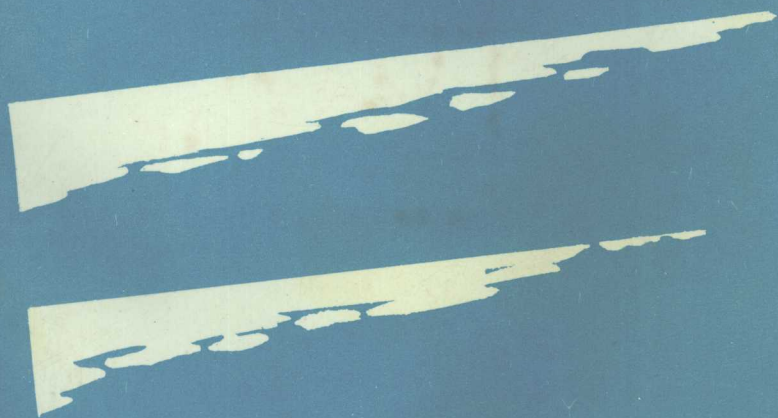


玻璃风化及其防止法

BOLI FENGHUA JIQI FANGZHIFA

高名苓 编著



武汉工业大学出版社

玻璃风化及其防止法

江苏工业学院图书馆
藏书章

• 武 汉 •

编著者 葛名琴

1985年9月于武汉

(鄂)新登字 13 号

图书在版编目(CIP 数据)

玻璃风化及其防止法/高名苓编著,一武汉:武汉工业大学出版社,
1995.12

ISBN7-5629-1064-2/TQ·116

I. 玻… II. 高… III. 玻璃-风化(化学)-基本知识
IV. TQ171.6

武汉工业大学出版社出版发行

(武汉武昌珞狮路 14 号)

各地新华书店经销

武汉工业大学出版社印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:8.875 字数:240千字

1995年12月第1版 1995年12月第1次印刷

印数:1—2000册 定价:8.00元

内容提要

本书分为五章。第一章绪论,叙述了与风化相关的玻璃材料的性质;第二章玻璃的风化,阐述了风化理论、风化程度的观测和影响风化程度的因素;第三章玻璃风化的识别及检查方法,介绍了近 30 年来国内外常用的方法;第四章玻璃风化的防止方法,讨论了防止玻璃风化的表面处理法等;第五章玻璃的除霉(除风化物),推荐了几种简易可行的除霉方法。

本书所介绍的都是些实际经验、实验研究内容,具体且实用。本书对研究玻璃产品风化的产生和防止风化很有参考价值,适用于从事玻璃生产、加工和研制的技术人员和有关院校师生阅读。

前 言

用传统的熔融法制备玻璃产品工艺过程中,为了降低成本,选用了纯碱(Na_2CO_3)为助熔剂,随之而带来的是玻璃制品在一定条件下易风化(Weathering),俗称发霉。

玻璃的风化是其贮运过程中出现的问题。风化后的玻璃制品表面会失去光泽,失去透明,呈现彩虹、白斑或贴片现象等。

为了提高玻璃制品的抗风化程度,国内外学者常常从研究玻璃的化学稳定性方面来寻求新方法,生产厂家则是采用不同方法或同时采用几种方法,力图将风化带来的损失降低到最小程度。

但是,到目前为止,还缺少一部比较系统的著作可供参考。面对这种情况,作者与本专业部分师生一起,参阅了国内外有关文献,进行了系统研究,编写了这本书。由于作者水平有限,对国内外的情况也缺乏系统的了解,书内所提出的数据和论点错误在所难免,恳请读者提出宝贵意见。

实验过程中所用样品来自洛阳玻璃厂、南宁浮法玻璃厂、珠海兴业钢化玻璃厂、上海耀华玻璃厂、秦皇岛浮法玻璃工业性试验基地、自贡玻璃厂、湖北玻璃厂等,在此表示感谢。

研究实验期间,作者曾多次得到日本工学院大学境野照雄教授和日本岗山大学高桥克明教授的指导,谨表衷心感谢。

曾参加部分实验研究与整理资料的有:教师张兆艳、李利、李新菊;硕士研究生王升高;本科学生文敏、杨京安、江幼亭、郭回、梁青山、黄凌开、袁令海、王友军、林良才、周红艳、周治州、陈东才、何威等。

本书由中国洛阳浮法玻璃集团公司董延庆总工程师主审,在此表示衷心感谢。

编著者 高名苓

1995年9月于武汉

目 录

1 绪论	(1)
1.1 玻璃材料	(1)
1.1.1 研究玻璃材料结构的重要意义	(1)
1.1.2 玻璃的表面结构与表面缺陷	(3)
1.1.3 玻璃结构和化学稳定性间的关系	(9)
1.2 平板玻璃在储运过程中的风化(发霉)	(20)
1.2.1 平板玻璃对气候的敏感性	(20)
1.2.2 大气对硅酸盐玻璃表面的作用	(26)
1.2.3 平板玻璃包装、储存和运输中的问题	(34)
1.3 玻璃向提高抗风化程度发展	(40)
1.3.1 理论工作者与实际工作者对玻璃的不同要求	(40)
1.3.2 经验与科学研究	(40)
1.3.3 多元系统中的工艺技术区	(41)
2 玻璃风化	(45)
2.1 风化理论	(45)
2.1.1 风化	(45)
2.1.2 风化机理的研究	(46)
2.1.3 玻璃中的离子扩散	(53)
2.1.4 玻璃受侵蚀的热力学与动力学	(67)
2.1.5 玻璃受侵蚀后的浓度断面分析	(76)
2.2 风化程度的观测	(78)
2.2.1 观测方法的确定	(78)
2.2.2 风化程度的观测	(81)
2.3 影响风化程度的因素	(92)
2.3.1 玻璃组成	(92)

2.3.2	表面吸附	(107)
2.3.3	表面结露	(117)
2.3.4	表面蒸发及分解	(127)
2.3.5	表面分相	(132)
2.3.6	表面析晶	(138)
2.3.7	热处理	(147)
3	玻璃风化的识别及检查方法	(158)
3.1	风化的识别及检查方法	(158)
3.1.1	目测外观形貌法	(158)
3.1.2	表面析碱法	(161)
3.1.3	表面吸水量法	(169)
3.1.4	质量变化法	(172)
3.1.5	混浊度测量法(Hazemeter法)	(173)
3.1.6	表面膜厚法	(174)
3.1.7	显微镜法	(176)
3.1.8	X射线光电子能谱法(XPS法或ESCA法)	(180)
3.2	风化的识别及检查方法的选用	(185)
3.2.1	生产监控	(185)
3.2.2	应用与研究	(186)
4	玻璃风化的防止方法	(188)
4.1	表面处理法	(188)
4.1.1	气体处理法	(188)
4.1.2	盐类处理法	(193)
4.1.3	酸类处理法	(203)
4.1.4	胺类与酰胺类处理法	(205)
4.1.5	有机防雾剂处理法	(208)
4.2	电化学处理法	(219)
4.2.1	电化学处理与玻璃表面的化学稳定性	(220)
4.2.2	电化学处理法	(223)
4.3	其它防风化法	(235)
4.3.1	洒防霉粉法	(235)

4.3.2 夹纸法	(244)
5 玻璃除霉及其方法	(256)
5.1 玻璃表面的清洁度及其判断法	(256)
5.2 玻璃除霉	(257)
5.3 玻璃除霉法	(272)

4.3.1 玻璃材料 4.3.2 夹纸法 (244)

5 玻璃除霉及其方法 (256)

从门捷列夫开始研究玻璃到现在,已经有100多年了,伏列别杰夫创立关于玻璃结构第一学说——基于学说到现在,也已经70多年了。几千年来,对物质的玻璃态和玻璃结构的研究,已经获得许多重大成就,掌握了各种玻璃态的基本规律,提出了许多研究玻璃态物质及其性能的方法。

随着这些研究工作的进展,出现了许多具有特殊性能的新型玻璃,例如,化学稳定性良好的玻璃,高耐磨蚀玻璃等。到目前为止,对玻璃态系统的规律性掌握还不全面,存在各种玻璃态的学说这一事实,说明目前还没有一个全面的,得到公认的玻璃态理论。玻璃的一些重要性能也还没有解决。

研究物质的玻璃态和玻璃结构,具有下列重要意义:

从基础理论方面来说,玻璃态是物理学中尚未解决的重大问题。

人们对物质各种状态的认识,在气态和固态方面比较完善。例如,从热力学,存在理想气体和理想晶体的概念,所谓理想气体,就是在常压和压强和压力之下,气体中分子之间的作用力小到可以忽略不计的程度(其体积和压力、温度的关系可以用 $pV = RT$ (R为常数)和 $p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$ 表示,任何理想气体,1摩尔体积中所含的分子数恒相等,和理想晶体,就是指相邻间隔内没有“缺陷”,晶格中没有空位,没有杂质,等等。

理想气体的定律,正是目前理论物理学家的一个研究对象。液态

1 绪 论

1.1 玻璃材料

1.1.1 研究玻璃材料结构的重要意义

从门捷列夫开始研究玻璃到现在,已经有 100 多年了;从列别杰夫创立关于玻璃结构第一学说——晶子学说到现在,也已经 70 多年了。几十年来,对物质的玻璃态和玻璃结构的研究,已经获得了许多重大成就,掌握了一些玻璃态的基本规律,提出了许多研究玻璃态物质及其性能的方法。

随着这些研究工作的进展,出现了许多具有特殊性能的新型玻璃。例如:化学稳定性良好的玻璃、高耐腐蚀玻璃等。

但到目前为止,对玻璃态系统的规律性掌握还不全面。存在各种玻璃结构学说这一事实,说明目前还没有一个全面的,得到公认的玻璃结构理论。玻璃的一些重要性能也还没有解决。

继续研究物质的玻璃态和玻璃结构,具有下列重要意义:

(1) 从基础理论方面来说,玻璃态是物理学中尚未解决的重大问题之一。

人们对物质各种状态的认识,在气态和固态方面比较完善。例如,从理论上,存在理想气体和理想晶体的概念。所谓理想气体,就是指在任何温度和压力之下,气体中分子之间的作用力小到可以忽略不计的程度;其体积和压力、温度的关系可以用 $pV = c(T = \text{常数})$ 和 $V = kT(p = \text{常数})$ 来表示。任何理想气体,1 摩尔体积中所含的分子数都相等。所谓理想晶体,就是指结构间隔内没有“镶嵌”,晶格中没有空位,没有错位。

理想液体的定律,正是目前理论物理学家的一个研究对象。液态

是介于气态和晶态之间的一种物质状态,而玻璃态则又是从液态到晶态的过渡态。液态结构的理论还在发展中,玻璃结构的理论也在发展中,因此液态和玻璃态的研究工作是互依互补的。

在前苏联第三次玻璃态会议上,叶尔莫林科(И. Н. Ермоленко)提出了理想玻璃的概念。他说:“理想玻璃的结构应当是均匀的、立体的、不规则的网状体,玻璃中的所有化学元素都参加这一网状体的形成”。看来这一个概念还不够全面。如果能够认识理想玻璃和真实玻璃之间的差别,象已经认识到的理想气体的真实气体之间及理想晶体和真实晶体之间的差别那样,那么许多理论问题就容易解决了。

(2)若采纳连续不规则网状学说,否定玻璃中形成固定化合物,则要解释玻璃中的某些组分对玻璃化学稳定性的影响往往是不可想象的。

(3)了解玻璃结构,对进一步改进玻璃的性能是十分重要的。列别杰夫认为,玻璃不是性能只取决于成分的无定形体,结构变化的结果也可能引起玻璃性能的重大变化。例如:玻璃在分相和析晶后,改变了风化程度。

(4)解决玻璃的使用性能。例如:一些研究玻璃结构理论的学者,根据玻璃结构的研究,提出了提高玻璃化学稳定性这一重要使用性能的方向。

现状与展望⁽¹⁾:70年代关于普通玻璃和其他特种非晶态固体的研究非常活跃并富有成果。其主要原因有三。首先,约20年前即在理论上认为,若晶体生长得以抑制,所有液体都可以变成玻璃态。其次,实验研究表明,很多非晶态固体可通过熔体冷却以外的其他过程而制得。例如,用气相技术制造高纯玻璃纤维,液态金属快速淬火成金属玻璃,用胶凝方法制备新型氧化物玻璃及新型卤化物、硫化物和氮化物玻璃,这些都是具代表性的实例。第三,从工业角度看,玻璃比晶体容易制备,而且玻璃可在电子学中发挥重要的作用。

玻璃科学的前景很广阔,可以利用整个的元素周期表来研究和

探寻新型的玻璃。当然还有许多科学课题留待解决。关于化学组成与结构和性质之间的关系还远未从科学上弄清楚。其中包括化学稳定性,特别是耐碱性能,以及弹性模量等。将来这些问题的解决无疑将导致许多有用玻璃产品的问世。

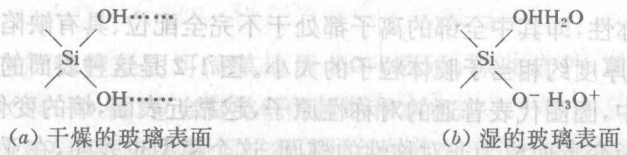
自 1949 年以来,中国的玻璃研究和发展取得了很大成就^[2],有关部门进行了一系列研究工作,如:玻璃的生成和析晶过程、机械和弹性、光学和光谱性质、电学和电子学性质等实验结果;进行了玻璃性质和化学成分关系的研究并发展了玻璃物理性质的计算方法,对一些新的玻璃系统也开始了研究。

1.1.2 玻璃的表面结构与表面缺陷

氧化物玻璃是由结构网络形成,每个阳离子被数目相当于其配位数的氧离子所围绕。由于玻璃中多数阳离子很小,且具有高的场强,它们对附近的离子施加一定的作用力。在玻璃内部,这些力可以认为是平衡的,但在表面上则不然,其中每个阳离子所围绕的氧离子数目得不到满足,结果形成了表面力,即形成了表面自由能,它决定了玻璃的表面张力、摩擦力以及表面吸湿性等性能,并赋予玻璃表面较大的活泼性。

1.1.2.1 玻璃自然表面的结构

在室温或稍高于室温的条件下,新鲜的玻璃表面,将从周围环境中吸附水分及油脂,有时造成选择性部分溶解。吸附水以 OH^- 基的形式与 Si^{4+} 相结合,影响玻璃表面的结构。由于 OH^- 离子能形成氢键,并吸附其它物质,因此清洁的玻璃表面能被水、乙醇或硫酸完全浸润^[3]。详见图 1-1 玻璃表面模型。



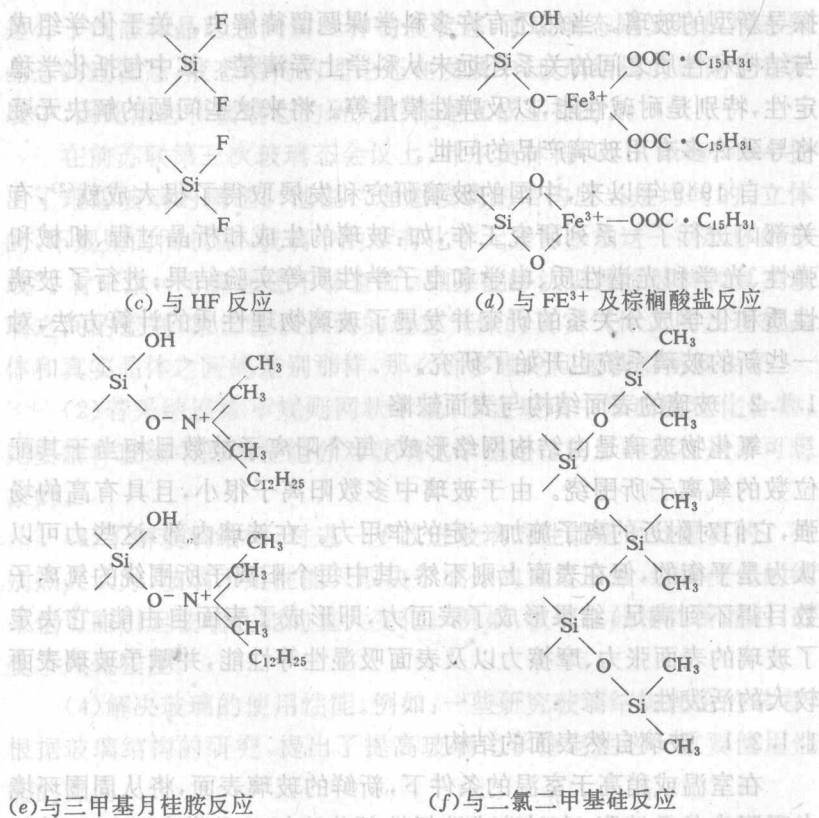


图 1-1 玻璃表面模型

由上述关系的图解可以认为：新鲜的、清洁的玻璃表面本来是亲水性的，只是由于附着了其它物质，才变成了疏水性的。

维尔(Weyl)⁽⁴⁾提出了所谓“亚表面”的假说。认为它非常薄，完全没有对称性，即其中全部的离子都处于不完全配位、具有缺陷结构的状态，其厚度约相当于胶体粒子的大小。图 1-2 是这种表面的结构模型。其中，圆圈代表普通的对称性原子，越靠近表面，畸变的变化越大，圆就渐渐变形而成为非对称性的椭圆。这个模型也表明，在亚表面层里，由于原子的大小不同，存在着无数的原子间隙。玻璃表面某些重

裂纹(格瑞弗希伤痕)

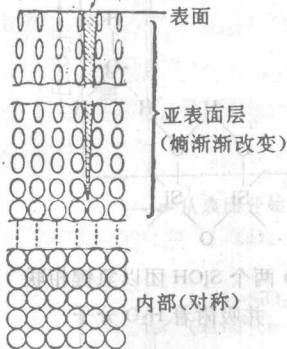
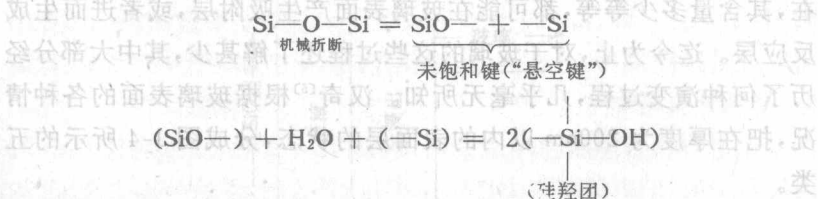


图 1-2 亚表面层的结构模型

要性质,都取决于这种亚表面。根据这种“亚表面”假说,认为在玻璃表面上存在多孔表层,它有助于解释在表面上发生的种种现象。如:①在退火过程中,碱离子向玻璃表面的移动;②表面容易与 O_2 、 SO_2 、 H_2O 及 HCl 等反应;③由于表面强度低;容易产生格瑞弗(Griffith)裂纹;④在玻璃表面上容易进行离子交换;⑤表面上的玻璃态的 SiO_2 可以被水解,使 $Si-O$ 键断裂;⑥表面组分容易蒸发及分解;⑦表面容易析晶;⑧表面具有润湿性等。

1.1.2.2 玻璃断面的结构

打碎玻璃时,其断面上会残存有断键,于是一方面出现 Si 原子的价电子没有饱和,另一方面氧原子的价键“悬空”,因此,断面具有很高的活性,处于不稳定状态。为趋于稳定状态,这些未饱和键会迅速同大气中的水分反应,生成 $SiOH$ 团,过程示意如下:



反应产物硅羟团可简单地用 $SiOH$ 表示,除此之外,玻璃中的 $R-O$ 键($Na-O$ 键)也会有类似的折断和水化。

已经对单纯的硅氧断面进行了详细的红外光谱分析,结果表明,断面上有 OH 根存在, $SiOH$ 在表面上的分布是不均匀的,在相邻的

两个 SiOH 之间有时有氢键生成。此外,有的 SiOH 团还吸附着 H₂O 分子,这些情况示于图 1-3。

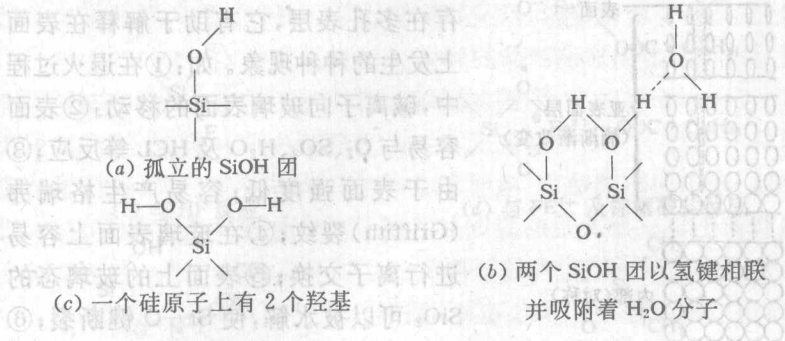


图 1-3 羟基在硅酸盐玻璃表面上可能存在的三种类型

经计算,硅氧表面上 SiH 的密度是:孤立 SiH——1.4 个团/10nm,以氢键相联的 SiOH 团——3.2 个团/10nm 或者 1.6 对。

1.1.2.3 陈旧的玻璃表面结构

由于玻璃熔制、加工成型的条件不同,以及后来的保管、使用的不同而由此产生的化学变化不同,将会造成种种不同的玻璃表面结构。这就是说,由于环境气氛的不同,尤其是有无水分及酸性气体存在,其含量多少等等,都可能在玻璃表面产生吸附层,或者进而生成反应层。迄今为止,对于玻璃的这些过程还了解甚少,其中大部分经历了何种演变过程,几乎毫无所知。汉奇^[5]根据玻璃表面的各种情况,把在厚度为 200nm 以内的表面层的状态,分成图 1-4 所示的五类。

I 型:将石英玻璃浸入中性溶液时,表面与内部组成相同,在 50nm 以下的厚度处,存在水化层。

II 型:玻璃内部组分选择性溶解,表面上产生了富集 SiO₂ 的保护层,这类玻璃对于 pH 值小于 9 的溶液是稳定的。

III 型:在玻璃表面上形成双保护层,最上层是富集 SiO₂ 层,其次

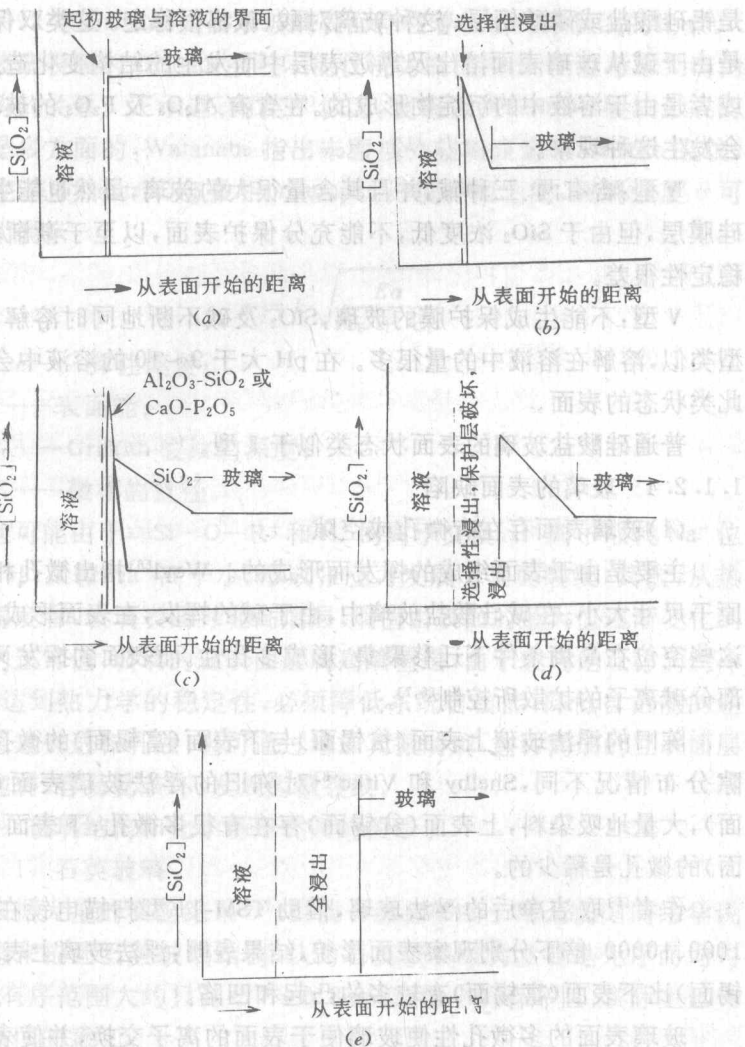


图 1-4 五种类型玻璃表面的特征结构

(a) I型: 难变化的玻璃; (b) II型: 玻璃表面的保护层; (c) III型: 玻璃表面双层保护层;
(d) IV型: 在玻璃表面上没有保护层; (e) V型: 溶解性玻璃

是铝硅酸盐或磷酸钙层。这种玻璃对酸、碱都很稳定。这类双保护层是由于碱从玻璃表面溶出及靠近表层中而发生的结构变化造成的，或者是由于溶液中的沉淀物形成的。在含有 Al_2O_3 及 P_2O_5 的玻璃中，会发生这种现象。

Ⅳ型：含有两、三种碱，并且其含量很大的玻璃，虽然也能生成富硅膜层，但由于 SiO_2 浓度低，不能充分保护表面，以至于渐渐溶解，稳定性很差。

Ⅴ型：不能生成保护膜的玻璃， SiO_2 及碱不断地同时溶解，与Ⅰ型类似，溶解在溶液中的量很多。在 pH 大于 9~10 的溶液中会产生此类状态的表面。

普通硅酸盐玻璃的表面状态类似于Ⅱ型。

1.1.2.4 玻璃的表面缺陷

(1) 玻璃表面存在有微孔或空隙

主要是由于表面组成的挥发而形成的。Weyl^[6]指出微孔相当于原子尺寸大小。在碱硅酸盐玻璃中，由于碱的挥发，在表面形成空位，这些空位在高熵条件下迁移聚集，形成多孔性。而表面的挥发又是由部分碱离子的扩散所控制^[6,7]。

陈旧的浮法玻璃上表面(贫锡面)与下表面(富锡面)的微孔或空隙分布情况不同，Shelby 和 Vitko^[8]对陈旧的浮法玻璃表面(贫锡面)，大量地吸染料，上表面(贫锡面)存在有很多微孔；下表面(富锡面)的微孔是稀少的。

作者^[9]取洁净后的浮法玻璃，借助 TSM-11 型扫描电镜在 200、1000、10000 倍下分别观察表面形貌，结果表明：浮法玻璃上表面(贫锡面)比下表面(富锡面)有较多的凸起和凹陷。

玻璃表面的多微孔性使玻璃便于表面的离子交换，并使表面容易与 O_2 、 SO_2 、 H_2O 、 HCl 等进行反应。由此，浮法玻璃的上表面(贫锡面)易于被风化；易于进行表面着色等。

(2) 玻璃表面存在有裂纹

1992年 Griffith 提出了玻璃表面存在着很多的微裂纹的论点。

玻璃表面的 Griffith 裂纹不能仅视为机械损伤,而应考虑到与内部结构的关系。王承遇、陶瑛^[10]认为,玻璃表面 Griffith 裂纹形成的原因是多方面的,Watanabe 指出未磨损的玻璃表面的 Griffith 裂纹,位置在基质(matrix)与微相(microphase)界面之间,玻璃强度 σ 可用下式表示:

$$\sigma = k \sqrt{\frac{E\alpha}{C_0 + C_1}}$$

式中 E ——弹性模量;
 α ——表面能;
 C_0 ——Griffith 裂纹的深度;
 C_1 ——微相的直径。

还可能由于 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{R}^+$ 和 H^+ 的离子交换, H^+ 离子取代 Na^+ 位置,而 H^+ 又较 Na^+ 离子小,形成张应力发展为表面裂纹;其次,从热力学角度看,玻璃表面存在高熵层,熵值由表面的最大值逐渐变化到内部的正常值,玻璃的亚表面层属高熵值层,由于玻璃是亚稳的过冷液体,达到热力学的稳定性,必须降低系统自由能,降低自由能的途径可通过失透和乳浊,也可通过增加其振动熵,这种高熵的亚表面层比较脆弱,容易受破坏,发展为微裂纹。

1.1.3 玻璃结构和化学稳定性间的关系

1.1.3.1 石英玻璃

根据大量的实验结果^[11],目前一般都倾向于用无规则网络学说的模型来描述石英玻璃结构,认为石英玻璃结构主要是无序而均匀的。而有序范围大约只有 0.7~0.8nm,这样小的有序区,实际上已失去了晶体的意义。

石英玻璃样品无明显的小角度衍射,这说明结构是连续的。不象硅胶含有独立的颗粒,因为后者有明显的小角度衍射。

X 射线衍射分析证明,玻璃的键角分配是比较宽的,大约为