

玻璃的本质 结构和性质

[联邦德国] H·舒尔兹

黄照柏 译



81.581

639

玻璃的本质 结构和性质

[联邦德国] H·舒尔兹

黄照柏 译

310249/20

中国[建筑工业出版社]

本书前半部分从相图、动力学等方面阐述各种玻璃的本质和结构，后半部分介绍玻璃的粘度、密度、光学性质、力学性质、电学性质、表面张力和化学稳定性等性质及各种测定方法。全书以玻璃结构贯穿始终，并以生产中的一些实例对玻璃结构作进一步阐述。

本书适合从事玻璃生产和科研的技术人员、大专院校师生参考。

谢于深对本书作了校阅。

* * *

责任编辑：唐炳文

H. Scholze
Glas Natur, Struktur und Eigenschaften
Springer-Verlag 1977

* * *

玻璃的本质
结构和性质
黄照柏 译

*

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：787×1092毫米 1/32 印张：13¹/₂ 字数：303千字

1984年1月第一版 1984年1月第一次印刷

印数：1—4,800册 定价：1.80元

统一书号：15040·4556



目 录

1. 绪言	1
2. 玻璃的本质及结构	4
2.1 玻璃的定义	4
2.2 网络假说	7
2.3 熔体的结构	10
2.3.1 从相图和活度进行分析	12
2.3.2 从其他数据进行分析	26
2.3.3 分相	31
2.3.4 酸度—碱度	50
2.4 液相和固相形成的动力学	52
2.4.1 粘度的基本概念	53
2.4.1.1 与温度的关系	57
2.4.1.2 与时间的关系	64
2.4.2 熔化过程	69
2.4.3 结晶	70
2.4.3.1 成核	71
2.4.3.2 结晶速度	79
2.4.3.3 受控结晶	86
2.4.4 玻璃形成——从动力学分析	88
2.5 玻璃结构	101
2.5.1 热力学问题	101
2.5.2 X射线测定及其他方法	111
2.5.3 键状态	118

2.5.3.1	SiO ₂ 的键状态	118
2.5.3.2	数据概括.....	122
2.5.3.3	玻璃形成——从键分析.....	128
2.5.4	关于玻璃结构及玻璃形成的其他假说.....	132
2.5.5	理想玻璃与实际玻璃.....	136
2.5.6	玻璃态与无定形.....	139
2.6	各种玻璃结构	141
2.6.1	氧化物玻璃.....	142
2.6.1.1	单组分玻璃.....	142
2.6.1.2	R ₂ O的影响.....	146
2.6.1.3	RO的影响	147
2.6.1.4	R ₂ O ₃ 的影响及以R ₂ O ₃ 为主体的玻璃	149
2.6.1.5	RO ₂ 及R ₂ O ₅ 的影响以及以RO ₂ 或R ₂ O ₅ 为主体的玻璃	155
2.6.1.6	其他氧化物玻璃.....	156
2.6.1.7	其他阴离子的影响.....	158
2.6.2	非氧化物玻璃.....	162
2.6.2.1	卤化物玻璃,特别是氟化物玻璃.....	162
2.6.2.2	硫属玻璃.....	163
2.6.2.3	玻璃态金属及玻璃状碳.....	164
3.	玻璃的性质	166
3.1	粘度	166
3.1.1	测定方法.....	167
3.1.2	与温度的关系.....	173
3.1.3	与组成的关系.....	173
3.1.4	按组成进行计算.....	185
3.1.5	与热历史的关系.....	190
3.2	热膨胀.....	192
3.2.1	测定方法.....	192

3.2.2	与温度的关系	194
3.2.3	与组成的关系	195
3.2.4	按组成进行计算	200
3.2.5	与热历史的关系	205
3.3	密度	207
3.3.1	测定方法	207
3.3.2	与组成的关系	209
3.3.3	按组成进行计算	218
3.3.4	与温度的关系	222
3.3.5	与热历史的关系	227
3.4	光学性质	229
3.4.1	折射率	230
3.4.1.1	测定方法	234
3.4.1.2	与组成的关系	236
3.4.1.3	按组成进行计算	239
3.4.1.4	与温度的关系	244
3.4.1.5	与热历史的关系	246
3.4.2	透光度	246
3.4.2.1	测定方法	249
3.4.2.2	紫外区透过率	250
3.4.2.3	可见区透过率	252
3.4.2.4	红外区透过率	259
3.4.2.5	与温度的关系	261
3.4.2.6	与热历史的关系	262
3.4.2.7	特种玻璃的发展	263
3.5	力学性质	267
3.5.1	弹性	267
3.5.1.1	测定方法	268
3.5.1.2	与组成的关系	269

3.5.1.3	按组成进行计算	272
3.5.1.4	受压收缩	276
3.5.1.5	与温度的关系	277
3.5.1.6	与热历史的关系	279
3.5.2	强度	280
3.5.2.1	理论强度与实际强度	281
3.5.2.2	断裂过程	282
3.5.2.3	疲劳	287
3.5.2.4	中间小结	291
3.5.2.5	与组成的关系	294
3.5.2.6	表面缺陷的检验	298
3.5.2.7	提高强度的方法	299
3.5.2.8	测定方法	302
3.5.3	应力	303
3.5.3.1	双折射	304
3.5.3.2	与时间的关系——退火	310
3.5.4	硬度	312
3.5.4.1	变形机理	313
3.5.4.2	测定方法	314
3.5.4.3	与组成的关系	315
3.5.4.4	与温度的关系	318
3.5.4.5	与热历史的关系	318
3.5.4.6	耐磨蚀硬度	319
3.6	电学性质	321
3.6.1	电导率	321
3.6.1.1	测定方法	322
3.6.1.2	与组成的关系	323
3.6.1.3	与温度的关系	331
3.6.1.4	按组成进行计算	334

3.6.1.5	与热历史的关系	336
3.6.1.6	半导体玻璃	337
3.6.2	介电常数	339
3.6.2.1	测定方法	339
3.6.2.2	与组成的关系	340
3.6.2.3	按组成进行计算	341
3.6.2.4	与温度的关系	341
3.6.2.5	与频率的关系	342
3.6.3	介电损耗	342
3.6.3.1	测定方法	342
3.6.3.2	与温度及频率的关系	343
3.6.3.3	与组成的关系	344
3.6.3.4	按组成进行计算	345
3.6.3.5	与热历史的关系	346
3.7	表面张力	347
3.7.1	测定方法	348
3.7.2	与组成的关系	350
3.7.3	按组成进行计算	353
3.7.4	与温度的关系	356
3.8	化学稳定性	357
3.8.1	测定方法	364
3.8.2	与组成的关系	366
3.8.3	按组成进行计算	372
3.8.4	与温度的关系	372
3.8.5	与热历史的关系	373
3.8.6	具有特殊化学性质的玻璃	374
3.8.6.1	玻璃电极	374
3.8.6.2	耐氢氟酸玻璃	377
3.8.6.3	耐碱玻璃	377

3.8.6.4 钠汽灯用玻璃.....	377
3.9 热学性质	378
3.9.1 比热.....	378
3.9.1.1 测定方法.....	379
3.9.1.2 与温度的关系.....	379
3.9.1.3 与组成的关系.....	380
3.9.1.4 按组成进行计算.....	381
3.9.1.5 与热历史的关系.....	385
3.9.2 传热.....	385
3.9.2.1 测定方法.....	386
3.9.2.2 与温度的关系.....	387
3.9.2.3 与组成的关系.....	387
3.9.2.4 按组成进行计算.....	389
4. 结尾.....	392
参考文献.....	393

1. 绪 言

“什么是玻璃？”这个问题经常会遇到，而且用各种语言发表的文章还拿它作为标题。提出问题的出发点和得出的答案是多种多样的，这也是目前对“玻璃”还存在不同的认识和看法的标志。

随着时间的推移，“玻璃”获得了各种不同的含意。人们可以理解为一种物质的状态（玻璃态），一种材料（例如窗玻璃）或者一种器皿（例如玻璃杯）。这也是文献中出现各种不同的定义，而且有些差别很大的原因。各个不同领域对它的具体要求在这里也有一定的作用。例如科学家得到少量的玻璃状物质就已满足，而生产工人则需制成大量玻璃物质才能制成玻璃制品。下一章将首先讨论这个定义问题。

玻璃制造艺术已经有5000年的历史。而在这以前已经有人利用天然玻璃（黑曜岩）制造出一些用具了。玻璃的发展史是丰富多采的，但这里只能提一下。很可能人们第一次所制成的玻璃是偶然的发现，但是很快就知道用精细的技巧来加工这种新材料，因而最初的玻璃制品大部是比较珍贵的装饰品。后来才出现用玻璃制造的容器。这种容器的制造方法与陶瓷很相似，即先制成熔块，再熔化成粘稠状态，然后用手工作成形。很可能是由于当时找不到足以抵抗玻璃侵蚀的坩埚材料，因而不能将玻璃熔化成液态进行成形。古老的埃及玻璃的组成通过分析或从图书馆的亚述时代的楔形文中得出，按重量%表示约为 70SiO_2 （带少量的 Al_2O_3 ）， 10CaO

(带少量 MgO)， $20\text{Na}_2\text{O}$ (带少量 K_2O)。可见最初的玻璃是钠玻璃。制造玻璃所需的碳酸钠(苏打)那时只能由埃及人制造，后来才流传到罗马的威尼斯。

可能是在公元前100年左右发明玻璃吹管以后，玻璃的制造第一次出现了一个大的转折。这时也有了较好的坩埚材料，可以将玻璃加热到较高的温度，然后吹制成型，形成了玻璃器皿独特的生产工艺。这种工艺几乎维持了近2000年没有什么大的改变。在艺术上罗马人将这种工艺发展到较高的水平，传到德国，约在公元第三世纪科隆附近的玻璃制造十分繁荣。在此以后，玻璃制造已转移到主要为日常生活服务。人们那时已知道用由草木灰制成的碳酸钾代替苏打，由于含铁量较多，得到的大部是绿色钾玻璃，那时称为“树木玻璃”(Waldgläser)。直到15世纪才在德国制成了无色玻璃。波姆地区(现在捷克)是晶质玻璃的发源地，由于含铅，这种玻璃有较好的光泽。

玻璃发展史的第二个转折点是在本世纪初采用了玻璃的机械化成型。为了适应玻璃的机械化加工并不需要将玻璃的组成作很大的改变。例如常用的玻璃组成(重量%) 73SiO_2 ， $1\text{Al}_2\text{O}_3$ ， 11CaO (带 MgO)， $14\text{Na}_2\text{O}$ 及 $1\text{K}_2\text{O}$ ，与古老的埃及玻璃组成相差并不很大。也出现了许多新型玻璃，其中以含 B_2O_3 的化学稳定性和热稳定性好的玻璃和氧化硅玻璃为最著名(氧化硅玻璃常被说成石英玻璃。氧化硅玻璃是指由石英制成化学成分为纯 SiO_2 的玻璃)。光学玻璃的发展又将许多其他化学组份引入玻璃组成中。在理论上有价值的是近来制造的非氧化物玻璃，例如以氟化物或硫族化合物(BeF_2 或 As_2O_3)为主要成分的玻璃及金属玻璃。这些玻璃最近在工业上已获得应用。当然还有许多组成比较特殊的玻璃现在

只在理论研究上具有一定的意义。其中部分例子将在后面进行介绍。过去对于玻璃的配方是严格保密的。直到19世纪末,由于科学与技术的飞速发展,玻璃制造的基础理论已被逐步阐明。接着开始了大量的研究工作,目的是为了弄清玻璃组成与玻璃性质之间的关系。

下面尝试以玻璃结构为出发点来讨论这种关系。

在玻璃研究领域近几十年来做了许多工作。本书将综合介绍这些工作的基本情况。一般说这就足以使读者了解玻璃的特点及其基本性能。如果要进行详细研究可阅读一些专著,如巴尔捷涅夫^[43]、多列墨斯^[179]、道格拉斯及埃利斯^[188]、艾特尔等^[200,201]、范德里克^[219]、欣茨^[318]、何罗维^[322]、琼斯^[351]、莫雷^[488]、蒲林斯^[564]、派伊^[573]、劳逊^[583]、施坦沃斯^[695]、史特威尔斯^[699,704]、福格尔^[782]、魏尔^[805]、魏尔及马尔波^[811]的著作中可查到一般的论述和性能数据。博克里斯^[68]及金格里^[365]描述了高温下的测定方法。邓肯^[795]将在1940年以前发展的玻璃方面的文献几乎全部作了综合性介绍。克拉伦贝克及史特威尔斯^[369]综合介绍了到1963年为止出版的玻璃方面的书籍。

2. 玻璃的本质及结构

科学研究的目标在于从玻璃的组成得出玻璃的结构及性质。在这方面已经获得了可喜的成就，本章将作概括介绍。但是，玻璃中还有许多因素须加以考虑，还有许多问题没有解决。这样一来，有时在讲玻璃的结构以外还得涉及玻璃的本质问题，例如查尔斯^[112]有一篇综合文章标题就是“玻璃的本质”。

2.1 玻璃的定义

关于玻璃的概念有种种不同的说法，常会引起误解。因此这里先将玻璃的定义谈一谈，打下一点基础。后面还要进行深入讨论。在本章中也不可能将所有关于这一问题的文献都详细介绍，因为有些在内容上只有微细的差别。目前在世界范围内正致力于取得一个通用的定义。可喜的是近年来各种看法已越来越接近了。

近百余年来，玻璃一词在普通语言中使用时也有很大的变化。在科学文献中虽然也发现这种差别，不过主要是从不同的观察角度造成。在非常丰富的资料中这里只摘录几个比较典型的例子。先引用玻璃研究者的先驱，塔曼^[722]的“玻璃态”一书中的一句话：“固体非晶形物质处于玻璃状态”。

这个定义包括范围过大。按照这种说法，硅胶也属于玻

璃范围了。其他许多定义的特点是突出“粘度”的作用，后面将要讨论。

上述这些定义不涉及玻璃的组成。另一种类型的定义是由接近工艺技术的作者提出的。美国材料试验协会 (ASTM) 的定义就是这样，德国规范^[868]也采用了这一定义：“玻璃是一种在凝固时基本不结晶的无机熔融物”。

这样把玻璃局限于无机制品，作为普遍形式不是没有问题的。但美国定义中还有几点说明，其中一点指出，玻璃制品，如酒杯、放大镜也简单称之为玻璃。

如果对玻璃一词下定义，当然应该将这些概念都包括进去。而要一个简明定义（定义应该是简明的），兼收并蓄，当然是办不到的；因为这里玻璃这个词具有完全不同的含义。一个简明定义只能针对玻璃的某一种含义将主要的内容写进去。从前面所举的例中看出，在一般用语中，玻璃也可能理解为一种工具。本书对这种含义不感兴趣。上述各种定义之间出现重大的差别（从组成上考虑），是从玻璃概念的不同含义出发造成的，一方面将玻璃当作一个物理化学状态，另一方面则将玻璃当作一种材料。

本书感兴趣的是从物理化学角度讨论玻璃问题。这也是很容易理解的，因为控制玻璃制造中的工艺过程时，必须观察某一种性质的变化情况。我们就从高温下的液态玻璃熔体开始，观察它的体积变化情况。如图 1 所示，当液体或熔体被冷却时，一般是体积缩小。冷却到熔点 T_f 时，正常情况是析出晶体并伴随有体积的变化。温度再降低，体积继续收缩，但温度系数是较小的。也就是说，晶体的膨胀系数小于液体的膨胀系数。

图 1 中的实线表示热力学的平衡状态。如果温度达到 T_f ,

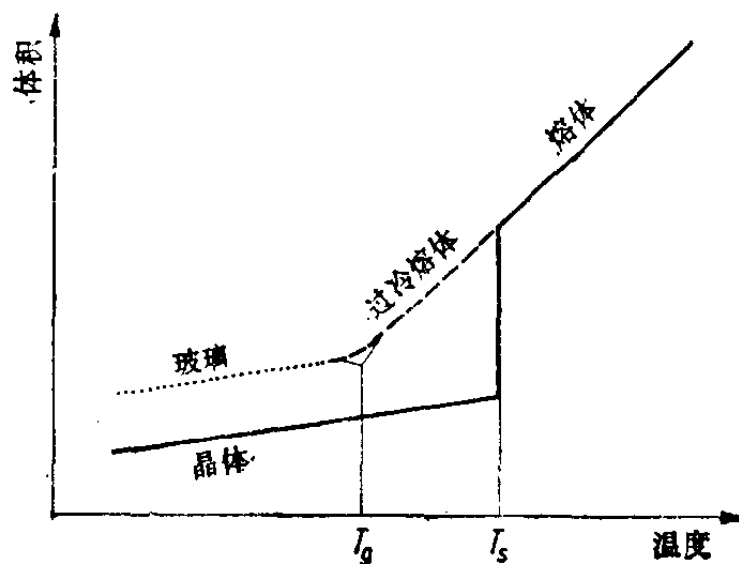


图 1 体积与温度的关系示意图

不出现结晶，熔体体积沿着虚线表示平衡曲线收缩。在过冷熔体或过冷液体区仍然处于热力学平衡状态，不过是介稳状态。

介稳状态的平衡曲线随着温度降低不多远达到一定的温度时就出现弯曲，从这里起几乎与结晶的曲线平行。但曲线不再表示平衡状态。弯曲的原因是由于冷却时液体粘度的增大（参阅2.4.1节）。由于粘度增大，要调整到与温度相对应的熔体结构所需的时间逐渐延长。最后，粘度增大到不可能再进行结构调整以达到与继续冷却时的温度平衡的状态。这时熔体冷凝成固体。通过在这方面的观察已得出，凝固都在统一的粘度下实现，即 10^{13} 分帕秒（等于泊），与组成无关。

通常就将与此粘度相对应的温度称为转变温度，以 T_g 表示。由于这种凝固过程是逐渐实现的，称为转变范围要更恰当些。西门^[677]称这一现象为冻结似乎更准确。哈泽^[277]就此提出下列定义：“凝固的过冷液体称为玻璃。”这一定义

应按照它的含意补充为：“从物理化学的意义上说，玻璃是凝固的过冷液体。”

自然科学的新发展指出，不同学科之间的分界线已逐渐消除。对于玻璃也同样适用。用一些极端特殊的例子来推翻一般适用的定义是不应当的。与此相反，在作为固体的玻璃（ T_g 以下的温度）与玻璃熔体（ T_g 以上的温度）之间提出一个明显的区别，至少在科学语言中是值得提倡的。

2.2 网络假说

前面列举的定义已涉及玻璃的结构问题。如果说液体具有无序的结构，那末，这种结构也应适用于由液体凝固的玻璃。在这一基础上加上一些修改和补充发展成许多关于玻璃结构以及玻璃形成的条件的假说。之所以称之为假说，是因为至今还不可能提出充分的证明。其中最具有现实意义的是扎哈里亚生^[845~846]提出的论点，先在这里介绍作为理解下面几节的理论基础。其他假说将在后面（参阅2.5.4节）讨论。

网络假说的提出应追溯到戈尔德施米特。扎哈里亚生的出发点是：同一组成的玻璃与晶体之间的能量差别很小，因而可认为玻璃中的键状态或结构单元应和晶体中的类似。例如硅酸盐中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体（参阅2.5.3节），在晶体中是有序排列的，而在玻璃中则形成无序的网络。根据可以形成网络的键合类型，扎哈里亚生提出下列形成氧化物玻璃的四个条件：

- （1）阳离子的配位数要小。
- （2）一个氧离子不能与多于2个阳离子相结合。

(3) 氧多面体之间只能共角, 不能共边或共面。

(4) 每一氧多面体必须最少有三个角与另一多面体共有。

R_2O_3 、 RO_2 、 R_2O_5 类型氧化物都能满足上述条件, B_2O_3 、 As_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 等能以玻璃形式出现就是证明。

后面还将详细指出(参阅 2.5.2 节), 瓦伦^[793]从玻璃得出的 X 射线照相与上述假说十分符合, 因而人们通常也将这一网络假说称为扎哈里亚生—瓦伦假说。用这一假说可毫不勉强地解释玻璃的许多性质。图 2 示出有序的 SiO_2 网络结构示意图与图 3 中的石英玻璃的无序网络结构进行对比。

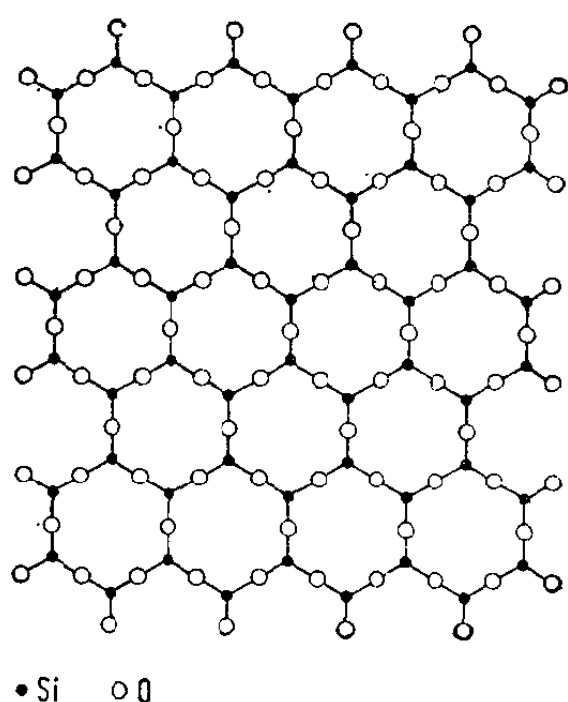


图 2 有序的 SiO_2 网络平面图
(Si 的第四个价键指向图平面的上方或下方)

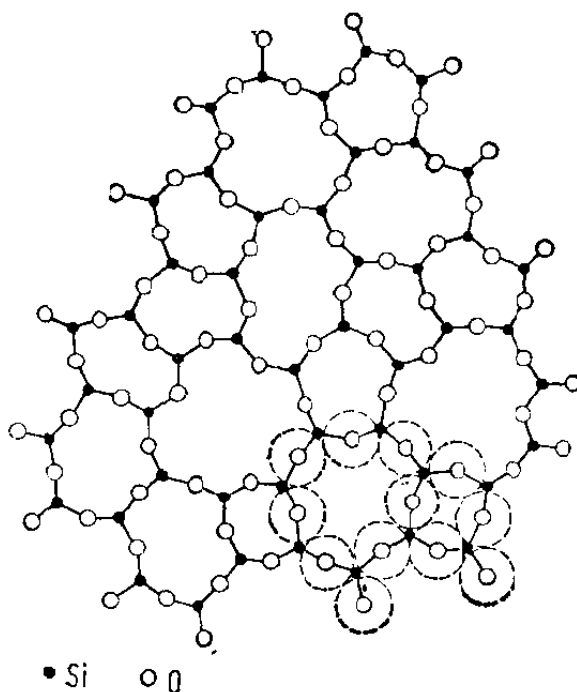


图 3 无序的 SiO_2 网络平面图
(Si 的第四价键指向图平面的上方或下方, 图右下方的虚线表示氧实际上所占位置的大小)

前面的例子只属于由一种氧化物形成的玻璃。多组分系