

“十三五”普通高等教育本科规划教材

# 无机非金属材料 工艺学

何秀兰 主编

吴 泽 柳军旺 副主编



化学工业出版社

“十三五”普通高等教育本科规划教材

# 无机非金属材料工艺学

何秀兰 主 编  
吴 泽 柳军旺 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要包括玻璃工艺学、水泥工艺学及陶瓷工艺学三部分内容。本书共 25 章，详细介绍了上述三种材料的成分、性能及制备工艺，并阐述了无机非金属材料的基本概念、基本理论及其共性规律，扼要介绍了近年来工艺新进展。

本书既可作为高等院校无机非金属材料工程专业本科生教材，也可作为其他材料学科的选修课教材或本行业工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

无机非金属材料工艺学/何秀兰主编. —北京: 化学工业出版社, 2016.4

“十三五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-26399-5

I. ①无… II. ①何… III. ①无机非金属材料-材料-工艺-工艺学-高等学校-教材 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 040496 号

---

责任编辑: 王 婧 杨 菁

文字编辑: 王 琪

责任校对: 王素芹

装帧设计: 关 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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$  字数 456 千字 2016 年 6 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: 49.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

随着科学技术的突飞猛进，材料学科也在飞速发展，其专业内涵不断丰富。无机非金属材料原料丰富、成本低廉、产品应用范围广，在各行各业具有广泛的应用前景。无机非金属材料种类繁多，本教材基于编者多年的教学经验，并参考了国内外较新的同类教材，选择目前应用最多、发展较快的玻璃、水泥及陶瓷材料等为主要编写内容。本教材不仅介绍了这些材料的组成、结构、特性和性能之间的关系，还详细介绍了如何通过工艺调整这种关系的方法及这些材料在品种和工艺方面的最新发展。本教材在编写过程中注意到以下几个方面。

1. 根据科学技术发展的最新动态，注重优化课程体系，以加强专业基础、更新专业知识为基本原则。

2. 强调材料组成、结构、工艺及使用效能之间的关系。

3. 坚持体现教材内容适中的深度及广度，适用性强。

4. 教材内容新颖，注重介绍当代科学技术的新知识、新技术、新理论及新工艺。

5. 教材内容丰富、重点突出、深入浅出，可以满足教学要求。

全书由何秀兰和柳军旺统稿，内容取舍及章节编排由吴泽负责。第1篇由何秀兰负责；第2篇由柳军旺负责；第3篇由吴泽负责。本书由哈尔滨理工大学材料科学与工程学院的郭英奎审稿，并提出许多宝贵意见。哈尔滨理工大学材料科学与工程学院的董丽敏与单连伟参与了本书的图表制作及文字校对等工作，在此一并表示诚挚感谢。

由于教材内容广泛，水平所限，尽管加倍努力，但不足之处在所难免，恳请同行和读者批评指正。

编者

2015年12月于哈尔滨

# 目 录

## 第 1 篇 玻璃工艺学 / 1

1.1 引言 .....	1	1.5.2 玻璃熔制的温度制度 .....	49
1.1.1 玻璃的特性 .....	1	1.5.3 玻璃的熔窑 .....	51
1.1.2 玻璃的发展简史 .....	1	1.6 玻璃的成型 .....	52
1.1.3 玻璃的种类及其应用 .....	2	1.6.1 玻璃成型原理 .....	52
1.2 玻璃的结构特征 .....	3	1.6.2 平板玻璃成型方法 .....	55
1.2.1 玻璃态的通性 .....	3	1.6.3 其他玻璃产品成型方法 .....	62
1.2.2 玻璃的结构与组成 .....	5	1.7 玻璃的退火与淬火 .....	65
1.2.3 玻璃的形成规律 .....	8	1.7.1 玻璃的应力 .....	66
1.2.4 熔体与玻璃的相变 .....	13	1.7.2 玻璃的退火 .....	71
1.3 玻璃的性质 .....	17	1.7.3 玻璃的淬火 .....	75
1.3.1 玻璃的黏度 .....	17	1.8 玻璃的缺陷 .....	77
1.3.2 玻璃的表面张力 .....	20	1.8.1 气泡 .....	78
1.3.3 玻璃的力学性能 .....	22	1.8.2 结石 .....	79
1.3.4 玻璃的光学性能 .....	25	1.8.3 玻璃夹杂物 .....	84
1.3.5 玻璃的热学性能 .....	27	1.8.4 条纹 .....	84
1.3.6 玻璃的化学稳定性 .....	29	1.8.5 浮法成型平板玻璃的缺陷 .....	86
1.4 玻璃原料及配合料的制备 .....	31	1.9 玻璃制品的生产 .....	89
1.4.1 玻璃原料 .....	31	1.9.1 钢化玻璃 .....	89
1.4.2 玻璃原料的选择与加工 .....	35	1.9.2 夹层玻璃 .....	92
1.4.3 配合料的制备 .....	37	1.9.3 镀膜玻璃 .....	94
1.5 玻璃的熔制 .....	42	1.9.4 微晶玻璃 .....	97
1.5.1 玻璃的熔制过程 .....	42	1.9.5 其他品种玻璃 .....	99

## 第 2 篇 水泥工艺学 / 101

2.1 引言 .....	101	2.3.1 硅酸盐水泥的原料 .....	108
2.1.1 胶凝材料 .....	101	2.3.2 生料制备 .....	112
2.1.2 水泥 .....	102	2.3.3 粉磨工艺 .....	115
2.1.3 水泥生产技术发展 .....	102	2.4 硅酸盐水泥熟料的矿物组成及 配料计算 .....	118
2.1.4 水泥在国民经济中的重要性 .....	103	2.4.1 硅酸盐水泥熟料的矿物组成 及特性 .....	119
2.1.5 中国水泥工业的发展 .....	104	2.4.2 熟料的率值 .....	123
2.2 硅酸盐水泥的国家标准 .....	104	2.4.3 熟料矿物组成的计算及换算 .....	125
2.2.1 硅酸盐水泥标准发展史 .....	104	2.4.4 配料计算 .....	127
2.2.2 现行硅酸盐水泥国家标准 .....	105		
2.3 硅酸盐水泥的原料及生料制备 .....	108		

2.5 硅酸盐水泥熟料的制备 .....	132	2.6.2 硅酸盐水泥的凝结硬化 .....	159
2.5.1 生料煅烧过程中的物理、化学变化 .....	132	2.6.3 硬化水泥浆体的组成与结构 .....	160
2.5.2 回转窑烧结工艺 .....	138	2.7 硅酸盐水泥的性能 .....	164
2.5.3 立窑煅烧工艺 .....	142	2.7.1 凝结时间 .....	164
2.5.4 悬浮预热器窑及预分解窑 .....	145	2.7.2 体积变化 .....	167
2.5.5 矿化剂及微量元素的作用 .....	149	2.7.3 强度 .....	169
2.6 硅酸盐水泥的水化和硬化 .....	152	2.7.4 耐久性 .....	171
2.6.1 熟料单矿物的水化和水泥的水化 .....	153		

### 第3篇 陶瓷工艺学 / 179

3.1 引言 .....	179	3.5.4 成型模具 .....	227
3.1.1 陶瓷的概念 .....	179	3.6 釉料制备及施釉 .....	229
3.1.2 陶瓷的分类 .....	179	3.6.1 釉的分类 .....	229
3.1.3 中国陶瓷发展简史及其对世界的影 响 .....	180	3.6.2 釉料的组成和釉层的形成 .....	230
3.2 原料 .....	183	3.6.3 釉层的性质 .....	231
3.2.1 黏土类原料 .....	183	3.6.4 釉料的制备及施釉 .....	234
3.2.2 石英类原料 .....	190	3.6.5 陶瓷的装饰 .....	236
3.2.3 长石类原料 .....	192	3.7 干燥 .....	243
3.2.4 钙质原料 .....	194	3.7.1 干燥机理 .....	243
3.2.5 其他矿物原料 .....	195	3.7.2 干燥方法 .....	246
3.3 配料计算 .....	197	3.7.3 排塑 .....	248
3.3.1 配料方案的确定 .....	197	3.8 烧成 .....	249
3.3.2 配方的表示方法 .....	199	3.8.1 烧成过程中的物理化学变化 .....	249
3.3.3 配方的计算 .....	200	3.8.2 烧成制度的确定 .....	251
3.4 坯料制备 .....	207	3.8.3 烧成设备 .....	253
3.4.1 陶瓷坯料的种类及质量要求 .....	208	3.8.4 窑具主要原料 .....	260
3.4.2 原料处理与坯料制备 .....	209	3.8.5 低温烧成和快速烧成 .....	261
3.5 成型 .....	215	3.9 新型陶瓷简介 .....	262
3.5.1 可塑法成型 .....	216	3.9.1 新型陶瓷工艺 .....	263
3.5.2 注浆成型 .....	219	3.9.2 结构陶瓷简介 .....	267
3.5.3 压制成型 .....	223	3.9.3 功能陶瓷简介 .....	269
		3.9.4 发展中的新型陶瓷 .....	272

### 参考文献 / 278

# 第1篇

## 玻璃工艺学

### 1.1 引言

#### 1.1.1 玻璃的特性

玻璃具有良好的光学性能、电学性能及较好的化学稳定性，质硬而透明，可以制成各种形状的玻璃制品，通过调整玻璃的组成可使玻璃获得各种所需的性能，满足各种需要。制备玻璃的原料容易获得，价格低廉，因此玻璃制品在建筑、交通、化工、航天等领域应用极其广泛。

玻璃的透明性比其他材料无法比拟的，玻璃对光的反射、折射及透过性能使它具有独特的光学性能。玻璃具有良好的化学稳定性，其优良的耐水、耐酸性能超过不锈钢材料，常应用于医疗、化工及化学仪器。玻璃的抗碱性能稍差，但仍强于普通的金属材料。玻璃的硬度也较高，某些经过特殊处理的玻璃制品莫氏硬度最高可达9。玻璃在光、电及磁性能方面特别优异，各种光学仪器，像显微、照相及望远等使用的透镜，都是利用玻璃的优良光学性能。在现代通信传输技术中起重要作用的光纤电缆，也是氟化物玻璃材料。制备玻璃制品的原料来源丰富，容易获得，应用广泛。玻璃制造的主要原料是石英砂、长石、方解石、白云石和纯碱等容易获得的原料。矿物原料占总量的2/3，纯碱也用量较多。玻璃熔制过程的能耗量比金属低得多。成型过程是热成型，方便而快速。如平板玻璃的浮法成型工艺是玻璃液体漂浮在金属锡液上，经摊平、拉薄、硬化而形成的。玻璃材料的价格低，比有机材料也低得多。因此，玻璃得到广泛的应用，已成为仅次于砖、水泥、钢材的第四大建筑材料。

玻璃材料性能也有不足方面，其弹性差，易破碎，不易加工等，但随着技术进步是可以改进提高的。如玻璃的热淬火增强、浮法成型、夹层复合、改性等，有效克服了玻璃性能的不足，使其性能获得较大的改善。

#### 1.1.2 玻璃的发展简史

玻璃有五千年以上的历史，最早的是古埃及制造者用泥罐进行熔融、压制成饰物或器皿。玻璃在中国有三千年左右的历史，在西周时期就有玻璃饰物出现。公元1世纪初，古罗马人用铁管将玻璃液吹成玻璃制品。11~15世纪，崛起的威尼斯是玻璃的制造中心，当时玻璃的价格比黄金还要昂贵。16世纪后，开始有玻璃工匠分散到欧洲各地，欧洲开始生产玻璃。1790年，瑞士钟表匠用搅拌工艺制成光学玻璃原板。17世纪，玻璃工艺发展迅速，



已经开始用铸造法生产玻璃镜和平板玻璃。1828年,法国的罗宾发明了第一台吹制玻璃瓶的机器。20世纪50年代末,英国人皮尔金顿开始倡导浮法生产工艺。

### 1.1.3 玻璃的种类及其应用

玻璃制品种类繁多,在各行各业均具有广泛应用,以下做简单介绍。

#### 1.1.3.1 玻璃容器

玻璃瓶罐是应用最广的玻璃品种,用作各种酒类饮料、罐头食品、化学药品等包装瓶罐。保温容器是玻璃双层真空保温容器,利用玻璃不透气的高真空,阻隔热传导,保温冷藏。药用玻璃为注射药物包装玻璃,是化学稳定性好的硼硅玻璃。玻璃仪器为化学实验仪器,利用玻璃优良的化学稳定性,如硼硅或高硼硅玻璃,用作滴管、试剂瓶、烧瓶、烧杯等。

#### 1.1.3.2 建筑材料

用作建筑材料的玻璃具有采光、挡风、隔热及隔声等功能。其主要包括平板玻璃、压花玻璃、夹丝玻璃、槽形玻璃、强化加工玻璃(钢化、夹层、中空)等品种。可以通过浮法成型、平拉成型、引上成型及压延成型等方法成型。建筑玻璃颜色多,且性能优良。玻璃原板经过特殊处理以后,可以具有各种优良性能。如经过淬火钢化、热弯夹层等工艺加工,可使其力学性能提高2~3倍。

#### 1.1.3.3 功能材料

作为功能材料,玻璃具有隔热、隔声、调光、导电及防护等特殊功能。普通玻璃经过技术加工处理,如镀膜、钢化、夹层、真空、彩印、雕刻及蚀刻等,即可获得特殊功能。钢化玻璃破碎后为钝角的小颗粒,不会严重伤人。汽车、船舶、家具及高层建筑窗户等所用玻璃都是钢化玻璃。夹层玻璃破碎后不掉块,由中间的胶片互相粘连着。夹层玻璃是安全防弹玻璃,由多层玻璃和PVB胶片复合、真空排气、加热加压复合养护而制成,主要用于汽车、飞机、船舶挡风玻璃、公共建筑隔离和屋顶采光等。技术加工玻璃有单一措施,也有复合措施,采用复合技术措施加工的玻璃性能更加优良。镀膜、钢化、夹层和中空,可单一,也可复合。火车窗玻璃是钢化中空、钢化夹层玻璃,建筑门窗玻璃是钢化中空玻璃、镀膜钢化中空玻璃,屋顶采光玻璃是钢化夹层玻璃。

#### 1.1.3.4 光学玻璃

利用玻璃对光的折射、反射、吸收和透过性能,制备各种光学玻璃仪器镜头。一般为钡硅玻璃,以不同的玻璃密度来达到对光的不同折射率,利用玻璃对光的选择性吸收和透过,制成各种颜色的滤色镜片,作为装饰和信号指示使用。镜头玻璃用于照相、显微、望远、投影玻璃镜头,对光学性能要求很高,高折射、低色散,温度系数要低,要保证光学性能的一致性。激光玻璃要求单色性好,对光有受激辐射性能,激光玻璃制备容易,比人工晶体成本要低得多,单色性和耐热性好。建筑彩饰灯光玻璃用于气体放电灯,氦、氖、氩、氪、氙等惰性气体电离激发彩色光,也要求外玻璃壳和罩透光性好。红外透过玻璃的用途广泛,跟踪和夜视都是利用红外线,隐蔽全天候工作。红外透过玻璃是石英玻璃和硫化物玻璃。紫外透过玻璃的用途是杀菌、诱虫及防伪验钞。紫外透过玻璃是石英玻璃和磷酸盐玻璃。石英玻璃透紫外线性能200~380nm透过率在60%以上。

#### 1.1.3.5 其他种类玻璃

微晶玻璃通常被认为是非晶态物质,通过微晶化处理后,其性能大为提高。常见的锂-



铝-硅微晶玻璃，热膨胀系数可控制为零。微晶玻璃强度高，热膨胀小，可以用于潜艇和飞行器的视窗。微珠玻璃是高密度、高反射率、细小的玻璃微珠，直径为 $50\sim 80\mu\text{m}$ ，掺在涂料里，制成高反射率标牌，用于交通道路标牌、广告标牌，灯光照射明亮清晰。荧光玻璃微珠在光照以后可以保持长时间的余辉，对道路交通安全极为有利。搪瓷玻璃是低熔点乳浊硼硅玻璃，不透明、高反射，涂覆烧结在金属坯体上，耐腐蚀，是金属和无机材料的复合。常制成搪瓷制品、工业反应罐及工艺品景泰蓝色釉等。

总之，玻璃制品的各种优越性能使其在各行各业的应用极其广泛，通过各种工艺方式可获得具有优异性能的玻璃制品。

## 1.2 玻璃的结构特征

玻璃的化学组成与结构对其物理化学性质有着重要的影响，通过掌握玻璃的结构特征、组成与性能之间的内在联系，可以改变玻璃成分或利用某些方法即获得具有特殊性能的玻璃制品。

### 1.2.1 玻璃态的通性

#### 1.2.1.1 晶态与非晶态

自然界的固体物质存在着非晶态与晶态两种状态。所谓晶态是指其原子或离子在三维空间中呈现有规律的周期性排列。而非晶态是指以不同方法获得的以结构无序为主要特征的固体物质状态，原子或离子排列无规律与周期性。

一般情况下，可以通过 X 射线衍射方法来区别晶态物质与非晶态物质。晶态物质在满足布拉格条件时，在衍射角方向会产生强烈的衍射，可得到尖锐的衍射峰。非晶态物质由于原子混乱排列无规律性，无特定间距的晶面存在，因此没有尖锐的衍射峰出现，实际上其原子间距分布在一定尺寸的区间，会有宽化平坦的衍射峰存在。通过透射电镜也可以区别晶态物质与非晶态物质。晶态物质样品的明暗衬度会发生明显变化，其电子衍射花样为规则排列的若干斑点，如图 1-2-1 所示。非晶态物质原子排列无规律，入射电子束几乎不发生衍射，几乎全部透过物质，因此明场成像时，无论怎样倾转样品，非晶区总是亮的，无衬度变化。其衍射花样只是一个漫散的中心斑点，如图 1-2-2 所示。

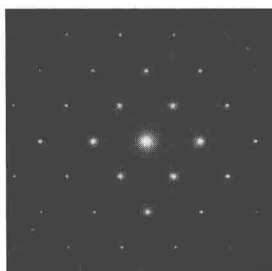


图 1-2-1 晶体的电子衍射图

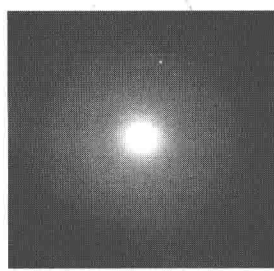


图 1-2-2 非晶体的电子衍射图

#### 1.2.1.2 玻璃态物质的主要特征

玻璃态为非晶态的一种，定义为“从熔体冷却，在室温下还保持熔体结构的固体物质状

态”，习惯上称为“过冷的液体”，其原子近似于液体一样具有短程有序排列，可以像固体一样能保持一定的外形，但不能像液体一样在重力作用下流动。

玻璃态物质的主要特征表现为如下几个方面。

### (1) 介稳性

熔体急剧冷却转化为玻璃时，在冷却过程中，黏度急剧增大，质点来不及形成晶体的有规则排列，系统内能未处于最低值，未释放出结晶潜热（凝固热），所以玻璃态物质比相应的结晶态物质具有较大的能量。按热力学观点，玻璃处于亚稳状态，在一定的外界条件下，仍具有自发放热转化为内能较低的晶体的倾向。但实际上，玻璃的常温黏度很大，动力学上是稳定的，因此玻璃不会自发转化成晶体。在合适的条件下，克服析晶活化能（物质由玻璃态转化为晶态的势垒），玻璃才能析晶。

熔体析晶及转变为玻璃的内能变化示意图如图 1-2-3 所示。

### (2) 性质变化的连续性和可逆性

玻璃的成分在一定范围内可以连续变化，玻璃的性质也随成分发生连续和逐渐的变化。在玻璃的软化温度和玻璃化温度之间，从熔融态到固体状态，其物理化学性质产生逐渐和连续的变化，并且是可逆的，在这一区域内性质有特殊变化。

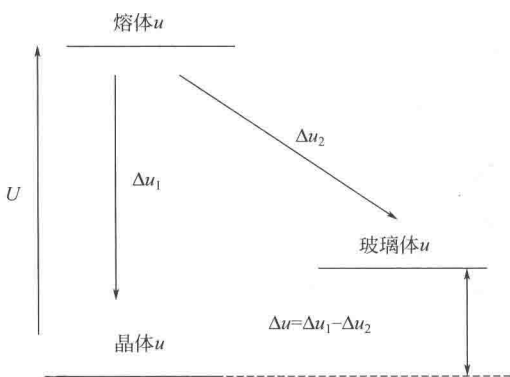


图 1-2-3 熔体析晶及转变为玻璃的内能变化示意图

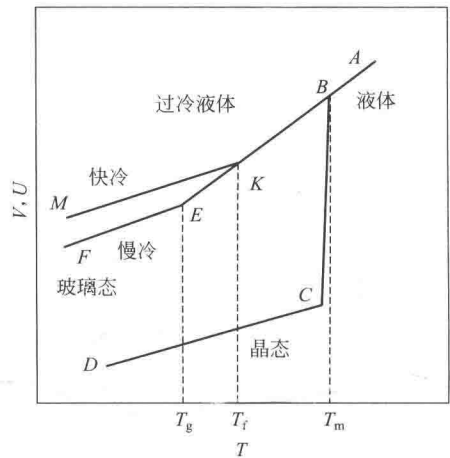


图 1-2-4 物质的内能和体积随温度的变化示意图

图 1-2-4 为物质的内能和体积随温度的变化示意图。

从图 1-2-4 可以看出，对于晶态物质来说（沿 ABCD 变化），从熔融态（液体）到固态过程中，内能与体积在熔点（ $T_m$ ）发生突变。而冷却形成玻璃时（沿 ABKFE 变化），其内能与体积却是发生连续和逐渐的变化。在  $T_m$  附近不发生结晶，形成过冷液体，温度继续下降，过冷液体黏度增大，原子间的相对运动变得困难，但温度降到某一临界值以下时，变成了固体，此临界温度称为玻璃化温度（ $T_g$ ）。 $T_f$  为玻璃的软化温度，KF 区域一般称为转变区或反常区，一般以  $T_g \sim T_f$  温度区表示，对氧化物玻璃而言，相应于这两个温度的黏度约为  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  和  $10^{10.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

玻璃化温度（ $T_g$ ）相当于  $(1/2 \sim 2/3)T_m$ ，与冷却速度有关，是随冷却速度变化而变化的一个温度范围。

### (3) 无固定熔点

玻璃态物质与结晶态物质不同，由固体转变成液体是在一定温度区间内进行的，低于此玻璃化温度范围，体系呈现如固体的行为，称为玻璃体，高于此温度范围为熔体，因此玻璃无固定的熔点，只有熔体和玻璃体之间可逆转变的温度范围。在此温度范围内，玻璃液会由黏性体经黏塑性体、黏弹性体逐渐转变成弹性体，这种渐变的性质正是玻璃具有良好加工性能的基础。

#### (4) 各向同性

玻璃态物质的质点呈无规则排列，是统计均匀的，整体表现为近程有序、远程无序。当不存在内应力时，其物理化学性质，如折射率、硬度、热膨胀系数、电导率等在各个方向都是相同的，而非等轴结晶态物质在不同方向上性质不同，表现为各向异性。当玻璃的结构中存在内应力时，其均匀性被破坏，玻璃会显示出各向异性，比如产生双折射现象。另外，由于玻璃表面与内部结构的差异也会造成性质不同。

## 1.2.2 玻璃的结构与组成

### 1.2.2.1 玻璃结构

玻璃结构是指玻璃的离子或原子等构造单元在空间的几何配置以及他们在玻璃中形成的结构形成体。了解玻璃的内部结构，有利于确定各种玻璃制品的配方，指导玻璃制品的生产实践。

### 1.2.2.2 玻璃结构的假说

近代的假说包括晶子学说、无规则网络学说、五角形对称学说、高分子学说、凝胶学说等。前两者为主要的玻璃结构假说。

#### (1) 晶子学说

兰德尔 (Randel) 于 1930 年提出了晶子学说，认为玻璃的 XRD 呈现宽阔的衍射峰，其中心位置与玻璃材料相对应的晶体衍射图中峰值位置相对应，因此认为玻璃是由一些被称为“晶子”的微晶子组成的。“晶子”分散在无定形的介质当中，二者之间无明显的界限。1921 年列别捷夫在进行玻璃的退火研究中，发现玻璃的折射率会随温度变化而变化，且在 573℃ 出现突然变化，他认为这是玻璃的石英“微晶”发生了晶型转变。

晶子学说揭示了玻璃中存在有规则排列区域，对玻璃的分相、晶化等本质的理解很重要，强调了玻璃结构的近程有序。但机械地认为有序区域为微小晶体，未指出相互之间的联系，理解初级、不完善。

#### (2) 无规则网络学说

查哈里阿森 (Zachariasen) 于 1932 年提出了无规则网络学说，该学说认为一些共价-离子键的化合物，如硅酸盐、石英等玻璃，是由缺乏对称性、周期性的三维网络或阵列组成的，其中的结构单元不做周期性排列。瓦伦 (Warren) 等的 X 射线检测结果也与该观点相符。图 1-2-5 为无规则网络学说的玻璃结构示意图。

随后，孙光汉等根据结构化学的观点，按各种氧化物在玻璃结构中所起的不同作用，将其区分为网络形成体、网络修饰体及中间体。

网络形成体的每个氧离子应与不超过两个阳离子相连；中心阳离子周围的 O 离子配位数小于 4；每个多面体至少有三个顶角是共用的；氧多面体相互共角。如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等。

网络修饰体是指其阳离子分布在四面体之间的空隙中，保持网络中局部地区的电中性，

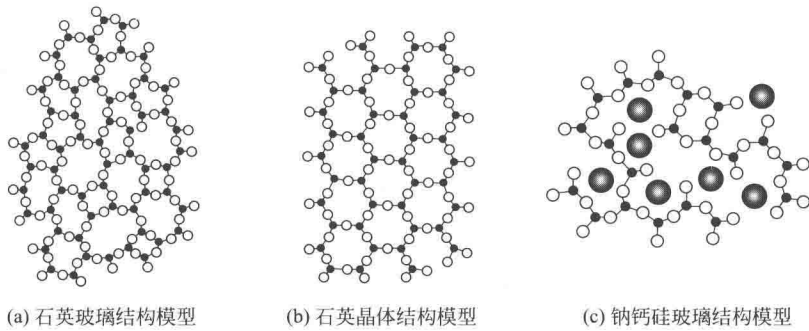


图 1-2-5 无规则网络学说的玻璃结构示意图

主要提供氧离子。如碱金属或碱土金属。

中间体是指比碱金属或碱土金属化合价高而配位数小的阳离子，可部分地参加网络结构。如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{BeO}$  等。

无规则网络学说指出了玻璃的连续性、统计均匀性及无序性，可解释其各向同性、内部性质均匀性和成分改变时玻璃性质变化的连续性，长时间内该理论占主导地位。

晶子学说在微观上强调玻璃的有序性、不均匀性及不连续性，而无规则网络学说则在宏观上强调玻璃中多面体排列的连续性、均匀性与无序性。二者分别反映了玻璃结构矛盾的两个方面。有关于玻璃结构的探索还有待于进一步深入研究。

### 1.2.2.3 典型玻璃结构

#### (1) 石英玻璃

石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 玻璃结构呈无序、均匀、连续状态。键角分配为  $120^\circ \sim 180^\circ$ ，硅氧四面体之间的旋转角度完全是无序分布的，并以顶角相连，形成一种向三维空间发展的架状结构，

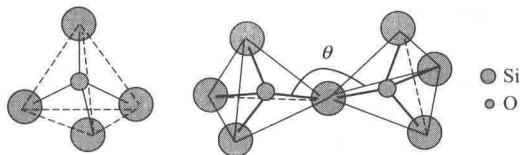


图 1-2-6 Si—O 键及硅氧四面体的结构示意图

内部存在许多孔隙。Si—O 键及硅氧四面体的结构示意图如图 1-2-6 所示。石英玻璃黏度高，热膨胀系数小，化学稳定性高，具有较好的透紫外线、红线性能，应用范围广泛。

#### (2) $\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃

$\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃由硼氧三角体  $[\text{BO}_3]$  形成，B—O 键是极性共价键。低温时，其结构为硼氧三元环及硼氧三角体形成的向二维空间发展的网络，为层状结构。温度升高时，转变为链状结构，由两个三角体在两个顶角上相连形成结构单元。当升到更高温度时，每对三角体共用三个氧形成双锥体，并通过氧原子的两个未耦合的电子和硼接受体互相作用结合成断链。 $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的化学稳定性差，热膨胀系数大，软化点低 ( $450^\circ\text{C}$ )，实用价值低。 $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃在不同温度下的结构模型如图 1-2-7 所示。

当把碱金属或碱土金属氧化物加入  $\text{B}_2\text{O}_3$  中，其中的氧会使硼氧三角体变成由桥氧组成的硼氧四面体，使层状结构变成三维空间的架状结构，加强网络，使物理性质与同条件的硅酸盐向相反方向变化（除电导率、介电损耗、表面张力外），即所谓的“硼氧反常性”。而当硼酸盐中有  $\text{B}_2\text{O}_3$ ，用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  代替  $\text{SiO}_2$ ，会使折射率、密度下降，则属于“硼铝反常性”。

#### (3) 钠钙硅玻璃

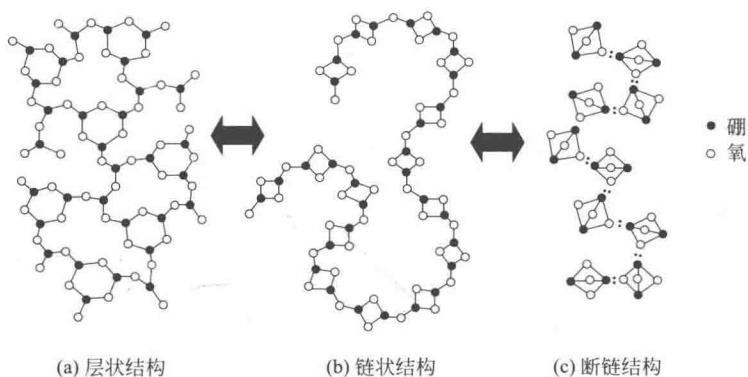


图 1-2-7  $B_2O_3$  玻璃在不同温度下的结构模型

将  $SiO_2$  加入  $Na_2O$  后, 有解聚作用, 由于氧的比值增大, 开始出现非桥氧, 使硅氧网络发生断裂, 形成碱硅酸盐玻璃, 但其性能不好, 几乎没有实用价值。图 1-2-8 为碱硅酸盐玻璃示意图。再加入  $CaO$ , 钙的半径 (0.099nm) 与钠的半径 (0.095nm) 相近, 但电荷大一倍, 场强大, 有强化玻璃结构和限制钠离子的活动的的作用, 形成了钠钙硅玻璃。钠钙硅玻璃在瓶罐、器皿、保温瓶、平板玻璃等方面应用广泛, 是许多日用玻璃的基础。

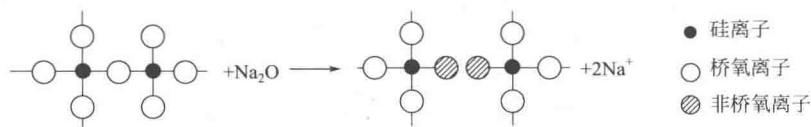


图 1-2-8 碱硅酸盐玻璃示意图

#### (4) 其他氧化物玻璃

铝酸盐玻璃可透过波长达  $6\mu m$  的红外线, 铝硼酸盐玻璃则具有低膨胀系数和良好的电学性能, 钒酸盐玻璃具有低折射率并具有半导体性能, 磷酸盐玻璃则具有较好的吸热和透紫外线性能。

### 1.2.2.4 氧化物在玻璃中的作用

#### (1) 碱金属氧化物

碱金属氧化物加入熔融  $SiO_2$  中, 使硅氧四面体间连接断裂, 出现非桥氧, 玻璃结构疏松, 导致一系列性能变坏, 但断网会使其具有高温助熔、加速玻璃熔化的作用。在二元碱硅玻璃中, 当碱金属氧化物的总量不变, 用一种碱金属氧化物取代另一种时, 玻璃的性质不是呈直线变化, 而是出现明显的极值, 这种现象称为混合碱效应。

#### (2) 二元金属氧化物

常见的二元金属氧化物主要包括以下几种。

①  $CaO$  网络外体氧化物,  $Ca^{2+}$  配位数一般为 6, 有极化氧和减弱硅氧键的作用, 可降低玻璃的高温黏度,  $CaO$  对玻璃结构具有积聚作用, 因此  $CaO$  含量过多时, 会使料性变短, 脆性增大。

②  $MgO$  存在 4、6 两种配位状态, 多数位于八面体中, 为网络外体。当碱金属氧化物含量较多时, 也有可能处于四面体中进入网络, 使玻璃结构疏松。在钠钙硅玻璃中, 以  $MgO$  代替  $CaO$  会使玻璃结构疏松, 导致密度、硬度降低, 但可降低玻璃的析晶能力和调节玻璃的料性。

③ ZnO 有两种配位, 其中 6 配位较多。 $[\text{ZnO}_6]$  可提高耐碱性, 但用量过多会增大析晶倾向。

④ BaO 网络外体氧化物, 可提高玻璃的折射率及色散, 并有防辐射和助熔的作用。

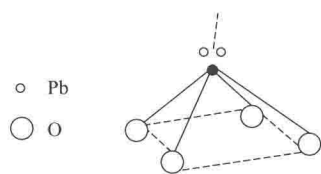


图 1-2-9 PbO 结构示意图

⑤ PbO 能形成不对称配位, 形成螺旋形的链状结构。其结构示意图如图 1-2-9 所示。铅离子外层的惰性电子对受较近四个氧的排斥, 把另外四个氧离子推向另一边, 因此形成了一种四方锥体结构单元。一般情况下, 这种四方锥体存在于高铅玻璃中, 可形成一种具有螺旋形的链状结构, 并与硅氧四面体通过共边或顶角相互连接, 因此构成了一种特殊的网络结构。

此种网络使 PbO-SiO<sub>2</sub> 系统具有范围很大的玻璃形成区, 也使 PbO 在硅酸盐熔体中具有高度的助熔效果。

### (3) 其他金属氧化物

① Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al<sup>3+</sup> 有两种配位状态, 即 4 或 6。在钠硅酸盐玻璃中, 当 Na<sub>2</sub>O 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比值小于 1 时, Al<sup>3+</sup> 处于八面体中; 当 Na<sub>2</sub>O 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比值大于 1 时, Al<sup>3+</sup> 处于四面体中。当某些场强较大的阳离子 (如 Li<sup>+</sup>、B<sup>3+</sup>、Be<sup>2+</sup>) 存在时, Al<sup>3+</sup> 处于八面体中。Al<sup>3+</sup> 处于四面体中时, 参与硅氧四面体网络, 可起到一定的补网作用, 使玻璃结构更加紧密。在硅酸盐玻璃中, 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替 SiO<sub>2</sub>, 由于 [AlO<sub>4</sub>] 体积较大, 使网络孔隙变大, 离子迁移至溶液, 玻璃的电导率、介电损耗反而上升。

② La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 网络外体氧化物, 可以有效降低热膨胀系数、提高玻璃的化学稳定性, 可以改善玻璃的加工性能, 常用来制作低色散光学玻璃、折射玻璃和电极玻璃。

③ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可用于制备防辐射玻璃和低熔点玻璃。

## 1.2.3 玻璃的形成规律

### 1.2.3.1 玻璃形成方法

玻璃是物质的一种存在状态, 究竟何种物质可以形成玻璃呢? 大量的实践证明, 有些物质如石英 (SiO<sub>2</sub>) 熔融后容易形成玻璃, 而食盐 (NaCl) 却不能形成玻璃。究竟何种物质能形成玻璃? 玻璃形成的条件及影响因素又是什么? 这正是研究玻璃形成规律的对象。研究玻璃形成规律不仅对研究玻璃结构有重要的影响, 也是探寻具有特殊性能的新型玻璃的必要途径。因此, 研究玻璃形成规律在理论和实践上都有重要的意义。到目前为止, 材料科学家发现了许多新的制备玻璃态物质 (非晶态固体) 的工艺和方法, 除传统的熔体冷却法外, 还包括气相沉积法、液相沉积法、电沉积法、真空蒸发法及溶胶-凝胶法等方法。

非熔融冷却法是近些年才发展起来的玻璃形成新型工艺。表 1-2-1 列出了非熔融冷却法形成玻璃的一些方法。通过这些方法, 可制备一系列高纯度、性能特殊和符合特殊工艺要求的新型玻璃材料, 极大地扩展了玻璃形成范围, 但不能连续生产, 成本高。

表 1-2-1 非熔融冷却法形成玻璃一览表

原始物质	形成原因	获得方法	实例
气体	升华	真空蒸发沉积	低温极板上气相沉积非晶态薄膜
		阴极溅射及氧化反应	低压氧化气氛中, 将金属或合金进行阴极溅射, 极板上沉积氧化
	电解	阳极法	电解质水溶液电解, 阳极析出非晶态氧化物

原始物质	形成原因	获得方法	实例
气体	气相反应	辉光放电	辉光放电形成原子态氧, 低压中金属有机化合物分解, 基板上形成非晶态氧化物薄膜
		气相反应	$\text{SiCl}_4$ 水解, $\text{SiH}_4$ 氧化而形成 $\text{SiO}_2$ 玻璃; $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 真空加热 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 形成 $\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃
液体	形成配合物	金属醇盐的水解	$\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{K}$ 等醇盐的乙醇溶液, 水解得到凝胶, 加热 ( $T < T_g$ ) 形成单组分、多组分氧化物玻璃
固体 (晶体)	剪切应力	冲击波	石英、长石等晶体, 通过爆炸, 夹于铝板中受冲击波而非晶化, 石英变为 $d = 2.22$ , $N_d = 1.46$ , 接近于玻璃, $350\text{kbar}^{(1)}$ 冲击波下不发生晶化
	放射线辐射	磨碎	通过磨碎, 晶体粒子表面逐渐非晶化

<sup>①</sup>  $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ 。

熔体冷却(熔融)法是形成玻璃的传统方法, 是把单组分或多组分物质加热熔融后, 熔体冷却固化成型, 而不析出晶体。随着冷却工艺的迅速发展, 冷却速度可达  $10^7^\circ\text{C}/\text{s}$  以上, 使过去无法形成玻璃的物质也能形成玻璃, 如金属玻璃及水溶液玻璃。对于加热时易蒸发、挥发或分解的物质, 可以通过加压熔制淬冷新工艺, 制得各种新型玻璃。

### 1.2.3.2 影响玻璃生成的因素

到目前为止, 大量的工业生产还主要采用熔体冷却法制备玻璃制品, 在此以用途广、用量最大的氧化物的玻璃为例讨论玻璃生成规律。

#### (1) 热力学条件

依热力学观点, 熔体随温度下降可以有三种冷却途径, 包括结晶化、玻璃化和分相。结晶化指的是有序度不断增加, 直到释放全部多余能量使整个熔体晶化为止; 玻璃化指的是过冷熔体在转变温度  $T_g$  硬化为固态玻璃的过程; 分相则指质点迁移使熔体内某组分偏聚, 形成互不混溶而组成不同的两个或两个以上的相。

一般情况下, 玻璃从熔融态冷却而成。在熔制的高温条件下, 晶态物质中原有的质点和晶格的有规则排列被破坏, 会发生一系列断键或键角扭曲等无序化现象, 并且它是一个吸热过程, 体系内能会在一定程度上有所增加。由玻璃的介稳性可知, 玻璃是不稳定的, 有降低内能的趋势, 在一定条件下可转变为多晶体, 体系的自由能变化为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-2-1)$$

在高温下,  $T\Delta S$  项起主导作用, 而代表焓效应的  $\Delta H$  项居于次要地位, 就是说溶液熵对自由能的负贡献超过热焓  $\Delta H$  的正贡献, 因此体系具有最低自由能组态, 从热力学上说熔体属于稳定相。当熔体从高温降温时, 由于温度降低, 情况发生变化,  $-T\Delta S$  项逐渐转变为次要地位, 而与焓效应有关的因素(如离子的场强、配位等)则逐渐增强其作用。当降到某一定温度时(如液相点以下),  $\Delta H$  对自由能的正贡献超过溶液熵的负贡献, 使体系自由能相应增大, 从而处于不稳定状态。故在液相点以下, 熔体体系往往通过析晶或分相途径放出能量, 使其处于低能量的稳定态。因此, 从热力学角度来看, 与相应结晶态物质相比, 玻璃态物质具有较大的内能, 总是有降低内能向晶态转变的趋势, 所以通常说玻璃是不稳定的或亚稳的, 在一定条件下(如热处理)可以转变为多晶体。

一方面, 由于玻璃与晶体的内能差值不大, 因此析晶动力相对较小; 另一方面, 玻璃析晶首先要克服位垒, 因此玻璃这种能量上的亚稳态(介稳态)状态在实际上能够保持长时间



的稳定。一般来说，同组成的晶体与玻璃的内能差别越大，玻璃越容易结晶，即越难于生成玻璃；内能差别越小，玻璃越难结晶，即越容易生成玻璃。

## (2) 动力学条件

由于热力学忽略了时间这一重要因素，热力学考虑的是反应的可能性以及平衡态的问题，形成玻璃的条件虽然在热力学上应该有所反映，但是热力学条件并不能够单独解释玻璃的形成。玻璃的形成实际是非平衡动力学过程。

从热力学的角度分析，玻璃是介稳的，但按动力学观点，它却是稳定的。玻璃转变成晶体的概率很小，很长的时间内也可能观察不到有析晶迹象。这表明，玻璃的析晶过程需要克服一定的势垒（析晶活化能），包括成核所需的建立新界面的界面能以及晶核长大所需的质点扩散的激活能等。当这些势垒较大，尤其当熔体冷却速度很大时，黏度增加明显，质点来不及做有规则的排列，晶核形成和长大比较难于实现，从而有利于玻璃的形成。事实上，如果熔体冷却速度较小，最好的玻璃生成物（如  $B_2O_3$ 、 $SiO_2$  等）也可以析晶；反之，若将熔体快速冷却，并且冷却速度大于质点有规则排列成为晶体的速度，则不易玻璃化的物质，例如金属和合金等也有可能形成金属玻璃。

因此从动力学的观点看，生成玻璃的关键因素是熔体的冷却速度（即黏度增大速度）。因此在研究物质的生成玻璃能力时，必须要指明熔体的冷却速度与熔体数量（或体积）的关系，因为熔体的数量小则冷却速度大，数量大则冷却速度小。

塔曼最先提出，在熔体冷却过程中，可将物质的结晶过程分为生成晶核和晶体长大两个阶段，并研究了晶核生成速度、晶体生长速度与过冷度之间的关系。晶核生成速度、晶体生长速度与过冷度之间的关系曲线如图 1-2-10 所示。塔曼认为，玻璃的形成正是由于过冷熔体中晶核形成最大速度（ $u_v$ ）所对应的温度低于晶体生长最大速度（ $I_v$ ）所对应的温度所致。因为当高温熔体冷却，温度降低到晶体生长最大速度时，由于熔体成核速度小，只有少量晶核长大；而温度降低到晶核形成最大速度时，晶体生长速度也小，晶核不可能充分长大，最终不能结晶而形成玻璃。因此，两曲线重叠区越小，越容易形成玻璃 [图 1-2-10 (b)]；反之，两曲线重叠区越大，越容易析晶，而难于形成玻璃 [图 1-2-10 (a)]。由此可见，要使析晶趋势大的熔体变成玻璃，通过采取增大冷却速度，可以迅速越过析晶区，使熔体来不及析晶而玻璃化。

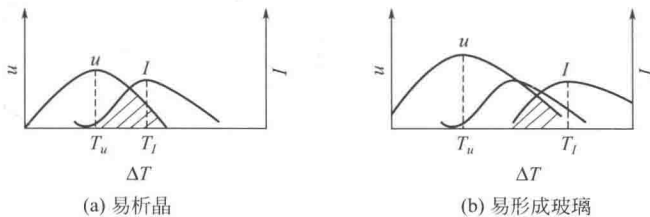


图 1-2-10 晶核生成速度、晶体生长速度与过冷度之间的关系曲线

乌尔曼 (D. R. Uhlmann) 提出用三 T 图研究玻璃的转变，成为玻璃形成动力学中重要的方法之一。所谓三 T 图，是通过 T-T-T (即温度-时间-转变) 曲线法，确定某种物质形成玻璃的能力及趋势大小。在考虑冷却速度时，必须选定可测出的晶体大小，即某一熔体究竟需要多快的冷却速度，才能防止产生能被测出的结晶。据估计，玻璃中能测出的最小晶体体积与熔体之比约为  $10^{-6}$  (即容积分率  $V_L/V=10^{-6}$ )。由于晶体的容积分率与描述成核和晶体长大过程的动力学参数有密切的联系，为此提出了熔体在给定温度和给定时间条件下，微

小体积内的相转变动力学理论。作为均匀成核过程（不考虑非均匀成核），在时间  $t$  内单位体积的结晶  $V_L/V$  描述如下：

$$\frac{V_L}{V} = \frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4 \quad (1-2-2)$$

式中， $I_v$  为单位体积内结晶频率（即晶核形成速度）； $u$  为晶体生长速度。

$$u = \frac{f_s K T \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_f \Delta T_r}{RT}\right) \right]}{3\pi a_0^2 \eta} \quad (1-2-3)$$

$$I_v = \frac{10^{30}}{\eta} \exp\left(-\frac{B}{T_r \Delta T_r^2}\right) \quad (1-2-4)$$

$$T_r = T/T_m$$

$$\Delta T_r = \Delta T/T_m$$

$$\Delta T = T_m - T$$

式中， $a_0$  为分子直径； $K$  为玻耳兹曼常数； $\Delta H_f$  为摩尔熔化热； $\eta$  为黏度； $f_s$  为晶液界面上原子易于析晶或溶解部分与整个晶面的比值； $R$  为气体常数； $B$  为常数； $T$  为实际温度； $\Delta T$  为过冷度； $T_m$  为熔点。

当  $\Delta H_f/T_m < 2R$  时， $f_s \approx 1$ ；当  $\Delta H_f/T_m > 4R$  时， $f_s = 0.2\Delta T_r$ 。

必须指出，在作三 T 曲线时，必须选择一定的结晶容积分率（即  $V_L/V = 10^{-6}$ ）。利用所测得的动力学数据，并通过式(1-2-2)~式(1-2-4)，可以计算出某物质在某一温度结晶容积分率所需的时间，并可得到一系列温度所对应的时间，从而作出三 T 图。由于成核速度与温度的对应关系计算不很可靠，实际上，成核速度一般由实验求得。图 1-2-11 为  $\text{SiO}_2$  的三 T 图。

由图 1-2-3 可看出，利用三 T 图和式(1-2-2)，就可以得出为防止产生一定容积分率（即  $V_L/V = 10^{-6}$ ）结晶的冷却速度。由三 T 曲线“鼻尖”之点即可大致求得该物质的形成玻璃的临界冷却速度，由下式表示：

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_N}{\tau_N} \quad (1-2-5)$$

式中， $\Delta T_N = T_m - T_N$ ； $T_N$  为三 T 曲线“鼻尖”之点的温度； $\tau_N$  为三 T 曲线“鼻尖”之点的时间； $T_m$  为熔点。

### (3) 玻璃形成的结晶化学条件

动力学因素虽是玻璃形成的重要条件，但它毕竟是反映物质内部结构的外部属性。只有对决定物质构造的基本因素，如化学键性质、单质和化合物结构类型进行研究，才能获得玻璃形成根本性的规律。因此，结晶化学条件是研究玻璃形成理论的重要组成部分。

① 熔体结构 熔体自高温冷却，其内部的原子、分子的动能减小，必将进行聚合并形成大阴离子 [如  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$  为层状， $(\text{SiO}_3)_{2n}$  为链状等]，造成熔体黏度增大。一般认为，如果熔体中的阴离子集团是低聚合的，形成玻璃比较困难。主要原因是小阴离子集团（特别是离子）结构简单，容易发生位移、转动，生成晶体，而不利于形成玻璃；反之，如果熔体中阴离子集团是高聚合的，例如，形成三维空间的网络结构或二维空间的层状结构、一维空

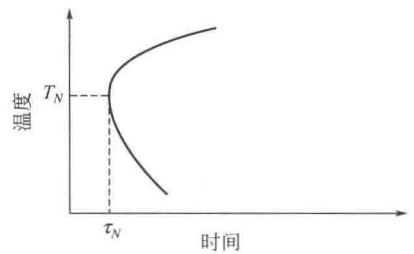


图 1-2-11  $\text{SiO}_2$  的三 T 图