璃能阻挡 X 射线和 γ 射线。

⑤ 铝硅酸盐玻璃。以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要成分,软化变形温度高,用于制作放电灯泡、高温玻璃温度计、化学燃烧管和玻璃纤维等。

⑥ 硼硅酸盐玻璃。以 SiO_2 和 B_2O_3 为主要成分,具有良好的耐热性和化学稳定性,用以制造烹饪器具、实验室仪器、金属焊封玻璃等。硼酸盐玻璃以 B_2O_3 为主要成分,熔融温度低,可抵抗钠蒸气腐蚀。含稀土元素的硼酸盐玻璃折射率高、色散低,是一种新型光学玻璃。

(3) 非氧化物玻璃 非氧化物玻璃品种和数量很少,主要有硫系玻璃和卤化物玻璃。卤化物玻璃结构中连接桥是卤族元素。研究较多的是氟化物玻璃和氯化物玻璃,卤化物玻璃的折射率低,色散低,多用作光学玻璃。硫系化合物玻璃结构中的连接桥是第 VI 族元素中除氧以外的其他各元素。例如,硫化物玻璃,硒化

物玻璃等。硫系玻璃的阴离子多为硫、硒、碲等，可截止短波长光线而通过黄、红光，以及近、远红外光，其电阻低，具有开关与记忆特性。

(4) 氧氮化合物玻璃 氮取代氧形成硅铝氧氮玻璃、钙铝氧氮玻璃、钇硅铝氧氮玻璃。

1.1.2.2 按性能分类

这种方法一般用于一些专门用途的玻璃，通常有如下分类。

按光学特性：光敏玻璃、声光玻璃、光色玻璃、高折射率玻璃、低色散玻璃、反射玻璃、半透过玻璃。

按热学特性：热敏玻璃、隔热玻璃、耐高温玻璃、低膨胀玻璃。

按电学特性：高绝缘玻璃、导电玻璃、半导体玻璃、高介电性玻璃、超导玻璃。

力学性能：高强度玻璃、耐磨玻璃。

化学稳定性：耐酸玻璃、耐碱玻璃。

1.1.2.3 综合分类

可分为传统玻璃和特种玻璃两大类。

(1) 传统玻璃 指以天然矿物和岩石为主要原料，以熔体冷取法大批量生产的玻璃材料和制品。

1) 建筑玻璃 包括平板玻璃、磨光玻璃、夹层玻璃、中空玻璃等。

2) 日用玻璃 包括瓶罐玻璃、器皿玻璃、药用玻璃、工艺美术玻璃等。

3) 仪器玻璃 包括高铝玻璃 (Al_2O_3 的质量分数为 20%~35%，用于燃烧管、高压水银灯、锅炉水表等)，高硅氧玻璃 (SiO_2 质量分数大于 96%，用以代替石英玻璃制作玻璃仪器)，高硼硅玻璃 (用于耐热玻璃仪器、化工反应器、管道、泵等)。

4) 电真空玻璃 包括石英玻璃、钨组玻璃、钼组玻璃、铂组玻璃、中间玻璃、焊接玻璃等，主要用于电子工业，制造玻壳、芯柱、排气管，或作为玻璃封接材料。

5) 光学玻璃 包括无色光学玻璃，用于显微镜、望远镜、照相机、电视机及各种光学仪器；有色光学玻璃，用于各种滤光片、信号灯、彩色摄影机及各种仪器显示器。还包括眼镜玻璃、变色玻璃以及激光玻璃、光子玻璃、光学纤维玻璃、非线性光学玻璃等特种光学玻璃。

(2) 特种玻璃 又称为新玻璃，在成分、原料、制备、加工、功能和用途上与传统玻璃有明显的区别。可分为以下几类。

1) 信息用玻璃 信息技术用玻璃材料和元件。

① 信息处理用玻璃 如掺杂半导体量子阱、量子线和量子点玻璃。

② 信息传递用玻璃 如石英玻璃光纤、氟化物光纤、硫化物光纤、硫卤化

合物光纤。

③ 信息储存用玻璃 如掺锗玻璃光纤光栅, 硫系玻璃储存薄膜、磁盘和光盘基片。

④ 信息传感器用玻璃 如声光玻璃、磁光玻璃、电光玻璃。

⑤ 信息显示器用玻璃 如等离子显示器 (PDP) 用基板和低熔点玻璃、液晶显示器 (LCD) 用玻璃基板、阴极射线管 (CRT) 用玻璃屏和锥等。

2) 生物玻璃 指生物工程和生物医用材料。

① 生物载体玻璃 如酶载体微孔玻璃、生物芯片玻璃。

② 基因传感器载体玻璃 如 DNA 传感器用玻璃光纤。

③ 疾病治疗玻璃 如靶向释放药物玻璃、靶向放射线玻璃、磁控加温玻璃。

④ 硬组织修复与骨组织工程玻璃 如玻璃人造骨、人工骨关节、人工金属器官上的羟基磷石灰玻璃涂层。

⑤ 口腔玻璃 如铸造微晶玻璃烤瓷牙、玻璃离子水门汀、可切削微晶玻璃口腔植入材料。

⑥ 缓释降解玻璃 如玻璃缓释肥料、玻璃缓释饲料。

⑦ 抗菌玻璃 载银锌等抗菌离子的硼硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等。

3) 能源和新能源用玻璃

① 固体燃料电池 如玻璃快离子导体。

② 太阳能电池 如太阳能电池玻璃基板、盖板、太阳能光电池复合玻璃幕墙。

③ 太阳能集热器 如各种耐热玻璃管。

4) 航天、航空用玻璃

① 防热用玻璃材料 如航天飞机上使用的烧结石英防热瓦、石英玻璃纤维柔性隔热毯等。

② 透波用玻璃 如火箭、导弹鼻锥部天线罩用透微波的微晶玻璃、透红外玻璃。

③ 吸波用玻璃 如玻璃纤维可用作构型吸收雷达波材料; 玻璃空心微珠复合吸波材料。

④ 舷窗玻璃 如航空、航天器舷窗用高强、耐热玻璃。

⑤ 空间光学玻璃 低密度、光程不随温度变化, 经受电子、质子、 γ 射线、中子及紫外线辐照, 光学玻璃透光性不降低, 成像质量不变坏, 机械强度高。

5) 核技术用玻璃

① 核燃料玻璃 如含 ^{235}U 的玻璃纤维。

② 反应堆控制棒玻璃 如吸收中子的 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ 系统玻璃。

③ 核探测玻璃 如检测 γ 射线中子的闪烁玻璃。

④ 防辐射玻璃 如吸收 X 射线玻璃、 γ 射线玻璃、吸收中子玻璃、吸收宇

宙线玻璃。

⑤ 核废料固化处理玻璃 如将使用过的放射性核废料加入玻璃形成物制成玻璃，以减少核污染。如硼硅酸盐玻璃、铁磷酸盐玻璃等。

6) 海洋科学和工程用玻璃

① 海水淡化玻璃 如反渗透膜用微孔玻璃。

② 海洋防污染用玻璃 如吸附油污用玻璃微珠、防海洋生物污染的玻璃涂层。

③ 潜水器及潜水服用玻璃 如玻璃微珠增强塑料。

由于新玻璃品种和用途在不断扩展，上述分类也在经常修订和补充。

新玻璃和传统玻璃之间没有明显界限，随时间的发展，过去的新玻璃到现在即为传统玻璃，如微晶玻璃，20 世纪还是新玻璃，今天有些微晶玻璃产品，如矿渣微晶玻璃已经大量生产应用；再如低膨胀微晶玻璃，过去用于火箭、导弹，目前作为耐热炊具、炊具盖板进入千家万户。随着科技的发展，将有很多新玻璃品种不断地研制和开发出来。

在诸多的玻璃品种中，光学玻璃无论是在理论研究方面、组分的引入数量、制造方法的先进性、玻璃性能的优异性、应用的领域广泛性等都有着鲜明的特色，并在玻璃材料中占有重要的一席之地。下面一节就对光学玻璃加以简要介绍。

1.2 光学玻璃及分类

1.2.1 光学玻璃概述

光学玻璃包括从短波高能射线、X 射线、紫外、可见到红外等电磁波区域，用于光的传输、透射、反射、光学成像、像传递和增强的玻璃材料；也包括在电、电磁场、磁场、力、声的作用下，玻璃光学性质出现变化，利用这些变化而发展的能探测和转换这种性质的玻璃，即一大批光学功能玻璃。

用于光学方面的玻璃中，有些已形成产业，有些仍在实验室制造阶段，有些处于理论发展和产品研制阶段，一般所指的光学玻璃是指发展历史最久、产业规模最大、制造技术最先进的无色光学玻璃，也是所有光学仪器、光学机械的光学系统的基础材料，其理论基础和制造工艺已用于其他与光学有关的玻璃基础。

光学玻璃用来制造光学仪器的透镜、棱镜、分划板、反射镜等光学元件，必须满足光学仪器成像的要求。光学玻璃均质是最重要的技术条件，为了使玻璃均质，光学玻璃生产技术采用了搅拌、精密退火等重要工艺措施。对无色光学玻璃的要求有：①无色，②具有特定的光学性能（折射率、色散性能、光吸收性能等），③无气泡，④无条纹，⑤无应力，⑥良好的化学稳定性等。因此光学玻璃

的制造技术比较特殊,玻璃化学组成复杂,要求玻璃原料纯净,玻璃制造工艺操作严格。

对光学玻璃性能的要求如下。

(1) 特定的光学常数和同一批玻璃的光学常数的一致性 每种生产试制的光学玻璃都具有严格规定的光学常数,光学常数是指光学玻璃对各波长的光线的折射率及色散值(一般表示为 n_D 、 $n_F - n$, v , 相对部分色散等),光学常数作为光学仪器的设计者设计光学系统并选择光学材料的依据。所以工厂生产的光学玻璃的光学常数必须在这些数值的允许偏差范围之内,否则将使实际的成像质量与设计时预期的结果不符而影响光学仪器的质量。同时,由于同批仪器往往采用同批光学玻璃制造,为了便于仪器统一的校正,同批玻璃的折射率允许偏差更加严格。对制造消除二级光谱的高质量显微物镜、航空摄影照相物镜、天文望远镜及制版微缩镜头须具有特殊相对部分色散的玻璃。

(2) 高度的透明性 光学玻璃须具有高的透明度。光学系统成像的清晰度与玻璃的透明度成正比。新型光学系统要求玻璃在整个可见光区,特别是近紫外区(并要求扩展到紫外区和红外区)有高的透明度。光学玻璃的透明度取决于由原料和工艺过程中进入玻璃的着色杂质含量。

光线通过一系列棱镜和透镜后,光的能量部分损耗于光学零件的界面反射,而另一部分损耗于玻璃本身的吸收。在入射角 $<20^\circ$ 时,反射损失随玻璃折射率的增加而增加,反射系数 $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$;因此玻璃折射率越高,光的反射损失越大。对K类玻璃反射系数 $R=4\%\sim5\%$,对折射率较大的ZF类玻璃反射系数 $R=6\%\sim7\%$,对多片薄透镜光学系统,由反射损失引起光能损失竟达 $60\%\sim80\%$,因此必须设法减少光能的反射损失。目前可采用镀增透膜(减反膜)来达到这一目的,镀多层膜可使反射率降到 0.5% 。对大尺寸的单片厚透镜的光学零件,要增加透光率,减少玻璃光吸收是主要的措施。减少玻璃光吸收可通过提高原料纯度,减少坍塌侵蚀,调整玻璃组成,改进工艺操作等方法来解决。无色光学玻璃光吸收性能一般使用白光经过 1cm 玻璃吸收光能的百分比(称光吸收系数)来度量。不同质量和要求的光学仪器对光学玻璃光吸收性能的要求是不同的,用于纤维光学中的玻璃纤维、激光器激活玻璃,要求最高质量,即光吸收系数最小的玻璃,光吸收系数 $K<0.05\%$ 。工作在紫外、红外光谱区域的系统的光谱棱镜,玻璃零件光程达 200mm 以上的军用光学仪器,颜色转换用的光学零件也要求光吸收系数小的玻璃, K 要求在 $0.1\%\sim0.2\%$ 。玻璃零件光程在 $50\sim200\text{mm}$ 的光学仪器,要求玻璃 K 在 $0.2\%\sim0.4\%$ 。玻璃零件光程小于 50mm 的光学仪器,要求玻璃 K 在 $0.4\%\sim0.6\%$ 。而用作眼镜、聚光镜、放映仪器、X射线保护屏观察窗、坦克棱镜等可用 $K>0.6\%$ 的光学玻璃。某些光学仪器不仅规定光学玻璃的白光积分光吸收系数,而且特别规定了某些单色

波长的光吸收系数,例如制造彩色电视摄像机变焦距镜头的光学玻璃要求红、蓝、绿(波长在700nm、400nm、550nm)三色光吸收系数都很小,以满足彩色电视复现的要求,目前大多数光学玻璃短波(400nm)光吸收仍很严重,有待解决。

(3) 高度的物化均匀性 玻璃因气泡、结石和条纹造成的化学不均匀性以及由内应力或热历史不同而造成的物理不均匀性,使玻璃内各部分折射率不同,影响光学系统的成像质量或测量精度。

(4) 一定的化学稳定性 为了使光学玻璃在光学部件加工过程和光学仪器使用条件下不致产生云雾和斑点而影响部件的检验及仪器的观察,玻璃须具有抵抗潮湿大气和弱酸溶液侵蚀的能力,以满足加工的要求和适应不同气候条件下的正常使用。根据上述要求,光学玻璃的化学稳定性主要是指抵抗潮湿大气及弱酸溶液侵蚀的能力。

(5) 一定的热性质及机械性质 光学玻璃须具有高的机械强度和耐热性能才能应用于特殊环境,否则会因使用温度的变化产生热畸变而影响成像质量。

(6) 环境污染的防止 光学玻璃中的一些有毒物质同时出现在制造过程中,对人体健康造成危害和使用过程中对环境造成污染,随着对污染危害的认识和技术的进步,有害物质逐渐被取代或降低在玻璃中的含量。最近颁布的欧盟关于电子电器废弃物和有害物质限制的法规已实施,涉及铅、镉和六价铬等玻璃中可能存在的氧化物。从20世纪末,各光学玻璃制造商相继发展无铅、无镉、无砷的“绿色玻璃”、“环保玻璃”等。这些玻璃都在原有玻璃牌号上加一前缀作为标志,取代原有玻璃,或成为新的玻璃牌号,与原有玻璃牌号并存。环保玻璃具有与原玻璃相等或相似的基本光学常数,其他性质,如密度、热和机械性质、化学稳定性都有较大的变化。

上述各种要求一般不可能同时达到。为了满足某一主要要求往往不得不放松其他要求,或采取某种弥补措施。

随着科学技术的飞速发展,对光学玻璃提出了更高的要求。它不仅须具有特殊和广泛的光学常数,以利于改进和简化光学系统的设计;还须具有特定的物化性质以满足特殊用途的需要。如能够经受某种射线照射而不着色;能吸收和透过特定辐射及高能粒子流;具有高的可见及紫外线透过性以使用来制作光导纤维;具有接近于零值的热膨胀系数以使用来制作大尺寸天文望远镜的反射镜等。彩色色度科学则需要各种光谱特性的光学玻璃。现今,光学玻璃既指传统的无色光学玻璃,还包括有色光学玻璃、激光玻璃、石英光学玻璃、防辐射耐辐射玻璃、耐高温和热稳定性玻璃以及各种功能性光学玻璃;而且已经由传统的氧化物光学玻璃发展了非氧化物光学玻璃以及折射率连续变化的玻璃品种。

工艺方面,在采用传统的高温熔炼工艺的同时,逐步发展了水溶法、低温合

成法、高压挤压法、中子照射法、气相反应法等新工艺。

由于光学玻璃工业与军事工业密切相关，各国对自己的生产技术都严格保密。我国的光学玻璃工业现在已初步形成了独立的科研、生产体系。

近年来，随着光电子技术、原子能技术、航空航天技术、光通信、红外技术和激光技术以及其他尖端领域的飞速发展，促进了各种新型功能玻璃的研发。光学玻璃的品种不仅包括传统的无色光学玻璃，还包括有色光学玻璃、特种光学玻璃及一些新品种的光学玻璃，下面分别加以简要介绍。

1.2.2 光学玻璃

光学玻璃种类很多，各国和各制造厂都有自己的品种分类及牌号表示方法。按照各国的分类方法，光学玻璃主要是按折射率和阿贝数的大小分为“冕”（K）玻璃和“火石”（F）玻璃，分界线为阿贝数 $\nu=50$ 。其中 $\nu>50$ 的玻璃规定为冕玻璃， $\nu<50$ 为火石玻璃，每一大类又进一步分为若干品种，每一品种在 $n-\nu$ 图中（见图 1-1）占有一定区域。在光学系统中冕玻璃一般作为凸透镜。火石玻璃作为凹透镜。

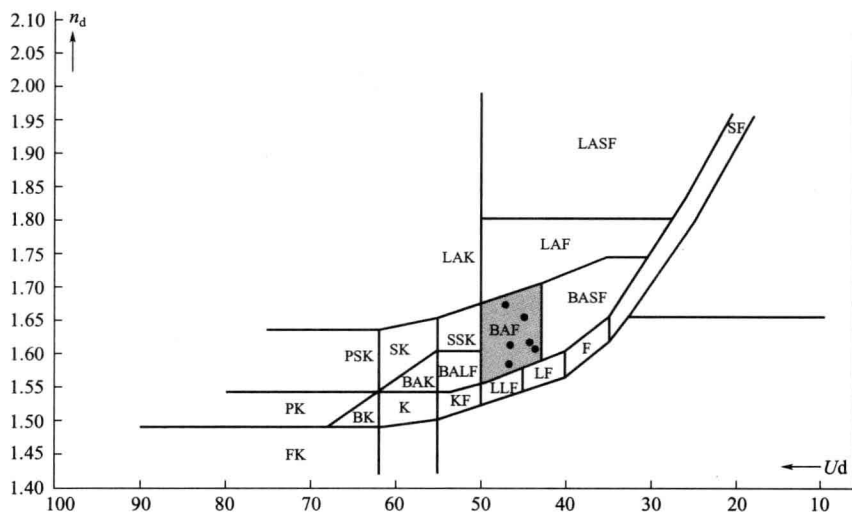


图 1-1 光学玻璃的阿贝图

我国的光学玻璃分类基本上遵循国际惯例，根据国家标准把光学玻璃分为 18 大类 141 个牌号，如表 1-1 所示。在冕及火石两大类玻璃之下按折射率高低分成小类，折射率低的为轻，用汉语字母 Q 来表示，折射率高的为重，用字母 Z 表示。此外根据化学组成特征，在国家标准中，也用化学符号表示，如 Ba（钡）、La（镧）、Ti（钛）、P（磷）等。

表 1-1 光学玻璃的品种及牌号

代 号	名 称	牌号数	代 号	名 称	牌号数
FK	氟冕玻璃	2	QF	轻火石玻璃	8
QK	轻冕玻璃	3	F	火石玻璃	9
K	冕玻璃	14	BaF	钡火石玻璃	10
PK	磷冕玻璃	2	ZBaF	重钡火石玻璃	14
BaK	钡冕玻璃	11	ZF	重火石玻璃	13
ZK	重冕玻璃	13	LaF	镧火石玻璃	10
LaK	镧冕玻璃	12	ZLaF	重镧火石玻璃	5
TK	特冕玻璃	1	TiF	钛火石玻璃	4
KF	冕火石玻璃	4	TF	特种火石玻璃	6

光学玻璃的种类繁多,成分也相差很大。一般来说,冕玻璃和钡冕玻璃属于含碱硼硅酸盐系统,轻冕玻璃属于铝硅酸盐系统,重冕及钡火石玻璃属于无碱硼硅酸盐系统,绝大部分的火石玻璃属于铅钾硅酸盐系统。表 1-2 列出我国各种光学玻璃相对应的化学组成所归属的系统。

表 1-2 光学玻璃品种的基础系统

玻璃品种	基础系统	玻璃品种	基础系统
K	$R_2O-RO-B_2O_3-SiO_2$	F	$R_2O-PbO-SiO_2$
FK	$RF-RF_2-RF_3-RPO_3-R(PO_3)_2-R(PO_3)_3$	QF	$R_2O-PbO-SiO_2-B_2O_3, R_2O-PbO-B_2O_3-SiO_2-TiO_2-RF$
QK	$R_2O-B_2O_3-SiO_2, R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-RF$	ZF	$R_2O-PbO(TiO_2)-SiO_2$
ZK	$BaO-(ZnO, CaO)-B_2O_3-SiO_2$	TF	$R_2O-Sb_2O_3-B_2O_3-SiO_2, PbO-Al_2O_3-B_2O_3$
TK	$RF_2-RF_3-As_2O_3$	BaF	$R_2O-BaO-PbO-B_2O_3-SiO_2$
PK	$R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5(RF, RF_2)$	ZBaF	$BaO(ZnO)-PbO(TiO_2)-B_2O_3-SiO_2$
BaK	$R_2O-BaO(ZnO, CaO)-B_2O_3-SiO_2$	LaF	$RO-PbO-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2$
LaK	$RO-La_2O_3(ZrO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5)-B_2O_3-SiO_2$	ZLaF	$RO-La_2O_3(Gd_2O_3)-TiO_2(ZrO_2)-Ta_2O_5-B_2O_3$
KF	$R_2O-PbO-B_2O_3-SiO_2, R_2O-PbO-B_2O_3-SiO_2-RF$	TiF	$R_2O-PbO-B_2O_3-TiO_2-SiO_2-RF$

(1) 冕类光学玻璃

1) 轻冕玻璃(QK) 其特点是折射率低,色散小,热膨胀系数较低 $[(33\sim 35)\times 10^{-7}^{\circ}C^{-1}]$ 。成分为碱铝硼硅酸盐系统,玻璃中含有较多的氧化硼,有时为了降低折射率,引进氟离子以代替部分氧离子。由于玻璃的热膨胀系数较小,被广泛应用于大型天文反射镜玻璃材料,以及用于制造需要高度热稳定性的光学零件。

2) 冕玻璃(K) 其特点是折射率较 QK 高,阿贝数较 QK 低。其基础系统为碱硼硅酸盐系统及碱铝硼硅酸盐系统,组成冕玻璃的氧化物较多,要考虑硼的不同配位状态,使玻璃的光学性质及物理性质发生变化,冕玻璃中使用量最大的牌号是 K9,按分子比约为: $15(K_2O+Na_2O)\cdot 10B_2O_3\cdot 75SiO_2, (K_2O+Na_2O)/B_2O_3\approx 1.5$ 。

3) 重冕玻璃(ZK) 其特点是折射率高,色散小,阿贝数大,在 $n_d-\gamma$ 图中