

玻璃成分发展历程与未来趋势

Glass Composition Development History and Future Trends

王承遇 陶 瑛

大连工业大学玻璃与无机新材料研究所 辽宁大连 116001

摘 要 本文将玻璃成分分为四种类型，即玻璃先驱体与古玻璃成分、传统玻璃成分、新玻璃成分及未来玻璃成分，阐述从远古时期、中世纪、产业革命到现代国内外玻璃成分发展史，提出今后玻璃成分发展趋势。

关键词 古玻璃成分 传统玻璃成分 新玻璃成分 未来玻璃成分 发展史

1 引言

玻璃成分对玻璃结构、性质和功能起决定作用，制备方法也要根据玻璃成分来确定，玻璃成分需要通过合适的制备方法，达到符合要求性质与功能的玻璃材料及制品，因此研究玻璃成分的发展历程与未来趋势具有重要意义。

玻璃成分品种很多，但根据发展历程可分为下列类型：

(1) 玻璃先驱体与古玻璃(*archeological glass*)成分 玻璃先驱体指与高古时代的釉砂(*fai ence*)与玻砂(*fri t*)，这些不完全是玻璃态，有未熔原料和玻璃态的混合物，玻砂中玻璃态比例较釉砂多一些。古玻璃指古代文明时代(3500B. C. ~1000B. C.)到产业革命(17-19 世纪)的玻璃，中国则为周代到清代的玻璃。古玻璃与玻璃先驱体相比，古玻璃为人工有意制造的，大部分属玻璃态。

(2) 传统玻璃(*classi cal glass*)成分 指产业革命以后到现代，用传统方法如熔融冷却法批量生产，是以氧化物特别是以硅酸盐为主的玻璃成分。

(3) 新玻璃(*new glass*)成分 又称新型功能玻璃成分、特种功能玻璃成分，通过玻璃成分及生产的技术革新，大幅度提高玻璃的特性，从而扩大玻璃的新功能与新用途，因此新玻璃不限于氧化物成分，而是扩大到非氧化物成分，从无机化合物扩大到无机—有机杂化成分。

(4) 未来玻璃(*future glass*)成分 很难给出确切的定义，根据科学发展方向或理论预测未来可能研究的成分。

以上四种成分类型没有明显界限。不能截然分开，而是不断地转化，古玻璃成分是由玻璃先驱体成分演变而来；传统玻璃成分和新玻璃成分、新玻璃成分和未来玻璃成分的分类也不是很明确的，新玻璃成分随时代而不断转变，今天是新玻璃成分，经过一段时间或许成为传统玻璃。

2 玻璃成分发展历程

约在公元前 3500 年，先民用石英砂、碱加石灰石熔制成玻璃先驱体釉砂，由于温度只有 700~800℃左右，配合料只能烧结，不能熔融，得到含有一些玻璃体和未熔石英的混合物，碱钙硅酸盐为最早的玻璃先驱体成分。后来美索不达米亚和埃及制造的古玻璃基本上为钠钙硅酸盐成分，碱金属氧化物由天然碱和草木灰引入，含有氧化钠和氧化钾，为钠钙硅酸盐玻璃成分的始祖。出土的公元前 6 世纪美索不达米亚红玻璃和蓝玻璃中还含有 15%的 PbO，可能为最早的铅玻璃成分。

我国商代(公元前 16 世纪~公元前 11 世纪)出现了原始瓷,烧成温度已达 1100~1200 °C,釉滴为钾钙硅酸盐成分,属于玻璃先驱体。对出土公元前 450 年~公元前 400 年楚墓的玻璃珠和越王勾践(公元前 496 年~公元前 464 年)剑格上的蓝色玻璃的化学分析为碱硅酸盐成分,而 K_2O 量大于 Na_2O 量,区别于国外古巴比伦和古埃及的玻璃成分,说明是由瓷釉制作演变而来。在战国中晚期采用了古代青铜制备和炼丹术的 PbO ,发展为成分特殊的铅钡玻璃,这些均证实我国自行制造了玻璃。公元前六世纪中叶到后半叶楚墓中的玻璃有 SiO_2-K_2O 、 $SiO_2-CaO-Na_2O$ 、 $SiO_2-PbO-BaO$ 、 $SiO_2-PbO-BaO-Na_2O$ 系统成分,说明当时玻璃制造有了发展,已采用多种成分系统。

自此以后到中世纪的较长时间内,玻璃成分变化不大,基本为钠钾钙硅酸盐系统成分、铅钡钠硅酸盐系统成分。印度人采用过高铝钠钙硅酸盐系统成分、钠钾钙硅酸盐系统、铅钡硅酸盐系统成分。

15 世纪起,威尼斯人用比较纯的石英岩,再结晶白色纯碱引入碱性氧化物,虽然仍是钠钙玻璃,但透明度、白度提高,类似水晶,称为 *Cristallo*,有水晶之意。1700 年波希米亚人以含钾的草木灰和较纯的石英原料,制造了透明的钾钙硅酸盐成分玻璃,其折射率和透明度均超过了 *Cristallo*,称为波希米亚水晶玻璃 *Crystal ex*,此钾钙硅酸盐成分的水晶玻璃至今仍在生产。

1670 年(也有文献为 1673 年)英国人 Ravenscroft 开发铅玻璃,即 $K_2O-PbO-SiO_2$ 成分系统,玻璃的折射率大,透光度高,比威尼斯、波希米亚的水晶玻璃更类似水晶,称为铅水晶玻璃(*lead crystal glass*),简称水晶玻璃,一直沿用至今。铅玻璃不仅可生产高质量的器皿玻璃,而且为制造高折射率的光学玻璃提供了条件,导致 18 世纪高倍望远镜及一批光学仪器的诞生,由于当时以含杂质较少的燧石(火石)作为引入 SiO_2 原料,故又称火石玻璃。

19 世纪玻璃成分得到重要发展,1871 年英国人 Harcourt 在玻璃成分中引进了 29 种元素,发现硼酸盐、磷酸盐和钛酸盐成分有形成玻璃的特性。

20 世纪新玻璃的研制有了长足的进步。新玻璃品种比过去有 3-5 倍之多,与新玻璃品种相配合,出现了新成分。1915 年美国 Corning 公司研制成低膨胀系数 Pyrex 成分,具有高的热稳定性和化学稳定性,最初是制造仪器,以后就形成一种 33 膨胀系数硅酸盐类型,用于工业管道、反应塔、电光源、电子管、防火、太阳能、LCD 基片方面。1920 年 Tammann 首先发现不含氧的硫属化合物成分可形成玻璃,开创了非氧化物玻璃成分的先例。1926 年 Goldschmidt 研究了 BeF_2 玻璃成分及结构模型。

1936 年美国 Morey 在美、德、英、瑞士申请了光学玻璃新成分专利,将玻璃形成物 B_2O_3 降低了 10%-12%,(质量分数),并引入 La_2O_3 、 ThO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 等氧化物,得到过去光学玻璃所未达到折射率和色散系数,形成很多新牌号光学玻璃。1938 年美国 Corning 公司采用硼硅酸盐玻璃成分经热处理分相后,再经酸处理形成一种多孔玻璃或称微孔玻璃(*porous glass*),用于高温分离、过滤、催化、吸附,现在还用于生物固定化酶、DNA 载体方面,形成生物微孔玻璃系列,用这种微孔玻璃进行烧结,就可制成含 SiO_2 95%-98% 的高硅氧玻璃,它具有很高的热稳定性、化学稳定性和紫外透过率。

1947 年 Dalton 申请了感光玻璃的专利,1950 年 Stucky 对感光玻璃作了进一步研究,1953 年发明了光敏微晶玻璃(*Photoceram*)成分。

20 世纪 50 年代初期 Frerichs 发现 As_2S_3 玻璃及 As_2S_3 基础上加入 S 的透红外玻璃成分,后来 Kolomiets 发现这类成分具有半导体性质,1968 年 Oveshni sky 又发表了这些成分的开关及记忆功能的报道。1957 年 Corning 公司通过热处理控制微晶玻璃中晶体形成和长大,研制出热敏微晶玻璃(*Pyrocera*)成分,首先开发了低膨胀高耐热、高强度、高绝缘性、高介电性的微晶玻璃,之后生物活性和矿渣等多种类型的微晶玻璃相继问世。

1961年美国 Sni tzer 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 基础成分中掺 Nd^{3+} 得到激光玻璃，玻璃能在外界激励作用下形成一种产生强光的元件或器件，从被动变为主动形式，使光学器件的用途及原理发生了变化。1966 年高锟提出光传输信号可进行通讯，而光介质的传输损耗必须低于 $20\text{dB}/\text{km}$ ，但当时光导纤维传输损耗远高于此值，直到 1970 年 Corni ng 公司用气相沉积法制成熔融石英光纤，损耗低于 $20\text{dB}/\text{km}$ ，使光纤通讯成为可能。应用最广泛的多模光纤，以石英玻纤为芯， SiO_2 中掺杂 GeO_2 为皮层，损耗可降到 $0.2\text{dB}/\text{km}$ 。由于石英光纤损耗已接近理论值，再降低很困难，于是就研究氟化物成分光纤，理论上光损耗为 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{dB}/\text{km}$ ，比石英光纤低 1~2 个数量级，报道比较多的为 $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{LaF}_3-\text{AlF}_3-\text{NaF}$ 成分系统，此成分系统拉制的光纤，在 $2.55\mu\text{m}$ 的损耗为 $1.1\times 10^{-2}\text{dB}/\text{km}$ 。

硫属化合物成分光纤折射率高，光谱区宽，从可见光延伸到 $20\mu\text{m}$ ；具有大的非线性系数，能降低光开关的阈值；在光通讯谱区具有非常大的负色散，可作色散补偿器件。已研制的硫属化物多模光纤在 $2.4\mu\text{m}$ 处的光损耗为 $0.047\text{dB}/\text{km}$ ，但高折射引起较大的本征吸收，机械强度也较差。为了利用卤化物成分和硫化物成分各自的优点，克服两者的缺点，将两者成分结合起来，制成硫卤化合物光纤，如 $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbBr}_2-\text{PbI}_2$ ，红外截止界限为 $15\mu\text{m}$ ，在 $8\mu\text{m}$ 处的光损耗为 $10^{-2}\text{dB}/\text{km}$ （计算值）。

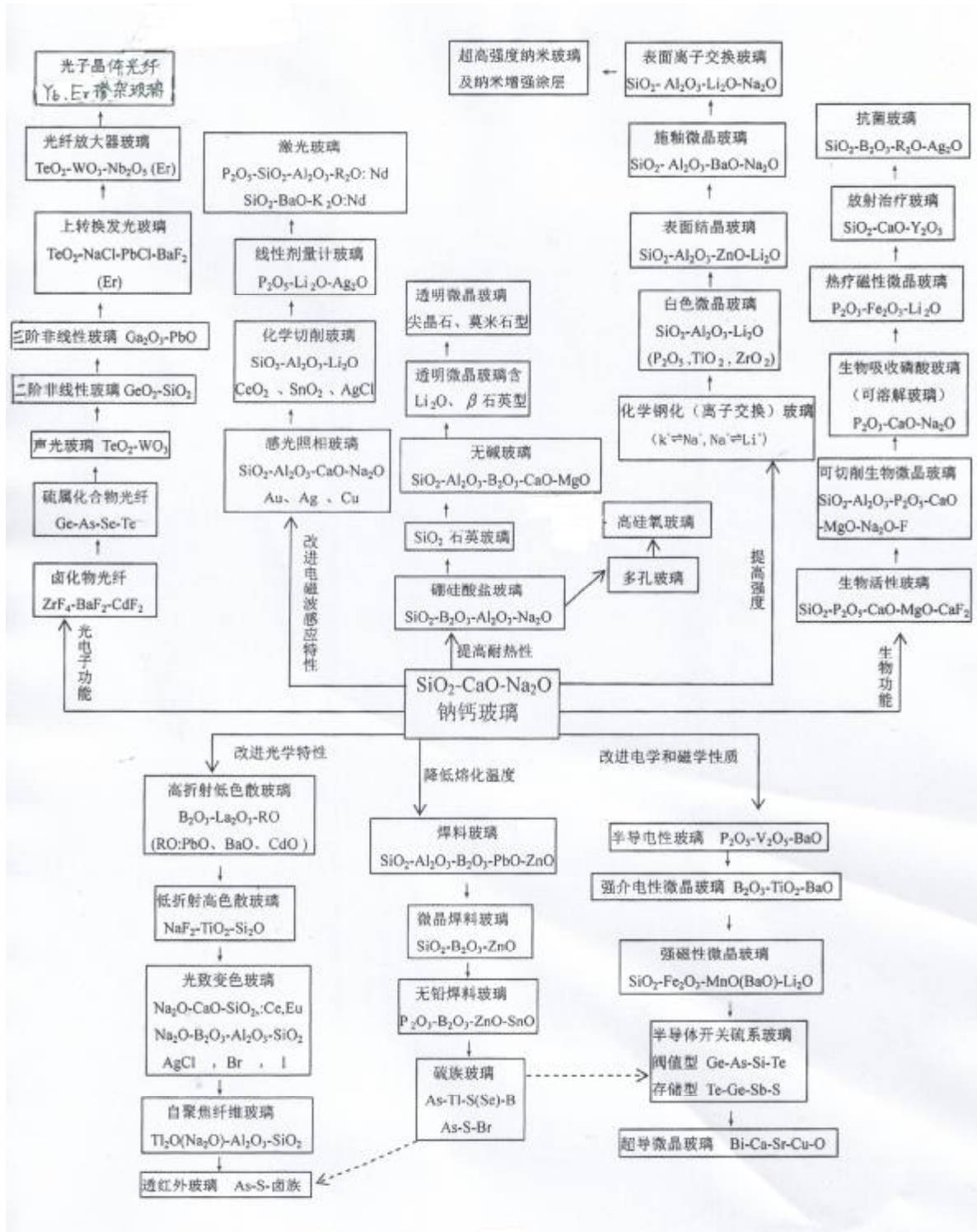


图 1 钠钙玻璃成分的发展

虽然 TeO_2 成分玻璃在 20 世纪 50 年代就有学者研究其成分和结构,但应用还在 90 年代,1997 年 NTT 公司研制的掺 Er^{3+} 成分的硝酸盐光纤损耗为 3dB/km ,2008 年减少到 0.02dB/km ,可作光纤放大器。

20 世纪 60 年代以来,随着光学、电子学、光电子的进展,一些功能玻璃相继问世,如高折射率低色散玻璃、低折射率高色散玻璃、光致变色玻璃、耐辐射玻璃、闪烁玻璃、线性剂量计玻璃、半导体玻璃、强磁性玻璃等,出现了很多新玻璃成分系统,其中特别是稀土元素在玻璃中得到广泛应用,如 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 等掺杂和共掺杂,得到

新型光功能玻璃成分。

1970年第9届国际高速图像会议上，首先提出了光子学(Photonic)的概念，指光子作为信息载体的系统科学，从而促进了光子玻璃成分的研制。20世纪末到21世纪初，学者扩展了光子玻璃内涵、功能及品种。光子玻璃的功能包括产生光、传输光、高速开关、隔离光、光偏转、光放大、光存储、光显示方面，主要品种为稀土掺杂激光玻璃、上转发光玻璃、光纤平面波导、三维波导、二阶非线性光学玻璃、法拉第旋转玻璃、光子诱导折射变化玻璃、光子变色玻璃、相变光存储玻璃，光谱烧孔玻璃、三维光存储玻璃等。

21世纪初另一研发的热点为纳米玻璃，纳米玻璃指通过控制内部组织几个纳米到几十个纳米的特殊玻璃材料，如超光亮度发光纳米玻璃，超高强度纳米玻璃、纳米玻璃高性能过滤器、三维光回路纳米玻璃集成块，信息记录纳米玻璃等。光子晶体即是按纳米玻璃的制备方法得到的。根据光子玻璃和纳米玻璃性质和功能要求，已研发和正在研发的有氧化物和非氧化物成分。

从玻璃起源到目前为止，钠钙玻璃是最主要的成分，传统玻璃与新玻璃均是在此基础上发展的，图1为可以观察到各类功能玻璃成分发展概貌。

3 玻璃成分的发展趋向

从玻璃成分的发展历程来看，玻璃成分发展与社会的发展、科学技术的发展密不可分。随着人们制造玻璃由手工作坊到机械化生产；由传统玻璃到新玻璃；由偶然发现到有目的地设计成分，玻璃成分的发展经历了四个阶段。

(1) 摸索性成分 古代工匠试探性摸索出玻璃成分，未能找出规律，虽然偶然成功，但没有重复性，如一些失传的古玻璃配方。

(2) 经验性成分 根据经验、秘方，建立经验规则，如国内艺术玻璃技师，师徒之间口传手教，停留在感性阶段，很少将经验总结为理性文字材料。但此阶段比摸索阶段还是有进步，按经验配方可以进行生产，重复地制备出性质和功能合乎要求的产品，但合格率不高，性能也不稳定。如我国艺术玻璃企业生产的仿珠宝的经验配方。

(3) 实验性成分 根据实验数据的积累，进行数值分析，建立实验公式，用模拟方法多变量分析、有限元分析来设计玻璃成分。目前国内外成分设计仍然停留在宏观设计和计算水平上，只有个别特种成分设计达到了原子、分子水平上。主要应用分子力学方法、分子动力学(molecular dynamics)方法、蒙卡罗(Monte Carlo)方法进行成分设计。

(4) 理论性成分 用理论公式进行成分设计，如在电子层次上，用各种分子轨道方法、能带计算方法进行成分设计。此法仍处在探索时期，只在元素半导体玻璃、化合物半导体玻璃成分设计上取得成功。

实用玻璃大都为多成分系统，组成比较复杂，建立成分—结构—性质模型十分困难，因此目前大部分企业均按实验数据建立加和性简单的数学模型，采用计算机模拟及数据库和专家系统进行玻璃成分设计。目前玻璃成分系统设计和计算最完整的软件为21世纪初俄国Priven研发的Sci glass 6.6版本，应用此软件，根据成分和温度可计算出玻璃黏度、密度、膨胀系数、热容、表面张力、折射率、弹性模量等，并可将各种计算方法进行比较，画出曲线图，还可绘出各种成分玻璃的光谱曲线，玻璃形成图。特别是黏度—温度曲线、析晶性能、化学稳定性的计算方面，其他软件能计算的极少，而Sci glass 6.6版本均可进行计算，故实用性较强。