



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

无机非金属材料工学

Inorganic Non-metallic Materials Engineering

- 主 编 戴金辉 柳 伟
- 副主编 李春雷 崔德生
- 主 审 温广武

哈尔滨工业大学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

无机非金属材料工学

主 编 戴金辉 柳 伟
副主编 李春雷 崔德生
主 审 温广武

哈爾濱工業大學出版社

内容简介

“无机非金属材料工学”是研究无机非金属材料成分构成、制备工艺、组织结构、性能及它们之间关系的学科。本书内容包括玻璃、陶瓷、耐火材料、气硬性胶凝材料与水泥和其他无机非金属材料,共5篇,21章。详细讨论了玻璃、陶瓷、耐火材料及水泥四种传统无机非金属材料的结构、性能及制备工艺,并介绍了相关材料的发展动态。与此同时,为适应现代无机非金属材料的发展,单独将其他无机非金属材料作为一篇内容,较详细地介绍了几类新型无机非金属材料的结构、性能及制备方法。

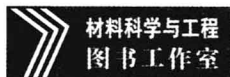
本书是高等学校材料科学与工程专业、无机非金属材料专业的专用教材,也可作为其他相关专业的选修教材或材料类研究生补修课程教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料工学/戴金辉,柳伟主编. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2012.8
ISBN 978-7-5603-3213-0

I. ①无… II. ①戴… ②柳… III. ①无机非金属材料-高等
学校-教材 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 038644 号



责任编辑 费佳明
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 25.5 字数 590 千字
版 次 2012年8月第1版 2012年8月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-3213-0
定 价 48.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

《无机非金属材料工学》是在《无机非金属材料概论》的基础上,经改编、扩充而形成的一部国家级规划教材。

《无机非金属材料概论》是根据教育部 1998 年调整的专业目录,为适应宽口径,厚基础的培养模式而编写,并于 1999 年正式出版发行的材料类大学本科专业教材。十几年来,不断地修订,教材已经历 2 版,十几次印刷,发行量已达几万册。

经过十几年的发展,材料科学与技术发生了巨大的变化。为了适应新的发展形势需要,为了跟上材料发展进步的节拍,在《无机非金属材料概论》的基础上,总结十几年教材使用中的经验和不足,编者对该学科的知识体系进行了认真的梳理和研究,重新规划完成了《无机非金属材料工学》专业教材。该教材具有涵盖面宽、知识脉络清晰、简明而系统、时代感强等特点。

本书共 5 篇,21 章。内容包括传统无机非金属材料玻璃、陶瓷、水泥和耐火材料,也包含了几种典型的新型无机非金属材料,如晶体材料、薄膜材料、多孔材料和纤维材料等。

本书第 1 篇第 1~3 章,第 2 篇和第 4 篇由中国海洋大学戴金辉编写,第 1 篇第 4~6 章,由台玻青岛玻璃有限公司李春雷编写,第 3 篇由哈尔滨理工大学崔德生编写,第 5 篇由中国海洋大学柳伟编写。全书由戴金辉统稿,由哈尔滨工业大学温广武主审。

在本书编写过程中,得到了哈尔滨工业大学出版社和中国海洋大学的全力支持,得到了哈尔滨工业大学、燕山大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学等的大力支持与协作,谨此一并致谢。

限于编者水平,书中难免会有不足之处,恳请同行和读者批评指正。

编者

2012 年 2 月

目 录

第 1 篇 玻 璃

第 1 章 玻璃的结构及性质	3
1.1 玻璃的特性及其结构	3
1.2 玻璃的形成	14
1.3 玻璃的黏度	29
1.4 玻璃的其他性质	39
第 2 章 玻璃的组成设计及配料	55
2.1 玻璃成分设计	55
2.2 玻璃的原料	61
2.3 配合料的计算	77
2.4 玻璃配合料的制备	81
第 3 章 玻璃的熔制及设备	86
3.1 玻璃的熔制过程	86
3.2 玻璃窑炉	96
3.3 玻璃的熔制制度	106
3.4 玻璃熔制中的新技术	109
第 4 章 玻璃的成形	115
4.1 玻璃的成形原理	115
4.2 玻璃成形制度	116
4.3 玻璃成形方法	121
第 5 章 玻璃的热处理及加工	138
5.1 玻璃的退火	138
5.2 玻璃的强化	141
5.3 玻璃的加工	144
5.4 玻璃的表面处理	147
5.5 琉璃的封接	149
第 6 章 玻璃的缺陷	152
6.1 气 泡	152
6.2 结 石	153
6.3 条纹和节瘤	155

第2篇 陶 瓷

第1章 陶瓷原料与配料	159
1.1 陶瓷原料	159
1.2 配料方案的确定	173
1.3 坯料配方的计算	177
1.4 坯料制备	185
第2章 陶瓷成形与施釉	190
2.1 可塑成形	190
2.2 注浆成形	195
2.3 压制成形	199
2.4 凝胶注模成形	203
2.5 成形模具	206
2.6 釉料制备及施釉	209
第3章 陶瓷坯体的干燥及烧成	218
3.1 陶瓷坯体的干燥	218
3.2 烧成过程中的物理化学变化	223
3.3 烧成设备及原理	227
3.4 烧成制度	230
3.5 陶瓷制品的烧成缺陷	234
第4章 特种陶瓷简介	237
4.1 特种陶瓷工艺	237
4.2 结构陶瓷简介	243
4.3 功能陶瓷简介	245
4.4 发展中的特种陶瓷	248

第3篇 耐火材料

第1章 耐火材料的组成、结构和性能	255
1.1 耐火材料的组成	255
1.2 耐火材料的分类	256
1.3 耐火材料的结构	257
1.4 耐火材料的物理性能	259
第2章 耐火材料生产工艺	264
2.1 耐火材料生产的物理-化学基础	264
2.2 耐火材料的原料选择	267
2.3 耐火材料生产工艺过程	273
第3章 新型耐火材料简介	277
3.1 我国的新型耐火材料	277

3.2 世界耐火材料的新动态	280
----------------------	-----

第4篇 气硬性胶凝材料与水泥

第1章 气硬性胶凝材料	283
1.1 石膏胶凝材料	283
1.2 石 灰	289
1.3 镁质胶凝材料	295
第2章 硅酸盐水泥	299
2.1 硅酸盐水泥的原料	300
2.2 硅酸盐水泥的生产	302
2.3 硅酸盐水泥熟料的矿物组成	306
2.4 硅酸盐水泥的水化和硬化	312
2.5 硅酸盐水泥的性能	325
第3章 掺混合材料的水泥	335
3.1 水泥混合材料	335
3.2 矿渣硅酸盐水泥	336
3.3 火山灰质硅酸盐水泥	338
3.4 粉煤灰硅酸盐水泥	338
第4章 其他品种水泥	340
4.1 高铝水泥	340
4.2 快硬硅酸盐水泥	341
4.3 膨胀水泥	342

第5篇 其他无机非金属材料

第1章 晶体材料	347
1.1 晶体学基础	347
1.2 晶体材料的合成技术	350
第2章 多孔材料	359
2.1 多孔材料的基本知识	359
2.2 微孔材料	360
2.3 介孔材料	363
2.4 大孔材料	367
第3章 无机薄膜材料	371
3.1 薄膜材料的概念和分类	371
3.2 薄膜材料的制备技术	372
3.3 薄膜材料的表征	382
第4章 无机纤维	385
4.1 玻璃纤维	385

4.2 碳纤维	389
4.3 陶瓷系列纤维	391
4.4 晶 须	394
参考文献.....	397

第 1 篇 玻 璃

第 1 章 玻璃的结构及性质

玻璃的物理化学性质不仅决定于其化学组成,而且与玻璃的结构有密切的关系。只有认识玻璃的结构,掌握玻璃的成分、结构与性能三者之间的内在关系,才有可能通过改变化学成分、热历史,或利用某些物理、化学处理方法,制得符合预定物理化学性能要求的玻璃材料或制品。

1.1 玻璃的特性及其结构

1.1.1 玻璃态的特性

自然界的固体物质以晶体和非晶体而存在。玻璃属于非晶体的一个分支。古人称玻璃为“水玉”,“其莹如水,坚如玉”。通常我们也将玻璃称为“过冷的液体”,玻璃的透明、均匀等很多性质都与液体相似。玻璃作为一种特殊的固体又与晶体相似,如具有较大的硬度与稳定性。其实,玻璃既不同于液体,也不同于晶体。其貌似液体却不能流动,其形似晶体却与晶体有本质的区别。

玻璃是一种具有无规则结构的非晶态固体,其原子不像晶体那样在空间做长程有序排列,而近似于液体那样具有短程有序长程无序的特性。

玻璃态物质具有以下 5 个特性。

(1) 各向同性

玻璃态物质的质点排列总体来讲是无规则的,是统计均匀的,因此,它的物理化学性质在任何方向都是相同的。

(2) 无固定熔点

玻璃态物质由固体转变为液体是在一定温度区域(软化温度范围)内进行的,它与结晶态物质不同,没有确定的熔点。

(3) 亚稳性

玻璃态物质一般是由熔融体过冷却而得到的。在冷却过程中黏度急剧增大,质点来不及做有规则排列而形成晶体,没有释放出结晶潜热(凝固热),因此,玻璃态物质比相应的结晶态物质含有较大的能量。它不是处于能量最低的稳定状态,而属于亚稳状态。

(4) 变化的可逆性

玻璃态物质从熔融状态冷却(或相反加热)过程中,其物理化学性质产生逐渐和连续的变化,而且是可逆的。图 1.1 是物质从熔融状态冷却,在冷却过程中内能与体积的变化情况。在结晶的情况下,物质的内能和体积的变化趋势如曲线 *ABCD* 所示。冷却后物质的

内能和体积降到最低。 T_m 是物质的熔点。而当液体过冷却形成玻璃时,根据冷却速度的不同,物质的内能和体积将沿着 $ABHG$ 或 $ABFE$ 变化。 T_g 和 T_f 分别为玻璃的转变温度和软化温度, $T_g \sim T_f$ 则称为玻璃的“转变”或“反常”温度范围。

(5) 可变性

玻璃的性质(在一定范围内)随成分发生连续和逐渐的变化。

1.1.2 玻璃结构理论

人们对玻璃结构的认识,是一个实践、认识、再实践、再认识,并不断深化的过程。多年来,人们曾提出过各种有关玻璃结构的假说,但由于涉及的问题比较复杂,到目前为止还没有完全一致的结论。近代玻璃结构的学说有晶子学说、无规则网络学说、凝胶学说、五角形对称学说、高分子学说等。目前较为流行的是晶子学说和无规则网络学说。

(1) 晶子学说

晶子学说于1921年由列别捷夫提出。当时,他在研究光学玻璃退火中发现,在玻璃折射率随温度变化的曲线上,于520℃附近出现突然的变化。他把这一现象解释为玻璃中的石英“微晶”发生晶型转变所致,因为 β -石英与 α -石英之间的转变温度为573℃,因此,他认为玻璃是由无数的“晶子”所组成。晶子是具有晶格变形的有序排列区域,分散在无定形介质中,从“晶子”部分到无定形部分是逐步过渡的,两者之间并无明显界线。晶子学说为X射线结构分析数据所证实,玻璃的X射线衍射图一般发生宽的(或弥散的)衍射峰,与相应晶体的强烈尖锐的衍射峰有明显不同,但二者峰值所处的位置基本是相同的(见图1.2)。另外,实验证明,把晶体磨成细粉,颗粒度小于0.1 μm 时,其X射线图也发生宽广的衍射峰,与玻璃类似,而且颗粒度越小,衍射图的峰值宽度越大。这些都是玻璃中存在“晶子”的佐证。

(2) 无规则网络学说

1932年查哈里阿森(W. H. Zachariasen)提出了无规则网络学说。他是借助于哥尔德希密特(Goldschmidt)的离子结晶化学原理,并参照玻璃的某些性能(如硬度、热传导、电绝缘性等)与相应晶体的相似性而提出来的。瓦伦(Warren)通过一系列的X射

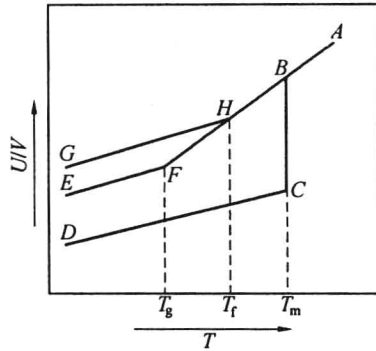


图 1.1 物质内能与体积随温度的变化
 AB—液态;BH—过冷液体;HF—转变区;HG—慢冷玻璃;FE—快冷玻璃;CD—晶体; T_g —转变温度; T_f —软化温度; $T_g \sim T_f$ —“转变”温度范围; T_m —晶体熔点

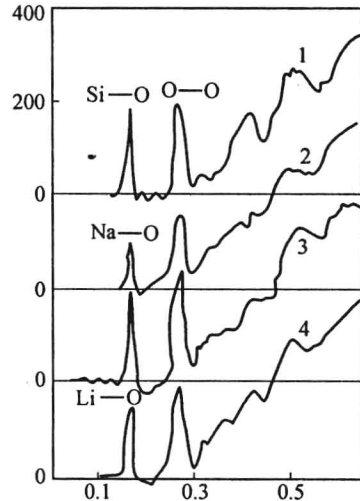


图 1.2 熔融石英 $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃 X 射线衍射的原子径向分布函数曲线
 1—熔融石英;2、3— $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃;4— $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃

线结构分析数据也证实了无规则网络学说的基本观点。无规则网络学说认为,像石英晶体一样,熔融石英玻璃的基本结构单元也是硅氧四面体,玻璃被看做由硅氧四面体为结构单元的三度空间网络所组成,但其排列是无序的,缺乏对称性和周期性的重复,故不同于晶态石英结构。当熔融石英玻璃中加入碱金属或碱土金属氧化物时,硅氧网络断裂,碱金属或碱土金属离子均匀而无序地分布于某些硅氧四面体之间的空隙中,以维持网络中局部的电中性。对硼酸盐与磷酸盐玻璃也做了类似的描述。把简单的 B_2O_3 和 P_2O_5 玻璃看成是分别由硼氧三角体 $[BO_3]$ 和磷氧四面体 $[PO_4]$ 连接的无序的两度空间的网络。图 1.3 是无规则网络学说的玻璃结构模型。

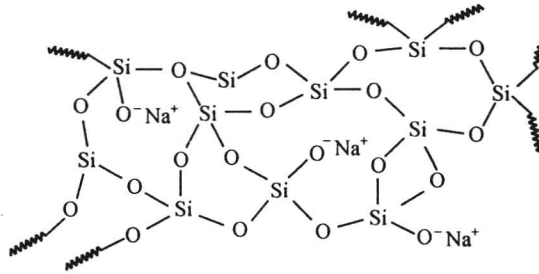


图 1.3 无规则网络学说的钠硅酸盐玻璃结构模型

无规则网络学说宏观上强调了玻璃中多面体相互排列的连续性、均匀性和无序性。这可以说明玻璃的各向同性,以及玻璃性质随成分变化的连续性等基本特性。因此,这个学说获得了较为广泛的应用,流传较广。

从目前有关玻璃性质及其玻璃结构的研究资料来看,可以认为短程有序和长程无序是玻璃态物质结构的特点。在宏观上玻璃主要表现在无序、均匀和连续性方面,而在微观上它又是有序、微不均匀和不连续的。晶子学说强调玻璃的有序性、不均匀性和不连续性,它反映了玻璃结构另一重要特性。尤其是发现微不均匀性是玻璃的普遍现象之后,晶子学说得到更为有力的支持。

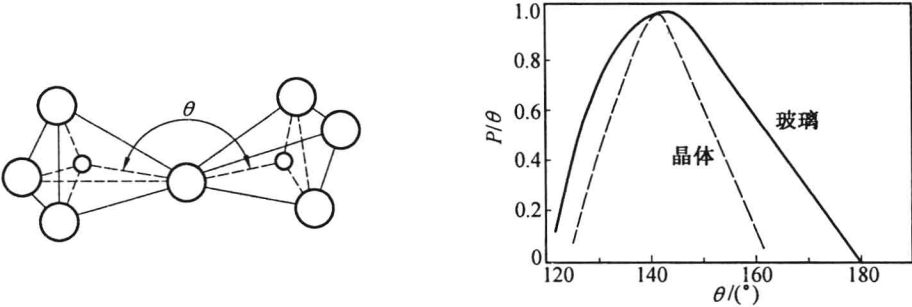
近代由于使用了电子显微镜等一些新的结构分析仪器,发现了液相分离(分相)是玻璃形成系统中的普遍存在现象之后,玻璃结构理论进入了一个崭新的阶段,有人誉之为是玻璃结构概念的一次革命,分相是指玻璃在冷却或热处理过程中,内部形成两个互不相溶的液相(玻璃相)。玻璃中分相大都发生在相平衡图中液相线以下,在热力学上也处于亚稳态,可称为亚稳相。

1.1.3 几种典型的玻璃结构

1. 石英玻璃

石英玻璃的结构是无序而均匀的,有序范围大约为 $0.7 \sim 0.8 \text{ nm}$ 。X 射线衍射分析结果表明,石英玻璃结构是连续的,熔融石英玻璃中 $Si-O-Si$ 键角分布如图 1.4 所示。玻璃的键角分布大约为 $120^\circ \sim 180^\circ$,比结晶态方石英宽,而 $Si-O$ 和 $O-O$ 的距离与相应的晶体一样。 $Si-O$ 键是极性共价键,共价性与离子性约各占 50%,因此, Si 原子周围 4 个 O 原子所形成四面体(Si 原子处于四面体中心, O 原子处于四面体的顶角),必须满足共价键的方向性和离子键所要求的阴阳离子的半径比。 $[SiO_4]$ 是熔融石英玻璃和结晶态石英的

基本结构单元。Si—O 键强大约为 443 kJ/mol, 整个 $[\text{SiO}_4]$ 正负电荷重心重合, 不带极性。硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 之间的旋转角宽度完全是无序分布的, $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连, 形成一种向三度空间发展的架状结构。 $[\text{SiO}_4]$ 结构特性决定了熔融石英玻璃黏度大, 机械强度高, 热膨胀系数小, 耐热、介电性能和化学稳定性好等优良性能。因此, 硅酸盐玻璃中 SiO_2 含量越高, 上述各种性质就越好。根据 X 射线衍射分析, 证明熔融石英玻璃与方石英具有类似的结构, 结构比较开放, 内部存在许多平均直径 0.24 nm 的空隙。因此, 在高温高压下, 熔融石英玻璃具有明显的透气性, 这对熔融石英玻璃作为功能材料时, 是值得注意的问题。



(a) 相邻两硅氧四面体之间的 Si—O—Si 键角示意图 (b) 石英玻璃和方石英晶体的 Si—O—Si 键角分布曲线

图 1.4 Si—O—Si 键角分布图

2. 钠钙硅玻璃

熔融石英玻璃在结构、性能方面都比较理想, 其硅氧比值(1 : 2) 与 SiO_2 的化学计量比相同, 可以把它近似地看成是由硅氧网络形成的独立“大分子”。如果在熔融石英玻璃中加入碱金属氧化物(如 Na_2O), 就使原有的“大分子”发生解聚作用。由于氧的比值增大, 玻璃中每个氧已不可能都为两个硅原子所共用(这种氧称为桥氧), 开始出现与一个硅原子键合的氧(称为非桥氧), 使硅氧网络发生断裂。而碱金属离子处于非桥氧附近的网穴中, 这就形成了碱硅酸盐玻璃(图 1.5 为碱硅玻璃结构示意图)。然而由于这种玻璃的性能较差, 没有实际应用价值。

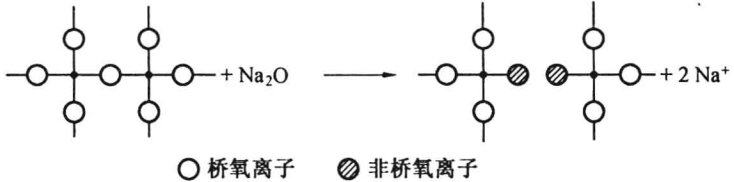


图 1.5 氧化钠与硅氧四面体间作用示意图

在碱硅二元玻璃(如钠硅玻璃)中加入 CaO , 可使玻璃的结构和性质发生明显的改善。由于 Ca^{2+} 的离子半径(0.099 nm) 与 Na^+ 的离子半径(0.095 nm) 相近, 而电荷比 Na^+ 大一倍, 其场强比 Na^+ 大得多, 当它处于玻璃结构网穴中时, 具有显著的强化玻璃结构和限制 Na^+ 活动的作用, 由此得到了具有优良性能的钠钙硅玻璃。

目前大多数实用玻璃(例如瓶罐玻璃、器皿玻璃、保温瓶玻璃、泡壳玻璃、平板玻璃等), 都是以钠钙硅为基础的玻璃。为了满足各种不同性能的要求, 可在钠钙硅成分的基础上加入其他氧化物进行调节。

3. 硼酸盐玻璃

X 射线衍射和核磁共振研究表明,氧化硼玻璃是由硼氧三角体 $[BO_3]$ 构成的, $[BO_3]$ 是硼酸盐玻璃的结构单元和基础。 $[BO_3]$ 三角体结构是 B 原子突起的平面三角形构造,3 个 O 原子形成三角形,B 原子在三角形平面中心上方 0.045 nm,B—O 键是极性共价键,共价性成分约占 56%,B—O 键强大约为 498 kJ/mol,大于 Si—O 键强。整个硼氧三角体正负电荷重心重合,不带极性,B—O—B 键角可变。

按照玻璃结构网络参数表达式, B_2O_3 玻璃, $z=3,R=n(O)/n(B)=3/2=1.5$,因此平均桥氧数 $y=3$,非桥氧数 $x=0$ 。

X 射线衍射分析数据表明,氧化硼玻璃是由硼氧三角体互相连接的硼氧三元环基团组成。图 1.6 是氧化硼玻璃 X 射线径向分布曲线与硼氧三元环基团中原子之间距离的对比情况。图 1.6 中横坐标上的直线长短代表衍射强度的强弱, $a \sim f$ 字母分别表示不同原子间距, c 和 e 的最大值分别为 0.29 nm 和 0.42 nm。

氧化硼玻璃在 800 °C 时,这些最大值将发生改变,说明硼氧三元环在高温下不稳定。氧化硼玻璃在不同温度下可能存在的几种结构模型,如图 1.7 所示。

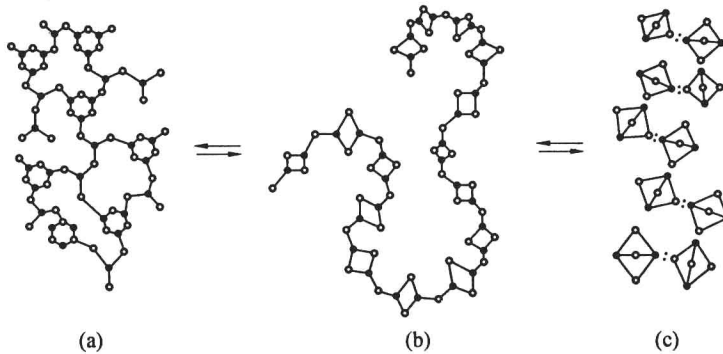


图 1.7 B_2O_3 在不同温度下的结构模型

实心圆点为 B;空心圆点为 O

从图 1.7 可以看出,在低温时氧化硼玻璃结构是由桥氧连接的硼氧三角体和硼氧三元环形成的向两度空间发展的网络,属于层状结构。由于键角可以比较大地改变,故层可能交叠、卷曲或分裂成复杂的形式(图 1.7 (a))。在温度较高时,则转变成链状结构,它是由两个三角体在两个顶角上相连接而形成的结构单元,通过桥氧连接而成的(图 1.7 (b))。图 1.7(c) 结构模型相当于更高温度的状态,其中包含蒸气状态。每一对三角体均共用 3 个氧,2 个 B 原子则处于 3 个 O 原子平面之外的平衡位置,形成双三角锥。这些双

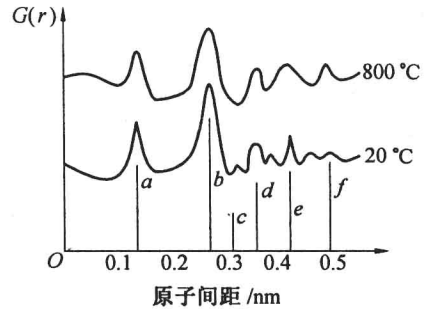
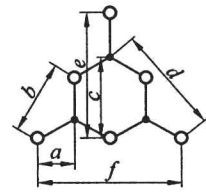


图 1.6 B_2O_3 玻璃 X 射线径向分布曲线与硼氧三元环中原子间距的对比图

锥体可以通过 O 原子的 2 个未耦合的电子和具有受体特性的硼互相作用结合成短链。单组分的氧化硼玻璃熔融温度仅有 450 °C 左右,化学稳定性差(在空气中易发生潮解),膨胀系数约 $150 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$,因此氧化硼玻璃没有实用价值。

尽管在氧化硼玻璃中 B—O 键能 498 kJ/mol 很大,甚至大于石英玻璃 Si—O 键能 443 kJ/mol,但氧化硼玻璃的一系列性能比氧化硅玻璃差很多,主要因为氧化硼玻璃为层状或链状结构,层与层(链与链)连接靠范德华力,这是个弱键,也是结构中的弱点,最终导致氧化硼玻璃系列性能变坏。

核磁共振研究证明,碱金属或碱土金属氧化物加入 B_2O_3 玻璃中,将产生硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 。图 1.8 为四配位硼的数量随碱金属氧化物含量而改变的情况。

从图 1.8 可以看出,在一定范围内, R_2O 氧化物提供的 O,不像在熔融石英玻璃中作为非桥氧出现于结构中,而是使硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 转变成为完全由桥氧组成的硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$,导致氧化硼玻璃从原来二度空间的层状结构部分转变为三度空间的架状结构,从而增强了网络,使玻璃的各种性质与相同条件下的硅酸盐相比,相应地向着相反的方向变化,这就是“硼反常现象”。

图 1.9 是钠硼玻璃中(每个多面体)桥氧离子平均数和热膨胀系数随 Na_2O 含量变化的关系曲线。可以看出随 Na_2O 含量的增加,桥氧离子平均数逐渐增大,热膨胀系数逐渐下降,当 Na_2O 含量达到 15% ~ 16% (摩尔分数)时,桥氧数又开始减少,热膨胀系数重新上升。一般认为在这一成分范围中 Na_2O 提供的氧不是用于生成 $[\text{BO}_4]$,而是以非桥氧形式出现在三角体之中,它使结构减弱,导致一系列性能变坏。

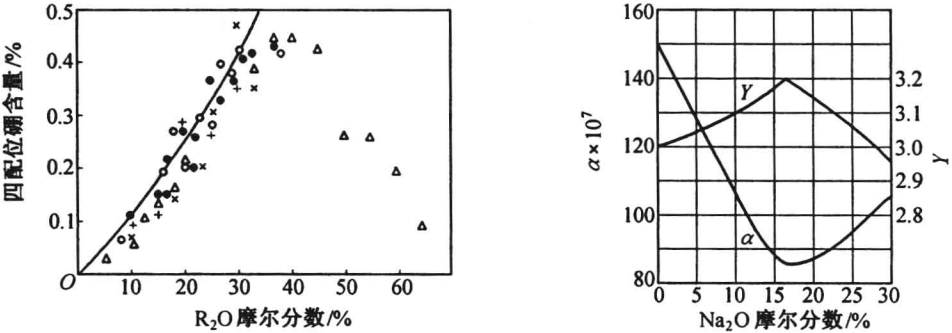


图 1.8 四配位硼含量与碱金属氧化物含量的关系 图 1.9 钠硼玻璃的 γ 值(每个多面体中桥氧离子的平均数)及膨胀系数 α 与 Na_2O 摩尔分数的关系

以 Na_2O 、 B_2O_3 、 SiO_2 为基本成分的玻璃,称为硼硅酸盐玻璃。著名的“派来克斯”玻璃是硼硅酸盐玻璃的典型代表,它的特点是热膨胀系数小,具有良好的热稳定性、化学稳定性和电学性质。

单纯含有 B_2O_3 和 SiO_2 成分的熔体,由于它们的结构不同(B_2O_3 是层状结构, SiO_2 是架状结构),因此难以形成均匀一致的熔体,是不可混熔体,从高温冷却过程中,将各自富集成一个体系(相),形成互不溶解的两种玻璃。当加入 Na_2O 后, B_2O_3 的结构发生变化。通过 Na_2O 提供的游离氧,由硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 转变为硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$,使硼的结构从层状结构向架状结构转变,为 B_2O_3 与 SiO_2 形成均匀一致的玻璃创造条件。在钠硅酸盐玻璃中

加入氧化硼时,往往在性质变化曲线中产生极大值和极小值,这种现象也称为硼反常。这种在钠硼玻璃中的硼反常,是由于硼加入量超过一定限度时,它不是以硼氧四面体而是以硼氧三角体出现于玻璃结构中,因此,结构和性质发生逆转现象。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中,当以 B_2O_3 取代 SiO_2 时,折射率、密度、硬度、化学稳定性等出现极大值,热膨胀系数出现极小值,而电导率、介电损耗、表面张力则不出现硼反常现象。在钠硼硅系统玻璃中,极大值与极小值出现的地方随 Na_2O 含量而定,例如折射率的极大值经常出现在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=1$ (摩尔比) 的地方 (图 1.10)。“硼反常”是由于玻璃中硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 与硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 之间的量变而引起玻璃性质突变的结果。

除了硼反常外,在钠硼铝硅玻璃中还出现“硼铝反常”现象。当硅酸盐玻璃中不存在 B_2O_3 ($y=0$) 时, Al_2O_3 代替 SiO_2 能使折射率、密度等上升,如图 1.11 所示。当玻璃中存在 B_2O_3 ($y \neq 0$) 时,同样地用 Al_2O_3 代替 SiO_2 ,随 B_2O_3 含量不同出现不同形状的曲线。当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{B}_2\text{O}_3)=4$ 时出现极大值 (曲线 2); 而当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{B}_2\text{O}_3) > 1$ 时, n_D (折射率) 与 ρ (密度) 显著下降 (曲线 3~5); 而当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{B}_2\text{O}_3) < 1$ 时,性质变化曲线上出现极小值 (曲线 8),不同的碱金属氧化物对“硼铝反常”也有不同影响。和“硼反常”一样,“硼铝反常”出现在一系列性质变化中,如折射率、密度、硬度、弹性模数。在介电常数与热膨胀系数变化曲线中显得很模糊,色散、折射度、电导率与介质损耗等则不出现“硼铝反常”。

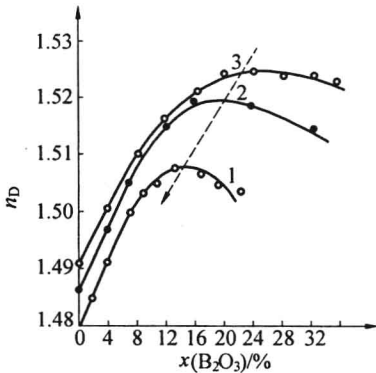


图 1.10 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系列玻璃折射率变化

- 1— $x(\text{Na}_2\text{O})=20\%$;
- 2— $x(\text{Na}_2\text{O})=16\%$;
- 3— $x(\text{Na}_2\text{O})=13\%$

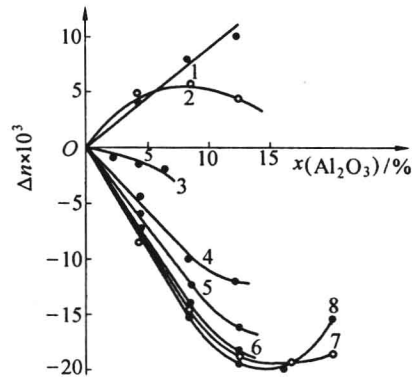


图 1.11 $16\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (84-x-y)\text{SiO}_2$ 系列玻璃折射率变化

- 1— $y=1$; 2— $y=4$; 3— $y=8$; 4— $y=12$;
- 5— $y=16$; 6— $y=20$; 7— $y=24$; 8— $y=32$

4. 磷酸盐玻璃

在已知的磷氧化物中 (如 P_2O_3 、 P_2O_4 、 P_2O_5), 只有 P_2O_5 才能形成玻璃。纯 P_2O_5 玻璃是磷酸盐玻璃中最简单的一种, 已经证明 P_2O_5 玻璃和晶态 P_2O_5 结构是一样的, 是由分子 P_4O_{10} 组成 (图 1.12), 并且是由范德华力连接在一起的层状结构 (图 1.13)。磷酸盐玻璃的基本结构单元是磷氧四面体 $[\text{PO}_4]$, P 是五价离子, 与硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 不同, 磷氧四面体 $[\text{PO}_4]$ 的 4 个键中有 1 个双键 ($\text{P}=\text{O}$), $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键角约为 115° 。由于 $\text{P}=\text{O}$ 键的存在, 每个 $[\text{PO}_4]$ 四面体只能和 3 个 $[\text{PO}_4]$ 四面体共顶连接, 网络的连接程度及完整程度显然低于硅酸盐玻璃。按照玻璃结构网络参数计算式计算, 纯 P_2O_5 玻璃, $z=4$, $R=n(\text{O})/$