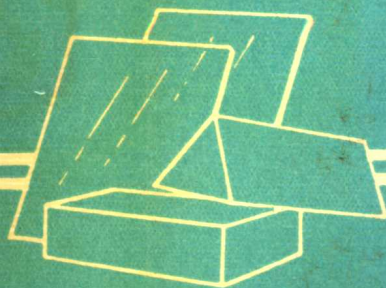


玻璃形成学

邱关明 黄良钊 编著



兵器工业出版社

玻璃形成学

邱关明 黄良钊 编著

兵器工业出版社

内 容 简 介

本书阐述了各类无机玻璃的组成、形成、结构、缺陷、性能及其相互关系，总结了玻璃在制取和不同热历史过程中形成的理论、途径和方法的一般规律，并着重分析了形成合格玻璃的各种可能性和影响因素。

本书为玻璃态的研究和生产提供了比较全面的基础理论和知识。

本书可作为大专院校玻璃和硅酸盐专业师生的参考书，同时可供从事玻璃及其它无机材料研究和生产的科技人员阅读。

玻 璃 形 成 学

邱关明 黄良钊 编著

兵器工业出版社 出版发行

(北京市海淀区车道沟10号)

新华书店北京发行所经销

国营五三一印刷厂印装

开本：850×1168 1/32 印张：18 字数：450千字

1987年11月第1版 1987年11月第1次印刷 印数：1—5000

统一书号：15471·005 定价：4.50元

ISBN 7-80038-004-1/TQ·1

前

言

人类制造和使用玻璃材料已有几千年的历史。起初人类为了满足生活用具、装饰、建筑等方面的需要,利用天然原料制造出玻璃材料。在十七世纪产业革命以后,由于建筑、航运、冶金、机电等大行业的发展,逐渐形成了传统的玻璃工业。到了本世纪五十年代前后,在核技术、空间技术和电子技术等的推动下,各式各样的新型功能玻璃材料大量出现。目前,已有愈来愈多的玻璃工作者把注意力集中到玻璃形成的研究方面来。在这一领域中,国内外虽已取得了许多成果,但迄今还缺少一本比较系统论述“玻璃形成”专题的参考书。因此,我们广泛收集了国内外有关资料,结合我们的工作,从基本概念入手,把“玻璃形成”作为指导玻璃工艺的基础理论加以系统展开,并以“什么是玻璃”、“能否形成玻璃”、“怎样形成玻璃”以及“如何使玻璃具有优异性能”等课题为线,运用结晶化学、物理化学、凝聚态物理、材料科学、玻璃物理化学及玻璃工艺学等的基本原理编著了这本书。

全书共分八章。第一章着重介绍晶体相变方式、成核可能、长大过程、影响因素、晶-玻相变等理论;第二章主要讨论固态溶液的类型及其形成的影响因素,(第二章的内容是玻璃形成理论的基础);第三章论述了玻璃态的概念及其结构;第四章总结了玻璃形成的各种方法、理论和发展趋向;第五章主要介绍熔体固化成玻璃的转变和稳定化过程及其理论;第六章介绍了玻璃的各种相变类型及其应用;第七章具体讨论各类无机玻璃形成与其组成、结构的关系;第八章讨论了玻璃形成中产生的缺陷类型、形成原因及预防措施。

由于时间仓促，水平有限，谬误在所难免，望读者批评指正。

本书在编写过程中得到龚祖同教授、于福熹教授的关心和帮助，特表衷心感谢。

本书曾经张践山同志审读并加工、整理。

目 录

前言	(I)
第一章 晶体的形成	(1)
§ 1-1 晶体形成的方法	(2)
§ 1-2 晶核的形成	(9)
§ 1-3 晶体理想生长过程	(24)
§ 1-4 晶体阶梯状生长	(29)
§ 1-5 螺旋生长	(32)
§ 1-6 液-固界面的微观结构	(35)
§ 1-7 晶面生长速度和布拉维法则	(38)
§ 1-8 居里-吴里弗原理	(42)
§ 1-9 生长锥	(45)
§ 1-10 几何淘汰规律	(47)
§ 1-11 生长速度对晶体形态大小和纯度的影响	(49)
第二章 固溶体的形成	(54)
§ 2-1 概述	(54)
§ 2-2 间隙型固溶体	(60)
§ 2-3 缺位型固溶体	(62)
§ 2-4 置换型固溶体	(63)
§ 2-5 置换型固溶体形成的影响因素	(66)
§ 2-6 完全互溶固溶体	(76)
§ 2-7 在固体状态的有限溶解度	(90)
§ 2-8 三组分连续固溶体	(95)
§ 2-9 部分互溶的三元系统	(97)
§ 2-10 非化学计量化合物	(99)
第三章 玻璃态	(103)
§ 3-1 一般概念	(103)

§ 3-2	玻璃态物质的分类方法	(110)
§ 3-3	传统无机玻璃的结构	(126)
§ 3-4	非传统玻璃的结构	(136)
第四章	玻璃态物质的形成方法和理论	(150)
§ 4-1	玻璃态物质的形成方法	(150)
§ 4-2	玻璃形成的热力学理论	(174)
§ 4-3	玻璃形成的动力学理论	(180)
§ 4-4	玻璃形成的结晶化学理论	(198)
§ 4-5	玻璃形成规律的图示法	(233)
第五章	玻璃的转变和稳定化	(248)
§ 5-1	玻璃的通性	(249)
§ 5-2	玻璃的转变过程	(257)
§ 5-3	玻璃的粘度理论	(271)
§ 5-4	玻璃转变理论	(291)
§ 5-5	玻璃的稳定化概念	(300)
§ 5-6	玻璃的稳定化过程	(304)
§ 5-7	玻璃的稳定化理论	(313)
第六章	玻璃的相变	(334)
§ 6-1	相变的分类方法	(335)
§ 6-2	相变过程的热力学和动力学	(349)
§ 6-3	玻璃的析晶	(364)
§ 6-4	微晶玻璃	(370)
§ 6-5	光致变色玻璃	(377)
§ 6-6	玻璃分相的概念	(386)
§ 6-7	混合自由能-组成图与相图的关系	(399)
§ 6-8	玻璃分相的热力学	(414)
§ 6-9	玻璃分相的动力学	(434)
§ 6-10	玻璃分相的结晶化学观点	(449)
第七章	各类无机玻璃的形成	(466)
§ 7-1	元素玻璃	(466)
§ 7-2	硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃的形成	(477)

§ 7-3	其它氧化物玻璃的形成	(496)
§ 7-4	氢化物玻璃	(512)
§ 7-5	卤化物玻璃	(514)
§ 7-6	硫系化合物玻璃	(519)
§ 7-7	混合玻璃	(525)
§ 7-8	金属玻璃	(528)
第八章	玻璃缺陷的形成	(535)
§ 8-1	概述	(535)
§ 8-2	气泡(气体夹杂物)	(540)
§ 8-3	结石(固体夹杂物)	(549)
§ 8-4	条纹、线道和结节	(559)

第一章 晶体的形成

几乎所有物质均能以晶体形态存在；而玻璃却只是某些物质在特定条件下才能形成的状态，它经过一定处理还会核化和晶化。

晶体的形成是一种复相化学反应，属于相变范畴。晶体形成中大多数相变过程是一级相变（参见 § 6-1）。它要求在系统中的某些局部小区域内，首先形成新相中心，从而在系统中产生两相的界面；然后依靠此相界面逐步推移而使得新相不断长大。因此，通常晶体的形成过程可分为核（发芽）●和长大两个阶段。产生晶核后便是围绕晶核的长大，其数目愈多，则生长速度愈快。晶芽的生成方式可分两类，即均匀成核（自发成核）和非均匀成核（非自发成核）。前者是由均匀单一母相形成新相成长中心的过程；后者是依靠母相中不均匀结构而发芽的过程。

虽然人们很早就熟知晶体形成的现象（如结冰、晒盐等），但对其过程的科学研究，直到上一个世纪才引起学者们的重视。从热力学观点来看，晶体形成乃是物质从其它的相转变为结晶相的过程，整个相变过程将伴随着系统自由能的降低。从空间格子规律着眼，晶体形成或是质点从不规则排列到规则排列，从而形成格子构造的过程；或是从一种格子构造变成另一种格子构造的过程。在相变过程中，质点的堆积方式遵循一定的规律，晶体的几何多面体外形便是这一规律导致的结果。此外还可以利用扩散的概念来分析晶体形成。随着晶体结构研究的进展，更有从位错现

●晶核与晶芽在概念上有所区别。所谓晶芽乃是结晶时的成长中心，实际上它是一个极小的晶体粒子，若为单晶体时则称为晶核；若为多晶体则称为结晶中心。但为了方便，习惯上均称为晶核。本书也采用习惯称呼。

象入手者。

晶体的生长规律，本质上是由晶体自身的结构所决定，但它也不可避免地要受到生长过程中外界条件的影响，结果导致形成非理想晶体，其中最明显的是在几何外形上偏离理想形状而形成歪形。当然，这种歪形并不改变各晶面间的夹角关系，就是说，对于同种晶体而言，其外形虽可千差万别，但对应晶面间的夹角却始终保持相等。根据这一规律，即面角守恒定律，就可以从晶面夹角入手，找出晶体本身所固有的特征，并据以对晶体进行深入研究。把理想晶体的规律应用到实际晶体，进而研究晶体的形成，这是我们通常采用的方法。

本章主要介绍晶体形成的各种相变方式，相变过程中的成核作用、生长理论、生成过程中的伴生现象以及影响晶体形态的外部因素。这一章为后几章讨论的基础。

§1-1 晶体形成的方法^[1~7]

形成晶体的作用称为结晶作用。

晶体的基本形成方式有从气相、液相和固相转变成晶相这三种途径。

一、由气相结晶

由气相直接过渡到晶相的转变在实验室和生产中都有广泛应用。我们可以利用这类转变来制造结构完整的单晶、薄膜和晶须，还可提纯金属。例如从硫化物中炼取硫磺，从煤焦油中提取樟脑，从碘化物中收集碘，用化学气相沉积制备高温陶瓷和电子薄膜材料；用气相外延法生长半导体材料等。许多有机化合物的提取或精炼也都采用与此类似的方法。在自然界中，火山口所形成的硫磺晶体、卤砂（ NH_4Cl ）、氯化铁（ FeCl_3 ）等升华物，冬季

玻璃窗上生成的冰花以及天空飘落的雪花都可作为气相结晶的实例。

产生气相结晶的必要条件是要具有足够高的过饱和蒸气压。

用气相法生长的晶体其完整性比较好，然而其生长速率不如其它方法。

二、由液相结晶

这是晶体形成中最普遍的方式，它还可以分为两种类型，即熔体中结晶和溶液中结晶。现分述如下：

（一）熔体中结晶

溶体中生成晶体的实例很多，如水在低于摄氏零度的温度下结晶而形成冰、熔融的液态金属结晶成金属晶体以及岩浆在地下深处或表面逐渐冷却而生成各种晶体所组成的火成岩。在工业上经常采用从熔液中制备高纯度半导体材料的单晶和光学晶体等。从熔体中生长单晶是获得大块和特定形状单晶最常用和最重要的一种方法。它与溶液生长、气相生长和固相生长相比，通常具有生长快、晶体的纯度和完整性高等优点。然而，熔液结晶的过程也比溶液结晶和气相结晶复杂得多。

在熔体的结晶过程中，只有温度低于该物质的熔点，熔体中才析出晶体（往往是多晶）。也就是说，只有当熔体过冷时结晶才能发生。在过冷却状态下，熔体中随机堆积的质点向有规则排列转化，这种从无对称性结构到有对称性结构的转变不是一个整体效应，而是通过液-固界面的移动而逐渐完成的。

熔体在结晶时要释放出大量潜热，这使局部温度上升而影响晶体的生长。因此，熔体中生长晶体，受着液-固界面上散热的影响，而潜热的消散正是熔体中结晶所要考虑的问题。

（二）溶液中结晶

工业上往往用这种方式制取各种盐类晶体。例如从海水中提

取食盐、从糖水中提取糖分、从酒石酸钾钠的水溶液中培养酒石酸钾钠的单晶。大部分水溶性的晶体也都是用这类方法培养的，如DKT、ADP、KDP、TGS、LS和氯化钾等重要的水溶性单晶。自然界中这一现象也很普遍，象内陆湖泊中石膏、岩盐层的形成等。

由两种或两种以上物质所组成的均匀混合物为溶液。广义的溶液包括气体溶液、液体溶液和固体溶液（固溶体见第二章），我们在此所指的溶液是液体溶剂、固体溶质的液体溶液。它可以分为三种不同的类型。

1. 不饱和溶液。它是能继续溶解溶质的溶液。

2. 饱和溶液。它不能继续溶解溶质，同时也不析出溶质。每一百立方厘米的水所能溶解的溶质量，称为该物质的溶解度。溶解度一般随温度升高而加大，但有反常现象。

3. 过饱和溶液。溶液中溶质量多于饱和溶液，则称为过饱和溶液。由于过饱和溶液中有过多的溶质，因此，在过饱和溶液中能析出晶体。简单地向饱和溶液中加入过多的溶质，并不能获得过饱和溶液，因为此时溶质根本不会再溶解了。获得过饱和溶液的方法一般有如下二种：

(1) 改变饱和溶液的温度。由于一般物质在低温时溶解度较小，因此，将饱和溶液的温度降低时，在溶液中就会含有超过该温度下溶解度的溶质，即变成为过饱和溶液。实验室和工厂中常用这种方法制备试剂和其它化学药品。由岩浆逐渐冷却而生成矿物晶体，一部分也是与过饱和有关。

(2) 蒸发饱和溶液。溶液蒸发消耗的溶剂，结果溶质相对增多而形成过饱和溶液。

采用此法一般是制备溶解度随温度变化甚小的结晶物质。如在海边盐场制备海盐、青海及西藏所产之盐和硼砂以及四川所产之岩盐和井盐等。

(三) 化学反应方法

有许多易溶盐类的饱和溶液，在互相混合后可以产生难溶物质而沉淀。这一作用，无论在实验室或工厂以及大自然中都普遍存在。通常我们所见到的矿物中，很多是自然界中进行化学反应的产物。

三、由固体转变为晶体

此类相变可以分为三种不同的情况。

(一) 非晶状态向结晶状态转化

例如玻璃制品经过热处理或放置很长时间都可能自发结晶；又如古老的非晶质岩石，由于长期受到地质的热和压力的作用，也会自发晶化，变成结晶岩石。

(二) 再结晶作用

这是指在温度和压力的影响下，通过质点在固态条件下的扩散，细粒晶体逐渐转变成粗粒晶体的作用。在这一作用过程中，没有形成新晶体，只是原有晶体的颗粒有了增大。例如由细粒方解石（ CaCO_3 ）组成的石灰岩，当与侵入体接触时，受到热的烘烤作用而变成由粗粒方解石组成的大理岩。

每一种结晶物质都有一定的再结晶温度。例如铅的再结晶温度在室温以下；纯铜约为 200°C ；铁为 450°C 左右；镍为 600°C 左右；钨为 1200°C 左右。熔融温度愈高，再结晶温度也愈高。对纯金属而言，其间有下列关系：

$$T_{\text{再结晶}} = 0.4 T_{\text{熔}} \quad (1-1)$$

式中的熔融温度 $T_{\text{熔}}$ 及再结晶温度 $T_{\text{再结晶}}$ 均以绝对温度计之。低于再结晶温度时，不发生再结晶作用。

许多钢材受到周期性的张力和压力，也会使其中的金属颗粒加大，产生再结晶作用。这样，金属的强度将大为降低而老化。

发生再结晶作用的内因是所有的晶体在一定条件下总是趋于

往具有最低能量的方向转变。细粒晶体的比表面积较大，具有较高的表面能，当细小颗粒转变成粗粒晶体时，比表面积减小，表面能也相应降低，其结果使晶体更加趋于稳定。

重结晶作用则是指由于温度或浓度等因素的变化，使原已结晶的晶体发生重新熔融或重新溶解，部分物质转入母液，而在合适的条件下又重新结晶，使晶体长大的作用。在此过程中间要经过一个液态的阶段，而不是在固态条件下的直接转变。在地质演变过程中，重结晶作用是经常出现的。

在定向压力下晶体在压力方向上溶解，而在垂直于压力的方向上再结晶，这容易形成一向延长或二向延长的变质晶体。如云母、角闪石等。这样的变质晶体称为“变晶”。有时发育成斑晶则称为“变斑晶”。

原晶体与介质发生物质交换时，溶解与沉淀同时发生，且基本保持体积不变，这一过程称为交代。交代后常常可以形成新晶体。开始交代时，多沿原晶体颗粒的边缘发生，因此常常可见镶有新晶体的反应边缘，或沿解理交代而成网格状，或保持原晶体的外形及结构构造不变，结果常形成假象，即一种晶体具有另一种晶体的晶形。例如由黄铁矿经交代作用生成的褐铁矿，常常保存黄铁矿的立方体晶形。

（三）同质多象转变

这种转变又可分为三类。

1. 典型的同质多象转变，或称多型性转变。一种构造的晶体，当它所处的物理化学条件改变到一定程度时，它就不再能够稳定存在，其内部质点就会重新排列而形成新的结构形式，结果转变成另一种在该热力学环境下稳定的晶体。这两种晶体具有相同的成分，但晶格不同。这种转变的特点导致晶格构造的突变，并引起一系列物理性质，诸如热容量、导热性、比容、电阻、溶解其它元素的能力以及强度、稳度性等的变化。这种变化

方式在矿物中很普遍，在金属和合金中也极为常见。

例如 SiO_2 有七个结晶型变体和一个无定型变体，即 β -石英、 α -石英、 γ -鳞石英、 β -鳞石英、 α -鳞石英、 β -方石英、 α -方石英及石英玻璃，它们又可以分为二类。第一类变体是石英、鳞石英和方石英。它们在结构和物理性质上差别较大，因此相互之间的转化（常称为同级转变）速度很慢。为了加速这一转化常需要加入矿化剂。第二类变体是上述变体的亚种 α 、 β 、 γ 型。因为它们在结构和性质上比较相似，所以它们之间的转化（常称为同类转变）能很快地进行。

SiO_2 各种变体的比重是不同的，因此，它们在相互转化过程中将伴随有体积的变化。它们实际的转化过程和体积效应情况图 1-1。

从图中可以看到，不论矿化剂存在与否，从 α -石英转化 α -方石英或 α -鳞石英时，都须经过首先形成半安定方石英的阶段（在鳞石英稳定温定范围内形成的具有光学各向异性的方石英称为半安定方石英或偏方石英）。在由石英转化为半安定方石英的过程中，石英颗粒会开裂。若有矿化剂存在时，形成的液相就会沿着裂纹侵入颗粒内部，促使半安定方石英转化为鳞石英。假如矿化剂很少或几乎没有时，就形成方石英，而且在颗粒内部仍保持有部分的半安定方石英。

由图 1-1 中各种变体相互转化时所产生的体积效应可知，快速转化（即同类转化）时所产生的体积变化比慢转化（同级转化）时所产生的体积变化要小。在加热时由于同级转化的体积增加很大，而在冷却时由于同类转化的体积改变很小，所以 SiO_2 煅烧后制品的体积将大于生坯的体积，使之产生膨胀裂纹而松散。其膨胀的程度取决于原料的性质、结构、转化程度、煅烧时间和温度等因素。实际上，由于硅砖内 SiO_2 的转化反应不完全，因此石英岩在煅烧时的膨胀为 2 ~ 4 % 左右。

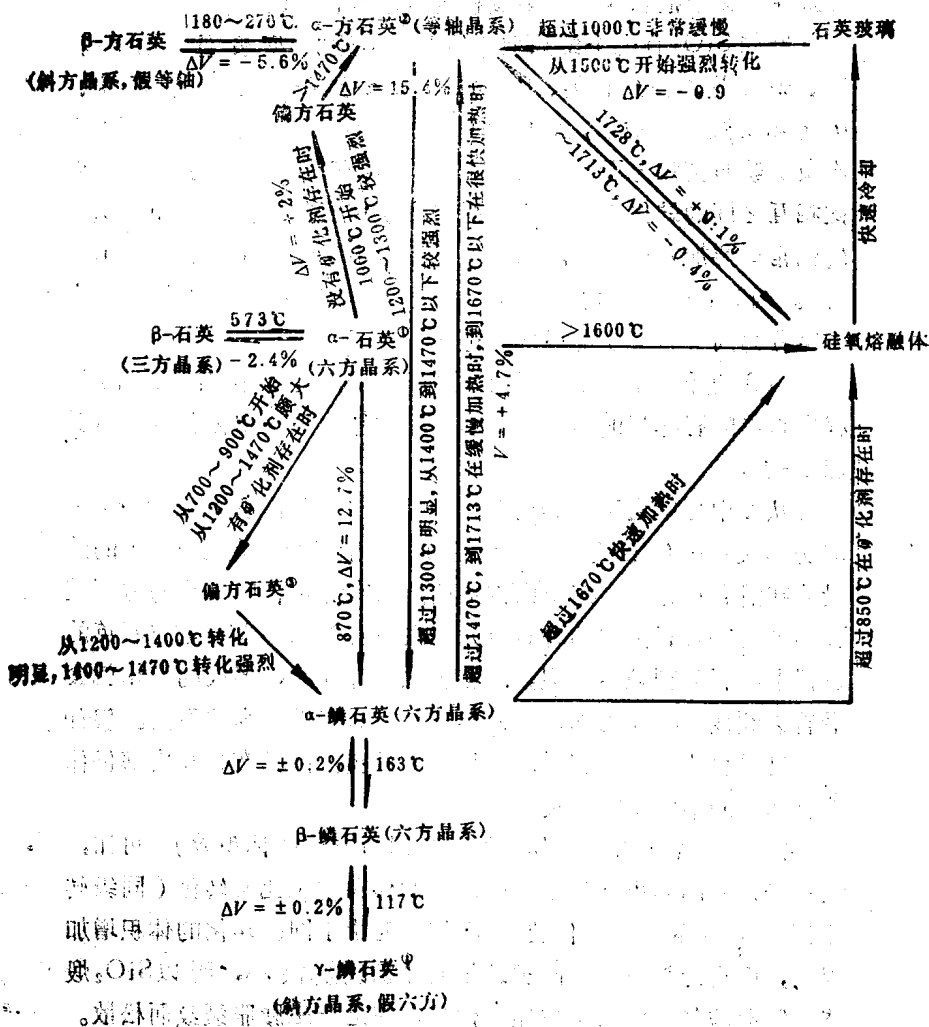


图1-1 石英多晶转变的实际过程

①在通常条件下不稳定状态可以保存一定的时间, ②在 $180 \sim 270^\circ\text{C}$ 之间和从 1300°C 到 1470°C 间不稳定, 低于 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 可以保存一定时间, ③偏方石英 = 半安定方石英。

2. 磁性转变。这种转变只产生磁性变化，而不产生晶格的变化。在转变过程中有一定的热效应和体积变化。磁性转变只见于铁磁体物质中，铁是最显著的实例，其转变点称为居里点。类似这种转变者，在矿物中很少，在金属中有铁、钴、镍、钆等。

3. 固溶体分解。在一定温度下固溶体分解成几种独立晶体，分解出来的晶体常在主晶体中成定向连晶，或主晶体中成不规则的分散细粒。

总之，从紫外、红外、透可见、激光、非线性和半导体用晶体的生长来看，基本上是以液相中结晶的方法为主，而在液相结晶中，又以熔体结晶为主。

至于玻璃的形成，它也是使熔体处于过冷却状态，但在玻璃化过程中质点的排列保持远程无序，而近程向一定有序度转化，结果形成具有任意几何外形的非晶体。

此外，结晶过程是由某相变为晶相，系统中必有新相出现；而在熔体冷凝形成玻璃的过程中始终为单相，没有相的变化，是可逆的转化过程。

虽然晶体的形成与玻璃的形成有本质的不同，但晶体的形成方式对发展制备玻璃的新方法起促进作用。目前，同样可以从气相、液相和固相（晶相）来制备新品种玻璃，例如气相凝结、真空蒸发和溅射、溶液低温合成、晶体能量泵入等方法（详见§4-1）。

§1-2 晶核的形成 [8~29]

在相变或晶体生长过程中，母相中产生新相核并形成稳定核的过程称为成核过程。它分为均匀成核和非均匀成核。在实际的晶体生长过程中，新相晶核常常容易围绕某些不均匀处产生和长大。例如蒸气中飘浮着的尘埃、液体中悬浮着的杂质、晶体中