

# 玻璃科学技术进展

## ——1986年新德里第14届国际玻璃学术会议

邱关明 张希艳

(长春光机学院)

**摘要:** 本文扼要介绍了国际玻璃协会组织和第14届国际玻璃学术会议的概况。较全面地论述了玻璃科学、技术和工业的进展,并概括地指出了科研、教学和生产的发展方向。

### 一、前 言

自1983年在西德汉堡召开第13届国际玻璃会议后,第14届国际玻璃学术会议又于1986年3月2日至7日在印度首都新德里召开。这次会议中心设在 Vigyan Bhawan。来自世界五十多个国家的近800名代表出席了会议。其中中国代表14人。印度总统H·E Giani Zail Siagh出席了开幕式并讲了话。

国际玻璃学术会议是由国际玻璃协会(ICG)组织的三年一度的国际性会议,分别在不同的国家召开。第14届国际玻璃会议主要讨论了世界玻璃科学技术的最新成果,以及未来的发展方向。会议分三个会场共报告约170篇论文,并进行了讨论,其中近90篇作了展讲,与会代表广泛接触和互相联系提供了很好的机会。这次会议我国论文有36篇当选。

### 二、玻璃研究动向

#### 1. 玻璃结构

会上有14篇关于玻璃结构方向的论文,其中我国提交了7篇。近年来,随着科学技术的发展,尤其是近代测试技术的进一步发展,为玻璃结构的理论研究提供了有利的条件。由于玻璃结构决定着玻璃的各种性质,因此,玻璃结构的研究一直深受重视。目前,除了对常用的硅酸盐系统、硼酸盐系统进行了较多的研究以外,对锗酸盐系统玻璃结构的研究也引起了广泛兴趣。另一方面,研究玻璃结构的动向是提出结构模型。

美国K·Gupta提出碱硼酸盐玻璃结构的无序配对模型,有以下三个规则:

- (1)  $[BO_4]$ 成对出现,每对 $[BO_4]$ 共用一个顶角,各对 $[BO_4]$ 之间B-O-B键角不同。
- (2) 每对 $[BO_4]$ 不能与其他 $[BO_4]$ 连接。
- (3) 非桥氧离子仅在 $[BO_3]$ 中出现而不在 $[BO_4]$ 中出现。

正是根据上述三个规则,他提出组成为  $B_2O_3 \cdot RM_2O$  ( $M$ 为碱金属离子,玻璃中四配位硼  $N_4$ 与 $R$ 的关系:

$$\begin{aligned} N_4(R) &= R && \text{当 } R \leq 0.50 \\ N_4(R) &= 3-R/5 && \text{当 } 0.50 \leq R \leq 7/4 \end{aligned}$$

他指出, 上式计算结果与 *NMR* 实测结果一致, 证明了上述关系式的适用性。

美国由纳西州 *Vanderbilt* 大学致力于  $\text{GeO}_2$  玻璃结构的研究, 用顺磁共振方法研究了退火对  $\text{GeO}_2$  玻璃磁性色心浓度的影响, 以及用钠离子作为探针研究了高纯  $\text{GeO}_2$  玻璃的结构。用 *B* 核磁共振研究锂硼酸盐及锂硼钒酸盐玻璃系统的结果指出, 锂硼酸盐结构与钠硼酸盐结构类似, 钒酸盐玻璃具有  $(\text{BVO}_{4.5})^{-1}$  结构单元。

芬兰 *Kaj H. Karlsson* 等人在电压计研究中, 用铅滴定法测定了  $1250 \sim 1400^\circ\text{C}$  钠硅酸盐熔体中活化非桥氧离子的数量。结果表明, 对特定熔体组成, 多聚阴离子占主要地位, 而且与拉曼光谱研究结果一致。这些相同的阴离子是玻璃的结构单元。

总之, 关于玻璃结构的研究很活跃。致力于提出新的结构模型。所用手段是核磁共振, 拉曼光谱和 *x* 射线结构分析等。随着近代测试手段的进一步发展, 会越来越广泛深入地研究玻璃结构, 并逐步完善玻璃结构理论。

## 2. 玻璃的力学性质

会议征集了14篇关于玻璃力学性质方面的论文, 我国提交3篇。主要是研究光学玻璃、器皿玻璃、平板玻璃和玻璃陶瓷及特种玻璃的断裂力学性质、玻璃弹性、玻璃内应力、玻璃强度和韧性、玻璃内耗及玻璃疲劳现象等。

在近代技术中, 玻璃被越来越广泛地用作结构材料。因此对玻璃弹性的研究也越来越多。设计大型天文光学仪器及其他大型光学仪器时, 必须考虑光学玻璃的弹性形变以及高功率激光通过介质时, 所产生的结构压缩和疏松、导致密度和折射率的变化等等。所以对玻璃力学性质的研究较多。

## 3. 玻璃熔制过程

会议有10篇论文报告, 我国没有。玻璃的熔制过程是一个很复杂的过程, 它包括一系列物理、化学和物理化学反应。会上论文的内容主要涉及熔制过程动力学。如研究熔化温度与氧化物含量对反应速度的影响, 研究速熔理论, 用数学和物理模型描述玻璃熔制过程动力学等。

## 4. 玻璃形成及玻璃形成系统方面

会上报告了21篇关于玻璃形成与玻璃形成系统方面的论文。其中我国有4篇。目前, 关于玻璃形成理论的研究仍从热力学、动力学和结构化学三个方面进行。而以玻璃形成动力学的研究较为广泛。讨论了玻璃熔体粘度与玻璃形成能力的关系, 测定了玻璃形成的临界冷却速率, 测定了玻璃的形成范围等。在寻找新的玻璃形成系统方面, 有含氮玻璃、硫化物玻璃、卤化物玻璃、磷酸盐、氟磷酸盐和锗酸盐玻璃。如  $\text{ZnCl}-\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MgO}-\text{AlN}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ge}-\text{Ga}-x$  ( $x = \text{S}, \text{Se}$ ) 及  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{BaO}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$  等系统。

由于锗酸盐系统玻璃具有很高的红外透射性能, 而且透过率也较高, 化学稳定性较好, 因此研究工作较多。

## 5. 光学玻璃

有9篇关于光学玻璃方面的论文。其中我国两篇。随着高功率激光技术的发展, 激光玻璃的研制, 引起广泛重视。多组分磷酸盐和氟磷酸盐玻璃的研究正在深入进行。研究了这类玻璃的结构、性能以及相互关系。含稀土氧化物的硼酸盐玻璃也深受重视, 这类玻璃因具有高折射率和低色散的光学特性而被广泛地用于高级照相机, 摄影机及许多尖端技术上。日本

的 Yoshianri Miura 报告了碲硼酸盐玻璃的光学性质, 论文中给出并讨论了  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统玻璃的光敏现象和光电导性质。指出组成为  $58\text{CdO} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{SiO}_2$  (mol%) 玻璃具有最佳光敏特性。组成为  $65\text{CdO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{SiO}_2$  玻璃具有最好的光电导性。用可量  $\text{PbO}$  代替  $\text{CdO}$  可引起玻璃光敏性质的改变。

### 6. 玻璃熔炉

有20篇口头报告, 讨论玻璃熔炉问题。我国没有。国外主要研究方向是合理地改进玻璃熔炉。目的在于节约能源, 减少污染。在玻璃工业中, 节能和环保是当前的热门研究课题。光学玻璃的连熔熔炉的研究也取得了进一步的成绩。

保加利亚的 S. Lutakanov 等人研究了一种新的绝热材料。这种材料在  $1400^\circ\text{C}$  均与大多数耐火材料不起反应, 并具有极低的传热系数。这一新材料已被用于保加利亚、西德、美国。并取得了较好效果。但没有公布新绝热材料所用的原料名称。

### 7. 玻璃的核化与析晶研究

有19篇关于玻璃核化与析晶方面的论文, 我国有4篇。

玻璃的核化与析晶一直深受重视。研究了玻璃析晶热力学、析晶动力学, 包括析晶核化速率、晶体生长速率、析晶活化能。研究析晶与分相的关系及陶瓷材料等。

美国的 Narottan P. Bansal 等人报告了透红外的  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-6\text{LaF}_3-\text{LiF}$  和  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_3-\text{LaF}_3-\text{PbF}_2$  玻璃的晶体生长动力学。讨论了组成对玻璃析晶的影响。所用方法是差热扫描量热法 (DSC)。

美国的 C. S. Ray 等人报告了  $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 (75-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , 和  $(25-x)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3$  (mol%) ( $x=0\sim 5$ ), 玻璃的析晶动力学。当玻璃形成体与玻璃修饰体之间保持 3:1 的比例时, 析晶活化能  $E$  和反应级数  $n$  随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加而减小, 随  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量增加而增加。并且讨论了退火对玻璃析晶活化能  $E$  的影响及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在玻璃中的结构作用。由于近代测试技术的发展为研究核化与析晶的深入研究提供了方便。DSC、DTA、X 射线衍射分析及 SEM 等技术, 已成为核化与析晶研究的有力工具。

### 8. 离子交换与表面性质

有15篇关于该方面的论文, 我国有两篇。美国佛罗里达大学 F. M. Emsberger 提出了新的理论, 解释了水与玻璃的反应机理。他认为该反应是水分子和水合氢离子在玻璃中的瞬时渗透。这一理论是“离子交换”理论与“中性物质”(neutral-species) 理论的结合。即认为在水与玻璃的反应中, 中性水分子与水合氢离子同等重要, 二者均以一定的速率扩散, 进入玻璃表面。

近年来, 玻璃制造技术的进展, 其注意力不仅致力于研究新的玻璃组成、新的玻璃形成系统, 而且通过玻璃表面的特殊处理, 来制备具有特殊性能的新型玻璃。尤其是表面研究测试技术的迅速发展, 为进一步深入表面结构的研究, 提供了可能条件。

### 9. 玻璃形成及玻璃后处理

有10篇该方面的论文, 我国没有。国外对玻璃的退火理论很感兴趣。用有限元素法模拟玻璃形成, 提出了数学模型。讨论了退火对玻璃各种性质如光学性质、力学性质等的影响。

### 10. 辐射对玻璃影响的研究

有10篇论文, 我国1篇。带电粒子对玻璃辐射引起玻璃化学成分的改变并破坏结构网络。其结果导致玻璃折射率、表面应力等的改变。 $\gamma$  辐射对玻璃的热传导性有明显影响。

### 11. 玻璃缺陷

关于玻璃缺陷方面的论文有10篇,我国没有。苏联 J. Zakis 指出玻璃中最简单的微缺陷是悬挂键具有可变价态的原子和不规则键。在多数玻璃中,这种缺陷的密度可达  $10^{18}/\text{cm}^3$ 。玻璃微不均匀性的测量技术也引起重视。用 Shelyubskii 技术测量玻璃的微不均匀性。玻璃中气泡、条纹、结石等的产生与消除一直在研究中。

#### 12. 玻璃工业的过程控制

这一专题的论文报告有10篇。我国有1篇。为提高玻璃产量,降低成本,各国玻璃工作者都致力于改进玻璃生产工艺、配料、送料、熔化的自动化控制及电子计算机控制。

#### 13. 玻璃的电磁学性质

有9篇该方面的论文,我国有1篇。采用不同的化学组成和工艺条件,使玻璃具有绝缘性、半导体性甚至良好的导电性,作为电器工业和电子工业的重要材料。目前电导玻璃主要是以  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  为基础系统。引入  $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MoO}_3$  等。意大利的 R·J·Barczynski 等人报告了  $83\text{TeO}_2-17\text{V}_2\text{O}_5$  和  $83\text{TeO}_2-17\text{Fe}_2\text{O}_3$  玻璃电导率与冷却速度的关系。日本的 Hiroshi Hirashima 等人研究报告了  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$  玻璃中,引入各种金属氧化物玻璃的电性质。印度的 Devendra Kumar 报导了  $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  玻璃具有异常的绝缘性。

#### 14. 熔体及玻璃的物理化学性质

有关论文34篇,我国1篇。玻璃物理化学性质的研究一直深受重视。涉及的问题也较多。研究玻璃的结构松弛现象、熔体的粘度及转变、玻璃的热膨胀、玻璃的力学、电学、光学、热力学、动力学性质、核磁共振、拉曼光谱 X 射线等。为玻璃物化性质的研究提供了方便。

#### 15. 玻璃的强化问题

有关玻璃强化的论文9篇,我国1篇。研究玻璃的初化作用,计算玻璃的压应力,研究涂层对玻璃强度的影响,轻质玻璃表面涂锡,可防止玻璃表面损伤。

#### 16. 波谱学和氧化还原现象

有关论文16篇,我国有3篇。通过研究各种多价元素如 Fe、Mn、Co、Ni、Cl、V 等价态变化对波谱的影响,讨论玻璃光学性质、磁学性质、热学性质和玻璃结构的变化。研究手段有拉曼光谱、穆斯堡尔谱、紫外、可见及红外光谱。

#### 17. 玻璃的应用

有关玻璃应用的论文12篇。我国有1篇。玻璃在微电子学、信息处理、信息传递、信息存储、信息显示及太阳能利用上获得了广泛重视。光导纤维的发展,已由20年前损耗为  $10\sim 100\text{dB}/\text{km}$ , 下降到现在的  $0.16\text{dB}/\text{km}$ , 同时由实验室试制已扩大到大规模生产。

#### 18. 古玻璃

有关论文14篇,我国有两篇。这些论文主要由印度和中国提供。研究分析了古代玻璃的化学成分和生产技术。

### 三、结 束 语

通过参加会议,听取报告及与代表广泛交谈,有如下看法:

1. 玻璃科学技术进展较快。同时生产工艺步伐更快。如玻璃制备方法的增多,玻璃熔炉的改进、自动化控制、电子计算机控制等。使得玻璃品种增多,质量提高,产量加大。

2. 玻璃的应用越加广泛。微电子学、激光技术、通信、航天、航海等对玻璃的性能提出了新的更高的要求，因此特种玻璃被重视。

3. 随着近代测试技术的进展，探讨玻璃结构，逐步完善和统一玻璃结构理论的工作，越来越深入。

4. 我国玻璃工业的薄弱环节是工艺与发达国家比相对落后。因此有必要大力加强玻璃工艺的研究，尽快赶上世界先进水平。

#### 参 考 文 献

[1] Abstract of Papers of XIV International Congress on Glass.

[2] Collected Papers of XIV International Congress on Glass.

**The Development on Glass Science and Technology**  
**—XIV International Congress on Glass**

Qiu Guanming Zhang Xiyan

*(Changchun College of Optics and Fine Mechanics)*

**Abstract**

In this paper, the international glass society and the general situation of XIV international congress on glass are briefly introduced. The developments on glass science, technology and industry are comprehensively discussed. The direction of researching teaching and production in the future has been pointed out