

玻璃表面物理化学

〔日〕土桥正二 著

科学出版社

玻璃表面物理化学

〔日〕 土桥正二 著

黄占杰 松野静代 译

姜中宏 校

科学出版社

1984.8

内 容 简 介

本书全面地介绍玻璃表面的结构、性质、表面反应和研磨过程，以及研究玻璃表面结构和性质的方法。全书共分六章：1. 玻璃表面；2. 玻璃表面结构；3. 玻璃表面的性质；4. 研究玻璃表面的方法；5. 玻璃表面反应；6. 玻璃的表面处理。

本书可供从事玻璃制造、科研的工程技术人员和科研人员，以及大专院校有关专业的师生阅读。

土桥正二

ガラス表面の物理化学

講談社 1979 年

玻璃表面物理化学

〔日〕土桥正二 著

黄占杰 松野静代 译

姜中宏 校

责任编辑 陈德义

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137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

1986年10月第一版 开本：787×1092 1/32

1986年10月第一次印刷 印张：10 1/4 插页：1

印数：0001—2,700 字数：231,000

统一书号：15031·734

本社书号：4616·15—4

定价：2.45元

序 言

拙著《玻璃的表面化学》一书在1956年出版时，京都大学的泽井郁太郎先生为该书撰写了序言。其开头部分写道：“结晶学和结晶化学，主要讨论在空间成三维分布的原子排列问题，一般说来，不涉及固体表面。对于结晶内部的问题，可以用晶格对称性、原子间距离以及配位数等参数进行研究，但是，不能应用这些参数解决表面问题。这是因为在表面，即两相界面上，对应于环境的变化，两种原子被单方向吸引的结果，降低了排列的对称性。于是，如所周知，在简单的离子晶体表面上，就产生了极化性强的阴离子的移动现象”。

自古以来，玻璃这种材料，就以具有其它材料无可比拟的特性，被用作窗玻璃、瓶玻璃、工艺美术品等，与人们的生活结下了不解之缘。除了它的结构对称性很低以外，可以说它与晶体十分相似。而在使用这种非晶态材料时，往往接触到许多表面化学现象，产生一系列复杂的问题。但是，在实际应用玻璃的过程中，却又开辟了许多新领域。正如露崎先生所作的分类那样（セラミックス，1978），随着现代科学的进步，以用作窗玻璃及瓶玻璃的钠钙硅酸盐玻璃为基础，发展了应用于新领域的玻璃，即：

（1）改进其光学特性，形成了光学玻璃、颜色玻璃、光通讯用光学玻璃纤维及光致变色玻璃；

（2）利用其容易成形的特性，制造了多孔玻璃、泡沫玻璃，还有最近用作FRP（玻璃纤维增强塑料）及GRC

(玻璃纤维强化水泥) 的纤维用玻璃;

(3) 改进热性能, 制成了理化仪器玻璃及低熔点 焊接玻璃;

(4) 在改进电性能的基础上, 制造了电绝缘 玻璃、导电玻璃;

(5) 改善防辐射特性, 用于辐射计量及防护的玻璃;

(6) 具有新的物理功能的材料, 如玻璃电极、法拉弟旋转(即磁光偏转)玻璃, 等等。显然, 在制造和使用这些玻璃的过程中, 一定会接触到玻璃表面的问题。

这里, 谨向读者推荐几本关于玻璃表面的著作:

(1) 土桥正二, ガラスの表面化学(225 页, 初版 1956, 再版 1958), 南江堂, 东京;

(2) G. Koranyi, *Surface Properties of Silicate Glass* (104 页), 1963, Akademiai Kiadó, Budapest, Hungary;

(3) L. Holland, *The Properties of Glass Surface* (536 页), 1964, Chapman & Hall, London;

(4) Union Scientifique Continentale du Verre , Compect Rendu, *Symposium sur la Surface du Verre-et Ses Traitements Modernes* (421 页), 1967;

(5) D.E.Day (Editor), *Glass Surface* (400 页), *Proceedings of the 4th Rolla Ceramic Materials Conference on Glass Surfaces, J. Non-Crystalline Solids* 19(1~400), 1975。

作者利用由神戸大学退休的机会(1977 年), 以 1970 年以来在有关玻璃的杂志上发表的论文为中心, 汇集了有关玻璃表面的研究及其研究技术, 予以介绍。承蒙京都大学理学部物理化学研究室的导师堀場信吉先生的指导, 开始了真正

的研究生涯，并对界面化学产生了浓厚的兴趣。毕业后，在东京芝浦电气公司综合研究所从事玻璃表面的研究，所长不破橘三博士曾给予种种便利。在京都大学学习期间，曾听过泽井郁太郎先生的玻璃课。1945年从东芝退职后，在泽井研究室的两年间，曾受到泽井先生的热情照顾。每当我想从有关玻璃的研究转到其它领域时，他总是建议我重新考虑，以致我能够至今一直从事着有关玻璃表面的研究。回想起来，我无比感激如今已经逝世的三位先生。

此外，作者在神户大学将近30年间，能够顺利地进行科学研究，是跟研究室的各位教师的协助以及热心地致力于研究的各位学生的实验工作分不开的，对此，我一直难忘，并在此表示感谢。美浓达照相机公司也对查阅最近的文献等工作，给予种种协助，谨致谢忱。

然而，在写作本书时，即使查阅过杂志，也未必能全部搜集各种资料，遗漏在所难免，武断及错误之处，敬希指正。

神户大学名誉教授、大阪工业大学教授

土桥正二

1979年4月

目 录

序言

1. 玻璃表面	1
参考文献	3
2. 玻璃表面结构	4
2.1 玻璃自然表面的结构	4
2.1.1 一般玻璃	4
2.1.2 含有不对称性离子的玻璃	8
2.2 玻璃断面的结构	12
2.3 陈旧的玻璃表面的结构	13
参考文献	15
3. 玻璃表面的性质	16
3.1 玻璃表面的吸附	16
3.1.1 气体的吸附	16
3.1.2 水的吸附	20
3.1.3 离子的吸附	27
3.1.4 有机化合物的吸附	28
3.2 水在玻璃表面的凝结	33
3.3 在各种条件下玻璃表面的变化	37
3.3.1 影响玻璃强度的表面性质	37
3.3.2 玻璃表面的变化	42
3.4 玻璃表面的清洁度	46
3.4.1 清洁度的判断	47
3.4.2 清洁方法	48
参考文献	52
4. 研究玻璃表面的方法	55
4.1 形态观察法	57

4.1.1 表面粗糙度的测定	57
4.1.1.1 表面光度计	57
4.1.1.2 多次反射干涉法	58
4.1.2 透过型电子显微镜法 (TEM)	63
4.1.3 扫描电子显微镜法 (SEM)	68
4.2 光学方法	73
4.2.1 红外反射光谱法 (IRRS)	73
4.2.2 偏光解析法	80
4.3 分子分光光学法	87
4.3.1 X射线光电能谱法 (XPS) 或ESCA 法	87
4.3.2 X射线显微分析 (EPMA)	98
4.3.3 俄歇电子分光法 (AES)	104
4.3.4 离子微区探针分析 (IMA)	115
4.3.5 背散射离子谱法 (ISS)	120
4.3.6 离子束激发发光分光法	123
4.4 结晶学方法	126
4.4.1 高能量电子线衍射法 (HEED)	126
4.4.2 低能量电子线衍射法 (LEED)	128
4.5 其它方法	129
4.5.1 接触角法	129
4.5.2 自动辐射摄影	134
参考文献	135
5. 玻璃表面反应	140
5.1 离子交换	140
5.2 扩散	151
5.3 玻璃表面的反应	155
5.4 玻璃的侵蚀机理	165
5.4.1 水对玻璃的侵蚀	166
5.4.2 酸溶液侵蚀	174
5.4.3 碱溶液侵蚀	182

5.4.4 脱片的生成	201
5.4.5 玻璃的风化	204
5.5 玻璃的化学稳定性	212
5.5.1 影响化学稳定性的因素	213
5.5.2 混合碱效应	218
5.5.3 化学稳定性测定方法	222
5.5.3.1 一般玻璃	222
5.5.3.2 光学玻璃	227
参考文献	236
6. 玻璃的表面处理	242
6.1 玻璃的研磨	242
6.1.1 机械研磨	243
6.1.2 化学研磨	250
6.2 玻璃的表面强化	252
6.2.1 物理钢化	252
6.2.1.1 表面急冷法	252
6.2.1.2 溅射侵蚀法	253
6.2.2 化学钢化	254
6.2.2.1 化学药品处理法	254
6.2.2.2 离子交换钢化法	255
6.3 在玻璃表面上制作保护膜	272
6.3.1 在玻璃表面上的薄膜制法	273
6.3.1.1 物理方法	273
6.3.1.2 化学方法	279
6.3.2 金属薄膜	282
6.3.2.1 镜	282
6.3.2.2 反射热线的玻璃	285
6.3.3 化合物膜	289
6.3.3.1 玻璃表面的锡化物保护膜	289
6.3.3.2 电介质薄膜	293

6.3.3.3 防止反射膜	302
6.3.4 塑料膜	306
参考文献	311
索引	316

1

玻璃表面

任何物质都具有表面。表面与内部物质互相联结着，但是，周围环境却不与内部物质相接触。因此，可以说，在自然科学领域里，表面具有特殊作用。

把两片冰用力压在一起，它们会融接起来，这种现象叫作“复冰”。即向冰施加压力时，其融点下降，冰变成了水，压力取消后水马上又恢复成冰。曾经发现玻璃也具有十分类似的现象^[1]，当温度低于软化点数百度时，使刚刚制造出来的玻璃瓶轻轻地相互接触，它们会牢牢地粘在一起，这与复冰现象是很相似的。

在池炉中熔化玻璃时，与玻璃熔体均匀地接触的耐火材料的表面，受到的侵蚀不十分严重，可是，在玻璃-耐火材料-空气三者交界处，为什么会产生严重侵蚀呢？

在玻璃表面上滴上水滴，为什么反应从玻璃-水-空气三者交界点开始呢？

用玻璃棒轻轻摩擦盛有过饱和盐水溶液的玻璃烧杯壁时，会立刻产生盐类沉淀，这又是怎么回事呢？

用力擦拭旧的窗玻璃的污脏表面，能去掉污物，但是仍然残留有彩虹状斑纹，它是怎样产生的呢？

诸如此类看起来很奇怪的现象，不胜枚举。为了说明这

些现象，有必要从各个角度深入地研究玻璃表面的物理化学。

汉奇 (Hench)^[2]曾指出，当今从事玻璃工作的科学家和工程师们面临着如下的迫切问题：

(1) 减轻板玻璃、瓶玻璃的重量，在降低成本的同时，应当不缩短耐用年限、不降低机械强度及其化学稳定性。为此，必须考虑环境气氛对玻璃表面的组成、表面构造的影响。还有表面镀膜问题。

(2) 从目前及将来的能源开发的重要性看来，利用原子能是必由之路。摆在玻璃工作者面前的课题，是把放射性废物以玻璃形式固定下来，使放射性元素的流失量限制在最低的水平，从时间上说，必须考虑到一千年以后的后果。

(3) 由于近年来公害日趋严重，古代制造的玻璃工艺品受到了侵蚀，为了保护这类艺术品，需要研究表面处理问题。

(4) 用光学玻璃纤维实现光通讯，正在取代电话。为了维持玻璃的机械强度及其光学特性，使用了有机物覆盖膜。要做到长期（至少 20 年）使用而不变质，必须考虑玻璃与有机物相互间的粘结及防止水渗入其间隙的问题。

(5) 将来，生体玻璃 (Bioglass) 作为人工骨、齿及关节材料，会得到广泛应用。这类生体玻璃的化学耐久性、从玻璃中浸出物的成分对人体的影响及其与天然骨的化学结合能力等，将成为重要的课题。

(6) 环境气氛对玻璃破坏的影响问题，近年来逐步得到了解决，但是仍然有许多遗留问题，这大概也跟玻璃表面的组成及结构有关。

所有这些问题，都需要在玻璃表面物理化学知识的基础上，进行深入细致的研究，以探讨其机理，制定处理方案，

最后提出解决问题的技术措施。

参 考 文 献

- [1] W.A.Weyl, *J. Non-Cryst. Solids*, 19, 1 (1975)。
- [2] L.L.Hench & D.E.Clark, *ibid*, 28, 83 (1978)。

2

玻璃表面结构

2.1 玻璃自然表面的结构

一般说来，固体与其它物质相接触时，其界面能越低越稳定。肥皂泡变为圆球状就是一个典型例子。在真空中劈开的云母，比在空气中劈开的具有较大的表面能。在水银中折断的铁棒，会立刻生成汞合金，但是，即使在空气中折断后，马上投入水银中，也不能生成汞合金，这种现象也是一个实例。因此，在界面层里具有连续结构时，从能量观点看来，具有最稳定的状态。为了达到这种稳定状态，表面将产生某种变化，从而具有与内部多少不同的性质。

2.1.1 一般玻璃

关于玻璃的构造，查哈里阿生（Zachariasen）及瓦伦（Warren）提出的三维无规则网络学说，原先曾被普遍接受。该学说认为，玻璃内部的结构，是由与结晶相同的力将原子结合成三维网络。与结晶不同之处，仅是缺乏周期性及对称性。普通的钠钙硅酸盐玻璃内部的原子排列模型如图2.1所示。

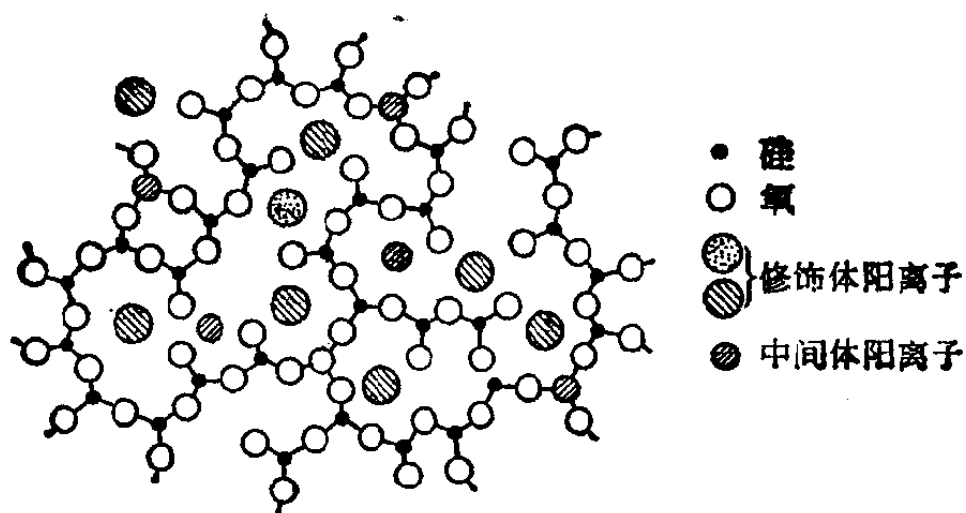


图2.1 玻璃内部原子排列的平面模型

然而，随着玻璃分相及结晶玻璃研究之进展，对玻璃是否真的具有三维无规则网络，开始产生了疑问，至今仍然争论不休。

由于玻璃表面具有保持最稳定的低能量状态的趋势，因此，当它与别的物质相接触时，表面层势必具有与内部很不相同的状态。让我们看一下，把处于 1400°C 熔融状态的某种硅酸盐玻璃冷却时，与空气接触的表面，将会发生什么变化。首先，在温度降至 1000°C 左右的区间，由于碱及其它易挥发组分的挥发，表层组成与内部稍有不同，接着，当温度降到 300°C 左右的温度区间里由于玻璃中的各种组分对降低表面自由能具有不同作用，其中能降低自由能的组分将集中在表面层里，以使表面能维持最低值。由于 Si^{4+} 具有不完全配位，会显著提高表面自由能，故不能在表面层中出现。里昂 (Lyon)^[2] 的研究表明，碱会降低表面张力而集中于表面层。在室温或稍高于室温的条件下，新鲜的玻璃表面，将从周围环境中吸附水分及油脂，有时造成选择性部分溶解。

通常可以认为，熔融制得的硅酸盐玻璃表面，能吸附一

适量的水，这类水以 OH^- 基的形式与 Si^{4+} 相结合，影响玻璃表面的结构。由于 OH^- 离子能形成氢键，并吸附其它物质，因此清洁的玻璃表面能被水、乙醇或硫酸完全浸润。

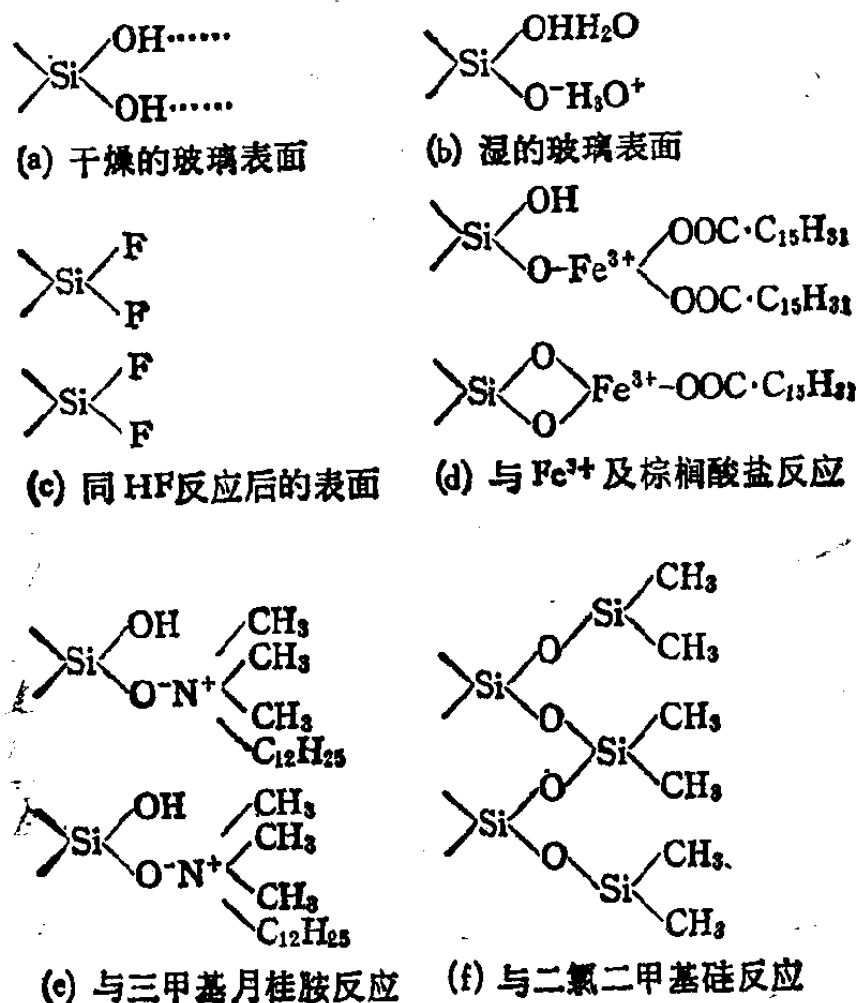


图 2.2 玻璃表面模型

图2.2是上述关系的图解。加热盛有含微量铬酸钾的浓硫酸溶液的玻璃试管，能够将表面上附着的有机物氧化而除掉，如图 (a) 或 (b) 所示。在这种情况下，向硫酸中加入微量氟化物，会发生 (c) 那样的反应，这是因为 OH^- 与 F^- 两种离子的大小、电荷及极化特性等完全相同，而产生了同类置换的缘故。天然化合物中，也能见到这类例子，如：黄玉 (Topatz)、云母 (Mica) 及磷灰石 (Apatite) 等。当 OH^- 几乎完全被 F^- 置换时，将不能生成氢键和吸附水，也

失去了被硫酸浸润的特性，于是，玻璃管内壁变成了疏水性表面。

肥皂泡很容易附在玻璃表面上，但是，认为沾了肥皂后，表面变成疏水性的看法，却是一种误解。通常，玻璃表面往往带负电荷，即使与硬脂酸盐类，如： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$ 等接触，由于负离子电场很强，也难于被吸附。但是，如果玻璃表面上附着有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zr^{4+} 等高价阳离子时，那么，硬脂酸等就容易附着，从而产生图(d)那种反应。于是，玻璃表面上布满了 CH_3 这样的疏水性基团，而变成了疏水性。如果将其与三甲基月桂胺离子吸附现象联系起来，将更容易理解。即由于N有正电荷，成为图(e)所示结构，在其端部有 CH_3 基团，因而具有疏水性。此外，培特纳德(Patnade)^[3]用二氯二甲基硅 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 处理玻璃表面时，表面变成疏水性，可以认为此时发生了图(f)所表示的反应。

综上所述，可以认为：清洁的玻璃表面本来是亲水性的，只是由于附着了其它物质，才变成了疏水性的。

最近，维尔(Weyl)^[4]提出了所谓“亚表面”的假说。认为它非常薄，完全没有对称性，即其中全部的离子都处于不完全配位、具有缺陷结构的状态，其厚度约相当于胶体粒子的大小。图2.3是这种亚表面的结构模型。其中，圆圈代表普通的对称性原子，越靠近表面，熵的变化越大，圆就渐渐变形而成为非对称性的椭圆。

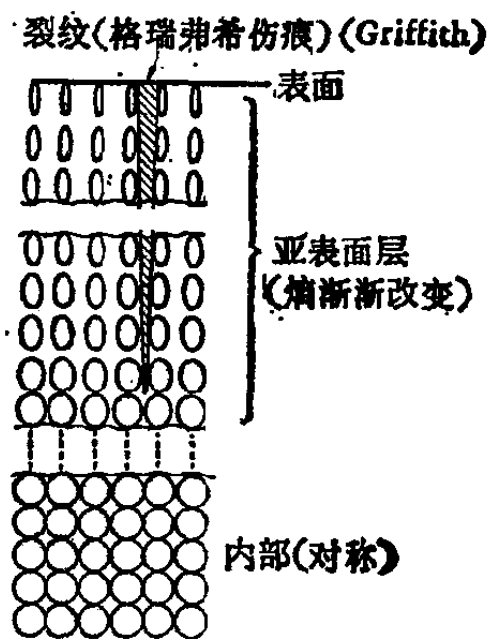


图2.3 亚表面层的结构模型