

玻璃物理化学导论

P·贝尔塔 E·贝尔塔 著

侯立松 孙洪维 译

朱从善 李锡善

姜中宏 校

中国建筑工业出版社

81.581
297

玻璃物理化学导论

P·贝尔塔 E·贝尔塔 著

侯立松 孙洪维 译
朱从善 李锡善

姜中宏 校

20249/1/1

中国轻工业出版社

本书作者为罗马尼亚人。第一版于1971年用罗马尼亚文出版。1976年，经过修改补充，在英国出版了英文版。中译本是根据英文版翻译的。

本书主要阐述玻璃中化学键的性质，玻璃熔体的结构、分相，玻璃结构，玻璃态系统中的物理化学平衡和玻璃中的光学过程。书中对玻璃态等的定义也作了阐述。

本书内容新颖，不少观点有作者独特的见解，对从事玻璃态研究和生产的技术人员有参考价值，对有关院校的师生也是一本有参考价值的书。

* * *

责任编辑：唐炳文

P. BALTA E. BALTA
Introduction to the physical chemistry
of the vitreous state
ABACUS PRESS—1976

* * *

玻璃物理化学导论

侯立松 孙洪维 朱从善 李锡善 译
姜中宏 校

* * *

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：10³/₄ 字数：241 千字

1983年6月第一版 1983年6月第一次印刷

印数：1—4,600册 定价：1.15元

统一书号：15040·4483

罗马尼亚文版前言

对于人类的进步来说，非晶态固体物质变得越来越重要了。如今，很难想象没有非晶态固体的科学、技术以及人类日常生活的各个领域的情形。

但是，由于这些物质的无序结构，以及需要在高温或真空下制造，人们对其结构以及结构对性质的影响的认识进展十分缓慢。在有关专门文献中流传着一些混乱的概念，这些概念从化学和物理的最新观点来看是站不住脚的。

本书作者提出一种统一的、全面的、有科学根据的观点，对非晶态固体的有关问题作了新的阐述，并指出了基础研究和应用研究的途径。

首先，应该给专家们现在所普遍使用的如“无定形的”、“玻璃态的”等术语的精确的定义。作者认为，“玻璃态”的概念非常广泛，包括所有的非晶态物质，不管这些非晶态物质是怎样获得的。作者甚至提出，在从液体到结晶态固体之间，存在着一种具有特定结构和性质的“玻璃态物质”。

书中根据最新获得的资料对玻璃中化学键的性质进行了讨论，因为化学键的性质直接影响获得玻璃态物质的方法。作者认为，大多数玻璃态物质都具有聚合结构。因而，作者借助有机聚合物方面的知识，提出了一个关于玻璃熔体结构的非常有希望的观点。对于认识与玻璃性质有关的熔体中的化学平衡、玻璃态的微分相现象以及玻璃中结构转变的最新研究结果来说，聚合结构观点是非常有效的。此外，本书中

还以物理学和化学的最新发展为基础讨论了玻璃态物质与可见以及紫外光谱区域的辐射的相互作用，指出了这些相互作用应用于玻璃研究中的可能性。

本书在概念上和材料组织的方式上都有它的独到之处。每一章都收入了作者本人提出的一些新观点。由于本书只涉及了玻璃态大量问题中的一部分内容，因而每一章讨论的广度和深度必然受到一定的限制，故实际上本书只是一本入门书。

本书是为那些从事科学研究和工业生产而对玻璃态的问题感兴趣的化学家、化学工程师和物理学家而写的。

本书特别适合于专门从事硅酸盐工艺工作的化学工程师以及这个专业的学生。书中对一些问题的讨论将有助于认识某些工艺过程的特点，对改进工艺和制造新的产品也会有所帮助。

我们希望读者会同意书中的观点，我们也将感谢他们对本书提出的任何评论和意见。

作者要感谢科里奥兰·德拉古勒斯库院士，他在布加勒斯特工业化学学院进行的无机化学讲座为我们从事玻璃态问题的研究工作指引了方向。我们还要感谢艾米尔·派特罗维希博士、丹·安格勒斯库博士以及埃米尔·丹苏博士，作者与他们对本书的一些章节进行了卓有成效的讨论。

P·贝尔塔 E·贝尔塔

序 言

很久以前，人类就开始使用无机玻璃态材料制成的物品。起初使用的是天然无机玻璃态材料，而现在大多是人工生产的，年产量高达数百万吨。但是，我们必须看到，很大一部分有机高分子材料（橡胶、聚苯乙烯等）和许多其他物质也都属于玻璃态。可见，我们周围有大量的玻璃态材料，其使用范围比我们上面所说的要广泛得多，而且在整个世界范围内，玻璃态材料的产量正在不断地增加。

在产量不断提高的同时，玻璃态材料的品种亦日益增加。尽管在有机玻璃态材料的研究中人们做了大量的工作，但在本书中我们将只讨论无机玻璃态材料，并介绍最近几年内为了满足人类活动的不同需要而发展起来的几种新玻璃，以说明玻璃品种的多样性（大部分玻璃的详细介绍见文献[1]和[2]）。

首先值得一提的是机械强度增强的玻璃，其抗弯强度至少可达到由化学键的键能计算的理论值的十分之一。抗弯强度处于100~200公斤/毫米²之间的玻璃可以和包括金属在内的其他材料相比美，因此，玻璃的应用范围扩大到使人难以想象的程度。在几个不同的实验室中，玻璃的抗弯强度都已达到甚至超过了这一数值。在这方面，还有过去几年来人们谈论很多的“弹性玻璃”。

人为控制某些玻璃的析晶过程而制得的微晶玻璃制品得到越来越广泛的应用。从透红外的火箭端罩到潜艇的防水密

封舱都用到微晶玻璃。用这种密封舱，潜入相当于地球上海洋的最大深度的两倍也是安全的。微晶玻璃正被用来制造电子仪器中的超小型器件，也被用在自动化发展过程中的一新领域即流子学（fluidonics）中。

光敏玻璃制造成功引起很大的轰动，现已越来越广泛地得到应用。使用某些光敏玻璃可以得到持久而高质量的照片，另有一些光敏玻璃的透明度随入射光强度而变化。光敏玻璃的一些最新应用是用来获得全息照片和用光敏玻璃板代替穿孔纸带将信息输入电子计算机，这种光敏玻璃板可无数次的反复使用。

玻璃纤维的导光性能在许多领域中都有应用。玻璃激光器与其他类型的固体激光器相比，具有工艺技术简单，容易获得较高功率等优点。众所周知，阿波罗飞船安放在月球上的激光反射器是用高纯 SiO_2 玻璃制造的^[1]。在月球上还安放着检测宇宙射线用的玻璃探测板^[2]。

近年来，人们对半导体玻璃的研究感兴趣，这种玻璃在电子学中用作热敏元件或者用作具有“开关”作用的薄膜。

当然，核技术也不能离开玻璃，从吸收各种辐射的玻璃板、几种类型的辐射剂量计到核燃料或用来密封放射性废料的介质材料，都要用到玻璃。

在罗马尼亚，这些新型玻璃中有许多都在实验室里进行了研究，其中某些玻璃的工业生产也在不断发展。

如果不进行认真的研究工作，这些具有各种各样重要性质的材料的发展是不可能的，这是很容易理解的。

近三十多年来，越来越多的研究者把注意力集中到玻璃态材料的结构和性质的研究方面来。诺伯特·克赖德尔^[3]最近发表的一系列综合性文章中论述了这方面研究工作的极端

重要性。这些文章中所引述的研究工作至少有半数是与玻璃结构有关的，包括玻璃的成分、结构和性质之间的关系。关于最近发现的玻璃态的微分相现象的研究工作亦占有重要的地位。在此基础上研究了大量具有不同成分和不同性质的玻璃，从而开辟了改进玻璃性质的可能性。

事实上，由于材料的结构是所有性质的决定性因素，这种越来越明显的注意玻璃结构研究的倾向是不足为奇的。一些罗马尼亚研究工作者也进行了这方面的研究工作。本书作者之一所发表的数篇文章对此有概括的介绍^[6~8]。

某些结构研究工作，例如有关玻璃的熔化历史或热历史对性质的影响亦与工业生产问题密切相关，因此很难把生产问题与同样占有非常重要地位的工艺研究分开。研究玻璃态的结构也遇到了它特有的困难。首先，玻璃态结构具有无序的特点，这样，在晶体结构研究中所用的行之有效的方法都不能有效地应用于玻璃态结构的研究。另一个明显的困难是，研究玻璃态的结构必须以高温下的粘性流体或固体为对象。所有这些，使得关于玻璃态结构的观念发展十分缓慢，即使在今天，还一直存在着概念混乱、缺乏充分的科学依据等问题。

这本书的目的在于为那些对玻璃态的研究问题感兴趣的读者提供一本入门书，实际上，它和物理化学密切相关。作者力图证明，为了获得无机物质（这是本书讨论的对象）或有机物质的结构问题的正确认识，唯一的办法是坚持运用固体物理、化学和物理化学的最新知识和方法研究玻璃态结构。要获得能够回答或者在许多情况下于不久的将来即能回答的有关玻璃态材料生产和应用方面的许多理论问题和实际问题的统一概念，这也是唯一的途径。

第一章 非晶态固体

有许多物质，由于具有无序结构，可归纳于非晶态固体的范畴。这些物质对于各个领域都有重要的意义。现代技术的发展，使获得无序结构的方法不断增加，非晶态固体物质的数目正与日俱增。

“非晶态固体”这个术语使用得比较广泛，有必要给它下一个定义。道格拉斯和埃利斯（Douglas, Ellis）认为：

“非晶态固体是这样一类物质，它们中的原子虽然也象晶体和液体中的原子那样相互靠近，但原子的排列并不象晶体中那样有规则，只不过具有象液体那样的近程有序性。然而它们又并不象液体那样会流动，却象晶体那样能够保持自己的形状”。^[9]

可是现在，由于习惯或者是某些其他（有时是人为的）原因，往往把非晶态固体称为玻璃或称为无定形物质。无论从理论观点或实践观点来看，给这些概念以精确的定义都是很重要的。

为什么一些非晶态固体物质能用先熔化然后再使熔融体冷却的方法制得，而其他许多非晶态固体物质却要用近年来才应用的特殊方法来制得？弄清这个问题也是很有意义的。

1.1 非晶态固体的获得

玻璃是一种人工大量生产的非晶态固体，其无序结构是

用加热熔化的方法获得的。在将熔融体冷却至常温的过程中，保持无序结构的可能性取决于熔融体达到过冷状态的倾向的大小，即取决于在和熔融体具有相应组成的晶体熔点以下冷却熔融体而不致引起其内部成核和结晶的可能性的。为什么有些熔融体易于过冷成玻璃态，而另一些熔融体则很难甚至根本不可能过冷到玻璃态呢？这将在以后加以分析。

在不同于熔化时的热能条件下或用热能以外的其他形式能量也可制得非晶态固体。

例如，克服阻止熔融体转变成非晶态固体障碍的一个有效途径是使物质变成蒸气相。蒸发的结果造成最混乱的结构状态。从这种结构状态中可以造成这样的条件：即使是极易从熔融体中结晶出来的金属和盐类，在这种条件下也可能转变成非晶态固体，尽管这样的非晶态固体有时只在非常低的温度下才是稳定的。参考文献[10~12]中介绍了几种从蒸汽制备非晶态固体的技术。

使用少量热能（甚至是在常温下）也可以从溶液中制得非晶态固体^[13~21]。把用适当的溶剂或其相应的有机衍生物制得的含有常见玻璃各个成分的溶液共同沉淀或蒸干，能得到非晶态的固体干凝胶。将此干凝胶加压和加热或者只加热（加热温度应大大低于其液相线温度），就可以得到具有玻璃一般性质的固体。作者用这种方法进行的一些试验曾获得具有有趣性质的产物。

目前的工艺技术向人们提供了直接从固态晶体制备非晶态固体的方法。

例如，很早以前人们就注意到材料表面的研磨和材料破碎过程中机械能量引起材料的无定形化作用^[22]。冲击波对于晶体材料的无定形化作用则更强^[10,23]。用一种爆炸力将

一块夹在两片铝板之间的石英晶体破成碎片，其中一些碎片是透明的，密度为 2.22克/厘米^3 ，折射率为1.46。估计爆炸力作用时最大压强约600千巴，温度至少可达 1200°C 。对另外一些石英晶体样品进行冲击波作用试验，在压强大于360千巴时（温度不超过约 600°C ），虽然晶体并不破碎，试验结果却与爆炸力作用结果相似：经X射线鉴定，样品都变成了无定形的，具有各向同性。用钠长石（ NaAlSiO_3 ）做这种试验亦得到类似的结果。

在低温下，固体中也会发生晶体结构的无序现象，这种现象的机理尚不清楚。值得注意的是：以 α -石英为原料制备的非晶态固体的密度（ 2.22克/厘米^3 ）高于熔化法制得的玻璃密度（ 2.205克/厘米^3 ）；相反对石英玻璃施加200千巴的压强以后得到产物的密度却提高到 2.61克/厘米^3 。

自然界中强烈的机械冲击作用使晶体无定形化的现象亦引起人们的注意。在小块陨石坠落造成的陨石坑里，在阿波罗飞船和登月自动车带回的月球岩石样品中，都发现有玻璃的痕迹^[24]。显然，在各种情况下，不能排除在冲击区域中温度计高到物质熔点的可能性。

毫无疑问，机械能的作用会引起晶体晶格中大量缺陷的形成，当缺陷的数量超过一定限度时，晶体的远程有序性就会消失。

用中子射线照射晶体也能使晶体无定形化。我们知道，中子能将很大的能量传递给晶体中原子的原子核，使原子离开它在晶格中的位置而进入晶格的空隙中。这样，晶格中原子间的距离和化学键的键角就发生了变化。

原子能技术的发展使中子射线对于各种材料作用的资料逐渐积累起来。例如，如果用大剂量（ $10^{18}\sim 10^{20}$ 个中子/厘

米²)的中子射线照射 SiO₂的一种晶体变体, SiO₂的密度便逐渐降低到极限值2.26克/厘米³ [10, 25, 26], SiO₂达到这个密度以后再在1100°C下进行热处理, 其密度会进一步变化到另一极限值2.205克/厘米³, 这也就是用熔化法制得的石英玻璃的密度。但是, 用小剂量的中子射线照射SiO₂晶体以后再用上述方法进行热处理, 反而会使SiO₂的密度增大, 也就是说中子射线照射所生成的缺陷逐渐消失了。另外, 中子射线照射石英玻璃也会使其密度增大。

从石英玻璃和中子射线照射过的石英晶体的电子密度径向分布曲线(图1)可以推算出它们的结构变化的若干数据 [27, 28]。曲线表明, 这两种物质中Si—O距离实际上是一样的(1.61埃), 而且Si—O—Si的夹角也相差不多(138~142°), Si—Si距离亦很相近(3.00~2.99埃)。但在远离中心硅原子的配位区域内发生结构的松散现象。不妨认为中子照射的作用或许与引起晶体结构混乱的局部加热(热峰数量级为10⁴K)作用类似。经中子照射后石英晶体的结构与石英玻璃的结构非常相似, 但又不安全相同, 这可由它们的红外反射光谱图证明(图2)。中子射线照射引起红外反射光谱的最大峰的位置向长波方向^①移动(从1125厘米⁻¹移到1110厘米⁻¹), 与对石英玻璃加非常高的压强时所产生的结果类似。

值得注意的是, 在大多数情况下, 用上述各种不同方法所获得的产物都是各向同性的, 用X射线鉴定证明它们都是无定形的, 而且它们还和用经典的熔体过冷法制得的玻璃具有相似甚或完全相同的性质, 从表1所列出的数据可以证明这个结论。

① 原文为 shorter wavelength, 恐误。——译者

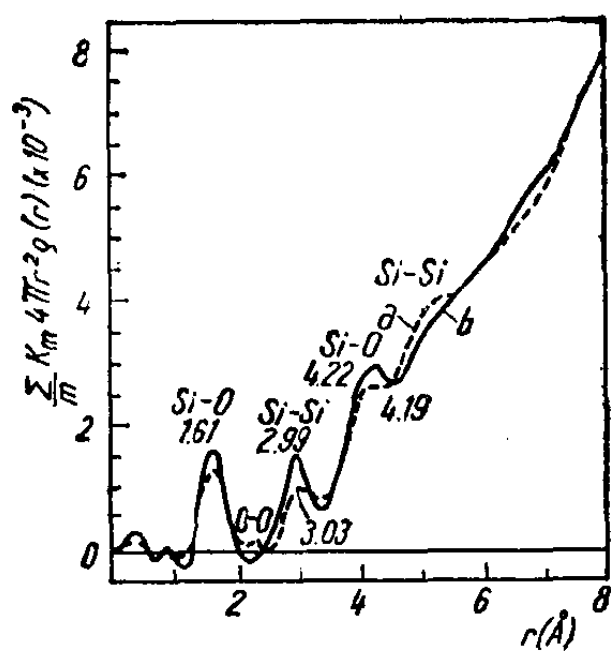


图 1 电子密度的径向分布

a—石英玻璃； b—中子辐照过的石英玻璃

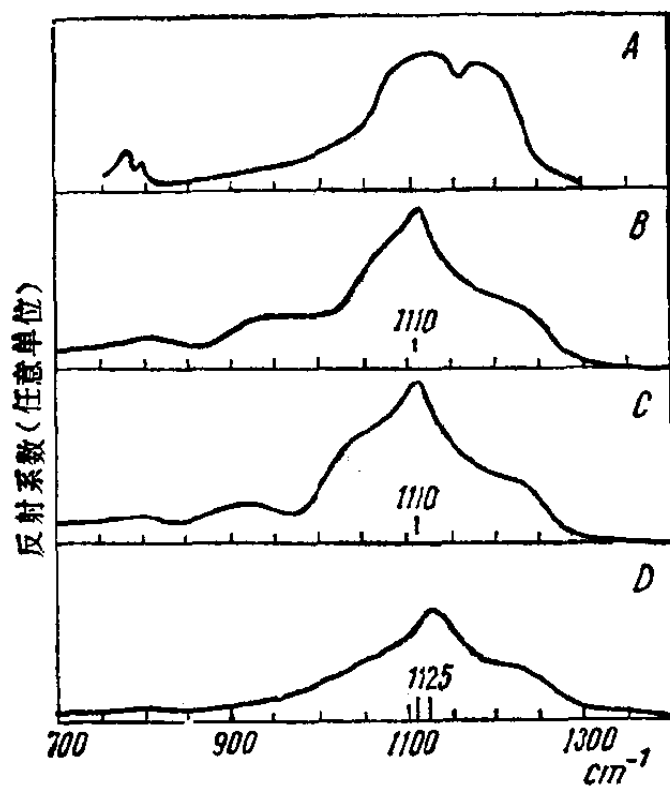


图 2 红外反射光谱

A—石英， B—中子辐照过的石英， C—中子辐照过的石英玻璃，
D—未经中子辐照的石英玻璃

用不同方法^[19]测得的非晶态SiO₂的折射率和密度 表 1

方 法	n_D (室温下)	密度(克/厘米 ³)
通常的熔化方法	1.458	2.203
机械冲击	1.46	2.22
中子轰击 $(1.8-3) \times 10^{20}$ 中子/厘米 ³ ,然后在1100°C进行热处理	1.458	2.205
由溶液中制得	1.40~1.45	—
由气相反应制得	1.455	2.2
热 分 解	1.430	—
蒸汽水解	1.458	2.205

在讨论用熔化法以外的其他方法制得的非晶态产物的结构时,往往使用“无定形”这个术语。可是,由于上面提到的一些结果,有些研究者对“无定形”和“玻璃态”这些概念的意义提出了疑问。专家们认为这两个概念在很多情况下是相同的,并且即使对非晶态金属薄膜,他们也倾向于使用“玻璃态”这个术语。另一方面,关于某些用包括真空气相沉积在内的各种方法制得的处于无定形状态的元素的结构,实验证明^[27],其中存在链状和带状结构,因此没有一个严格的词来确切说明其结构的特征。

因此,有必要给所有这些概念和术语以精确的定义,这样才能更有效地使用它们。

1.2 玻 璃 态

为了解决上节中的问题,韦尔和马博^[22,27](Weyl, Marboe)作过有意义的努力。它们应用“能量剖面”的概念试图建立对应于不同有序程度的能态的直观图象。为此,

以固体内部不同部位的位能变化对此处到表面的距离作图。图3中的a和b分别是理想晶体和有缺陷的实际晶体的“能量剖面图”。另外，对蒸汽在极冷表面凝聚所形成的非晶态物质来说，得到极端无序的“混乱”结构的能量剖面图，如图3e。对这样的物质进行加热，有时只加热到稍高于它的蒸汽凝聚时的温度，就常常出现结晶现象，而且往往以剧烈爆炸的方式进行结晶。结果，其“能量剖面图”就与有缺陷的晶体的“能量剖面图”相近。显然图3e所代表的这种混乱结构是在极端条件下，由于物质具有极强的有序排列倾向所达到的极限状态。图3e很可能最符合真正的无定形结构的情况。

一种物质，如果可以用熔融体过冷的方法制得玻璃，其“能量剖面图”就如图3c、3d那样。降温和进行适当的热处理便引起达到结构平衡的倾向，说明这种结构平衡状态是通过结构内部位能变化从一点到另一点逐渐降低、“能量剖面图”接近于完整晶体的“能量剖面图”（直线）而达到的。不过，一般说来，即使在结构平衡的情况下，玻璃的“能量剖面图”的位置也较晶体高，这是显而易见的。

很容易得出如下结论：经过热处理的玻璃的无序状态和结构平衡状态是两种极限状态，而具有不同有序程度的非晶态结构都介于这两者之间，其中有在蒸汽冷凝情况下形成的由混乱结构转变而来的具有链状或带状结构的物质，也有经过急冷的玻璃，由于冷却剧烈程度的不同，它们与无序结构的平衡状态的距离大小也不一样。

因而可以这样说：“无定形”这个概念只适用于描述其组成质点具有完全无序的杂乱无章的排列的那些固体的结构。

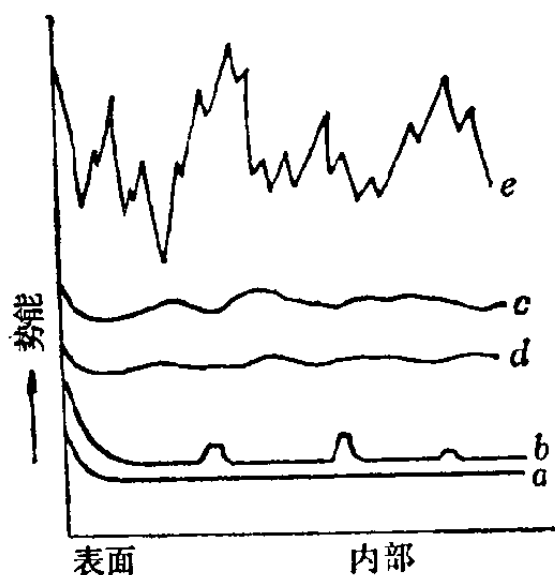


图 3 具有不同有序度的结构的势能剖面图 (分布图)

a ——一种理想晶体; b ——有缺陷的实际晶体; c ——猝冷法制得的玻璃; d ——经退火的玻璃; e ——由蒸汽冷凝而形成的一种“无定形”物质

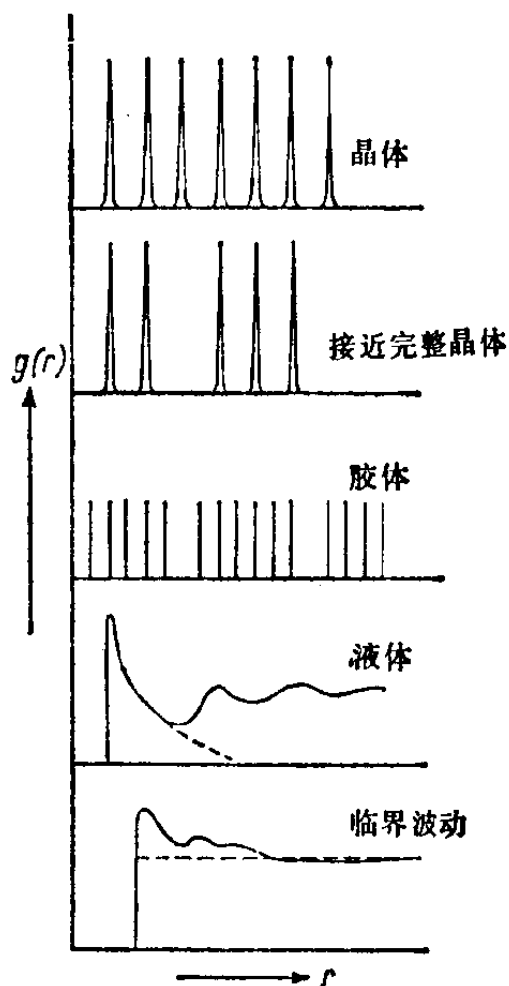


图 4 在一维方向上(空间中)不同排列的分布函数 $g(r)$ 随半径向量 r 的变化

关于物质有序程度的资料可由分布函数 $g(r)$ 的强度得到。 $g(r)$ 给出围绕中心原子的原子数目与距离 r 的函数关系。图 4 画出了几种不同有序程度的物质结构的分布函数图象, 取自普林斯^[29] (Prins) 和史蒂维尔斯^[30] (Stevens)。这些电子密度的分布曲线是由 X-射线衍射法测得的数据作出的。在此基础上, 史蒂维尔斯导出了“空间重复系数”的概念^[30,31]。

当从中心原子走向邻近的一个原子, 例如在 X 方向上经过单位晶胞长度的距离, 对完整晶体来说, 在这点上发现一

个原子的几率是 1；若经过两个或三个单位晶胞长度的距离，几率则为 2 或 3；余类推。但对实际晶体或无序固体来说，当距离 r 大于原子线度的二倍时，此种线性重复系数 CLR (Coefficient of Linear Repetition) 便迅速下降，而对玻璃而言，在大约 20 埃的距离，CLR 就开始迅速下降。

取有限空间中所有方向 i 上的 CLR 的平均值，便得到平均重复系数 ACR (Average value of the repetition Coefficient Repetition)：

$$ACR = \sum_i c_i CLR_i / \sum_i c_i \quad (1)$$

系数 c_i 考虑了各个不同方向对 ACR 的贡献。对于由几种原子组成的物质来说，如果把限定空间中所有原子的 ACR 都考虑进去，则得到空间重复系数 CRS (Coefficient of Repetition in Space)：

$$CRS = \sum_j N_j ACR_j / \sum_j N_j \quad (2)$$

CRS 与分布函数之间存在着某种关系，可以把 CRS 叫做平均归一化分布函数。图 5 给出了 CRS 和 r 之间的函数关系。由于 CRS 只能用来解决表征有序程度的一个量值的问题，故史蒂维尔斯引入了重复性系数 RN (Repetition Number)，它是一个与 r 有关的量。

$$\begin{aligned} (RN)_0 &= \frac{1}{V_0} \int_0^{r_0} CRS(r) dr \\ &= \frac{3}{4\pi r_0^3} \int_0^{r_0} CRS(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (3)$$

(3) 式的使用范围是 V_0 或 r_0 所限定的空间。虽然目前还不能计算出 $(RN)_0$ 的数值，但看来它的应用将是可行的。