

● [日] 作花济夫 著

● 蒋幼梅 钱 钧 译
武忠仁 钟伯强

● 李家治 校

玻璃非晶态科学

中国建筑工业出版社

玻璃非晶态科学

[日] 作花济夫 著

蒋幼梅 钱 钧
武忠仁 钟伯强 译

李家治 校

中国建筑工业出版社

· 211151 ·

本书主要介绍玻璃的结构及其近代研究方法, 熔体冷却法、液相反应和固相热分解等非晶态与玻璃材料的制造方法, 非晶态物质的组成、性质, 光色玻璃、光通信用纤维、氮氧玻璃、水合玻璃和固定化酶用玻璃等新型玻璃的组成、特性和制造方法。书中还阐述了玻璃和非晶态的热分析等。

本书可供从事玻璃研究和生产的技术人员和有关院校师生参考。

作花洛夫 著

ガラス非晶質の科学

内田老鶴圖

1983

* * *

玻璃非晶态科学

蒋幼梅 钱 钧 译

武忠仁 钟伯强

李家治 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京市平谷县大华山印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/32 印张: 9⁵/₈ 字数: 216千字

1986年12月第一版 1986年12月第一次印刷

印数: 1—1,900 册 定价: 2.15 元

统一书号: 15040·5080

译 序

玻璃作为非晶态,无论在研究或应用上,与晶体或多晶体(陶瓷)相比都有它的独到之处。正因为如此,近年来玻璃已成为一门新兴的科学。玻璃的组成已扩展到金属、非氧化物等;在性能上,已开展范围广阔的各类光性和电性以及磁性等研究;在研究方法方面,已使用了各种新技术,诸如拉曼光谱、核磁共振、穆斯堡尔效应及扩展 α 射线精细结构分析等;在应用方面,由于出现了很多新型玻璃,伸展到各个领域,诸如玻璃光导纤维应用于通信、激光玻璃应用于核聚变等。

日本京都大学教授作花济夫博士,在他多年教学和科研的基础上,编著了《玻璃非晶态科学》一书,深入浅出地介绍了玻璃科学和玻璃材料的近代进展和主要成就。特别是作者在讨论玻璃结构及其近代研究方法、新型玻璃及其性质时,往往结合实例兼收并蓄各家之见和所长。更由于作花济夫教授对这门科学有极高的造诣,因而所加评论往往有画龙点睛之妙,使读者能更多地理解玻璃科学的现状和发展的趋势以及还需进行探讨的问题。

本书的出版无疑将对从事玻璃科学的研究和教学,新型玻璃的研制和生产的科研技术人员以及在学的本专业的大专学生起到启发的作用,无疑将成为他们必读的参考书和教科书。

1983年作花济夫教授访华时曾以此书相赠，译者们见到此书后，有意将它译成中文出版，以飨中国广大的玻璃科学工作者。尽管译者们在翻译过程中力求忠于原文，但因此书有极大的深度和广度，不妥之处还望读者们给予指正。本着能让更多的中国同行充分利用这本专著，以获得近代玻璃科学的知识，乐于相助之余并为之序，借表对作花济夫教授赠书的谢意。

中国科学院上海硅酸盐研究所 教授

李家治

1984年12月26日

序

最近在玻璃家族的研究中取得了引人注目的发展。如从组成和成分来看,除了传统的氧化物玻璃外,新近增加了氟化物玻璃、硫化物玻璃、金属玻璃等重要成员。在玻璃的物性方面,除了研究绝缘性以外,还研究了激光特性、半导体特性、金属传导性和磁性,并根据这些特性探讨了它们的实际应用。由于采用了各种新的研究手段,对玻璃结构的了解取得了明显的进展。鉴于这种情况,本书以掌握现代玻璃科学的状况为目的,包括下列诸内容:

1. 指出有关非晶体、玻璃本质的近代探索方法,概括性地介绍了它们的种类和制造方法。
2. 介绍新型玻璃材料及其制作法。
3. 探讨研究玻璃结构的光谱学方法的现状。

通过介绍以上三方面的内容,使读者理解玻璃科学现状。

作为有关玻璃的专著,出版了手册和各种出色的教科书。这些专著因为需要从基本的概念谈起,因而讨论现代玻璃的最前沿问题就比较困难。本书的目的就试图弥补上述专著的不足。一想到科学的进步与日俱增,实不敢去谈进步现状之类的工作,但考虑到为了对玻璃科学的明天的发展有所贡献,贸然决定执笔。

尽管已有描述特定的结构研究方法的总论和介绍什么是新型玻璃的论文,但对这些方面进行归纳总结的书似乎还没

有，在这个意义上如能充分地利用本书的话，将不胜感激。

本书的一部分是根据著者在下列各大学的讲义原稿而写的：

神户大学理学研究科

名古屋工业大学无机材料工学科

广岛大学应用化学科

九州大学应用化学科

东京都立大学工学研究科

东京工业大学工业材料研究所

东京大学工学研究科

三重大学教育学部

三重大学工学研究科

为了著书，当然要比写讲义更严谨，想尽可能地做到既讲基础，又语言浅显，不充分的地方由文献进行补充。参考文献汇集在各章之后。

本书如能给无机材料的研究者、技术人员在归纳最近玻璃的研究和新型玻璃材料的知识方面有所帮助以及对今后要从事材料科学工作的学生，作为入门书而有所帮助的话，将非常荣幸。

本书承东京工业大学宗宫重行教授的推荐而著。作者作为客座教授，在东京工业大学工业材料研究所一年，得到了这次总结认识的机会，在此谨对宗宫教授和研究室的各位一并表示感谢。

作花济夫

1983年4月

目 录

第一章 晶态、非晶态及玻璃	1
1.1 非晶态物质的种类	1
1.2 非晶态物质X射线衍射	2
1.3 非晶态结构	4
1.3.1 织构	4
1.3.2 近程结构	7
1.3.3 远程结构	8
1.4 非晶态物质和玻璃	14
参考文献	18
第二章 非晶态和玻璃材料的制造及其组成	21
2.1 非晶态和玻璃材料的制造	21
2.1.1 熔体冷却法	21
2.1.2 液相反应	24
2.1.3 通过气相形成非晶态物质	26
2.1.4 固相热分解	27
2.2 非晶态材料的组成	28
2.2.1 玻璃化及其范围	28
2.2.2 无机玻璃的组成	31
2.2.3 硫系玻璃	36
2.2.4 金属玻璃	39
参考文献	41
第三章 非晶态材料的性质	46

3.1 非晶态的共性	46
3.1.1 稳定化	47
3.1.2 析晶化	52
3.1.3 各向同性	57
3.2 与晶体相比较所看到的特性	58
3.2.1 光学性质	59
3.2.2 电导	59
3.2.3 超导性	60
3.2.4 强磁性	61
3.2.5 强介电性	61
3.2.6 力学性质	62
3.2.7 化学稳定性	63
3.3 制造特性	63
参考文献	64
第四章 新型玻璃	68
4.1 光色玻璃	69
4.1.1 光色玻璃的组成与制造	69
4.1.2 光色特性	73
4.1.3 着色中心的结构及其特性	77
4.1.4 暗化光色玻璃	80
4.1.5 光色玻璃的应用	80
4.2 玻璃激光器	81
4.2.1 激光器的种类和特性	82
4.2.2 激光原理	83
4.2.3 核聚变激光玻璃的发展	86
4.2.4 高重复率以及高效率玻璃激光器	88
4.3 光通信用纤维	90
4.3.1 光学纤维的种类	91
4.3.2 光学纤维的制造	93

4.3.3	光损耗	95
4.3.4	光学纤维的应用与展望	98
4.4	急冷强电介质组成的玻璃	100
4.5	快离子导体玻璃	103
4.5.1	玻璃的电导	103
4.5.2	快离子导体玻璃的种类	104
4.6	增强水泥用玻璃纤维	108
4.6.1	含 ZrO_2 的耐碱玻璃	109
4.6.2	不含 ZrO_2 的耐碱玻璃	113
4.7	氮氧玻璃	115
4.7.1	氮氧玻璃的形成	116
4.7.2	氮氧玻璃的性质	121
4.7.3	氮氧玻璃的微晶化	123
4.8	水合玻璃	124
4.8.1	水合玻璃的形成	125
4.8.2	水合玻璃中水的状态	128
4.8.3	水合玻璃的性质	128
4.9	生物体材料用的玻璃	129
4.9.1	用作生物体材料的条件	130
4.9.2	生物体材料用陶瓷的种类	132
4.9.3	玻璃材料	135
4.10	固定化酶用玻璃	137
4.10.1	固定化酶	137
4.10.2	多孔玻璃载体	138
4.10.3	利用多孔玻璃固定化酶	139
4.10.4	固定化酶的活性	141
4.10.5	多孔陶瓷载体	142
4.10.6	试验、临床分析中的应用	143
4.10.7	玻璃与陶瓷固定化酶的未来	143

4.11 云母微晶玻璃	144
4.11.1 云母微晶玻璃的制造	144
4.11.2 云母微晶玻璃的实用特性	145
4.11.3 云母微晶玻璃的形状记忆	146
4.12 建筑用微晶玻璃	147
参考文献	148
第五章 新的玻璃制造方法——溶胶凝胶法	159
5.1 以醇盐法形成玻璃	159
5.2 金属醇盐制造玻璃纤维	165
5.2.1 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 溶液的加水分解	165
5.2.2 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 和 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系 玻璃纤维	170
5.2.3 块状玻璃的制造方法	172
5.2.4 应用醇盐溶液的涂层	174
参考文献	177
第六章 玻璃结构与光谱	179
6.1 x 射线发射光谱	181
6.1.1 x 射线发射光谱原理	181
6.1.2 玻璃中Al的配位数	183
6.1.3 玻璃中的Si-O键	186
6.1.4 各种元素的化学位移	190
6.2 光电子能谱	191
6.2.1 光电子能谱法	191
6.2.2 玻璃中的氧	192
6.2.3 玻璃中的阳离子与氟	197
6.3 红外与拉曼光谱	198
6.3.1 红外光谱与拉曼光谱的比较	198
6.3.2 红外光谱在玻璃中的应用	199
6.3.3 拉曼光谱在玻璃中的应用	205

6.4 可见紫外光谱及电子自旋共振 (ESR)	211
6.4.1 玻璃的碱度	212
6.4.2 可见紫外吸收光谱	216
6.4.3 电子自旋共振 (ESR)	227
6.5 核磁共振 (NMR)	234
6.6 穆斯堡尔效应	239
6.6.1 穆斯堡尔谱的原理和参数	239
6.6.2 硅酸盐和磷酸盐玻璃	242
6.6.3 其他玻璃	245
6.7 衍射法结构分析	247
6.7.1 经典 x 射线衍射法	248
6.7.2 x 射线衍射法的发展	252
6.8 EXAFS (扩展的 x 射线吸收光谱精细结构分析)	257
6.8.1 EXAFS 分析的原理	257
6.8.2 EXAFS 对传统玻璃的研究	258
6.8.3 对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 玻璃的应用	258
参考文献	263
第七章 玻璃及非晶态的热分析：稳定性和晶化	273
7.1 玻璃和非晶态的热分析	273
7.1.1 玻璃转变温度 T_g	273
7.1.2 析晶温度 T_x	274
7.1.3 析晶时间	277
7.1.4 玻璃的稳定性	278
7.1.5 析晶活化能	280
7.2 用 DTA、DSC 分析析晶速度	282
7.2.1 玻璃中晶核形成与晶体生长	282
7.2.2 晶体的体积分数	284
7.2.3 Ozawa 曲线	285
7.2.4 Kissinger 曲线	286

7.2.5	实验用玻璃·····	287
7.2.6	差示扫描量热测定 (DSC) ·····	288
7.2.7	差热分析 (DTA) ·····	290
	参考文献 ·····	295

第一章 晶态、非晶态及玻璃

在非晶态中包含有哪些物质?什么样化学组成的物质能制成非晶态?非晶态与晶态有哪些区别?所谓玻璃是什么?在考虑这些问题的同时还探讨了非晶态物质的结构。

1.1 非晶态物质的种类

英语把非晶态叫作Amorphous。Amorphous是“无定形”的意思,因此与具有特定形状的晶体不同,把非晶态物质规定为不具有特定形状的固体。其所以不具有特定形状的原因在于,组成固体的原子、离子或分子没有规则的排列,即原子的排列是不规则的。因此,我们所说的非晶态是相对于晶态而言,因为它表示的是物质的状态,所以具有相同化学组成的固态物质存在着晶态和非晶态两种状态。虽然在习惯上把无定形这个词仅用于硫系半导体玻璃、非晶态元素半导体(Si和Ge)、金属玻璃等新型非晶态材料,但这却不是这个词的恰如其分的用法。因此,在本书中它也包括了我们所熟知的传统的非晶态物质。

表1.1对非晶态材料进行了分类^[1,2]。如果考虑到在该表中尚未被列出的高分子材料也是以非晶态形式存在的话,那末,非晶态材料将涉及到把金属、无机、高分子作为三个

支柱的整个材料领域。但是在本书中，不包括有机高分子材料。正如表所列，非晶态物质由无机玻璃（传统氧化物及氟化物玻璃）、凝胶、非晶态半导体（硫系化合物及元素）、无定形炭以及金属玻璃所组成。在表中所列的是各自的代表性材料及化学组成。

非晶态材料的种类 表 1.1

种 类	材 料 (例)	化 学 组 成 (例)
A. 无机玻璃(氧化物及氟化物)	石英玻璃、平板玻璃、光学玻璃、氟化物玻璃	$\text{SiO}_2 \cdot 16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ 、53 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 37\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaF} - \text{BeF}_2$
B. 凝胶	硅胶、硅矾土(吸附剂、触媒载体)	SiO_2 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
C. 非晶态半导体		
a、硫系玻璃(包括其它类似化合物)	静电复印用Se膜、电视摄像管用光电导膜	Se 、 $\text{As}_{10}\text{Se}_{32}\text{Te}_{30}$
b、非晶态元素半导体	太阳能电池用无定形半导体	Si 、 Ge
D. 无定形炭	玻璃炭、炭黑、炭膜	C
E. 金属玻璃	软磁性合金、高强度无定形合金	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 、 $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$

1.2 非晶态物质 x 射线衍射

所谓非晶态物质是原子不规则排列的固体状态的俗名，是与原子规则排列的晶体相反的结构状态。某种物质是非晶态还是晶态与其种类无关，相同或相近化学组成的物质由于

制备条件不同有时可以形成晶态物质，有时也可以形成非晶态物质。

图1.1用 x 射线衍射图示出了晶态与非晶态的区别。该图中的(a)、(b)、(c)分别是 SiO_2 晶体(方石英)、 SiO_2 玻璃、硅胶的 x 射线衍射图。不管是其中哪个，都是由 SiO_2 所组成的物质。图(a)示出了尖峰，可是图(b)、(c)在 $2\theta = 23^\circ$ 附近，峰却呈现出非常宽幅的晕，显示出是非晶态。在晶体中能够看到尖峰，这是由于原子规则排列构成了一定间隔的晶面，而在那些晶面发生了 x 射线衍射的结果^[3]。如果原子排列不规则，就不能产生这样的衍射现象，而将会从相隔某种间距存在的原子对产生的 x 射线散射给出宽幅的图案。图(b)、(c)与其说是 x 射线衍射图，还不

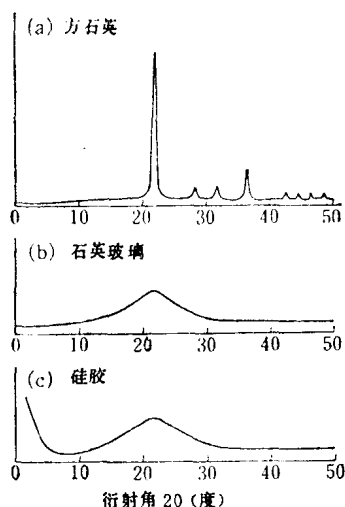


图 1.1 方石英、石英玻璃、硅胶的 x 射线衍射图。它们都具有 SiO_2 组成。 x 射线采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶

如说是 x 射线散射图^[3~5]。这样,根据 x 射线衍射结果,就不难区分晶态和非晶态了。因此,用 x 射线研究非晶态物质时,所看到的非晶体也可以说是“Xray amorphous”。以上同样适用于电子衍射、中子衍射^[6,7]。

图1.1(b)、(c)是非晶态的 x 射线图,可是,在(b)和(c)之间,在小角侧能够看到差别。即,对于(c),在 2θ 小于 $3^\circ \sim 5^\circ$ 的小角侧能够看到大的散射。这被称为小角散射^[8],与原子排列没有关系,在数十埃以上的不均匀结构是由于密度的不同而产生的。图(c)示出的是表1.1B凝胶的小角散射。凝胶是由固体粒子凝结形成,在粒子的间隙中能够进入气体(空气)或液体(水),由于固体部分和液体部分的密度不同,所以能表现出小角散射。因为在大角部分的带较宽,由此可知固体部分是非晶态,这样,把凝胶看作非晶态固体是理所当然的。对于在图中所记述的例子,硅胶的实质部分(固体部分)可以说是与 SiO_2 玻璃一样的非晶态物质。

1.3 非晶态结构

如果用一句话来叙述非晶态的结构特征,那就是,原子的排列是不规则的。为了研究它的不规则性,把它分为织构、近程结构、远程结构等三种结构比较方便。这是因为每种结构的尺度不同,而且研究结构的手段也不同。可是,在每种结构之间却有其相互关连之处,而且对于非晶态的本性来说,最重要的是远程结构。

1.3.1 织构

在某一非晶态物质中,是否涉及到由二个以上大于数十埃范围的组织(Texture)相所组成。如果有两个以上的非晶