

于福熹

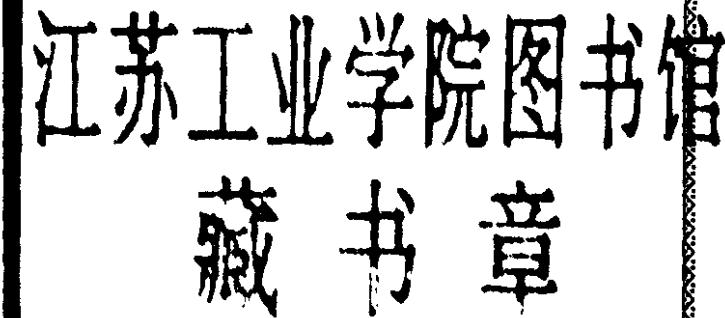
硅酸盐玻璃
物理性质变化规律
及其计算方法

科学出版社

81.58
108

硅酸盐玻璃物理性质变化规律
及其计算方法

王福喜著



科学出版社

内 容 简 介

本书主要根据作者近年来在硅酸盐玻璃结构及性质方面的研究成果写成。书中介绍了硅酸盐玻璃物理化学及结构化学的基本理论，详细地叙述了各种氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响，推荐了硅酸盐玻璃物理性质新的计算方法并列举了实际应用实例。

本书适于从事玻璃性质研究及生产控制方面科技人员阅读，也可作为硅酸盐物理化学专业教师及学生的参考书。

硅酸盐玻璃物理性质变化规律 及其计算方法

干 福 烨 著

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可证字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1966 年 5 月第一 版 开本：850×1168 1/32

1966 年 5 月第一次印刷 印张：4 13/16

印数：0001—2,700 字数：123,000

统一书号：15031·229

本社书号：3425·15—4

定价：[科六] 0.75 元

序 言

在国民经济及科学技术工作中玻璃态物质已成为极其重要的材料，不仅在建筑工业、化学工业、光学及电子学工业中广泛应用，近来在一些新的技术科学领域中，如原子能和导弹工业中也较普遍地采用玻璃态材料。由于玻璃具有高度的均匀性、各向同性，以及玻璃易于制备大尺寸零件等特点，它容易普遍应用。

形成玻璃态物质的范围也日益扩大，有无机及有机玻璃。就是在无机玻璃中除氧化物玻璃外，目前还大力发展非氧化物玻璃，如硫化物、硒化物及卤化物等玻璃。在这些玻璃中发现了一系列新的物理性质，如半导体性质、透红外及紫外线性能等，因而使玻璃应用前途更加广阔。

由于对玻璃态物质结构缺乏了解，对玻璃性质没有系统地研究，长时期以来决定玻璃成分与制造玻璃的工艺都处于摸索经验的阶段。近来国外对玻璃性质与结构的研究已有很大发展，吸引了大批物理学、结晶化学及物质结构方面的研究人员，理论研究成果也促进了实际生产的发展。目前玻璃态物质的结构化学与物理化学已将成为一门独立的和新的学科。在我国对玻璃性质和结构方面的系统研究工作还进行得很少。近年来虽然我国玻璃工业有了高速度的发展，品种和质量有了不少提高，如果对玻璃性质不进行基础的和系统的研究，进一步的发展将受到很大限制。

硅酸盐玻璃是目前最常用而能大量制造的玻璃。到目前为止虽然有大量的有关硅酸盐玻璃性质方面研究工作，但是这些工作的系统性还是较差。为寻找新品种玻璃和调整现有玻璃成分还是靠大量的实验。国外曾有些有关玻璃物理化学方面的基础性的工作，如笛采尔（Dietzel）、屈内（Kühne）、赫金斯（Huggins）、斯蒂弗尔斯（Stevels）、亚本（Аппен）及乔姆金娜（Демкина）等人的

工作。由于近年来结构化学发展很快，同时在硅酸盐玻璃中不断地引入新的氧化物，如稀土及稀散氧化物，以往的工作已不能包括新的内容。

在这本小册子中，主要是总结了作者近年来在硅酸盐玻璃性质和结构方面的研究工作，部分研究成果已在国内外学报和期刊中发表。本书以结构化学的观点研究玻璃性质和成分间的关系，详细地叙述了各种氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及对玻璃性质的影响。为了使基础理论与生产实践有更密切的联系，书中推导了计算硅酸盐玻璃性质的方法并列举了在工业生产上的应用实例。

关于玻璃态物质基础理论方面的研究工作，在我国还刚刚开始，理论观点还不够成熟，还待各方面提出意见和指正。

目 录

| | |
|--|-----|
| 序 言 | iii |
| 第一章 关于玻璃态物质结构及性质的若干问题(绪论) | 1 |
| § 1.1 玻璃态物质的特性及玻璃生成过程 | 1 |
| § 1.2 关于玻璃结构的各种学说 | 6 |
| § 1.3 玻璃性质和成分及结构间的一般关系 | 10 |
| 参考文献..... | 13 |
| 第二章 硅酸盐玻璃中各氧化物结构状态及其对性质的影响 | 16 |
| § 2.1 表示玻璃成分及推导各组分部分性质（或计算系数）的方法 | 16 |
| § 2.2 二氧化硅在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 | 20 |
| § 2.3 碱金属氧化物在硅酸盐玻璃中的结构状态及其对性质的影响 | 25 |
| § 2.4 二价氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 .. | 33 |
| § 2.5 氧化硼在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 | 43 |
| § 2.6 氧化硼在无碱硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 .. | 60 |
| § 2.7 氧化鋁在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 | 67 |
| § 2.8 氧化镓在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 | 76 |
| § 2.9 氧化镧在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 | 80 |
| § 2.10 三价氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 .. | 84 |
| § 2.11 四价氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 .. | 92 |
| § 2.12 五价氧化物在硅酸盐玻璃中的结构状态及其对性质的影响 | 97 |
| § 2.13 稀土氧化物在硅酸盐玻璃中结构状态及其对性质的影响 .. | 99 |
| § 2.14 硅酸盐玻璃中各氧化物部分性质变化规律 | 103 |
| 参考文献..... | 110 |
| 第三章 硅酸盐玻璃物理性质计算方法 | 114 |

| | |
|---|-----|
| § 3.1 现有硅酸盐玻璃物理性质各种计算方法的评价 | 114 |
| § 3.2 硅酸盐玻璃中氯化物物理性质新的计算系数 | 124 |
| § 3.3 硅酸盐玻璃物理性质变化规律及其计算方法在工业生产上 应用实例 | 135 |
| 参考文献 | 146 |

第一章 关于玻璃态物质結構及性质的若干問題(緒論)

§ 1.1 玻璃态物质的特性及玻璃生成过程

一般认为物质有三种聚集状态,气态、液态和固态。在自然界中还存在着无定形态或玻璃态物质。玻璃态物质各向同性,其外部特征为较高的硬度,较大的脆性,在裂开时具有蜡状折断面,所以它外形象固体,而内部质点排列,由于缺乏远程有序而象液体。玻璃是熔体过冷却后获得的。在冷却过程中物质内能与体积变化如图 1.1-1 所示。在结晶情况下,内能与体积变化如曲线 $ABCD$,而过冷却形成玻璃时,如曲线 $ABKFE$ 所示的过程变化。 KF 区域一般称“转变”或“反常”区域,是玻璃态物质所特有的。在此区域内,从熔融状态到固态的变化是逐步的,而且是可逆的。在急速冷却时,玻璃结构还未达到平衡状态,所以在转变区域范围内,玻璃结构是趋向平衡的过程,因而各项性质随时间变化也达到平衡值。列別捷夫(Лебедев)^[1]与斯脫扎洛夫(Стожаров)^[2]很早以前就发现,在“转变”区域内玻璃的折射率随着温度变化逐渐接近于平衡值,而平衡值与温度间成直线关系。利里(Lillie)^[3]与利脫尔顿(Littleton)^[4]等也确定了玻璃的电阻与粘度等性质也随时间逐渐达到平衡值。

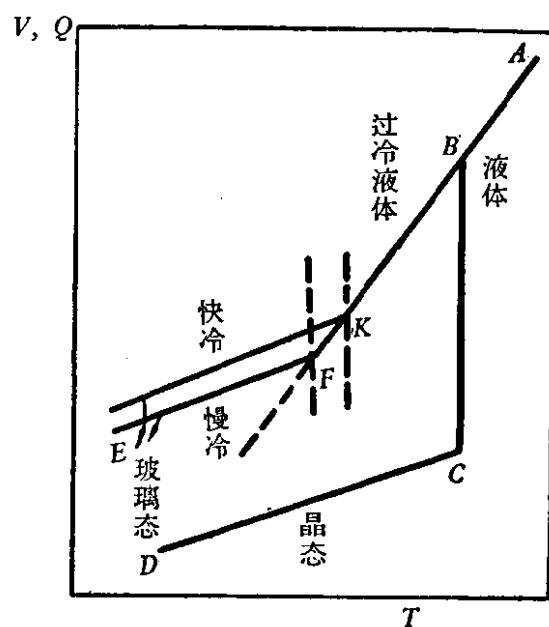


图 1.1-1 物质內能与体积隨溫度的变化

从热力学角度来看，玻璃态物质的内能高于晶态物质。玻璃是处于亚稳态，在一定的条件下会产生结晶。然而，从动力学观点来看，析晶过程必须克服一定的势垒，如果冷却时，熔体粘度增加甚快，降低了内部质点扩散和组成晶格的速度。根据塔曼（Tamman）^[9] 的观点，结晶过程的快慢由两种速度所决定，即晶核产生速度与晶核壮大速度。当粘度上升时，晶核产生与壮大过程中所受到的阻力甚大，可能形成过冷的液体。所以，在凝固点（热力学熔点 T_m ）附近熔体粘度的大小是决定是否生成玻璃的主要

表 1.1-1 各化合物的凝固点温度及在此温度的粘度与活化能^[5]

| 化 合 物 | GeO_2 | B_2O_3 | BeF_2 | ZnCl_3 | CdBr_2 | LiCl |
|------------------------------|----------------|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 凝 固 点 温 度 T_m (°C) | 1115 | 450 | 540 | 318 | 567 | 613 |
| 粘 度 η (泊) | 10^7 | 10^5 | $>10^6$ | 50 | 0.03 | 0.02 |
| 活 化 能 ΔE (千卡/克分子) | 180 | 40 | >100 | ~ 40 | 4.5 | 8.8 |

的标志。表 1.1-1 列举了几种化合物在凝固点的粘度和激活能。

某些卤化物（如 LiCl , CdBr_2 ）和金属等在凝固点的流动性甚大($\eta < 10$ 泊)，一般不形成玻璃，而粘度甚大的氧化物，如 GeO_2 , B_2O_3 ，和氟化物 BeF_2 是玻璃生成体。 ZnCl_2 只在快速冷却条件下才生成玻璃。对于较复杂的玻璃系统，由于缺乏可靠的在凝固点的粘度数据，比较难以判断。从试验数据较多的玻璃系统 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 来看，上述规律还是适用的。如图 1.1-2 所示，二氧化硅在凝固点的粘度是较大的，所以能形成稳定的玻璃。添加碱金属氧化物后，它的粘度下降，但在 R_2O 含量于

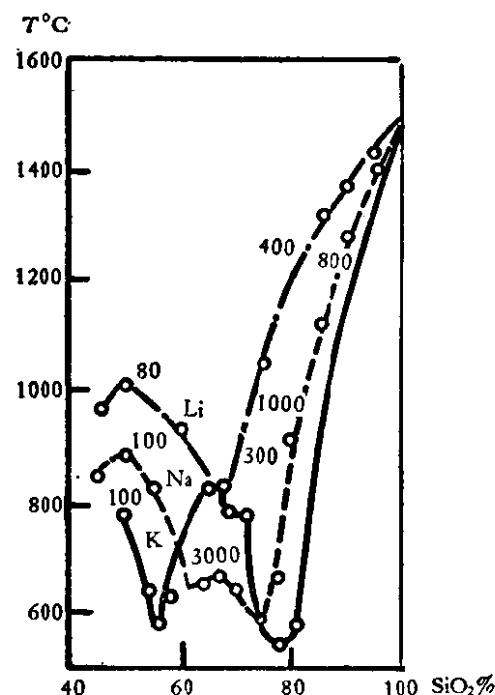


图 1.1-2 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统在熔点附近粘度变化

20—30%间，粘度又复上升，当R₂O含量更高时，粘度又迅速下降。实际上二元系统(R₂O-SiO₂)玻璃也在R₂O含量于20—30%间最为稳定。

粘度虽然是生成玻璃的重要标志，但它毕竟是反映物质内部结构的外部属性。玻璃生成规律只有从物质内部的化学键特性、质点的排列和分子的几何结构等出发才能得到根本性的解释。

化学键的特性是决定物质结构最主要的因素。从一系列研究玻璃生成规律的试验资料分析中可以看出，极性共价键和半金属共价键是玻璃生成必要的条件。离子键化合物，如NaCl, CaF₂等，在熔融状态以单独离子存在，流动性很大，在凝固点靠库伦力迅速组成晶格。离子键作用范围较大，且无方向性，并且一般离子键化合物具有较高的配位数(6, 8)，离子相遇组成晶格的几率也是比较高的。所以，一般离子键化合物在凝固点粘度甚低，很难形成玻璃。

金属键物质，如单质金属和合金，在熔融时失去联系较弱的电子后以正离子的状态存在。在金属键的情况下，不存在围绕着一个原子的邻近原子的方向性空间的限制，在金属晶格内体现出一种最高的配位数(12)，原子相遇组成晶格的几率最大，因此最不容易形成玻璃。

纯粹共价键的化合物大都为分子结构。在分子内部，原子间由共价键连结，而作用于分子间的是范德华引力。由于范德华键无方向性，一般容易在冷却过程中构成分子晶格，只有在特殊条件下才可形成玻璃，如O₂, S₈等。

从以上分析可知，纯粹是金属键和离子键的化合物都不可能形成玻璃，而纯粹是共价键的物质也很少可能形成玻璃。当离子键和金属键向共价键过渡时，通过强烈的极化作用，化学键具有方向性和饱和性趋势，在能量上有利形成一种低配位数(3, 4)或一种非等轴式的构造。极性共价键和半金属共价键的物质，如氧化物SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, As₂O₃以及单质S, Se等，在熔融时不是以单独的原子或离子的状态存在，而常以分子集团，如各多面体

$[SiO_4]^{4-}$, $[BO_3]^{3-}$, $[PO_4]^{3-}$ 或结构链 $[-S-S-S-]_n$, $[-Se-Se-$
 $-Se-]_n$, $[-S-As-S-]_n$ 的状态存在, 具有较高的粘度。在冷却时分子集团开始聚集, 容易形成无规则的网络结构。表 1.1-2 列举了随阴离子变化的砷化物和随阳离子变化的氧化物的化学键性质, 以及它们的结构类型和形成玻璃趋向的变化。

表 1.1-2 各种砷化物和氧化物的化学键以及结构类型
和形成玻璃趋向的变化

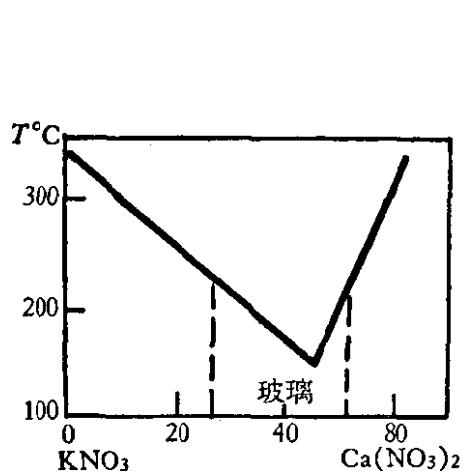
| 化合物 | 结 构 | 玻璃生成本领 | 化合物 | 结 构 | 玻璃生成本领 |
|------------|----------------------|----------------|-----------|-------------|----------------|
| As_2O_3 | 分子结构 | 成玻璃 ↑ 共价键 | SO_2 | 分子结构 | 不成玻璃 ↑ 共价键 |
| As_2S_3 | 链或层状 结构 | 成稳定玻璃 ↓ 金属键 | P_2O_5 | 层状结构 | 成玻璃 ↓ 离子键 |
| As_2Se_3 | 链或层状 结构 | 成玻璃 ↓ 金属键 | SiO_2 | 骨架结构 | 成稳定玻璃 ↓ 离子键 |
| As_2Te_3 | $\beta-Ga_2O_3$ 型 | 不成玻璃 ↓ 金属键 | Al_2O_3 | 骨架结构 | 难成玻璃 ↓ 离子键 |
| | | | MgO | $NaCl$ 型 | 不成玻璃 ↓ 离子键 |
| | | | Na_2O | 反 CaF_2 型 | 不成玻璃 ↓ 离子键 |

物质是否具备极性共价键或半金属共价键是形成玻璃的必要条件, 但不是唯一的条件。分子集团的排列及其对称性, 周围电场的分布都起一定的作用。构成玻璃态物质的多面体(四面体或三角体)间只能在顶角上相连接, 看来也是一个很重要的条件。因为在多面体间共边或共面相连接后, 增加了阴离子的配位数, 在熔体冷却过程中容易形成晶格。现有的玻璃生成体化合物, 如 SiO_2 及 BeF_2 等, 其四面体皆顶角连接, 这就区别于 ZnS 型及 $CdCl_2$ 型结构, 后者虽然也具有极性共价键, 但不形成玻璃。

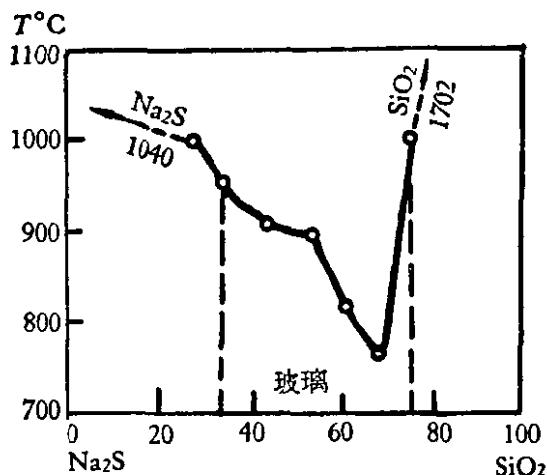
从液体到晶体的转变过程中, 分子或分子集团重新排列时所需之能量, 不仅决定于化学键的强度, 并与分子或分子集团的对称性有关。例如, 甘油分子由于很不对称, 不允许转动, 因而易形成玻璃态。在分子集团 $[SiO_4]^{4-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$ 四周存在着不对称的电场分布时, 也容易形成玻璃。如 K^+ 与 Mg^{2+} 组合形成碳酸盐玻璃 $K_2Mg(CO_3)_2$ ^[6]; K^+ 与 H^+ 组合形成硫酸盐玻璃 $KHSO_4$ ^[7]。在无机氧化物玻璃中, 同时存在二种以上碱金属氧化物的玻璃生

成范围大于只存在单独一种碱金属氧化物的玻璃。

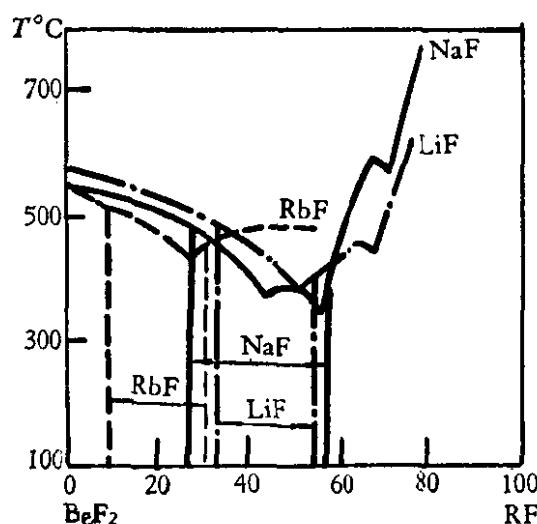
在多元系统玻璃生成过程中，各质点在凝固点相遇组成晶格的几率就更为重要。以二元系统化合物为例，成分位于共熔点上，冷却时必须同时形成两种化合物，离子相遇组成晶格的几率必然小于在液相线下首先只形成一种化合物的成分。图 1.1-3 列举了各种二元系统的玻璃生成范围，它们大都在共熔点附近。进一步讨论到多元系统时，可以设想，位于共熔线和最低共熔点上的成分更易生成玻璃。所以，工业生产的玻璃成分都比较复杂的，以防止玻璃结晶。



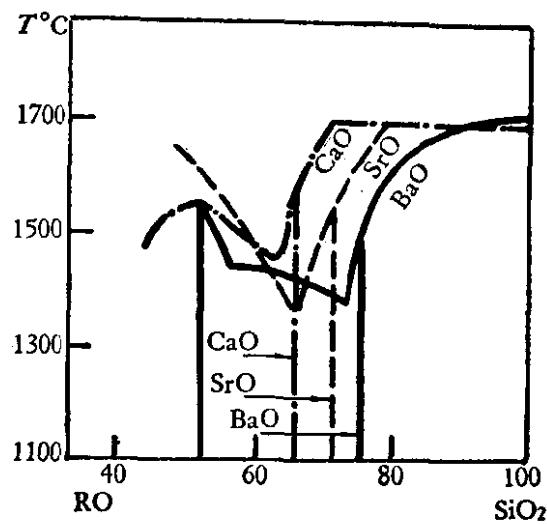
(a) $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$



(b) $\text{Na}_2\text{S-SiO}_2$



(c) $\text{BeF}_2\text{-RF}$



(d) RO-SiO_2

图 1.1-3 二元系统液相线及生成玻璃区域

§ 1.2 关于玻璃结构的各种学說

近半世纪以来，人们曾提出过各种各样有关玻璃结构的假说，但由于涉及的问题比较复杂，到目前为止还没有一致的结论。

在最早对玻璃结构提出论点的科学家中，门捷列夫 (Менделеев)^[8] 认为玻璃是不具有晶体结构的无定形物质，沒有固定的化学组成，和合金类似。我们认为，这种对玻璃结构的一般性的概念，到目前为止还具有一定的重要意义。

根据塔曼^[9]的假说，玻璃是过冷的液体，玻璃从熔体凝固的过程，纯粹是物理过程。他认为，随着温度的下降，组成液体的分子的动能减少，于是它们逐渐接近，其相互作用力也逐渐增加，使液体粘度上升，最后分子堆积到如此紧密的程度，以至在实际上已可看成是无规则的固体物质了。以后纳普 (Knapp)^[10] 与莫莱 (Morey)^[11] 也有类似的见解。但是实际上玻璃的形成过程要比分子机械接近的假说复杂得多。现代X射线结构分析证明，在玻璃中不存在独立的分子。这是塔曼假说的不正确的地方。

托尔 (Toll) 与艾克林 (Eichlin)^[12] 把玻璃与凝胶类比。帕尔克斯 (Parks) 与霍夫曼 (Hoffman)^[13] 把熔体转变成脆性玻璃的过程与溶胶转变成凝胶等同看待。这种把玻璃看作胶体的说法是经不住考验的。假如把玻璃看成胶体，则按着一般胶体的定义，在玻璃中将出现两个相，而且分散的粒度大于 100 埃。但事实上一般玻璃态物质只有一个均匀的相，或者说其中不同相的分散度已接近于分子分散体系。因此，玻璃按其分散程度看来更接近真正的溶液。

玻璃结构的聚集假说的代表者，如索克曼 (Sockman)^[14]，艾特尔 (Eitel)^[15] 和博脱文金 (Ботвинкин)^[16] 等认为，组成玻璃的基本结构单元是具有一定化学组成的分子聚集体，它是在冷却过程中形成的。在以上讨论玻璃生成过程时曾指出，玻璃在熔融状态不是以单独的离子或原子存在而可能形成分子集团，但是不能认为分子集团是具有一定的化学组成。博脱文金^[17]后来也作了一些补

充,这就是聚集体除了由单一的化合物分子组成外,在成分复杂的玻璃中也可能存在固相溶液。玻璃系统愈复杂,则形成固相溶液的区域也愈大,而根据一般的概念,固相溶液已不是一种有固定化学成分的化合物。

到目前为止,较流行的玻璃结构学说是无规则网络学说与晶体学说。

无规则网络学说是由札卡里阿森 (Zachariasen)^[18] 提出的。按着这个学说,熔石英玻璃的结构可描述如下:每个硅原子与周围四个氧原子组成硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$,各四面体之间通过顶角互相连接而形成向三度空间发展的网络(或骨架),但其排列是无序的,故与晶体石英结构有所不同。当熔石英玻璃中加入碱金属及碱土金属氧化物时,硅氧四面体组成的网络被断裂,在某些四面体之间的空隙中均匀而无序地分布着碱金属及碱土金属离子。对其他硼酸盐与磷酸盐玻璃也作了类似的描述。札卡里阿森的这一观点后来被瓦伦 (Warren)^[19] 的X射线结构分析数据所证实。札卡里阿森-瓦伦学说主要是借助于离子晶体的结晶化学的一些原则,同时强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性以及无序性的方面。这可在玻璃的各向同性,内部性质的均匀性与随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性上得到反映。因此,札卡里阿森-瓦伦学说能够解释一系列的性质变化,而在长时间内作为玻璃结构的主要流派。

近来,由于对玻璃性质及其结构的更深入的研究,积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀的资料,迫使人们重新审核札卡里阿森-瓦伦学说的一些观点。分相与不均匀的现象首先发现在硼硅酸盐玻璃中,在三元系统 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃成分位于 SiO_2 60—80%, B_2O_3 20—35%, $\text{Na}_2\text{O} < 10\%$ 区域内,玻璃的化学稳定性甚差,而且经一定条件的热处理后,可分相成 SiO_2 与含硼酸钠较多的两个液相,经酸处理后可得多孔玻璃和高硅氧玻璃^[20,21]。波拉伊-柯雪茨 (Порай-Кошиц) 与安德列也夫 (Андреев)^[22] 用X射线小角衍射方法证明了经热处理后的玻璃的微不均匀性。日丹诺

夫 (Жданов)^[23] 在光学玻璃中, 伏盖尔 (Vogel)^[24] 在氟化物与磷酸盐玻璃中, 皆发现有分相现象。所以, 现代玻璃结构理论必须能够反映出玻璃内部结构的另一方面, 即近程有序和化学上不均匀性。

玻璃结构的晶子学说在不同的时期也有不同的方案。兰德尔 (Randell)^[25] 认为玻璃由微晶与无定形物质两部分组成, 微晶具有正规原子排列并与无定形物质间有明显的界线, 其含量占 80% 以上。这种观点显然与一般玻璃在小角度下缺乏 X 射线衍射线这一事实不符。列别捷夫^[26] 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中, 在 520°C 附近突然变化。他解释为这是玻璃中石英微晶的同质异晶转变所引起的。以后列别捷夫^[27]逐步完善了自己的学说, 其要点归纳如下: 玻璃是由无数“晶子”组成的, 所谓“晶子”不同于一般微晶, 而是带有晶格变形的有序排列区域, 它们分散在无定形介质中, 并且从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的, 两者之间无明显界线。列别捷夫的晶子学说为瓦连柯夫 (Валенков) 及波拉伊-柯雪茨^[28] 的 X 射线结构分析数据所证实。叶甫斯脱罗皮也夫 (Евстропьев)^[29] 也列举了大量的玻璃性质的试验结果来证明这学说。

与札卡里阿森-瓦伦学说相比, 晶子学说揭开了玻璃的另一方面的结构特征, 即微不均匀性及近程有序性。但是到目前为止, 这个学说还有一系列重要的原则性问题尚未得到解决。第一, 关于玻璃中晶子的大小与数量尚有异议。如“晶子”的大小, 兰德尔认为是 15—20 埃^[25], 波拉伊-柯雪茨认为是 10—20 埃^[28], 而瓦伦认为是 7 埃^[30]。晶子的含量, 根据列别捷夫的估计应大于 10%, 而按弗拉索夫 (Власов)^[31] 的计算应在 18% 左右。第二, “晶子”的化学组成还没有得到合理的确定。许多作者用不同的方法表示了玻璃中“晶子”组成与相平衡图的关系。按照叶甫斯脱罗皮也夫^[32]的说法, 在玻璃成分和性质的关系曲线中, 一切突变点或破折点都位于该玻璃系统相图中一定化合物的组成位置上。乔姆金娜^[33] 则认为, 玻璃性质变化曲线中的突变点的位置, 应当在相图中的共熔点

或共熔线上。但事实上多数成分复杂的玻璃性质变化曲线中的突变点或折破点，即不出现在化合物位置上，也不出现在共熔点或共熔线位置上。

关于玻璃结构的无规则网络学说，近年来也得到了新的发展。笛采尔^[34]提出了关于玻璃结构化学的论点，其中特别强调离子电场强度与配位数对玻璃形成及其性质变化的影响。孙观汉^[35]根据阳离子与氧离子间的单键力大小把氧化物分成玻璃生成体，中间体及网络外体三类。亚本^[36]在硅酸盐结晶化学中阳离子配位原则的基础上，指出硅酸盐玻璃性质主要决定于硅氧网络的连接程度与阳离子配位数。亚本与本书作者^[37]利用以上论点解释了在硅酸盐玻璃中极其复杂的“硼反常”与“硼-铝反常”现象，并提出了关于组成复杂的硅酸盐玻璃结构的一些原则。

新的无规则网络学说的代表者认为，阳离子在玻璃结构网络中所处的位置不是任意的，而是有一定的配位关系。多面体的排列也有一定的规律，并且在玻璃中可能不只存在一种网络（骨架）。因而，这也就承认了玻璃结构的近程有序和微不均匀性。同时晶子学说的代表者也适当地估计了“晶子”在玻璃中大小、数量以及“晶子”和无序部分在玻璃中的作用，因而两大学说间原则上的矛盾已逐渐消失。在苏联第二届全苏玻璃结构会议上统一了以上两派学说，提出了关于玻璃结构无定形-晶子学说，即玻璃是具有近程有序（晶子）区域的无定形物质。这论点在第三届全苏玻璃结构会议上得到了发展。上述三种学说的基本特征，可以用最简单的熔石英玻璃结构模型来说明，见图 1.2-1。

从以上玻璃结构理论的发展过程中可以看出，以往不少学者对玻璃结构的理解只是根据自己的部分试验结果反映了这个复杂问题的一个方面，因而其观点具有一定的片面性。无序与有序、连续与不连续、均匀性与不均匀性是构成玻璃的矛盾的两个方面，它们同时存在于玻璃这统一体中，而且在一定条件下，其中一方面可能起主导作用（上升为矛盾的主要方面），而在玻璃的外部性质上突出地反映出来，当条件改变时，它可能为另一方面所替代（相互

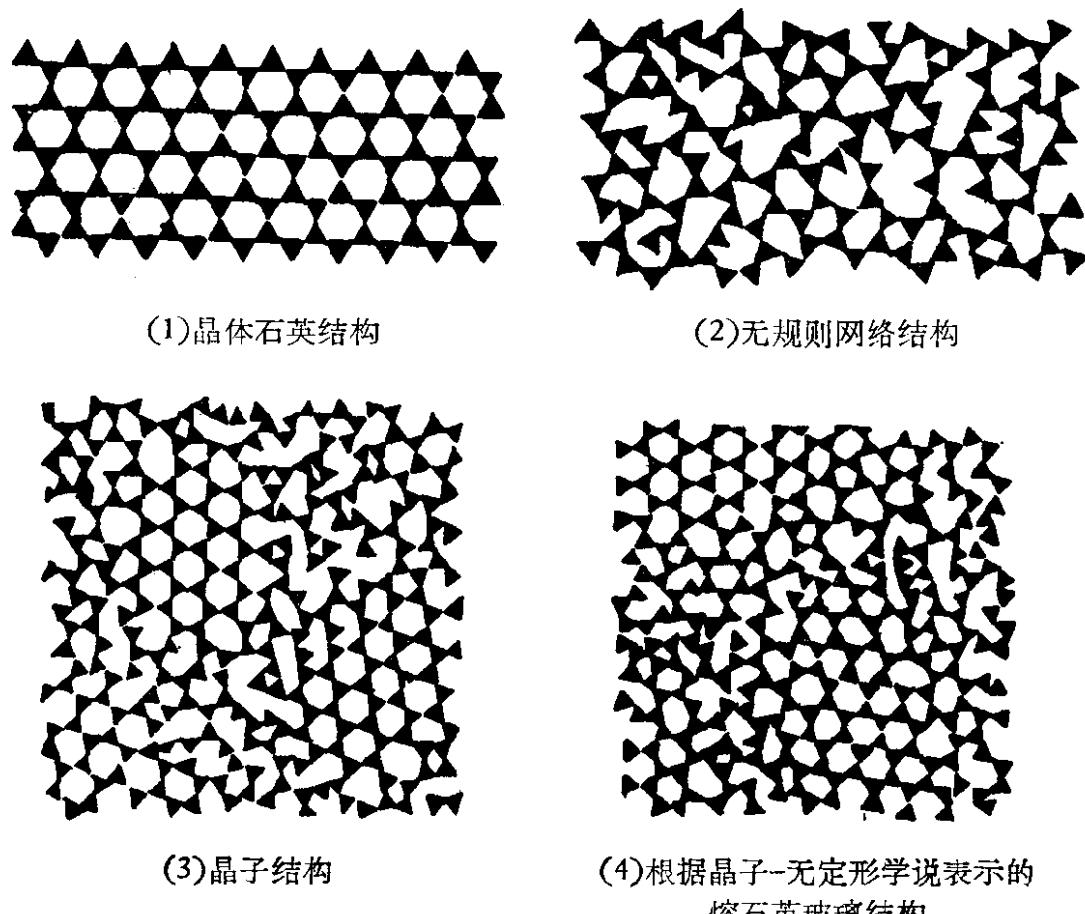


图 1.2-1 根据不同的玻璃结构学说对熔石英玻璃结构的描绘

转化). 例如,一般工业生产的玻璃结构应该以无序、连续以及均匀为主要方面. 经过一定条件热处理后,其不均匀部分增加,这时它的结构就应该以有序、断续以及不均匀为主要特征了. 因此,孤立地去看矛盾的一个方面而否定另一个方面,或是只是固定地看待矛盾的两个方面的相互关系,而否认其相互转化的可能性,都是不正确的.

§ 1.3 玻璃性质和成分及結構間的一般关系

物质外部属性是内部结构的反映. 玻璃的任何一种物理及物理化学性质,均决定于其化学成分及内部结构状态. 由于玻璃成分及其物理和物理化学性质的多样性, 对每一玻璃系统的每一性质来说,都有其特殊的取决于成分的变化规律. 但是通过各种不同性质的特定变化规律的归纳和分析,在玻璃性质和成分、结构间还存