



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
材料科学与工程系列

无机非金属材料概论

Introduction to Inorganic Non-Metallic Materials

● 戴金辉 葛兆明 编著

哈尔滨工业大学出版社



内 容 简 介

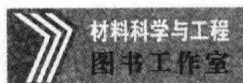
无机非金属材料科学是研究无机非金属材料的成分和制备工艺、组织结构、材料性能和使用性能及它们之间相互关系的科学。无机非金属材料主要包括玻璃、陶瓷、水泥和耐火材料等。本书共二十章,较详细地讨论了上述四种材料的结构、性能以及制备工艺,并扼要地介绍了几种材料的最新发展动态。本书取材丰富,理论联系实际。本书是高等学校材料科学与工程专业、无机非金属材料专业的教材,也可作为其他相关专业的选修课教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料概论/戴金辉,葛兆明编著.—3版.—哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2018.7
ISBN 978-7-5603-7464-2

I. ①无… II. ①戴…②葛… III. ①无机非金属材料-概论
IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 142405 号



材料科学与工程
图书工作室

责任编辑 张秀华 杨 桦

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 16.75 字数 400 千字

版 次 2004 年 9 月第 2 版 2018 年 7 月第 3 版

2018 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-7464-2

定 价 36.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

(修订版)

本书是根据国家教育部 1998 年调整的最新专业目录,为适应加强基础、拓宽专业面的需要编写的。

随着社会主义市场经济的不断发展与完善,材料科学与工程领域所需要的人才已由单一的专业性向着全面、系统地掌握整个材料科学与工程领域基本专业知识的综合性方向转变,为了适应这一转变,要求各有关院校调整人才培养模式,使学生能够广泛地掌握本专业的基本专业知识;同时,为了适应市场经济的需要,其他有关专业,如机械、电器、计算机、经贸、管理、外语等专业的学生,也应了解最普通的建筑材料,包括玻璃、陶瓷、水泥、耐火材料等的品种、性能和有关生产工艺技术的最基本的知识。为此,本书主要从玻璃、陶瓷、水泥、耐火材料等四个方面对无机非金属材料进行介绍。

本书具有以下特点:

1. 内容全面,涉及面广,剪系统性强。内容简明扼要,适合于宽口径、少学时的教学需要。
2. 本书内容与生产实际相结合,理论联系实际,充分介绍了新工艺、新产品,具有较强的适用性。
3. 书中文字简练、条理清楚、信息量大、易学易懂。

本书是高等工科院校材料科学与工程专业的教材,也可供建材、轻工、化工等行业的管理及技术人员参考。

本书第 1~6 章由戴金辉编写,第 7~9 章由罗兆红编写,第 10~13 章由吴泽编写,第 14~20 章由葛兆明编写。全书由谢辅州主审。

本书在编写过程中,得到了哈尔滨工业大学出版社材料科学与工程系列教材编审委员会的大力指导,得到了哈尔滨工业大学、燕山大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学等院校的大力支持与协作,谨此一并致谢。

由于编者水平有限,书中定有不足之处,恳请同行和读者批评指正。

虽然在本书的修订再版中对原版书中发现的问题和不足进行了修改,但还是衷心地希望读者对本书提出宝贵意见。

编 者

2018 年 1 月

目 录

15.3	硫酸盐水泥熟料的矿物组成	191
15.4	硫酸盐水泥的水化和硬化	198
15.5	硅酸盐水泥的注胶	198
第十六章	掺混合材料的水泥	223
16.1	水泥混合材料	223
16.2	富硅酸盐水泥	224
绪论 1		
第一章 玻璃的结构与性质 3		
1.1	玻璃的结构	3
1.2	玻璃的生成规律及其相变	8
1.3	玻璃的性质	13
第二章 玻璃原料及配合料制备 28		
2.1	玻璃原料	28
2.2	配合料的制备	31
第三章 玻璃的熔制及成型 38		
3.1	玻璃的熔制过程	38
3.2	影响玻璃熔制过程的工艺因素	43
3.3	玻璃熔制的温度制度	45
3.4	玻璃的成型	47
第四章 玻璃的退火与淬火 59		
4.1	玻璃的应力	59
4.2	玻璃的退火	61
4.3	玻璃的淬火	62
第五章 玻璃的缺陷 65		
5.1	气泡	65
5.2	结石	66
5.3	条纹和节瘤	67
第六章 建筑玻璃及其深加工 69		
6.1	玻璃马赛克	69
6.2	建筑用微晶玻璃	71
6.3	钢化玻璃	74
6.4	夹层玻璃	77
6.5	其他品种玻璃	79
6.6	几类特种玻璃简介	81
第七章 陶瓷原料 83		
7.1	粘土类原料	83
7.2	石英类原料	88
7.3	长石类原料	90

7.4	其他天然原料	92
7.5	化工原料	93
第八章	配料计算及坯料制备	98
8.1	配料方案的确定	98
8.2	坯料配方计算	102
8.3	坯料制备	109
第九章	成型	114
9.1	可塑成型	114
9.2	注浆成型	117
9.3	压制成型	122
9.4	成型模具	125
第十章	釉料制备及施釉	128
10.1	釉的分类	128
10.2	釉的组成与配方的计算	129
10.3	釉层的形成	130
10.4	釉层的性质	131
10.5	釉料的制备与施釉	134
第十一章	干燥	136
11.1	干燥机理	136
11.2	干燥方法	138
11.3	干燥缺陷及原因分析	139
第十二章	烧成	141
12.1	烧成过程中的物理化学变化	141
12.2	烧成设备	144
12.3	烧成制度	147
12.4	瓷器的烧成缺陷	150
第十三章	特种陶瓷概述	153
13.1	特种陶瓷工艺简介	153
13.2	结构陶瓷简介	159
13.3	功能陶瓷简介	161
13.4	发展中的特种陶瓷	164
第十四章	气硬性胶凝材料	169
14.1	石膏胶凝材料	169
14.2	石灰	175
14.3	镁质胶凝材料	181
第十五章	硅酸盐水泥	185
15.1	硅酸盐水泥的原料	186
15.2	硅酸盐水泥的生产	188

15.3	硅酸盐水泥熟料的矿物组成	191
15.4	硅酸盐水泥的水化和硬化	198
15.5	硅酸盐水泥的性能	211
第十六章	掺混合材料的水泥	223
16.1	水泥混合材料	223
16.2	矿渣硅酸盐水泥	224
16.3	火山灰质硅酸盐水泥	226
16.4	粉煤灰硅酸盐水泥	226
第十七章	其他品种水泥	228
17.1	高铝水泥	228
17.2	快硬硅酸盐水泥	230
17.3	膨胀水泥	230
第十八章	耐火材料的组成、结构和性能	234
18.1	耐火材料的组成	234
18.2	耐火材料的分类	235
18.3	耐火材料的结构	236
18.4	耐火材料的物理性能	238
第十九章	耐火材料生产工艺	242
19.1	耐火材料生产的物理-化学基础	242
19.2	耐火材料的原料选择	245
19.3	耐火材料生产工艺过程	251
第二十章	新型耐火材料	255
20.1	我国的新型耐火材料	255
20.2	世界耐火材料的新动态	257
参考文献		259

材料占有越来越重要的地位。

传统的无机非金属材料是工业和基础建设所必须的基础材料,无机新材料更是现代新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础,也是发展现代军事技术和生物医学的必要物质条件。

无机新材料是科学技术的物质基础,是现代技术的发展支柱,在微电子技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术和空间技术的发展中占有十分重要的,甚至是核心的地位。例如,微电子技术就是在硅单晶材料和外延薄膜技术及集成电路技术的基础上发展起来的;又如空间技术的发展也是与无机新材料息息相关的,以高温 SiO_2 隔热材料和涂覆 SiC 热解碳/碳复合材料为代表的无机新材料的应用为第一艘宇宙飞船飞上太空做出了重要贡献。

无机非金属材料是建立与发展新技术产业、改造传统工业、节约资源、节约能源和发展新能源及提高我国国际竞争力所不可缺少的物质条件。例如,氮化硅系统、碳化硅系统和氧化铝-氧化铝增韧系统的高温结构陶瓷及陶瓷基复合材料的研制成功,一改传统无机

绪 论

材料依其化学特征一般划分为无机材料与有机材料两大类。无机材料中除金属以外统称为无机非金属材料。传统上的无机非金属材料主要有陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种,其主要化学组成均为硅酸盐类。因此,无机非金属材料亦称为硅酸盐材料,又因其中陶瓷材料历史最悠久,应用甚为广泛,故国际上也常将无机非金属材料称为陶瓷材料。

无机非金属材料学是一门多学科相互交叉的新兴科学,主要研究无机非金属材料的成分和制备工艺、组织结构、材料性能和使用性能四个要素,以及它们之间的相互关系。

自 40 年代以来随着新技术的发展,除了上述传统材料以外,陆续涌现出了一系列应用于高性能领域的先进无机非金属材料(以下简称为无机新材料),例如结构陶瓷、复合材料、功能陶瓷、半导体、新型玻璃、非晶态材料和人工晶体等。这些新材料的出现说明了无机非金属材料科学与工程学科近几十年来的重大成就,它们的应用极大地推动了科学技术的进步,促进了人类社会的发展。

在晶体结构上,无机非金属材料的结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。由于这些化学键的特点,例如高的键能和强大的键极性等,赋予这一大类材料以高熔点、高强度、耐磨损、高硬度、耐腐蚀及抗氧化的基本属性和宽广的导电性、导热性、透光性以及良好的铁电性、铁磁性和压电性等特殊性能。举世瞩目的高温超导性也是新近在这类材料上发现的。

在化学组成上,随着无机新材料的发展,无机非金属材料已不局限于硅酸盐,还包括其它含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫化化合物、硅、锗、Ⅲ-V 族及 II-VI 族化合物等,其形态和形状也趋于多样化,复合材料、薄膜、纤维、单晶和非晶材料占有越来越重要的地位。

传统的无机非金属材料是工业和基础建设所必须的基础材料,无机新材料更是现代新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础,也是发展现代军事技术和生物医学的必要物质条件。

无机新材料是科学技术的物质基础,是现代技术的发展支柱,在微电子技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术和空间技术的发展中占有十分重要的,甚至是核心的地位。例如,微电子技术就是在硅单晶材料和外延薄膜技术及集成电路技术的基础上发展起来的;又如空间技术的发展也是与无机新材料息息相关的,以高温 SiO_2 隔热材料和涂覆 SiC 热解碳/碳复合材料为代表的无机新材料的应用为第一艘宇宙飞船飞上太空做出了重要贡献。

无机非金属材料是建立与发展新技术产业、改造传统工业、节约资源、节约能源和发展新能源及提高我国国际竞争力所不可缺少的物质条件。例如,氮化硅系统、碳化硅系统和氧化锆、氧化铝增韧系统的高温结构陶瓷及陶瓷基复合材料的研制成功,一改传统无机

非金属材料的脆性大、不耐冲击的特点,而作为具有高强度的韧性材料用于制造热机部件、切削刀具、耐磨损、耐腐蚀部件等进入机械工业、汽车工业、化学工业等传统工业领域,推动了产品的更新换代,提高了产业的经济效益和社会效益。

国防工业和军用技术历来是新材料、新技术的主要推动者和应用者。在海湾战争中,高技术武器装备的大量、广泛的应用是多国部队赢得胜利的一个重要因素。在武器和军用技术的发展上,无机新材料及以其为基础的新技术占有举足轻重的地位。

由此可见,新世纪的到来会给无机非金属材料的发展带来新契机和新挑战,也为广大材料工作者提出了新任务和新课题。我们深信,随着科技的不断进步,研究手段的不断提高和完善,无机新材料的研究和开发工作会不断地获得新成果,并不断地推动社会进入新的时代。

无机非金属材料的发展,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。

无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。

无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。

无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。

无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。

无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。

无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。无机非金属材料的研究和开发工作,主要取决于无机非金属材料的研究和开发工作。

第一章 玻璃的结构与性质

玻璃的物理化学性质不仅决定于其化学组成,而且与其结构有着密切的关系。只有认识玻璃的结构,掌握玻璃成分、结构、性能三者之间的内在联系,才有可能通过改变化学成分、热历史,或利用某些物理、化学处理,制取符合预定物理化学性能的玻璃材料或制品。

1.1 玻璃的结构

1.1.1 玻璃态的通性

在自然界中固体物质存在着晶态和非晶态两种状态。所谓非晶态指以不同方法获得的以结构无序为主要特征的固体物质状态。玻璃态是非晶态固体的一种,我国的技术词典把它定义为“从熔体冷却,在室温下还保持熔体结构的固体物质状态”,习惯上常称之为“过冷的液体”。玻璃中的原子不像晶体那样在空间作远程有序排列,而近似于液体,同样具有近程有序排列,玻璃像固体一样能保持一定的外形,而不像液体那样在自重作用下流动。玻璃态物质具有下列主要特征。

1. 各向同性

玻璃态物质的质点排列是无规则的,是统计均匀的,所以,玻璃中不存在内应力时,其物理化学性质在各方向上都是相同的。

2. 介稳性

玻璃是由熔体急剧冷却而得,由于在冷却过程中粘度急剧增大,质点来不及作形成晶体的有规则排列,系统的内能尚未处于最低值,从而处于介稳状态;在一定的外界条件下它仍具有自发放热转化为内能较低的晶体的倾向。

3. 无固定熔点

玻璃态物质由固体转变为液体是在一定温度区间(转化温度范围内)进行的,它与结晶态物质不同,没有固定熔点。

4. 性质变化的连续性和可逆性

玻璃态物质从熔融状态到固体状态的性质变化过程是连续的 and 可逆的,其中有一段温度区域呈塑性,称为“转变”或“反常”区域,在这区域内性质有特殊变化。图 1-1 表示物质的内能和比体积随温度的变化。

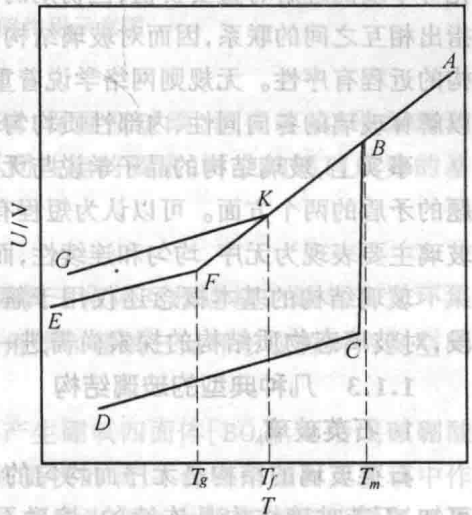


图 1-1 内能和比体积随温度的变化

BK—过冷区; KF—快冷;

KF—转变区; FE—慢冷

在结晶情况下,性质变化如曲线 ABCD 所示, T_m 为物质的熔点,过冷却形成玻璃时,过程变化如曲线 ABKFE 所示, T_g 为玻璃的转变温度, T_f 为玻璃的软化温度, $T_g - T_f$ 称为“转变”或“反常”区域。

1.1.2 玻璃结构的假说

“玻璃结构”是指离子或原子在空间的几何配置以及它们在玻璃中形成的结构形成体。近代玻璃结构的假说有:晶子学说、无规则网络学说、凝胶学说、五角形对称学说、高分子学说等,但能够最好地解释玻璃性质的是晶子学说和无规则网络学说。

兰德尔(Randell)于 1930 年提出了玻璃结构的微晶学说,认为玻璃由微晶与无定形物质两部分组成,微晶具有规则的原子排列并与无定形物质间有明显的界限,微晶尺寸为 1.0~1.5nm,含量为 80% 以下,微晶取向无序。列别捷夫在研究光学玻璃退火中发现,在玻璃折射率随温度变化的曲线上,于 520℃ 附近出现突变,他把这一现象解释为玻璃中的石英“微晶”发生晶形转变所致。他认为玻璃是由无数“晶子”所组成,晶子是具有晶格变形的有序排列区域,分散在无定形介质中,从“晶子”部分到无定形部分是逐步过渡的,两者之间并无明显界线。

1932 年查哈里阿森(Zachariasen)提出了无规则网络学说。他借助于离子结晶化学的一些原理,描述了离子-共价键的化合物,如熔石英、硅酸盐和硼酸盐玻璃,并指出玻璃的近程有序与晶体相似,即形成氧离子多面体(三角体和四面体),多面体间顶角相连形成三度空间连续的网络,但其排列是拓扑无序的。瓦伦(Warren)等人的 X 射线衍射结果证实了无规则网络学说的基本观点。随后,笛采尔(Dietzel)、孙观汉和阿本等人又从结构化学的观点,根据各种氧化物在形成玻璃结构网络中所起作用的不同,进一步区分为玻璃网络形成体、网络外体(或称为网络修饰体)和中间体氧化物。

综上所述,玻璃的晶子学说揭示了玻璃中存在有规则排列区域,这对于玻璃的分相、晶化等本质的理解有重要价值,但初期的晶子学说机械地把这些有序区域当作微小晶体,并未指出相互之间的联系,因而对玻璃结构的理解是初级和不完善的。晶子学说强调了玻璃结构的近程有序性。无规则网络学说着重说明了玻璃结构的连续性、统计均匀性与无序性,可以解释玻璃的各向同性、内部性质均匀性和随成分改变时玻璃性质变化的连续性等。

事实上,玻璃结构的晶子学说与无规则网络学说分别反应了玻璃结构这个比较复杂问题的矛盾的两个方面。可以认为短程有序和长程无序是玻璃物质结构的特点,从宏观上看玻璃主要表现为无序、均匀和连续性,而从微观上看,它又呈现有序、微不均匀和不连续性。

玻璃结构的基本概念还仅用于解释一些现象,尚未成为公认的理论,仍处于学说阶段,对玻璃态物质结构的探索尚需进一步深入开展。

1.1.3 几种典型的玻璃结构

1. 石英玻璃

石英玻璃的结构是无序而均匀的,有序范围大约为 0.7~0.8nm。经 X 射线衍射分析可知,石英玻璃结构是连续的,熔融石英玻璃中 Si—O—Si 键角分布如图 1-2。图中表明,玻璃的键角分配大约为 120°~180°,比结晶态方石英宽,而 Si—O 和 O—O 的距离与相应的晶体中一样。硅氧四面体[SiO₄]之间的旋转角宽度完全是无序分布的,[SiO₄]以顶角相连,形成一种向三度空间发展的架状结构。

2. 钠钙硅玻璃

熔融石英玻璃在结构、性能方面都比较理想,其硅氧比值(1:2)与 SiO_2 分子式相同,可以把它近似地看成是由硅氧网络形成的独立“大分子”。如果在熔融石英玻璃中加入碱金属氧化物(如 Na_2O),就使原有的“大分子”发生解聚作用。由于氧的比值增大,玻璃中每个氧已不可能都为两个硅原子所共用(这种氧称为桥氧),开始出现与一个硅原子键合的氧(称为非桥氧),使硅氧网络发生断裂。而碱金属离子处于非桥氧附近的网穴中,这就形成了碱硅酸盐玻璃,但因其性能不好,没有实用价值(图 1-3 为碱硅玻璃结构示意图)。

在碱硅二元玻璃中(如钠硅玻璃)加入 CaO ,可使玻璃的结构和性质发生明显的改善。由于半径与 Na^+ (0.095nm)相近,而电荷比 Na^+ 大一倍的 Ca^{2+} (半径为0.099nm)离子,场强比 Na^+ 大得多,当它处于网穴中时具有显著的强化玻璃结构和限制 Na^+ 活动的

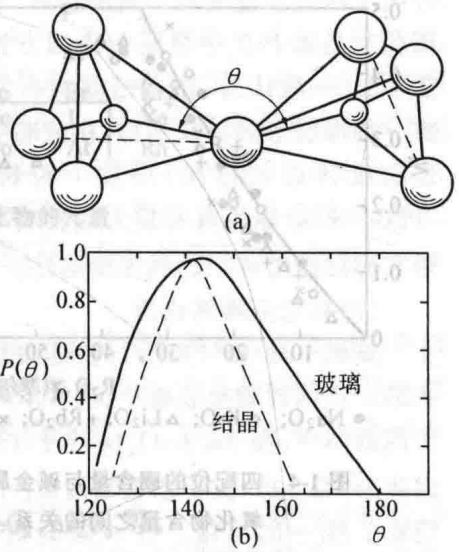


图 1-2 (a) 相邻两硅氧四面体之间的 Si—O—Si 键角示意图
(b) 石英玻璃和方石英晶体的 Si—O—Si 键角分布曲线

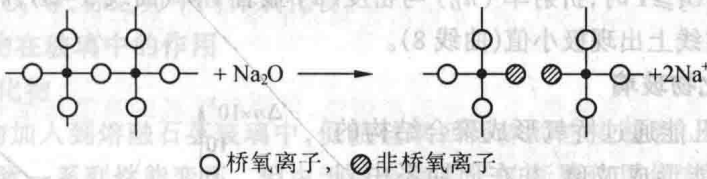


图 1-3 氧化钠与硅氧四面体间作用示意图

作用。由此得到了具有优良性能的钠钙硅玻璃。

目前大多数实用玻璃(例如瓶罐玻璃、器皿玻璃、保温瓶玻璃、泡壳玻璃、平板玻璃等),都是以钠钙硅为基础的玻璃。为了满足各种不同性能的要求,可在钠钙硅成分的基础上加入其它氧化物进行调节。

3. 硼酸盐玻璃

B_2O_3 玻璃由硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 组成,其中含有硼氧三角体互相连接的硼氧三元环集团,在低温时 B_2O_3 玻璃结构是由桥氧连接的硼氧三角体和硼氧三元环形成的向两度空间发展的网络,属于层状结构。

碱金属或碱土金属氧化物加入 B_2O_3 玻璃中,将产生硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$,而形成碱硼酸盐玻璃。应该指出的是在一定范围内,碱金属氧化物提供的氧,不像在熔融石英玻璃中作为非桥氧出现在结构中,而是使硼氧三角体 $[\text{BC}_3]$ 转变成为完全由桥氧组成的硼氧四面体,导致 B_2O_3 玻璃从原来的两度空间的层状结构部分转变为三度空间的架状结构,从而加强了网络,使玻璃的各种物理性质,与相同条件下的硅酸盐玻璃相比,相应地向着相反的方向变化。这就是所谓的“硼氧反常性”。硼氧反常性如图 1-4 和图 1-5 所示。

在结晶情况下,性质变化如曲线 1 所示,若为玻璃或玻璃,冷却形成玻璃时,过程

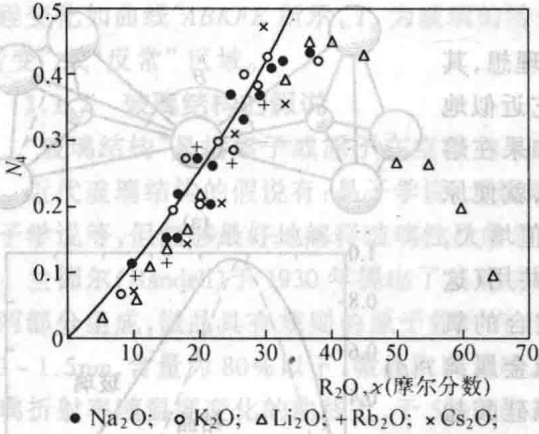


图 1-4 四配位的硼含量与碱金属氧化物含量之间的关系

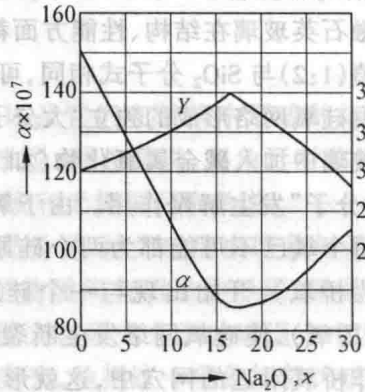


图 1-5 钠硼玻璃的 γ (每个多面体中的桥氧离子平均数) 与膨胀系数 α 之间的关系

除了硼反常外,在钠硼铝硅玻璃中还出现“硼-铝反常”现象。当硅酸盐玻璃中不存在 B_2O_3 时, SiO_2 能使折射率、密度上升;当玻璃中存在 B_2O_3 时,同样地用 Al_2O_3 代替 SiO_2 ,随 B_2O_3 含量不同出现不同形状的曲线,如图 1-6 所示。当 $Na_2O/B_2O_3 = 4$ 时出现极大值(曲线 2),而当 $Na_2O/B_2O_3 \geq 1$ 时,折射率(n_D)与密度(d)显著下降(曲线 3~5),而当 $Na_2O/B_2O_3 < 1$ 时,性质变化曲线上出现极小值(曲线 8)。

4. 其它氧化物玻璃

有人指出,凡能通过桥氧形成聚合结构的氧化物,都有可能形成玻璃,并在周期系中划定一个界限,示出一些能形成玻璃的氧化物的元素(图 1-7)。实践证明在这范围内及靠近其边界附近元素的氧化物,大都能单独(或与一价、二价氧化物)形成玻璃。如 As_2O_3 , BeO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 及 TeO_2 等。比较常见的玻璃种类有,能透过波长范围达 $6\mu m$ 的红外线的铝酸盐玻璃,具有低膨胀和良好的电学性能的铝硼酸盐玻璃,具有低折射率的铍酸盐玻璃及具有半导体性能的钒酸盐玻璃等。

1.1.4 玻璃结构中阳离子的分类及各种氧化物在玻璃中的作用

1. 玻璃结构中阳离子的分类

根据无规则网络学说的观点,一般按元素与氧结合的单键能(即化合物分解能与配位数之商)的大小和能否生成玻璃,将氧化物分为,网络生成体氧化物,网络外体氧化物和中间体

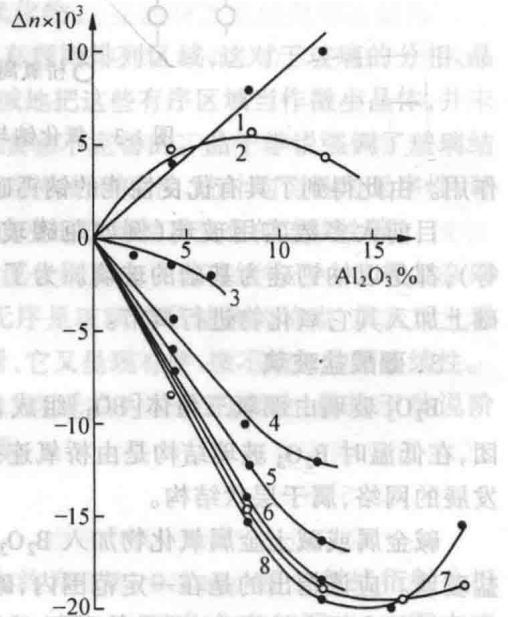


图 1-6 $16Na_2O \cdot yB_2O_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot (84-x-y)SiO_3$ 系列玻璃折射率变化
1 - $y=0$; 2 - $y=4$; 3 - $y=8$; 4 - $y=12$;
5 - $y=16$; 6 - $y=20$; 7 - $y=24$; 8 - $y=32$

Li	Be	B	C	N	O	F		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

图 1-7 周期表中形成玻璃的氧化物的元素

氧化物三大类。

网络生成体氧化物应满足以下条件：

- (1) 每个氧离子应与不超过两个阳离子相联。
- (2) 在中心阳离子周围的氧离子配位数必须小于或等于 4。
- (3) 氧多面体相互共角而不共棱或共面。
- (4) 每个多面体至少有三个顶角是共用的。

具有这种特性的氧化物主要有 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_5 等。

某些氧化物不能单独生成玻璃,不参加网络,而使其阳离子分布在四面体之间的空隙中,以保持网络中局部地区的电中性,因为它们的主要作用是提供额外的氧离子,从而改变网络,故称之为网络外体或网络修饰体,如 Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO 等。

比碱金属和碱土金属化合价高而配位数小的阳离子,可以部分地参加网络结构,如 BeO , MgO , ZnO , Al_2O_3 等,称之为中间体氧化物。

2. 各种氧化物在玻璃中的作用

(1) 碱金属氧化物

碱金属氧化物加入到熔融石英玻璃中,促使硅氧四面体间连接断裂,出现非桥氧,使玻璃结构疏松,导致一系列性能变坏。但由于碱金属离子的断网作用使它具有了高温助熔、加速玻璃熔化的性能。

应该指出,在二元碱硅玻璃中,当碱金属氧化物的总量不变,用一种碱金属氧化物取代另一种时,玻璃的性质不是呈直线变化,而是出现明显的极值,这一现象称之为混合碱效应。

(2) 二价金属氧化物

CaO 是网络外体氧化物, Ca^{2+} 离子的配位数一般为 6,有极化桥氧和减弱硅氧键的作用。 CaO 的引入可以降低玻璃的高温粘度。玻璃中 CaO 含量过多,一般会使玻璃的料性变短,脆性增大。

MgO 在硅酸盐矿物中存在着两种配位状态(4 或 6),但多数位于八面体中,属网络外体。在钠钙硅玻璃中,若以 MgO 取代 CaO ,将使玻璃结构疏松,导致玻璃的密度、硬度下降,但却可以降低玻璃的析晶能力和调节玻璃的料性。含镁玻璃在水和碱液作用下,易在表面形成硅酸镁薄膜。在一定条件下剥落进入溶液,产生脱片现象。

BaO 是网络外体,它具有提高玻璃折射率、色散、防辐射和助熔等特性。

ZnO 能适当提高玻璃的耐碱性,但用量过多会增大玻璃的析晶倾向。

PbO 具有如图 1-8 所示的晶体结构,铅离子为八个氧离子所包围,其中四个氧离子与铅离子距离较远(0.429nm),另外四个较近(0.23nm),形成不对称配位。铅离子外层的情

性电子对受较近四个氧的排斥,推向另外四个氧离子一边,因此在晶态 PbO 中组成一种四方锥体 $[PbO_4]$ 的结构单元,如图 1-9。一般认为,在高铅玻璃中均存在这种四方锥体,它形成一种螺旋形的链状结构,在玻璃中与硅氧四面体 $[SiO_4]$ 通过顶角或共边相连接,形成一种特殊的网络。这种网络使 PbO—SiO₂ 系统具有很大的玻璃形成区,同时也决定了氧化铅在硅酸盐熔体中的高度助熔性。

(3)其它金属氧化物

玻璃中的 Al^{3+} 离子与在硅酸盐矿物中一样,有两种配位状态。在钠硅酸盐玻璃中,当 Na_2O/Al_2O_3 大于 1 时, Al^{3+} 均位于四面体中,而 Na_2O/Al_2O_3 小于 1 时,则作为网络外体位于八面体中,当 Al^{3+} 位于铝氧四面体 $[AlO_4]$ 中时,则与硅氧四面体组成了统一的网络。在一般的钠钙硅玻璃中,引入少量的 Al_2O_3 , Al^{3+} 就可以夺取非桥氧形成铝氧四面体进入硅氧网络之中,把由于 Na^+ 离子的引入而产生的断裂网络通过铝氧四面体重新连接起来,使玻璃结构趋向紧密,并使玻璃的许多性能得以改善。但它对玻璃的电学性能有不良影响,在硅酸盐玻璃中,当以 Al_2O_3 取代 SiO_2 时,介电损耗和导电率上升,故在电真空玻璃中一般不含或少含 Al_2O_3 。

B_2O_3 是玻璃形成氧化物,有良好的助熔性,可降低玻璃的高温粘度和提高玻璃的低温粘度,但使用 B_2O_3 时要注意硼反常现象。

La_2O_3 是玻璃网络外体,具有提高玻璃化学稳定性,降低热膨胀系数,改善加工性能的作用。主要用于制造折射、低色散光学玻璃和电极玻璃。

除此以外还有用于制造熔点玻璃和防辐射玻璃的 Bi_2O_3 ;常用作微晶玻璃成核剂的 ZrO_2 和 TiO_2 等,这些就不再一一赘述。

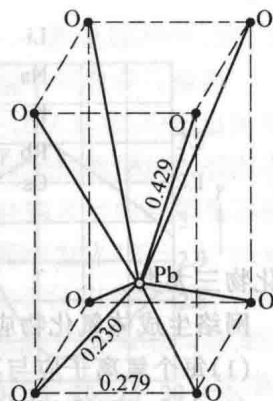


图 1-8 正方形 PbO 原子间距 (nm) 示意图

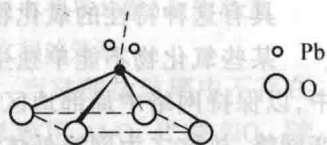


图 1-9 PbO 结构

1.2 玻璃的生成规律及其相变

目前制备玻璃态物质(非晶态固体)的方法很多,除传统的熔体冷却法外,还有气相沉积法,液相沉积法,电沉积法,真空蒸发法及熔胶-凝胶法等。但大宗的工业化生产仍采用熔体冷却法,其产品中用途最广、用量最大的为氧化物玻璃,故在此以氧化物玻璃为对象来讨论一元和多元氧化物在熔体冷却条件下的玻璃生成规律,以及熔体和玻璃体的相变。

1.2.1 影响玻璃生成的因素

1. 热力学条件

玻璃态物质与相应结晶态物质相比具有较大的内能,因此它总是有降低内能向晶态转变的趋势,所以通常说玻璃是不稳定的或亚稳的,在一定的条件下(如热处理)可以转变为多晶体。玻璃一般是从熔融态冷却而成。在足够高的熔制温度下,晶态物质原有的晶

格和质点的有规则排列被破坏,发生键角的扭曲或断键等一系列无序化现象,它是一个吸热的过程,体系内能因而增大。然而在高温下, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 中的后一项起主导作用,而代表焓效应的 ΔH 项居于次要地位,体系具有最低自由能组态,从热力学上说熔体属于稳定相。当熔体温度降低时, $-T\Delta S$ 项逐渐转居次要地位,而与焓效应有关的因素(如离子的场强,配位等)则逐渐增强。当降到某一定的温度时(例如液相点以下), ΔH 对自由能的正的贡献超过溶液熵的负的贡献,使体系自由能相应增大,而处于不稳定状态,故在液相点以下,体系往往通过分相或析晶的途径放出能量,使其处于低能量的稳定态。

2. 动力学条件

从动力学的角度讲,析晶过程必须克服一定的势垒,包括成核所需建立新界面的界面能以及晶核长大所需的质点扩散的激活能等。如果这些势垒较大,尤其当熔体冷却速度很快时,粘度增加甚大,质点来不及进行有规则排列,晶核形成和长大均难于实现,从而有利于玻璃的形成。

由此可见,生成玻璃的关键是熔体冷却速度(即粘度增大速度),故在研究物质的玻璃生成能力时,必需指出熔体的冷却速度和熔体数量(体积)的关系(因熔体的数量与冷却速度成反比)。

为了确定某一熔体究竟需要多快的冷却速度才能防止结晶,必须选定可测出的晶体大小。玻璃中能测出的最小晶体体积与熔体之比约为 10^{-6} (即结晶容积分率 $V_L/V = 10^{-6}$)。由于晶体的容积分率与描述成核和晶体长大过程的动力学参数有密切的联系,为此提出了熔体在给定温度和给定时间条件下,微小体积内的相转变动力学理论。作为均匀成核过程(不考虑非均匀成核),在时间 t 内单位体积的结晶 V_L/V 可描述如下

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

式中 I_r ——单位体积内结晶频率(晶核形成速度);
 u ——晶体生长速度。

$$I_r = T/T_m \quad \Delta T_r = \Delta T/T_m$$

式中 ΔT ——过冷度;
 T_m ——熔点。

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

$$f_s = \frac{10^3}{\eta} e^{(-B/T_r^2 \cdot \Delta T_r^2)} \quad (1-3)$$

式中 a_0 ——分子直径;
 K ——波尔兹曼常数;
 ΔH_f ——熔化热;
 η ——粘度;
 f_s ——晶液界面上原子易于析晶或溶解部分与整个晶面之比;
 R ——气体常数;

B ——常数；
 T ——实际温度。

当 $\Delta H_f/T_m < 2R$ 时, $f_s \approx 1$
 当 $\Delta H_f/T_m > 4R$ 时, $f_s = 0.2\Delta T$

选择一定的结晶容积分率(如 $V_L/V = 10^{-6}$), 利用测得的动力学数据, 并通过公式(1-1), (1-2), (1-3) 就可以定出某物质在某一温度形成结晶容积分率所需的时间, 并可得一列温度所对应的时间, 从而给出温度、时间转变之间的关系曲线, 即所谓三 T 图。

图 1-10 示出了 SiO_2 的“ $T-T-T$ ”曲线。利用图和公式(1-1)就可得出防止产生一定容积分率结晶的冷却速度。由 $T-T-T$ 曲线“鼻尖”之点可粗略求得该物质形成玻璃的临界冷却速度 $(\frac{dT}{dt})_c$, 即

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_N}{\tau_N}$$

式中 $\Delta T_N = T_m - T_N$;

T_N ——为 $T-T-T$ 曲线“鼻尖”之点的温度;

τ_N ——为 $T-T-T$ 曲线“鼻尖”之点的时间。

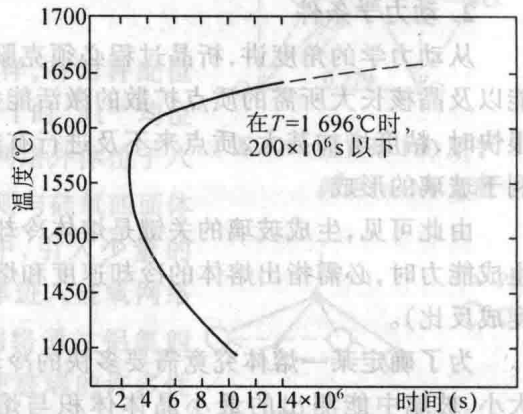


图 1-10 SiO_2 的 $T-T-T$ 曲线
 (结晶容积分率 = 10^{-6})

应该指出, 以下两个因素对玻璃的形成起很大的影响: (1) 为了增加结晶势垒, 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。(2) 在相似的粘度 - 温度曲线情况下, 具有较低的熔点, 玻璃态易于获得。

1.2.2 熔体和玻璃体的相变

研究熔体和玻璃体的相变, 对改变和提高玻璃的性能、防止玻璃析晶以及对微晶玻璃的生产都有重要的意义。这里所讨论的相变, 主要是指熔体和玻璃体在冷却或热处理过程中, 从均匀的液相或玻璃相转变为晶相或分解为两种互不相溶的液相。

1. 熔体和玻璃体的成核过程

晶体从熔体或玻璃体中析出一般要经过晶核形成和晶体长大两个步骤, 晶核的形成表征新相的产生, 晶体的长大是新相进一步的扩展。

(1) 均匀成核

均匀成核是指在宏观均匀的玻璃中, 在没有外来物参与下与相界、结构缺陷等无关的成核过程, 又称为本征成核或自发成核。

当玻璃熔体处于过冷态时, 由于热运动引起组成和结构上的起伏, 一部分变成晶相。晶相内质点的有规则排列导致体积自由能减小。然而在新相产生的同时, 又将在新生相和液相之间形成新的界面, 引起界面自由能的增加, 对成核造成势垒。当新相颗粒太小时, 界面对体积的比例增大, 整个体系自由能增大。当新相达到一定大小(临界值)时, 界面对体积的比例就减小, 系统的自由能减小, 这时新生相就可能稳定成长。这种可能稳定