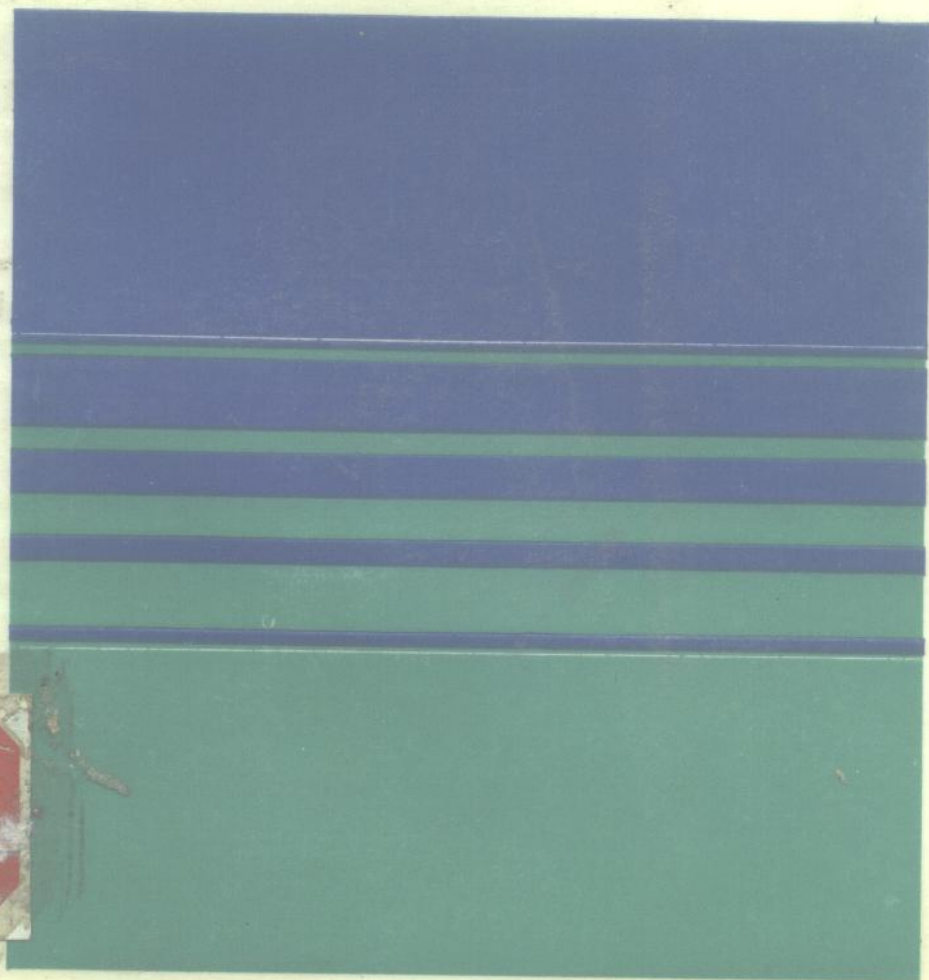


玻璃 测试技术

南京玻璃纤维研究设计院

《玻璃测试技术》编写组 编著



中国建筑工业出版社

玻 璃 测 试 技 术

南京玻璃纤维研究设计院
《玻璃测试技术》编写组 编著

中国建筑工程出版社

本书介绍了玻璃的各种测试方法，其中有玻璃结构的各种分析方法，玻璃结晶能力的测试和硅酸盐系统相图的制作，玻璃熔体性质的测试，玻璃物理、化学性质的经典测试方法和玻璃制品中结石、气泡、条纹和应力等缺陷的测定。每种测试方法中都包括测试原理、仪器装置、操作步骤、影响因素分析、数据处理和结果报告等。

本书可供研究单位、大专院校、工厂中从事玻璃研究和生产的工程技术人员、师生和工人参考。

玻璃测试技术

南京玻璃纤维研究设计院 编著
《玻璃测试技术》编写组

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：850×1168 毫米 1/32 印张：12 $\frac{1}{2}$ 字数：326 千字

1987年6月第一版 1987年6月第一次印刷

印数：1—3,450册 定价：2.60 元

统一书号：15040·5151

前 言

玻璃测试技术在玻璃的基础研究和生产实践中起着重要的作用。玻璃测试技术促进了玻璃结构理论的发展，也为提高玻璃制品质量、改进生产工艺、开发玻璃新品种提供了必不可少的手段。

由于我国的玻璃工业迅速发展，玻璃的科学研究和生产实践迫切需要掌握和提高玻璃的测试技术，但至今还没有一本书系统介绍这方面的情况。为此，我们根据多年的工作实践并结合国内外有关资料 and 标准，编写了《玻璃测试技术》一书，系统介绍常用的玻璃材料的测试方法和装置，并适当涉及了这方面的最新发展。期望本书对从事玻璃研究及有关生产技术人员能有所帮助。

全书共分六章。第一章对玻璃结构的各种分析方法作概况性的阐述。这些结构分析方法是近几十年发展起来的，它对玻璃结构理论的发展起着重要的作用。第二章涉及了玻璃结晶能力的测试方法，硅酸盐系统相图的制作技术以及热分析等技术在玻璃相变研究中的应用。第三章详细介绍了玻璃熔体性质的测试方法。第四、五两章分别阐述了一些实用的玻璃物理、化学性质的经典测试方法，并介绍了一些新近发展起来的测试技术。第六章主要介绍了玻璃制品中缺陷（结石、气泡、条纹、应力等）的检测方法。

本书介绍的测试技术大多是经典的常规方法，书中还适当介绍一些简易的快速试验方法，以供各方面人士采用。每章后面附有参考文献，以便于读者深入研究时查用。

本书由田述高级工程师具体组织，各章负责编写的有：葛敦世（第一章）、徐闻天（第二章）、施玉棠（第三章）、陈汉仪

(第四章)、严玉霞(第五章)、顾云龙(第六章),参加编写的还有徐顺涛、曾广玉、刘钧宜、李贵敏、李文科、王新娥、陈尚、邹宁宇等。

编写过程中,承蒙国家建材局建筑材料科学研究院王琦、郑英焕、蒋百敏、孟宪昌、马春荣、刘洪欣、赵亚平、刘忠伟、隋淑娟、孙滨明等同志对本书提出了许多宝贵意见,在此向他们表示衷心感谢。

由于我们水平有限,编写时间仓促,书中难免有错误和不足之处,希望读者批评指正。

《玻璃测试技术》编写组

1985.10于南京

目 录

第一章 玻璃结构分析方法	1
§ 1.1 玻璃态与玻璃结构	1
§ 1.2 玻璃结构的衍射实验	2
§ 1.2-1 径向分布函数法	2
§ 1.2-2 x 射线衍射	6
§ 1.2-3 中子衍射	14
§ 1.2-4 电子衍射	15
§ 1.2-5 数据处理	15
§ 1.2-6 应用举例	21
§ 1.3 玻璃结构的光谱实验	22
§ 1.3-1 红外吸收和喇曼光谱	22
§ 1.3-2 扩展 x 射线吸收谱 (EXAFS)	27
§ 1.3-3 x 射线荧光辐射技术	30
§ 1.3-4 紫外及可见分光光度法	34
§ 1.3-5 穆斯堡尔效应	40
§ 1.3-6 核磁共振波谱法 (NMR)	42
§ 1.3-7 顺磁共振波谱法 (ESR)	47
§ 1.4 玻璃表面分析技术	50
§ 1.4-1 俄歇电子能谱	50
§ 1.4-2 二次离子质谱 (SIMS)	53
§ 1.4-3 光电子能谱 (XPS 和 UPS)	56
主要参考文献	59
第二章 玻璃相变的测定方法	61
§ 2.1 玻璃结晶能力的测定	61
§ 2.1-1 梯温炉法	62
§ 2.1-2 淬火法	68

§ 2.1-3 高温显微镜法	70
§ 2.2 硅酸盐系统相平衡图的制作方法	73
§ 2.2-1 动态法	74
§ 2.2-2 静态法 (淬火法)	80
§ 2.3 差热分析在玻璃相变研究中的应用	82
§ 2.3-1 差热分析的原理	83
§ 2.3-2 差热分析仪的结构	85
§ 2.3-3 实验技术	86
§ 2.3-4 影响差热曲线形状的因素	89
§ 2.3-5 差热曲线解释中误差的来源	92
§ 2.3-6 差热分析在玻璃相变研究中的应用	93
§ 2.4 电子显微镜在玻璃相变研究中的应用	98
§ 2.4-1 电子显微镜的结构及工作原理	99
§ 2.4-2 电子显微镜的制样技术	102
§ 2.4-3 电镜对玻璃分相与结晶的观察实例	106
§ 2.5 x 射线小角散射在分相研究中的应用	113
§ 2.5-1 方法基本原理	113
§ 2.5-2 实验装置	115
§ 2.5-3 实验举例	116
主要参考文献	118
第三章 玻璃熔体性质的测试方法	119
§ 3.1 粘度	119
§ 3.1-1 旋转法	120
§ 3.1-2 拉球法和落球法	124
§ 3.1-3 拉丝法	129
§ 3.1-4 玻璃软化点的测定	132
§ 3.1-5 玻璃退火点和应变点的测定	134
§ 3.2 表面张力	137
§ 3.2-1 滴重法	138
§ 3.2-2 最大拉力法	139
§ 3.3 电导率	142
§ 3.3-1 电桥法	143

§ 3.3-2 电压补偿法	145
§ 3.3-3 电桥法和电压补偿法的试验程序	147
§ 3.3-4 测定电导率的影响因素	148
§ 3.4 熔体密度	149
§ 3.4-1 铂铑双锥体称重法	150
§ 3.5 玻璃的润湿性	152
§ 3.5-1 光学摄影法	153
§ 3.6 耐火材料抗玻璃液侵蚀性测试	156
§ 3.6-1 熔融玻璃对耐火材料静态侵蚀的测试	157
§ 3.6-2 熔融玻璃对耐火材料动态侵蚀的测试方法	164
§ 3.6-3 熔融玻璃对耐火材料模拟侵蚀试验	165
主要参考文献	168
第四章 玻璃的物理性质测定	170
§ 4.1 强度	170
§ 4.1-1 平板玻璃的抗弯强度	170
§ 4.1-2 玻璃与微晶玻璃弯曲强度	173
§ 4.1-3 玻璃的抗张强度	176
§ 4.1-4 玻璃的抗压强度	178
§ 4.1-5 玻璃抗冲击强度	179
§ 4.1-6 玻璃纤维抗张强度	182
§ 4.2 弹性模量	186
§ 4.2-1 共振法测定玻璃弹性模量	187
§ 4.2-2 敲击法测定玻璃弹性模量	195
§ 4.2-3 静态法测定玻璃弹性模量	197
§ 4.2-4 声波法测定玻璃纤维弹性模量	198
§ 4.3 硬度	200
§ 4.3-1 玻璃努氏压痕硬度测定方法	200
§ 4.3-2 光学玻璃显微硬度测试法	205
§ 4.4 密度	206
§ 4.4-1 悬浮法测定玻璃密度	206
§ 4.4-2 沉浮比较仪测定玻璃密度	210
§ 4.4-3 比重法测定玻璃密度	218

§ 4.5 热膨胀系数	219
§ 4.5-1 石英膨胀仪法	220
§ 4.5-2 干涉法测膨胀系数	224
§ 4.5-3 双丝法测定膨胀系数	224
§ 4.5-4 激光干涉法测定膨胀系数	227
§ 4.6 比热	228
§ 4.6-1 下落冰卡计	228
§ 4.6-2 下落等温水卡计	231
§ 4.6-3 真空绝热卡计	232
§ 4.7 导热系数	233
§ 4.7-1 平板法	234
§ 4.7-2 圆柱体法	237
§ 4.8 玻璃的热稳定性	239
§ 4.8-1 棒法及平板法	239
§ 4.8-2 玻璃容器的热冲击试验	240
§ 4.9 电学性质	241
§ 4.9-1 电阻率	242
§ 4.9-2 介电性质	247
§ 4.9-3 介电击穿	256
§ 4.10 光学性质	262
§ 4.10-1 折射率	262
§ 4.10-2 透过和吸收	270
§ 4.10-3 光学玻璃纤维损耗的测量	275
§ 4.10-4 光纤的数值孔径的测定	279
主要参考文献	282
第五章 玻璃化学稳定性测试方法	284
§ 5.1 粉末法	285
§ 5.1-1 耐水性	285
§ 5.1-2 耐酸性	288
§ 5.1-3 耐碱性	289
§ 5.1-4 粉末法测试的影响因素	290
§ 5.1-5 侵蚀液组分化学分析	294

§ 5.2 表面法	296
§ 5.2-1 干涉法	296
§ 5.2-2 表面法测定耐水性	303
§ 5.2-3 表面法测定耐酸性	305
§ 5.2-4 表面法测定耐碱性	306
§ 5.2-5 玻璃风化碱度和天然碱度测定	308
§ 5.3 常用玻璃制品的化学稳定性测试方法	311
§ 5.3-1 玻璃纤维的化学稳定性测试	311
§ 5.3-2 增强水泥制品用玻璃纤维耐碱性的测试	313
§ 5.3-3 平板玻璃化学稳定性测试	319
§ 5.3-4 医用玻璃化学稳定性测试	319
§ 5.3-5 瓶罐玻璃化学稳定性测试	322
§ 5.3-6 光学玻璃化学稳定性测试	327
主要参考文献	329
第六章 玻璃中缺陷的测试方法	330
§ 6.1 结石	330
§ 6.1-1 结石的肉眼观察法	332
§ 6.1-2 结晶光学方法	332
§ 6.1-3 x 射线粉末衍射技术	343
§ 6.2 条纹	348
§ 6.2-1 环切法测瓶罐玻璃均匀性	348
§ 6.2-2 油浸投影法测玻璃球均匀性	351
§ 6.2-3 腐蚀干涉法	354
§ 6.2-4 测玻璃均匀性的其它方法	356
§ 6.3 应力	358
§ 6.3-1 WYL-2型应力仪	359
§ 6.3-2 玻璃瓶罐偏光应力仪	362
§ 6.3-3 PBY-1型平板玻璃应力测定仪	365
§ 6.4 玻璃中的气体分析	368
§ 6.4-1 泡径显示法	368
§ 6.4-2 气相色谱法	374
主要参考文献	378

第一章 玻璃结构分析方法

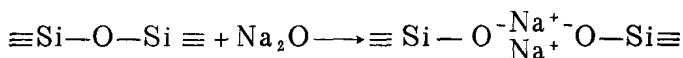
§ 1.1 玻璃态与玻璃结构

所谓玻璃态就是熔体冷却到室温还保持熔体结构的固体物质状态。从热力学观点看，玻璃的内能较晶体的高，是介稳态，有转变为稳定晶体的倾向（析晶）。从动力学的观点看，析晶的过程要克服一定的势垒，熔体的粘度越高，势垒越大，在冷却过程中越倾向于形成玻璃。从物质结构的观点看，玻璃属“非晶态”范畴，以结构的无序为主要特征。

近半个世纪以来，人们曾提出过各种各样有关玻璃结构的学说，其中最主要的有无规则网络学说和晶子学说。

1932年扎哈里亚生开始用无规则网络模型来描述玻璃内部结构。他根据结晶化学观点，提出用三维网络的空间结构来解释所有氧化物玻璃结构。网络中一个氧离子最多同两个形成网络的正离子——如B、Si等连接，共用三角体（如 BO_3 ）或四面体（如 SiO_4 ）的顶点。这些共用的氧离子，形成“氧桥”，通过它搭成向三度空间延伸的无规则连续网络。

如果玻璃中含有碱金属离子或碱土金属离子，它们会同时引入一定数量的氧离子，此时网络中的“氧桥”被切断而出现非桥氧离子，例如



这里的钠离子称网络改变离子，位于被切断的桥氧离子附近的网络外间隙中，统计地分布在整体玻璃中。

晶子学说和无规则网络学说不同，认为玻璃结构是一种不连续的原子集合体——“晶子”——分散在无定形介质中。对这种

原子集合体的大小和数量，原子排列的规则程度及化学组成等，有种种说法。

在讨论非晶态物质结构时，必须分清两个不同的概念，即结构的有序和无序以及结构的均匀和不均匀。前者指微观的结构，有序系指原子按有规则的周期性点阵结构排列，无序系指原子排列无规则性。后者指亚微观的结构，例如玻璃中较普遍地存在着分相，也就是存在着两种或两种以上的非晶态结构相。这种结构上的不均匀性可以是多种无序相的组合，也可以是无序相和有序相的组合。

玻璃的结构分析，目前不单为理论研究者所关心，也愈加受到实际工作者的重视。当人们讨论性质数据和组成的关系时，总想尽可能地进行预测，要做到这一点，就得首先对玻璃结构有所了解。最终的目的在于从玻璃的组成得出玻璃的结构及性质。这方面已经获得了可喜的成就，本章在结构分析举例中，对此也有所涉及。

目前，对结构分析的结果证明，非晶态物质在 $10\text{\AA}$ 以内近程区域是有序的。有序的含意为，在这个区域内原子具有一定的定向排列，但每个原子的格位也不是完全相同的。所有近程有序结构的研究目标是，确定有序区域的大小和格位状态。

从本世纪以来，衍射实验技术和光谱实验技术一直是作为研究玻璃结构的主要工具。

§ 1.2 玻璃结构的衍射实验

§ 1.2-1 径向分布函数法

用衍射实验来研究玻璃的结构，不论是 x 射线衍射、电子衍射还是中子衍射，都是建立在付里叶变换的基础上。查尼克等首先应用于单原子物质，后来瓦伦等加以改进，近似地用于多原子物质。

以 x 射线衍射为例，物质中的电子会使入射的 x 射线产生散

射。假如入射的 x 射线为非偏振光，强度为 I_0 ，与一个电子相作用，则在与原点 O 相距为 R 的 P 点，沿 $\overrightarrow{OP}$ 方向的电子散射强度 I_e 是：

$$I_e = I_0 \cdot \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \left(1 + \frac{\cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1-1)$$

式中 m 为电子的质量， e 为电子电荷， c 为光速， 2θ 为散射线和入射线方向所成的夹角。

如果原点处是一个原子，整个原子的散射波是原子中每个电子散射波的迭加。若一个原子含有 Z 个电子，并集中在一点，无位相差，则该原子的散射强度

$$I_a = Z^2 I_e \quad (1-2)$$

一般说来，由于原子的直径与 x 射线波长是同一个数量级，因此原子中的各个电子的散射波有明显的位相差，所以原子散射强度因内部电子相互干涉而减弱，可用下式表示

$$I_a = f_m^2 I_e \quad (1-3)$$

式中 f_m 为原子散射因子，因散射强度和振幅平方成比例，故：

$$f_m = \frac{A_a}{A_e} = \left(\frac{I_a}{I_e} \right)^{1/2} \quad (1-4)$$

式中 A_a 为一个原子相干散射波振幅， A_e 为一个电子相干散射波振幅。

原子中的电子是以电子云的方式分布于原子核周围的空间，所以原子散射因子 f 的严格计算应考虑原子核周围空间中各个小体积中电子云密度，并计及散射波的位相差，然后对整个原子占据的空间进行积分求得。如图1-1、1-2所示，在一个原子中， ON 是入射线和散射线夹角的分角线。假如该原子的电子云是球形对称的，而且分布是连续的，与 ON 成 α 角的径向上 r 和 $r+dr$ 间微小环形体积 dv 内电子数为 dn ，并设 $\rho_e(r)$ 是由原子中心沿径向电子云密度分布函数。则在 r 和 $r+dr$ 间的球壳体和 dv 内的电子数目 dn 和电子密度的径向分布函数的关系是

$$dn = \frac{dv}{v} \rho_e(r) dr = \frac{2\pi r \sin \alpha \cdot r da \cdot dr}{4\pi r^2 dr} \rho_e(r) dr$$

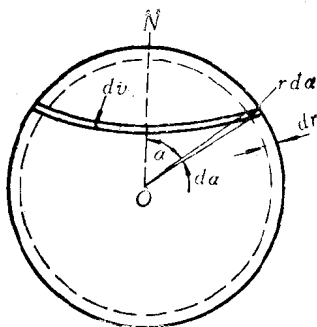


图 1-1 原子散射因子的推导

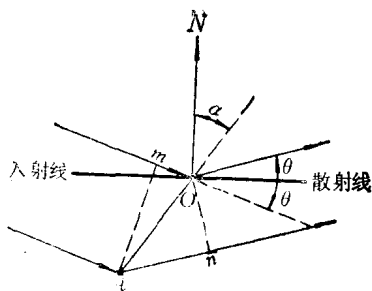


图 1-2 x射线径向一对电子的相对散射

$$\text{光程差 } \delta = A_n - O_m = 2r \sin \theta \cos \alpha$$

$$\text{相位差 } \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{4\pi}{\lambda} r \sin \theta \cos \alpha$$

$$= \frac{\rho_e(r) \sin \alpha}{2} d\alpha dr \quad (1-5)$$

如果微分体积 dv 内所有电子散射波的振幅是 dA ，则

$$dA = A_e e^{i\varphi} dn \quad (1-6)$$

该式是用复数表示散射波的，其中 φ 是相邻两个电子所散射波的相位差， $\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} r \sin \theta \cos \alpha$ (见图1-2)。如设 $s = 4\pi \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ ，则 $\varphi = sr \cos \alpha$ 。因而在一个原子中所有电子散射波的合成振幅是对 dv 整个原子体积的积分，即：

$$\begin{aligned} A_a &= A_e \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{\rho_e(r) \sin \alpha}{2} e^{isr \cos \alpha} dr d\alpha \\ &= A_e \int_0^\infty \int_0^\pi \rho_e(r) \sin \alpha \cos(sr \cos \alpha) dr d\alpha \\ &= A_e \int_0^\infty \rho_e(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \\ \therefore f_m(s) &= \frac{A_a}{A_e} = \int_0^\infty \rho_e(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (1-7) \end{aligned}$$

(1-7) 式表明原子散射因子是 s 或 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的函数。当 $\theta = 0$ 时, $\varphi = 0$, 即 x 光的散射线和入射线位相相同, 波的振幅可直接相加, $f_m(0) = Z$, 此时散射因子等于该原子的原子序数。

根据付里叶积分定理, 由 (1-7) 式可得

$$\rho_e(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s f_m(s) \sin s r ds \quad (1-8)$$

(1-8) 式是一个原子中的电子密度径向分布函数。德拜推导了一个原子聚集体对 x 光散射的强度公式:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin s r_{mn}}{s r_{mn}} \quad (1-9)$$

式中 $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ 。 f_m 和 f_n 分别为该原子聚集体内第 m 个和第 n 个原子的原子散射因子。 r_{mn} 是该两个原子间的距离。

先考虑 N 个原子构成的单原子无定形物质, 这样 $f_m = f_n$, 用 f 表示之, 由 (1-9) 式可推导出

$$I = N f^2 \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin s r}{s r} dr \right\} \quad (1-10)$$

式中 $\rho(r)$ 是指参考原子距离为 r 时单位体积的原子数。 $4\pi r^2 f(r) dr$ 是指在半径为 r 、厚度为 $d(r)$ 的球壳中所包含的原子数。 ρ_0 是指样品的平均原子密度, 即实验测得玻璃试样的密度。各个角度的散射强度可以从衍射实验中获得。

令 $i(s) = \frac{I}{N f^2} - 1$, 根据付里叶积分定理改写 (1-10)

式, 可得

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s i(s) \sin s r ds \quad (1-11)$$

$4\pi r^2 \rho(r)$ 对 r 的曲线称径向原子分布曲线。曲线的峰所对应的 r 值就是原子间距离。由径向分布曲线峰的面积可以求出原子的配位数。半径 r_1 和 r_2 球间的原子数为

$$n = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (1-12)$$

对含有不同原子的玻璃，由(1-9)式可得出

$$I = N \sum_m f_m^2 + \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin sr_{mn}}{sr_{mn}} \quad (1-13)$$

式中 m 、 n 是指玻璃组成单位中原子类型。例如 SiO_2 玻璃，其组成单位是1个硅原子和2个氧原子。

考虑到不同原子的相互影响，原子散射因子用有效电子数 K_m 和单电子散射因子 f_e 的乘积来表示，即 $f_m = K_m f_e$ 。于是得出与(1-11)相类似的式子

$$4\pi r^2 \sum_{u,c} K_m g_m(r) = 4\pi r^2 g_0 \sum_{u,c} K_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin sr ds \quad (1-14)$$

式中 $g_m(r)$ 称为电子密度函数， $si(s) = [I_t(s) - (\sum_{u,c} f_m^2 + \sum_{u,c} f_{inc0})]/f_e^2$ ， $I_t(s)$ 是规格化散射强度， f_{inc0} 为非相干散射因子即康普顿散射因子， g_0 是样品的电子平均密度。

上述付里叶变换包含有近似性。挪威的费巴研究所首先引入对分布函数的概念，对分布函数(PDF)用 $P_{ij}(r)$ 来表示，

$$P_{ij}(r) = \int_0^{s_m} \frac{f_i f_j}{f_e^2(s)} e^{-\alpha^2 s^2} \sin sr_{ij} \sin sr ds \quad (1-15)$$

而对分布函数分布曲线为

$$\sum_{u,c} \sum_{i,j} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) = 2\pi r^2 g_0 \sum_{u,c} Z + \int_0^{s_m} si(s) e^{-\alpha^2 s^2} \sin r s ds \quad (1-16)$$

式中 $e^{-\alpha^2 s^2}$ 为收敛因子， r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的距离。

§ 1.2-2 x 射线衍射

玻璃的x射线衍射实验大体上和x射线粉末衍射实验相同。

被测定的样品可以是粉末也可以是板状样品或薄膜样品。早期的衍射强度测量多用照相法进行，近代多用衍射仪法测定。

一、照相法

多晶粉末衍射中，一般的多晶粉末照相，不能得到精确的衍射花样，不适用于非晶体结构测定。采用以下措施可以提高实验的精度：

1. 系统抽真空或充以低散射的气体（如 H_2 、 He ）；
2. 采用晶体单色器以获得单色的辐射源；
3. 与各聚焦照相机联用以缩短曝光时间。

图1-3为弯曲晶体单色器和各种粉末聚焦照相机联用的方法。图中A、B为背反射的聚焦照相机，C为透射的聚焦照相机。

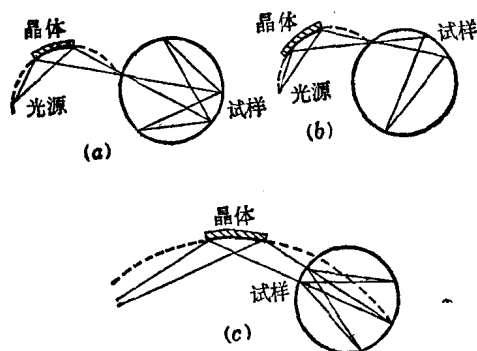


图 1-3 晶体单色器与粉末照相机联用

晶体单色器的原理是选择一种反射本领强的晶体，其表面与晶体内部某个原子密度大的晶面平行。晶体可以经过弯曲至一定曲率，或经过任何弯曲。只有满足 $2d \sin \theta = n\lambda$ 的辐射才可以反射，因而得到单色的 x 射线。

当采用平面晶体作单色器时，只有入射线束中平行的一小部分射线符合布喇格反射条件，因此强度很低，使用时曝光时间很长。