

玻璃 的 物理性质

[英] D·G·霍洛威 著

游恩溥 译

• 轻工业出版社 •

玻璃的物理性质

【英】D. G. 霍洛威 著

游恩溥 译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书结合玻璃的组成与结构分章叙述了玻璃作为脆性材料的一系列物理性质，包括热学性质、电学性质、光学性质、弹性性质以及断裂等。

本书供从事玻璃及材料科学的工程技术人员，有关院校师生及科研人员参考。

D. G. Holloway

The Physical Properties of Glass

玻璃的物理性质

本书根据英国伦敦Wykeham出版有限公司1973年第一版译出

[英] D. G. 霍洛威 著

游恩溥 译

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张：71⁶/₃₂ 字数：161 千字

1985年12月 第一版第一次印刷

印数：1—4,300 定价：1.70元

统一书号：15042·1997

译者的话

这本书是英国基尔大学物理学高级讲师 D. G. 霍洛威 1973 年的著作，对玻璃作为脆性材料的物理性质，从组成与结构到各种物理现象，作了较为精辟的阐述，是从事材料科学的教学与科研工作者一本有价值的参考书。这是翻译本书的基本意图。

书译成后承北京玻璃研究所工程师刘时衡同志的细心审校，并得到西北轻工业学院许淑惠、杨博义两位讲师的审阅，使之趋于完善，特致谢忱。

游恩溥

1984 年于北京

序 言

总体说来,物质性质最终取决于组成该物质原子的性质和它们的排列,以及这些原子间的相互作用。本书试图对玻璃的物理性质进行简要的叙述,并且阐明如何运用简单的、表明组成原子行为的模型来认识玻璃材料的性质,或者能认识到什么程度。这就不免要涉及到引用一些基本概念,而这些概念既能适用于晶体也能适用于玻璃体,从而有可能对所观察到的结晶与玻璃态的宏观性能作一对比。这样,希望本书还能对固体物理学作一般定性介绍。书中论述的内容是对本丛书中以前出版的、关于金属与聚合物两本书的补充。

除了少数几个在技术性定义中所涉及到的物理量尚未得到修正外,本书同本丛书中的其它各书一样,全部采用国际单位制以及皇家学会所推荐的符号(见《数量、单位及符号》1971)。本书所用的主要符号汇总在本书的附录中。图中坐标轴的单位与表格中各种单位的表示方法,均遵照皇家学会所推荐的方案。图中坐标轴上或表格中每栏数字头上的标志,都是物理量与所用单位的商,因此所有的数字可以作纯数值看待。然而我们选择以文字来表示物理量,而以符号来表示单位。例如,摄氏温度和绝对温度分别用“温度/ $^{\circ}\text{C}$ ”和“温度/ K ”来表示。

用来构制本书中一些图表的有关资料是多年来从许多不同来源搜集而得。尽管有可能将这些资料来源分别列出,但作者认为无此必要。作者谨在此向一切从事研究工作对本书有所贡献的人表示谢意,并感谢对本书有间接帮助的各玻璃

工业界人士。

D G. 霍洛威

1972年10月于基尔

目 录

绪论.....	(1)
第一章 玻璃的组成与结构.....	(6)
第二章 玻璃的热学性质.....	(34)
第三章 玻璃的电性质.....	(60)
第四章 玻璃的光学性质.....	(101)
第五章 玻璃的弹性性质.....	(138)
第六章 玻璃的断裂.....	(165)
第七章 玻璃的失透与微晶玻璃.....	(212)
附 录 1. 本书所用符号.....	(226)
• 物理常数与转换系数.....	(228)

绪 论

玻璃是目前最普遍、同时也是用途最广的合成材料：年产量达到数百万吨。虽然可以肯定公元前1500年玻璃“工业”已经建立起来，但玻璃在什么地方，什么时候以及如何第一次制造出来的，则仍不为人们所了解。考古学的发现揭示在公元前1500年的地中海文化时期，简单的装饰用玻璃和器皿已比较普遍，玻璃在高温中成形的大部分重要过程，包括吹、拉、模制与浇铸，在公元三世纪时已得到充分的发展，而且玻璃制品的成形技术在罗马帝国广为流传。

在自然界中也可以找到玻璃。黑曜石矿物，一般呈暗红、褐色、半透明，是一种熔融岩石迅速冷却时形成的天然玻璃：它的化学组成与普通窗玻璃的组成差不多。泡沫玻璃（浮石）与纤维玻璃也可以在火山附近找到：有些陨星颗粒是玻璃质的。在月球“土壤”（阿波罗登月计划中带回地球的）中发现有小玻璃球。在发现黑曜石的地方已经找到了用黑曜石制成的物品，如刀、矛头、箭头。因此，从某种意义上说，玻璃的操作技艺可以追溯到石器时代。

与冶炼技术和陶瓷制造技术相似，玻璃的制造技术也是经历上千年的演变与发展而成的。这些制造技术在应用科学领域中有一些特殊困难的问题：只是到现在才有可能解释为什么某些通过反复探索试验得出来的配方是可行的。然而，即使在今日对玻璃的科学理解还远落后于对金属的科学理

解。虽然现代科学与工程技術对发展玻璃工业的规模与效率作出了巨大贡献，但关于玻璃材料性质的一些最基本的问题仍不能获得十分肯定的解释。这种缺乏基本认识的情况，可以反映在关于玻璃定义的争论上。玻璃工艺师们比较同意接受美国材料试验学会在1945年所提出的定义：“玻璃是一种熔融的无机物，冷却成为刚硬状态而不导致结晶。”研究材料结构与性质的科学家则可能更乐意将玻璃定义为一种坚实的固体，其中排列的原子或分子与正常结晶固体中高度有序的排列相比较，呈无规则状态；玻璃于是成为一种“石化的”、不能流动的液体。这个定义将包括许多有机材料，如葡萄糖，有机玻璃与聚苯乙烯；透明、坚硬、脆性型的乳脂糖也可以是一种玻璃，而牛奶软糖则基本上是属于同一物质的结晶形态。

本书将主要论及工业生产的“熔融产物”，这些产物一般人称之为玻璃，而且是由无机氧化物被熔合而构成的。它们的组成一般采用所含各种氧化物的重量百分比或分子数来表示；这些玻璃大部分是以氧化硅（ SiO_2 ）为主要组分的。虽然各制造厂为同一特定用途所生产的玻璃，组分上基本一致，但实际上玻璃不是一种化合物而是一种“混合物”。氧化物组成比例能够变动，这些变动导致了許多物理与化学性质的变异。

石英玻璃有着最引人重视的综合性质；这类玻璃是透明的、坚硬的、抗磨损和抗刻划的刚性固体；它们不透气、不透液体；它们呈化学惰性并能耐高温；能方便地制成各种复杂形状，并可以将分散的零件拼合成单体的均质制品。生产石英玻璃所需的原料在地壳中含量最丰富，而由于制造的便利，生产中可以采用连续式流水线大批量的生产工艺。玻璃

的主要局限性可能是它的脆性：实际上，玻璃虽然有较强的抗压强度，但在较低的张应力下容易断裂。人们在日常的经验的，对玻璃的上述特征或许经常注意，而对其它综合性质却习以为常不去重视。然而，这些综合性质是很优异的：可否设想一个进步的社会没有玻璃窗与玻璃瓶，反而有别的什么东西可用来做一个灯泡？科学、医学与技术如果没有望远镜，显微镜与分光计又怎样能得到发展呢？

本书的主要目的在于阐明，运用玻璃结构以及物理学的基础理论，怎样来理解（至少是定性的理解）玻璃的性质。要讨论玻璃的各种物理性质，将涉及许多有关结晶固体的基本概念，并涉及某些首次发展起来的用以说明结晶固体相应性质的简单模型。第一章简要论述玻璃的熔制，但不详细讨论其制造工艺或成形方法。图1与图2可以帮助读者对当前采用的各种不同工艺获得一般的知识。一些介绍性的书籍，以及在南肯辛顿（South Kensington）的国家科学与工业博物馆中完备的展览，对制造技术作了较全面的描述。

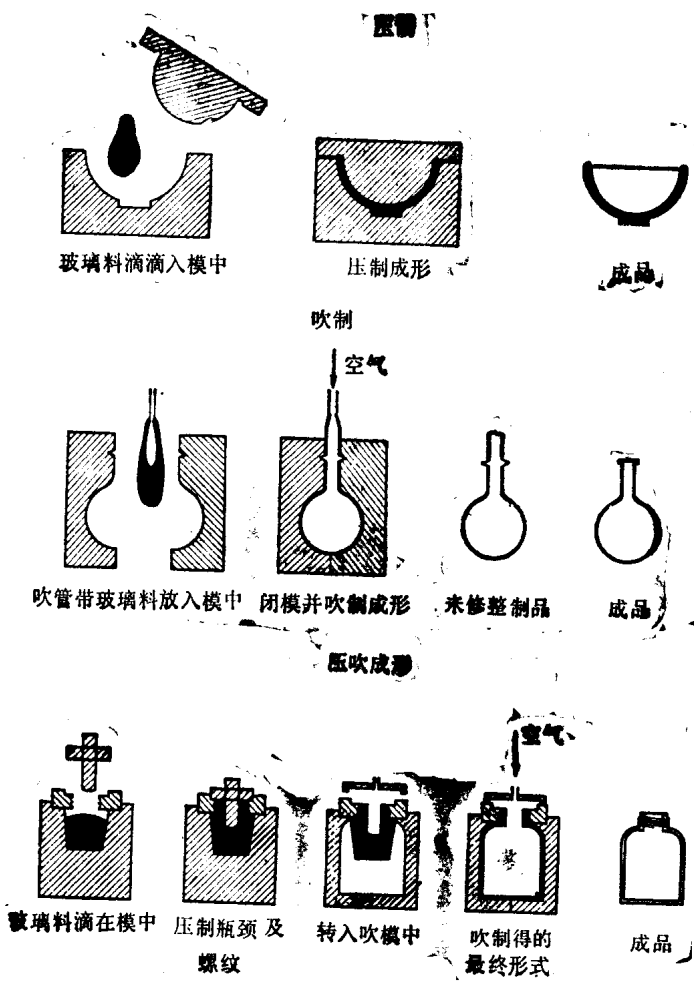


图 1

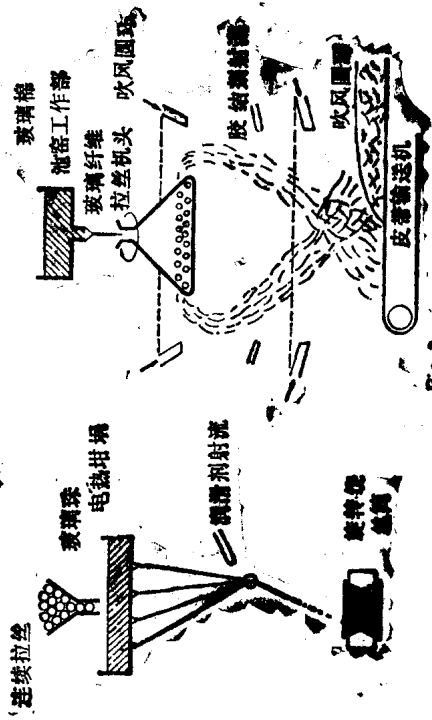
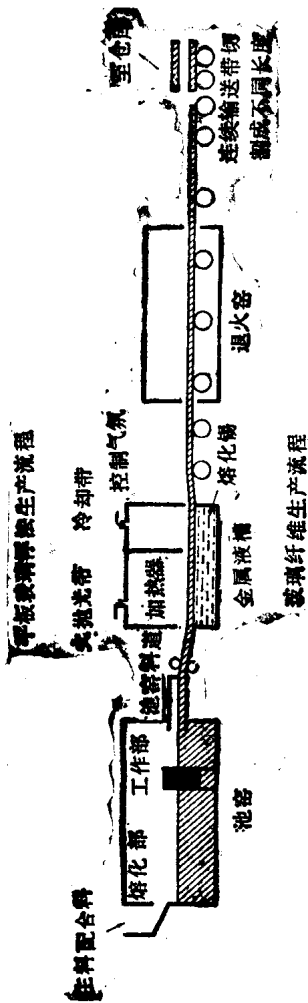


Fig. 2

第一章 玻璃的组成与结构

1.1 概 述

玻璃是无机氧化物的熔融混合物，它们并没有特有的固定的组成，工业上已能生产成千上万种各具不同组成的玻璃。然而，这样巨大数量的玻璃可以分为三种主要类型：钠钙硅、硼硅酸盐以及铅硅酸盐玻璃。钠钙硅玻璃由二氧化硅 (SiO_2)、氧化钠 (Na_2O) 与氧化钙 (CaO) 的混合物组成，形成了产量以吨计的玻璃中最大的一类，并包括普通用于窗户的薄片玻璃、板玻璃和用于瓶罐的玻璃。以硅砂与氧化硼为主的熔融混合物形成了硼硅酸盐玻璃，而硅砂、氧化钾与氧化铅则形成铅硅酸盐玻璃。硼硅酸盐玻璃有高的化学稳定性，高的电阻率和低的热膨胀率；这一类材料通常用于制造家庭炊具以及试验室的玻璃仪器。铅硅酸盐玻璃有很高的电阻率和折射率。由于原料价格较昂贵和熔制方面的困难，使这类玻璃生产成本太高，虽然如此，它们仍被应用于特殊目的，例如：用于制造装饰制品和高级餐具，这时，玻璃的高折射率能使表面刻削棱形的花纹产生出古典的“闪光”，同时这类玻璃还用于灯座和电子管中的玻璃与金属封接。

所有上述的三类玻璃都是采用供应方便的矿物或重化工原料的混合物按工业规模熔制成的。例如在钠钙硅玻璃中，氧化钙以石灰石 (CaCO_3) 引入，而氧化钠则以碳酸钠或

表 1.1 工业生产玻璃的典型组成

玻璃种类	组 成 (重量百分数)							
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , PbO
1. 钠-钙-硅 (平板玻璃)	72.5	13.0	0.3	9.3	3.0		1.5	0.1
2. 钠-钙-硅 (瓶、罐)	73.0	15.0		10.0			1.0	0.05
3. 钠-钙-硅 (灯泡)	73.0	16.0	0.6	5.2	3.6		1.0	
4. 硼硅酸盐 (派莱克斯)	80.6	4.2		0.1	0.05	12.6	2.2	0.05
5. 铝硅酸盐 (餐具)	55.5		11.0					33.0
6. 铝硅酸盐 (电器玻璃, 引入线封装, 灯泡以及管座)	63.0	7.6	6.0	0.3	0.2	0.2	0.6	21.0
7. 铝硅酸盐 (防辐射玻璃)	30.0	3.0						65.0
8. 铝硅酸盐 (电器, 高耐久性纤维)	54.6	0.6		17.4	4.5	8.0	14.8	
9. 铝硅酸盐 (燃烧管, 灯具)	55.3	0.6	0.4	4.7	8.5	7.5	23	

硝酸钠 (Na_2CO_3 或 NaNO_3) 引入。在配料中原料用量的百分比是按混合物在熔融过程中形成所需氧化物比例而调节的。此外,所有玻璃都含有少量的多种元素,其中某些在决定玻璃的物理化学性质上能够起到主要作用。这些少量组分可能是主要氧化物原料中所含的杂质,或是故意加入组成中以影响玻璃的性质,例如在颜色玻璃的生产中就是如此。

表 1.1 表示按照不同要求工业化生产的玻璃组成。大部分的玻璃组成中含有痕量的另一些元素,如砷 (As)、锑 (Sb), 以及 SO_2 , H_2O 及其他溶入的气体。从原则上讲,形成玻璃的类别虽然可以是无限的,而实际上不同制造商所生产的玻璃在组成上都非常接近。按照下述要求: (I) 容易按工业规模熔制; (II) 熔制的玻璃能在很宽的温度范围内用所选定的方法进行成形; (III) 良好的耐久性并可对廉价购入的原料在性质上加以限制,其结果往往使得为某种特殊应用目的而生产的玻璃类型,具有非常相同的基础配料。

1.2 玻璃熔制

在工业生产规模中玻璃或者是在能容纳约十五英担 (每英担约 50 kg) 熔融玻璃的陶瓷坩埚中熔制,或者是在用特制耐火材料砌筑的大池窑中熔制。采用坩埚熔制时,在一个大的窑炉中可以同时或依次安放 12 个或更多的坩埚,一旦完全熔融便可将各坩埚移出,以便加工坩埚中的玻璃。大的窑池是玻璃熔炉的一个整体部分,许多大型的可以容纳一吨玻璃的池窑均为连续操作,未熔的料从一端送入,玻璃则从另一端连续地拉出。

玻璃很少是全部用生料熔制的,投入坩埚或池窑中的原

料是由正确配比的生料与废玻璃料混合组成。在几乎所有的玻璃成形方法中（即滚、拉、压、吹或其他将热粘态的玻璃形成制品的过程），总有一些淘汰或废弃的玻璃料，这些玻璃料经常是由于初步成形的半成品在制成制品时必须除去的多余玻璃。在配料中使用碎玻璃料显然是经济的，而且它对熔制中所发生的反应与溶解过程还能起到重要的促进作用。碎玻璃使用的比例约为生料的15~30%。

在玻璃熔化过程中，当配合料的温度升至1350~1600℃时（取决于其组成），尽管这样的温度仍大大低于配料组分中单一组分的熔点，但有许多复杂的物理与化学变化在发生。最初的变化包括配料中作为结晶水水分的蒸发，以及碳酸盐、硫酸盐的分解放出 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 等等。某些生料

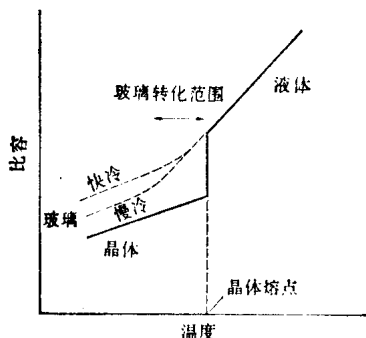


图 1.1 液体至晶态以及液体至玻璃态的转化

随着温度的升高而熔融，其所形成的液体开始溶解其他较难熔的组分。在熔融的最后阶段，即称之为玻璃的澄清阶段，包括使残留气体（灰泡）排去。这些气体或者是原料中释放出来的，或者是被非常粘稠的氧化物熔体所吸

附的。这个阶段所需的时间一般要比原始固体混合物转变成基本上均一液体所需的时间长很多。为加速这个阶段的进行，一般较古老的方法是往玻璃液中投入潮湿的物料（土豆或新砍伐的木头），使之激烈地产生大量的水蒸气，可以将

小气泡排扫到表面。当前，这种效应可以通过加入化学澄清剂来完成，化学澄清剂在熔融的后期分解，释放出大气泡。

熔融的全过程可能需要24小时或更长的时间：处在这样长时间的高温下，由于部分组分的挥发以及与窑池墙壁及炉气的反应，玻璃组分中可能发生小的，但有时是重要的变化。在大的连续式池窑中，每一区段的温度要分别调节到使玻璃沿窑长方向流动中得以相互溶解；通过对流进行混合；以及澄清。玻璃在最后一个区段应使玻璃的温度控制在适合于成形的粘度。

1.3 玻璃态的性质

在一般熔融温度下，玻璃是高粘度的液体，典型的粘度为 $\sim 10^2$ 泊 ($\sim 10 \text{ Nsm}^{-2}$)，与 0°C 时的甘油粘度相近。再继续冷却，粘度将连续地逐渐升高（见图1.12）。在 $\geq 10^8$ 泊时，可以用旋转的某种材料制成的杆进行测量，而当粘度大于 10^{15} 泊时，就不可能取得任何有意义的数据，因为此时的玻璃料刚硬得犹如正常的结晶固体。这一从液态到固态的连续过渡决定着玻璃与结晶固体之间的差异。过渡的连续性在其他物理性质中也很明显，这些性质与内在结构有关。讨论这些本质问题，将导出玻璃结构的模型。

图1.1中表明的比容（单位质量的容积）是一种简单的理想物质，从液态冷却到形成（a）结晶固体与（b）玻璃态时所发生的这种变化。当此种液体缓慢冷却，在某一特征温度，即在该物质的熔点时，此时结晶开始而比容和其他物理性质将发生突变。当此种液体快速冷却时，在任何温度下也不会发生比容的突变，而比容-温度曲线在一个温度范围中