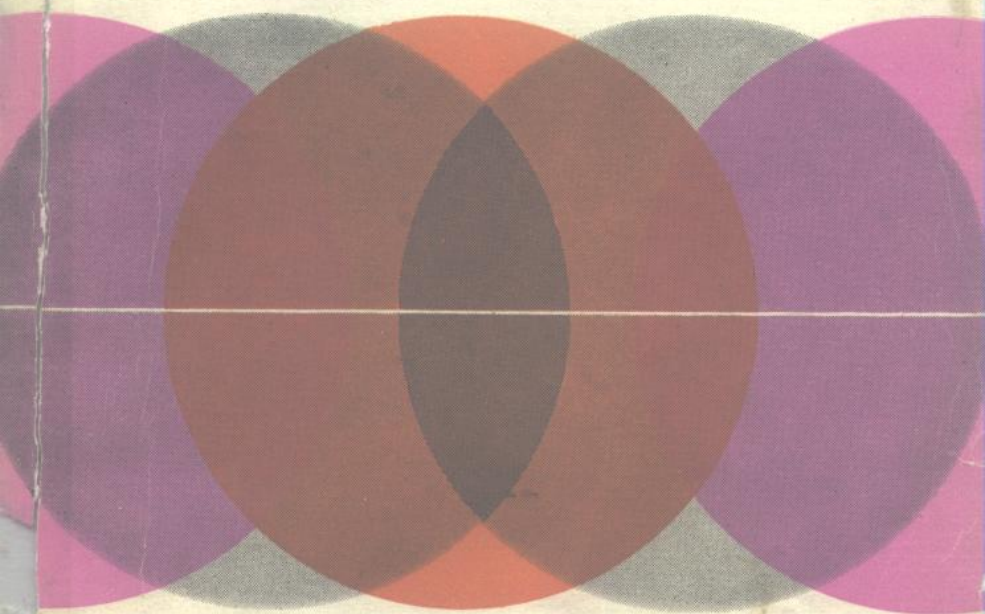


于福熹等著



无机玻璃物理性质计算和成分设计

上海科学技术出版社

81.581
107

无机玻璃物理性质计算和 成分设计

干福熹等 著

上海科学技术出版社

Dt51/12
内 容 简 介

本书主要根据作者多年来在无机玻璃物理性质变化规律及计算方法方面的研究成果写成。书中介绍了无机玻璃性质与成分和结构间的一般关系,评述了现有的玻璃性质的各种计算方法。详细介绍了提出的无机氧化物玻璃物理性质的计算体系及非氧化物玻璃的计算方法。从结构化学的观点出发,讨论了各种化合物在玻璃中的部分性质变化规律。本书介绍了运用电子计算机进行玻璃性质计算和玻璃成分设计的方法,并列举了在玻璃工业上的应用实例,书末附有各种计算程序。

本书适于从事玻璃生产控制和性质研究方面的科技人员阅读,亦可作为高等和中等院校硅酸盐系及玻璃、搪瓷专业师生的教学参考书。

无机玻璃物理性质计算和 成分设计

干福熹等 著

上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 浙江嘉兴印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 4.75 字数 108,000

1981年3月第1版 1981年3月第1次印刷

印数 1—3,000

书号: 15119·2108 定价: (科四)0.46 元

序 言

长期以来，玻璃制造和研究工作者就想根据玻璃成分来判断制成后玻璃的性质，或者根据特定要求的物理性质能很快设计出玻璃的成分。但是，无机玻璃一般是多组分的，由于对多组分的玻璃结构缺乏了解，对玻璃性质没有系统地研究，长时期来决定玻璃成分和制造玻璃的工艺处于凭经验摸索的阶段。从经验摸索中积累资料后，本世纪开始出现了一些计算硅酸盐玻璃性质的经验公式；但当改换了硅酸盐玻璃系统后，这些经验公式也就不适用了。在研究玻璃成分和性质的相互关系的基础上，50年代初国外建立了一批硅酸盐玻璃性质计算体系。作者在50年代末对国际上几种较完整的硅酸盐玻璃性质计算体系进行了核算和评价，指出了存在的问题。60年代作者以结构化学的观点研究玻璃成分和性质的关系，详细地分析了各种氧化物在硅酸盐玻璃中的结构状态以及对玻璃性质的影响，从而推导出硅酸盐玻璃物理性质新的计算方法。根据这方面的研究成果写成了专著《硅酸盐玻璃物理性质变化规律及其计算方法》（科学出版社，1966年）。

70年代初作者致力于非硅酸盐玻璃，如硼酸盐和磷酸盐等无机氧化物玻璃的性质变化规律的研究，分别推导出各类氧化物玻璃性质的计算方法，进一步综合成统一的整个无机氧化物玻璃物理性质的计算体系，这样完整的计算体系至今在国际上还是空白。形成玻璃态物质的范围日益扩大，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。作者建立的玻璃性质计算体系也逐步扩展到应用于非氧化物玻璃的计算。能够计算的玻璃物理性质也不断增加，以适应玻璃在一些新的科学技术领域中的应用。

当应用一个统一的无机玻璃物理性质计算体系去计算不同的玻璃系统和各种物理性质时，计算的程序必然比较复杂。但是，刚好人们应用的计算工具正从算盘、对数表、计算尺、台式计算器向大型快速电子计算机发展。70年代后期玻璃工作者林凤英同志和应用数学工作者周忠益同志参加了这项工作。运用电子计算机使玻璃性质计算工作产生了新的变革，以往要化几小时运算的工作，现在几分钟就可以完成了，使得以往难以想象完成的多组分玻璃成分的自动设计也可以实现。本书第四章主要是由林凤英和周忠益两同志撰写的。

玻璃的物理性质可以自动计算，玻璃的成分可以自动设计，这并不意味着玻璃工作者可以随便凑个初始数据输入计算机，一按电钮，好的结果就能自动出来。拟订玻璃成分设计方案，选择初始组分，都需要玻璃工作者依靠玻璃的理论和实际经验加以确定。所以，本书还是从玻璃的结构和性质的基本理论开始叙述，使对玻璃成分、结构和性质的关系有较清晰的了解。同时，玻璃工作者必须掌握自动设计的原理，计算机知识和程序编制技术。在玻璃科学技术领域中玻璃性质的自动计算和成分的自动设计的确使我们进入到一个新的境地，但对玻璃工作者的要求却更高了。我们也是在不断地学习过程中，有些观点和方法还不完善，希望各方面提出意见，使能进一步修改和补充。

干福熹

1980年4月

目 录

序言

第一章 无机玻璃态物质的结构和性质	1
一、无机玻璃态物质结构的特点	1
二、无机玻璃的生成过程	3
三、无机玻璃性质与成分和结构间的关系	13
四、各种化合物在玻璃中的部分性质及其推导方法	16
参考文献	19
第二章 无机氧化物玻璃物理性质的计算	21
一、现有氧化物玻璃物理性质的各种计算方法的评价	21
二、无机氧化物玻璃物理性质新的计算体系	27
三、玻璃中氧化物部分性质的变化规律	36
参考文献	55
第三章 无机非氧化物玻璃物理性质的计算	57
一、玻璃中氟化物的部分性质的推导及玻璃性质计算	57
二、硫、硒化合物玻璃性质的计算	67
三、玻璃中非氧化物部分性质的特点	70
参考文献	72
第四章 电子计算机计算玻璃性质和自动设计玻璃成分	74
一、玻璃性质计算程序的编写	74
二、玻璃性质计算程序的应用	85
三、玻璃成分自动设计	89
四、玻璃成分设计实例	95

参考文献	103
附录 I 无机氧化物玻璃中各氧化物的部分性质	104
附录 II 玻璃性质计算程序	122
附录 III 玻璃成分设计程序	134

无机玻璃态物质的结构和性质

一、无机玻璃态物质结构的特点

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，而内部质点排列则由于缺乏远程有序而象液体。玻璃是熔体过冷却后获得的。关于无机玻璃态物质的结构，近半个世纪以来，人们曾提出过各种各样的学说，也进行了不少结构分析的实验，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。我们在文献[1]中曾作了系统的评述。较流行的玻璃结构学说是无规则网络学说与晶子学说。随着对玻璃性质及其结构的深入研究，各方面都承认，具有近程有序和远程无序是玻璃态物质结构的特点，但是对这两个方面的作用的估计、近程有序区域的大小和结构等仍有分歧。我们曾指出^[2]：“无序与有序、连续与不连续、均匀性与不均匀性是构成玻璃结构的矛盾的两个方面，它们同时存在于玻璃这统一体中，而且在一定条件下，其中一个方面可能起主导作用，而在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”。我们强调了对一般玻璃的结构应以无序、连续以及均匀为主要方面，只有在一定条件下经过热处理后才显示出另一方面为主要特征。

以上所讲的是无机玻璃态物质结构的最一般的特点。玻

璃的结构也随外界条件如温度、压力等而变化,特别是熔体冷却过程中的热历史对玻璃结构有较大的影响,不仅影响到有序和无序区域的多少和大小,而且影响到有序区域的内部结构。同时,由于冷却的速度不同,玻璃结构达到平衡状态的程度也不同,因此玻璃结构还随时间而变化,当然,温度愈低,玻璃处于凝聚态的结构随时间的变化也就愈小。

玻璃的结构主要决定于内部条件,即由组成玻璃的原子集团及其相互之间的化学键特性所决定,外界条件的影响是

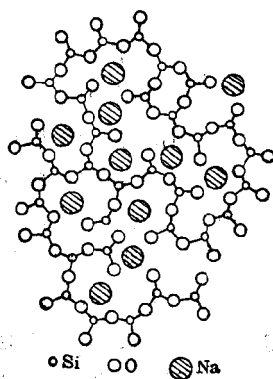


图 1-1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃结构的示意图

次要的。各种不同组成的玻璃,其具体结构也各不相同,但我们可以作一般的描述。类似于晶体的晶格结构,玻璃由各种原子集团构成结构网络,有三度空间的网络(骨架结构),也有二度空间和一度空间的结构网络(层状和链状结构)。各种原子集团是玻璃的基本结构单元,无机玻璃的结构单元诸如形成三角体

($[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{AsS}_3]$ 等)、四面体($[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{GeSe}_4]$ 等)、八面体($[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{SbTe}_6]$ 等)。有一些离子(如碱金属离子)孤立地在结构网络以外的空隙中。图 1-1 表示典型的硅酸钠($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$)玻璃结构的平面示意图。我们一般把引入玻璃的化合物分成三类:(1)能形成玻璃结构网络的称玻璃生成体化合物;(2)以孤立的原子(离子)处在玻璃结构网络以外的称玻璃网络外体;(3)根据具体的玻璃成分不同,可以进入网络也可能处在网络以外的称中间体。这种区分是粗略的,但是便于

我们讨论各种化合物对玻璃结构的作用和对玻璃性质的影响。

玻璃结构的不均匀性还表现在玻璃中存在着两种互不相溶的玻璃相,称为分相。分相区域一般大于100埃($\text{\AA}$),因此它属于亚微观结构上的不均匀性。大部分的分相产生在相平衡图中液相线以下,在热力学上也是处于亚稳态,可称亚分相。近十多年来已积累了大量数据,确定了各种玻璃系统的分相范围。

二、无机玻璃的生成过程

目前形成非晶态固体物质的途径甚多,除熔体冷却外,还有气相和电沉积、真空蒸发和溅射、液体中分解合成等。传统上我们称玻璃为“过冷的液体”^[3],即指玻璃是通过熔体过冷后形成的,它还保持着熔体的远程无序的结构。对于玻璃态物质的生成规律有很多观点,如热力学模型、动力学模型和结构化学模型等^[4]。我们认为这些观点都反映了问题的一个侧面,它们彼此是互相联系和互相补充的。从热力学观点来看,玻璃态物质的内能高于晶态物质,可以说玻璃是处于亚稳态,在一定条件下会产生结晶,只有当到达转变温度 T_g 时,位形熵值接近于零,状态才趋向稳定。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,就可以得玻璃态。从塔曼(Tamman)开始,把物质的结晶过程归纳为两个速度所决定,即晶核产生速度和晶核成长速度;以后迪泽尔(Dietzel)^[5]、特恩布尔(Turnbull)^[6]与乌尔曼(Uhlmann)^[7]又作了进一步分析。作为均匀的结晶过程,在时间 t 内单位

体积的结晶 V_L/V 描述如下:

$$\frac{V_L}{V} \approx \frac{\pi}{3} I_s \cdot u^3 \cdot t^4 \quad (1-1)$$

式中: I_s 为单位体积内结晶频率(即晶核产生速率); u 为生长速率。

$$u = \frac{f_s \cdot K \cdot T}{3\pi a_0^3 \cdot \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_f \cdot \Delta T_r}{RT}\right) \right] \quad (1-2)$$

$$I_s = \frac{10^3}{\eta} \exp\left(-\frac{B}{T_r^3} \cdot \Delta T_r^2\right) \quad (1-3)$$

其中: a_0 为分子直径; K 为波茨曼常数; ΔH_f 为克分子熔化热; η 为粘度; R 为气体常数; $T_r = T/T_m$; $\Delta T_r = \Delta T/T_m$; $\Delta T = T_m - T$; T_m 为熔点; ΔT 为过冷温度。当 $\Delta H_f/T_m < 2R$ 时, $f_s \approx 1$; $\Delta H_f/T_m > 4R$ 时, $f_s = 0.2\Delta T_r$ 。利用测量的物理参数,可作出所谓温度-时间-转变(T - T - T)图。图 1-2 表示金属合金 Ni、Au-Si、Pd-Cu-Si 的“ T - T - T ”图,转变的条件为 $V_L/V \approx 10^{-3}$ 。由曲线头部的点求得该物质形成玻璃的临

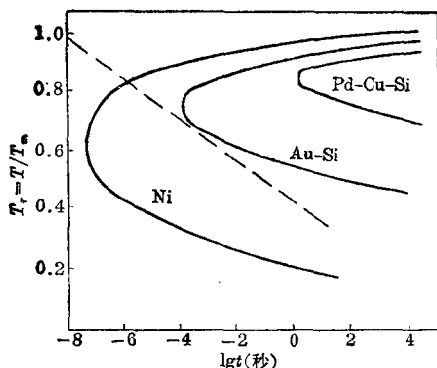


图 1-2 金属合金 Ni、Au-Si、Pd-Cu-Si 的温度-时间-转变(T - T - T)图

$$\frac{V_L}{V} \approx 10^{-3}$$

界冷却速度 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_N}{\tau_N}$, ($\Delta T_N = T_m - T_N$, T_N 与 τ_N 为曲线头部之点的温度和时间)。形成玻璃的临界冷却速度是随玻璃系统和成分而变化的, 表 1-1 列举了几种化合物的冷却速度^[7,8], 图 1-3 表示 M_2O-SiO_2 系统的成分和形成玻璃的临界冷却速度 $\lg CCR$ 之间的关系^[9]。

表 1-1 几种金属和化合物的物理化学性质和生成玻璃的性能

性 能	化 合 物					
	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ S ₃	Se
$T_m(^{\circ}C)$	1710	1115	450	2050	280	225
$\eta(T_m)$ (泊)	10^7	10^6	10^5	0.6	10^5	10^3
E_η (千卡/克分子)	120	73	38	30	54	44
T_g/T_m	0.74	0.67	0.72	~0.5	0.75	0.65
$dT/dt(^{\circ}C/秒)$	10^{-5}	10^{-2}	10^{-6}	10^3	10^{-5}	10^{-3}
$K(T_m)$ (欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹)	10^{-5}	$<10^{-5}$	$<10^{-6}$	15	10^{-5}	$<10^{-5}$
E_K (千卡/克分子)						

性 能	化 合 物				
	BeF ₂	ZnCl ₂	LiCl	Pd ₈₀ Si ₂₀	Ni
$T_m(^{\circ}C)$	540	320	613	1100	1380
$\eta(T_m)$ (泊)	10^6	30	0.02	1	~0.01
E_η (千卡/克分子)	73	38	8.8	10	~3
T_g/T_m	0.67	0.58	~0.3	0.62	~0.3
$dT/dt(^{\circ}C/秒)$	10^{-5}	10^{-1}	10^6	10^5	10^7
$K(T_m)$ (欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹)	10^{-8}	10^{-2}	6	>10	>100
E_K (千卡/克分子)	>80	35	2		

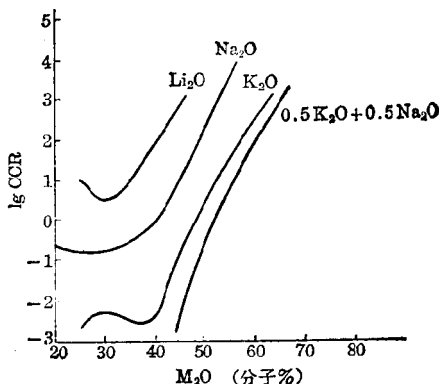


图 1-3 M_2O-SiO_2 系统玻璃成分和临界冷却速度的关系

关于玻璃生成的动力学观点的表达方式很多，我们认为以下两种物理化学因素是主要的：

(1) 为了增加结晶的势垒，在凝固点(热力学熔点 T_m)附近的熔体粘度的大小是决定能否生成玻璃的主要标志。根据表 1-1 列出的数据可知，随着粘度 $\eta(T_m)$ 上升，冷却速度 dT/dt 下降，某些卤化物(如 $LiCl$)和金属(Ni)等在凝固点的流动性甚大($\eta < 10$ 泊)，一般不形成玻璃；而粘度很大的氧化物，如 SiO_2 、 GeO_2 、 B_2O_3 和氟化物 BeF_2 则是玻璃生成体；硫、硒化合物如 As_2S_3 、 Se 均能生成玻璃； $ZnCl_2$ 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 R_2O-SiO_2 来看，上述规律还是适用的。我们已在文献[1]中给出了 R_2O-SiO_2 系统的玻璃生成范围和 $\eta(T_m)$ 的关系，它与图 1-3 是对应的。

(2) 在相似的粘度-温度曲线情况下，具有较低的熔点，即 T_g/T_m 值较大时玻璃易于获得。我们汇集了一些文献数据^[10,11]，图 1-4 表示一些氧化物、非氧化物和金属合金的 T_g 、

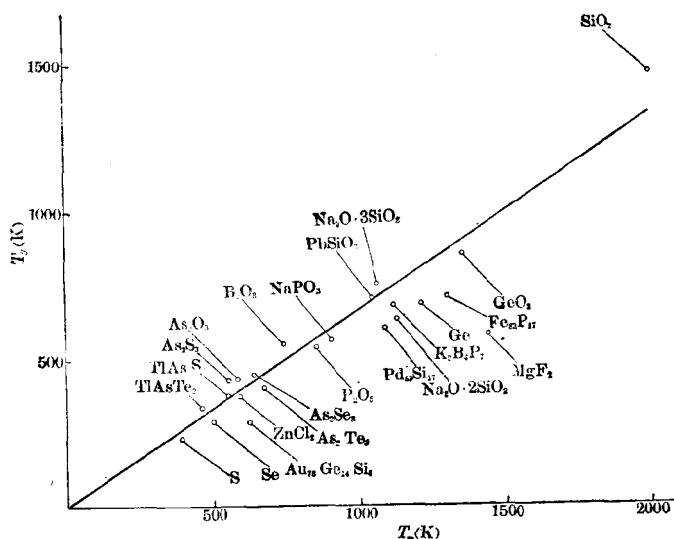


图 1-4 一些化合物的熔点温度(T_m)和转变点温度(T_g)的关系

与 T_m 的关系，直线为 $T_g/T_m = 2/3$ 。由图可知，易生成玻璃的氧化物位于直线的上方，而较难生成玻璃的非氧化物，特别是金属合金位于直线的下方，当 $T_g/T_m \approx 0.5$ 时，形成玻璃的临界冷却速度 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_c$ 约为 10^{60} °C/秒。在多元系统中具有低熔点的成分往往位于共熔点上，它是较容易生成玻璃的。对金属合金形成玻璃要求 $T_E/T_m \approx 0.6$ (其中: T_E 为共熔点温度, T_m 为单组分的熔点温度)。

粘度和熔点虽然是生成玻璃的重要标志，但它们毕竟是反映物质内部结构的外部属性。玻璃生成的规律只有从物质内部的化学键特性、质点的排列和几何结构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的最主要因素。

在研究玻璃生成规律过程中,不少学者提出过一些表达原子或离子相互作用的参数来分析能否生成玻璃态物质,如迪泽尔(Dietzel)^[12]用阴阳离子的静电作用力 F_0 ($F_0 = \frac{Z_a Z_c e^2}{a^2}$, Z_a 、 Z_c 为阴、阳离子的电价, a 为它们之间的距离);斯坦沃思(Stanworth)等^[13,14]用负电性差 Δx ;孙观汉等^[15,16]用阳离子与氧离子间的键能 ΔH ;温特(Winter)等^[17,18]用原子外层的 p 电子数等。这些观点近年来都各有发展。我们认为: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 、 CaF_2 等,在熔融状态时以单独离子存在,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能形成玻璃,如 O_2 、 S_8 等。

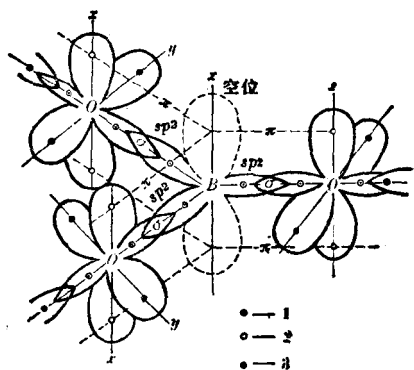
从以上分析可知,高配位数而无方向性的纯粹离子键和金属键物质不可能形成玻璃态,纯粹共价键的分子由于分子间的范德华引力也无方向性,很少可能形成玻璃,只有当离子键和金属键向共价键过渡时,通过强烈的极化作用,化学键具

有方向性和饱和性趋势，在能量上有利于形成一种低配位数(3、4)或一种非等轴式的构造，才有可能形成玻璃。在传统的氧化物玻璃中，形成极性共价键为必要的条件，因而负电性差 Δx 约在1.5~2.5间，其中阳离子具有较强的极化本领，电场强度 $Z/a^2 > 1 \times 10^{16}/$

厘米²或单键强度(M—O) > 60千卡/克分子，主要靠 sp 电子形成杂化轨道(平均每个原子的 p 电子数 > 2.5)，图1-5表示了 B_2O_3 sp^2 的 σ 及 π 键的杂化轨道。氧化物玻璃在熔体时以阴离子集团存在，有较高的粘度；冷却时形成无规则的结构网络。

一些半导体玻璃是半金属共价键化合物，阴离子为S、Se、Te等，阳离子也具有具有较强的极化本领，如 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 等，冷却后形成结构键。表1-2列举了随周期表中VI族阴离子变化的砷化物和随周期表中III族阳离子变化的氧化物形成玻璃的趋势。

对新发展的“金属玻璃”，不少人认为具有独特的形成玻璃的规律，其实不然，强的极化作用和共价键因素还是重要的条件。这种玻璃主要分两类：(1) T^2 (过渡元素或贵金属元素)+X (半金属元素)，如Pd-Si、Co-P、Fe-P-C、Ni-P-B等。金属原子类似氧化物玻璃中的氧离子，倾向于紧密堆积，而半径小、电场强度大的半金属离子(Si^{4+} 、 P^{5+} 、 B^{3+})对金属



(三个不同方向的 p 电子轨道)

图1-5 氧化硼化学键的 σ 和 π 杂化轨道

表 1-2 各种砷化物和氧化物的化学键、结构类型和形成玻璃趋向

化合物	结构类型	玻璃生成本领	
As_2O_3	分子结构	成玻璃	↑ 共价键 ↓ 金属键
As_2S_3	链状结构	成稳定玻璃	
As_2Se_3	链或层状结构	成玻璃	
As_2Te_3	层状结构	难成玻璃	
SO_2	分子结构	不成玻璃	↑ 共价键 ↓ 离子键
P_2O_5	分子或层状结构	成玻璃	
SiO_2	骨架结构	成稳定玻璃	
Al_2O_3	骨架结构	难成玻璃	
MgO	NaCl 结构	不成玻璃	
Na_2O	反 CaF_2 结构	不成玻璃	

原子产生强的极化作用，可能形成 spd 的杂化轨道，组成 $[\text{XT}^n]$ 的原子集团。图 1-6 表示金属合金玻璃 Fe-P 的原子

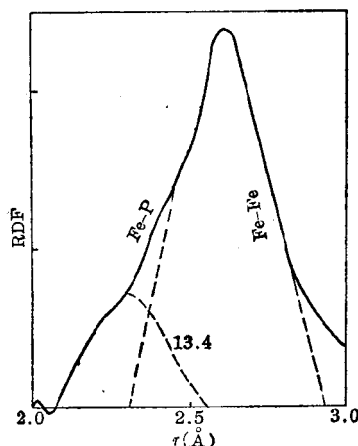


图 1-6 Fe-P 金属玻璃的原子径向分布(RDF)

径向分布，其中 Fe-Fe 的配位数为 9~10，而 P-Fe 为 3~4。(2) T' (金属元素) + T^2 (过渡或贵金属元素)，如 Y-Cu、Ti-Ni、Nb-Ni、Ta-Ni、Gd-Co 等，其中有场强大的金属离子 (Ti^{4+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Gd^{3+} 等)，可能形成 $spdf$ 杂化轨道。其他金属玻璃，如 Mg-Zn、Ti-Be 等往往用电沉积或溅射法形成非晶态。

我们用化学键参数图来概括地表达各种化合物的生成玻璃的规律，见图 1-7。横