

材料科学与技术丛书

(第9卷)

玻璃与非晶态材料

科学出版社

材料科学与技术丛书(第9卷)

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

玻璃与非晶态材料

〔法〕J. 扎齐斯基 主编

于福熹 侯立松 等译

科学出版社

2001

图字：01-97-1620 号

图书在版编目(CIP)数据

玻璃与非晶态材料/[法]J. 扎齐斯基主编, 干福熹、侯立松
等译. -北京: 科学出版社, 2001

(材料科学与技术丛书: 第9卷)

书名原文: Glasses and Amorphous Materials

ISBN 7-03-007804-7

I. 玻… I. ①扎… ②干… ③侯… II. ①玻璃-材料
②非晶态-材料 N. TQ171. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 34606 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年2月第一版 开本: 787×1092 1/16

2001年2月第一次印刷 印张: 46 1/2

印数: 1-2 500

字数: 1 080 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈杨中〉)

《材料科学与技术》丛书 中文版编委会

主编

师昌绪 国家自然科学基金委员会
柯俊 北京大学
R. W. 卡恩 英国剑桥大学

成员 (以姓氏笔画为序)

丁道云 中南工业大学
于福熹 中国科学院上海光机研究所
叶恒强 中国科学院金属研究所
刘嘉禾 北京钢铁研究总院
朱逢吾 北京大学
朱鹤孙 北京理工大学
吴人洁 上海交通大学
闵乃本 南京大学
周邦新 中国核动力研究设计院
柯伟 中国科学院金属腐蚀与防护研究所
施良和 中国科学院化学研究所
郭景坤 中国科学院上海硅酸盐研究所
徐僖 四川大学
徐元森 中国科学院上海冶金研究所
黄勇 清华大学
屠海令 北京有色金属研究总院
雷廷权 哈尔滨工业大学
詹文山 中国科学院物理研究所
颜鸣皋 北京航空材料研究院

总 译 序

20 世纪 80 年代末,英国剑桥大学的 R. W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的 P. 哈森教授和美国康乃尔大学的 E. J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology)丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于 80 年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering)问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果,既深刻阐述了有关的基础理论,具有很高的学术水平,又密切结合生产实际,实用价值较强。

该丛书共 19 卷(23 分册),分三大部分:第 1—6 卷主要阐述材料科学的基础理论;第 7—14 卷重点介绍材料的基本性能及实际应用;第 15—19 卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域,系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述,并附以大量图表加以说明,使其内容更加全面、翔实,论述也比较严谨、简洁。

有 400 余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作,从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献,从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展,我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的 1/3,国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此,把该丛书译成中文出版,不但适应我国国情,可以满足广大科技人员的需要,而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此,几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国 VCH 出版社经过谈判,于 1996 年 10 月达成协议,该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面,我们成立了以师昌绪、柯俊、R. W. 卡恩为主编,各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量,各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的,他

作为长期从事材料科学研究的学者,十分理解出版本丛书的重大意义,购买本丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的,特此对他表示感谢。另外,本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹,或出自有关课题组和单位,我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的感谢。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R. W. 卡恩教授,他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀,为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础,它关系着民族复兴的大业。最近几年,我国传统材料的技术改造,以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势,国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等,有的已具有较高水平,但由于这一领域的广泛性和迅速发展,这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求,以及我国生产和研究工作的需要。他山之石,可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下,众煦漂山,集腋成裘,将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信,本丛书的出版,必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世,原著插图中的英文说明一律未译,各卷索引仍引用原著的页码,这些页码大致标注在与译文相应的位置上,以备核查。

由于本丛书内容丰富,涉及多门学科,加之受时间所限,故译文中难免存在疏漏及不足之处,请读者指正。

师昌绪

柯俊

1998年3月于北京

丛书序

材料是多种多样的,如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料,它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念,不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为,而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学,现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状,定义它的性质和范围,以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充,主要论及材料的工艺。目前,它已变成一门极复杂的技艺,特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷(事实上对古老的材料)也是如此。于是读者会发现,现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然,其它的书籍中也会论及这些题目,它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家(或想成为专家的人)阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料,而是想创立自己的丛书,以便放在手边经常参考或系统阅读;同时我们尽力加快出版,以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细,而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者,不仅包括材料科学工作者和工程师,而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式,有些卷着眼于应用(核材料、生物材料),有些卷则偏重于性能(相变、表征、塑性变形和断裂)。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中,而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中,有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体,本丛书完成时将刊出一卷累积的索引,以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员,他们为收集资料并最后出书,对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory

博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)

P. 哈森 (Göttingen)

E. J. 克雷默 (Ithaca)

1991 年 4 月

前 言

玻璃 (glasses) 和无定形固体 (amorphous solids) 实质上都是非晶态材料 (non-crystalline materials)。在某些情况下, 玻璃态 (glassy)、无定形态 (amorphous) 和非晶态 (non-crystalline) 这三个术语是同义词; 而在另一些场合, 玻璃只是非晶态固体的一个分支, 它具有玻璃转变温度, 除玻璃而外的其它非晶态固体则统称为无定形固体。由此可见, 玻璃和无定形固体之间的区分仅有学术意义, 这种区分方式尚未被普遍接受。

制取玻璃一般是将过冷液体以较快的速度冻结以避免晶化, 这种工艺使得液体的结构无序性在固体中保持下来, 从而得到非晶态固体 (玻璃)。

历史上, 自远古以来人们就知道将石英与适当的氧化物熔剂一起熔化制造传统的硅酸盐玻璃, 这是最古老的人造材料之一。

即使在今天, 几乎所有的工业玻璃仍是以硅酸盐成分为基础的。此外, 其它一些系统的玻璃也制造成功, 这使玻璃一词逐渐演变而具有非晶态固体的含义, 导致了玻璃态 (vitreous state) 概念的形成。更概括地说, 玻璃用来描述结构无序、甚至在一个规则的晶格中所冻结下来的结构无序, 例如自旋玻璃 (spin glass)、偶极玻璃 (dipolar glass) 和玻璃晶体 (glass crystal)。此外, 用熔体淬冷以外的其它方法也能得到非晶态材料。例如, 将气体冷凝在冷却的基片上或利用辐射损伤和冲击波的作用等使晶格排列无序化。溶液反应也能用来经过前驱体结构 (例如凝胶) 制造玻璃。

玻璃态材料定义的这种扩展与其技术应用的多样化同时发生。传统玻璃在建筑、交通运输、包装和照明领域中仍是不可缺少的材料, 与此同时, 在光学、电子学、光电子学 (例如激光、光纤、微电子学以及能量转换器件等) 甚至医药 (修补用生物材料) 方面应用的越来越尖端的玻璃也不断地开发出来, 而制造这些新玻璃的方法往往与传统的方法完全不同。

从基础研究的角度看, 玻璃缺乏如晶体那样的空间周期性, 因此对玻璃结构的描述遇到了众所周知的困难。由于不可能使用晶体中的平移群理论, 对实验结果的解释也遇到了严重障碍。为了得到非常有限的结构信息, 往往不得不运用许多方法。我们现在对于玻璃态材料结构的知识远不能令人满意, 况且所用研究方法的复杂性一直在增加。

本书旨在从基础和应用两个角度向读者介绍玻璃和无定形材料的主要方

面。

第1章介绍传统的玻璃工艺,以及以玻璃的不同熔化方法和成型方法的出现为标志的玻璃工艺的历史发展,并以相当的篇幅论述具有不同实际应用的硅酸盐基玻璃成分的定量计算以及澄清工艺问题。

第2章包含了获得非晶态材料的其它方法,这些方法大都应用于高技术新玻璃的制备。

第3章呈现给读者的是基于核化理论的玻璃化问题的理论,并论述玻璃态材料的弛豫现象。

第4章处理的是无序材料的结构模型,重点放在X射线衍射和中子衍射方法上。本章补充了丛书第一卷中的有关论题。

第5章将对各种氧化物玻璃按传统的方式作介绍,并讨论成分变化对玻璃性质的影响。

第6章是关于用现代离子注入技术对玻璃进行改性的,特别是对用于电子和光电子器件的新玻璃,这是一个重要的课题。

第7章对硫族化合物玻璃予以广泛的论述。对无序材料的电子性质、主要的光谱方法、重要的电子学应用和光学应用给出一个总览。

第8章讨论的是卤化物玻璃。由于其低损耗性质,卤化物玻璃是非常有希望的光纤材料之一。

第9章介绍金属玻璃的若干方面,主要是它们的扩散性质和各种应用。丛书第1卷和第15卷中也有一些章节涉及到金属玻璃的某些内容,可以作为本章的补充。

第10章涉及各种玻璃态碳材料,介绍它们的工业合成方法。

第11章描述分子型有机玻璃的热力学、动力学和一些实验结果,这也是对第3章和第5章的补充。本章中有相当长的一节是关于弛豫光谱学的。

第12章所论述的玻璃的光学性质是玻璃科学的一个重要方面,本章不仅包括一般的光学应用,还涉及较新领域更复杂的应用方面(例如激光器和光电子应用)。

第13章讨论玻璃机械性质,主要对象是氧化物玻璃,并对脆性断裂和静态疲劳问题作广泛的介绍,给出玻璃转变温度以上非线性机械性质的一些结果。

第14章讨论玻璃(主要是氧化物玻璃)的离子导电性,这对第7章是一种补充。

第15章介绍玻璃在通信技术中的最新应用,包括光学纤维的制备和性

质，纤维光学以及进一步的发展。

尽管本书还有不足之处，但我希望它对于学生和对玻璃科学感兴趣的研究人员来说是一本有用的手册和指南。

J. 扎齐斯基

Montpellier, 1991 年 5 月

Materials science and technology; a comprehensive treatment/
ed. by R. W. Cahn . . . - Weinheim; New York; Basel;
Cambridge; Tokyo; VCH.

Glasses and Amorphous Materials/Vol. ed. : Jerzy Zarzycki. - Weinheim;
New York; Basel; Cambridge; Tokyo; VCH.

(Materials science and technology; Vol. 9)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of
Germany), 1991

目 录

1 古典玻璃工艺	(1)
2 获得玻璃和无定形材料的特殊方法	(73)
3 玻璃形成和弛豫	(98)
4 非晶态固体结构模型	(148)
5 氧化物玻璃	(241)
6 离子注入玻璃的光学和磁学性质	(287)
7 硫族化合物玻璃	(325)
8 卤化物玻璃	(394)
9 金属玻璃	(427)
10 玻璃态碳	(475)
11 有机玻璃和聚合物	(498)
12 玻璃的光学性质	(539)
13 玻璃的力学性质	(583)
14 玻璃的电学性质	(628)
15 光纤的材料工艺学	(659)
索引	(685)

1 古典玻璃工艺

Michael Cable

Division of Ceramics, Glasses and Polymers, School of Materials,

University of Sheffield, Sheffield, U. K.

(姜淳 译 姜中宏 侯立松 校)

目 录

1.1 玻璃工艺的发展历史	6
1.1.1 引言	6
1.1.2 玻璃工艺的开端	6
1.1.3 18 世纪	8
1.1.4 19 世纪	10
1.1.5 20 世纪	12
1.2 玻璃成分的选择	15
1.2.1 对用户重要的性质	17
1.2.2 对生产者重要的性质	17
1.2.3 玻璃成分的选择	18
1.2.4 组成-性质关系	18
1.2.5 组成-性质关系模型	19
1.2.5.1 黏度-温度关系	20
1.2.5.2 液相线温度	21
1.2.5.3 比热	22
1.2.5.4 热导率	22
1.2.5.5 小结	24
1.2.6 玻璃成分选择的现代方法	26
1.2.7 原料的选择	27
1.3 玻璃的熔化	27
1.3.1 引言	27
1.3.2 能量要求	28
1.3.2.1 反应焓	28
1.3.2.2 显热	28
1.3.3 制备	29
1.3.4 熔化的各阶段	29
1.3.4.1 配合料加热	29
1.3.4.2 初期熔化反应	31
1.3.4.3 澄清	37

1.3.4.4 玻璃熔体的均匀化	43
1.3.4.5 现代窑炉	48
1.4 玻璃成形	51
1.4.1 引言	51
1.4.2 玻璃器皿	52
1.4.3 玻璃灯泡	56
1.4.4 玻璃平板	57
1.4.4.1 引言	57
1.4.4.2 玻璃平板生产方法	58
1.4.4.3 浮法玻璃	60
1.4.5 玻璃棒和玻璃管	63
1.4.5.1 Danner 法	63
1.4.5.2 垂直拉引法	64
1.4.6 玻璃纤维	64
1.4.6.1 引言	64
1.4.6.2 拉丝的物理基础	65
1.4.6.3 玻璃纤维生产工艺	66
1.4.6.4 连续纤维	66
1.4.6.5 非圆形棒管和纤维	67
1.5 抛光	67
1.5.1 机械抛光	67
1.5.2 酸抛光	68
1.6 参考文献	69

符号与缩语表

A	波幅
A	Vogel-Tammann-Fulcher 公式参数
A_0	波的初始振幅
a	椭圆形夹杂物的半径或长半轴
a_0	圆球的初始半径
a_0	式(1-1), (1-2) 和式(1-4) 中的常数项
a_i	式(1-1) 和式(1-2) 中第 i 项的系数
b	式(1-43) 中的系数
b	椭圆形夹杂物的短半轴
B	Vogel-Tammann-Fulcher 公式参数
B	瓶子生产速率
C_a	气泡半径为 a 时在液体中的溶解浓度
C_s	气泡内气体的浓度
C_∞	远离气泡熔体中的均相溶解浓度
C_{EQ}	熔体与石英颗粒接触处二氧化硅的平衡浓度

C_t	在时间 t 时液体中所溶解的二氧化硅浓度
$\hat{C}$	无量纲浓度 ($0 < \hat{C} < 1$)
c	比热
c_i	组分 i 的浓度
ΔC	驱动溶解的浓度差
d	浮法玻璃带的平衡厚度
D	扩散系数
E	变形夹杂物的无量纲平衡形状
E_1	变形夹杂物的近似无量纲平衡形状
E_2	定义变形夹杂物近似无量纲平衡形状的参数
E^*	粘滞流动的活化能
F_i	气体 i 的无量纲溶解浓度
$F(\sigma)$	单位长度净表面张力
$F(p)$	单位长度净压力
g	重力加速度
g_i	气泡中气体 i 的摩尔分数
G	剪切速率
H	焓
h	浮法玻璃带距锡槽表面的高度
h	玻璃熔体的深度
I	描述多组分气泡初期行为的参数
k_B	玻尔兹曼常量
k	式(1-19), (1-20), (1-42) 和式(1-44) 中的常数
l	一维尺寸
L	拉丝漏孔长度
m	系统中组分的数目
M	通过漏孔的质量流速
n	自由度数目
n	某组分的摩尔数
n	折射率
n	多项式中的项数
N	单位体积熔体中给定尺寸气泡的总数
p	压力
p	硅酸盐液体中二氧化硅的摩尔数
Δp	由于表面张力引起的压力差或过剩压力
R	气体常数
R	圆球的无量纲半径

R	原子或分子的半径
s	固有应变
s_a	与周围熔体黏度不同的夹杂物 a 轴方向的固有应变
s_{aH}	在相同黏度的介质中夹杂物在 a 轴方向上的固有应变
S	确定多组分气泡最后行为的参数
T	温度
T_i	界面温度
t	时间
U	速度矢量
V	体积
w	壁厚
X	某性质的数值
X	某成分的摩尔分数
x	气泡直径
y	反应产物层厚度
z	圆球单位体积中反应产物的体积
z	二氧化硅的摩尔数
α	角度
α	吸收系数
α	已反应的质量分数
α	热扩散系数
α_i	气体 i 的 Ostwald 溶解度系数
β	圆球的生长速率参数
γ	Appen 性质计算中的辅助参数
δ	浓度界面层厚度
λ	电磁辐射波长
λ	液体上波的波长
λ	热导率
λ	无量纲黏度参数
λ_0	真热导率
λ_R	辐射热传导的表观热导率
η	黏度
φ	液体中气体的有效溶解度
φ	Appen 性质计算中的辅助参数
Θ	温度($^{\circ}\text{C}$)
Θ_0	Vogel-Tammann-Fulcher 公式中的温度常数
θ	角度