

Z119908

玻璃工艺原理

武汉建筑材料工业学院
华东化工学院
浙江 江 大 学



高等学校试用教材

中国建筑工业出版社

高等学校试用教材

玻璃工艺原理

武汉建筑材料工业学院

华东化工学院

浙江大学

中国建筑工业出版社

本书分为两篇，第一篇玻璃的物理与化学，第二篇玻璃工学基础。第一篇中介绍了玻璃结构、玻璃形成、分相、玻璃核化和表面性能等特性；第二篇介绍玻璃成分设计、原料选择、配合料制备、玻璃成型、玻璃加工和耐火材料等，着重阐述了玻璃的基本工艺理论和各种工艺因素间的内在联系。

本书为高等院校玻璃专业试用教材，也可供玻璃工业的科研设计和生产厂矿有关技术人员参考。

高等学校试用教材
玻璃工艺原理
武汉建筑材料工业学院
华东化工学院
浙江 大 学

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
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本：787×1092毫米 1/16 印张：26 字数：633 千字
1981年12月第一版 1981年12月第一次印刷
印数：1—6,200册 定价：2.65元
统一书号：15040·4180

前 言

本教材是根据一九七八年全国高等院校玻璃专业教材座谈会精神，由华东化工学院程继健副教授提出、武汉建筑材料工业学院和浙江大学共同商定的“玻璃工艺原理”教材大纲编写而成。

玻璃虽然是一种历史悠久的古老材料，但是在长期实践使用中，却不断地显示出它所特有的性能，因而它从作为日用材料而进入重要的工程材料的行列。最近二、三十年来，随着电子技术、宇航科学与其它尖端科学领域的迅速发展，对玻璃材料提出了一系列的全新要求；由于测试设备的日趋完善以及人们对玻璃态微观结构的深入研究，加深了对玻璃组成、结构、性质间相互关系的认识，它促使人们更多地应用本门学科与邻近学科的基本原理来探求新的品种和新的工艺，从而使玻璃作为功能材料而进入了新的发展阶段。

为了适应科学技术发展的需要，我们在编写本教材的过程中，广泛地参考了国内外有关资料，对玻璃的基本理论、基本知识、新品种、新工艺作了适当的增补。

本教材定名为《玻璃工艺原理》的目的是试图以学科的基本原理来叙述玻璃工艺学。为此，在本教材第一篇中着重阐述玻璃材料的特性和规律性，并注意组成、结构、性能三者间的联系；在第二篇中，着重阐述玻璃的基本工艺理论和各种工艺因素间的内在联系，改变了过去按制品分类阐述的体系。在某些章节中，为了保持其系统性和连贯性，便于承前启后，对硅酸盐物理化学的部分内容作了必要的重复，对部分数学公式作了推导。

本书由许超、周世珪主编。

参加本教材编写的有：华东化工学院程继健（第一章§1、2、3、4；第十一章）、诸培南（第十七章）、周世珪（第六章§1、2、3、4；第九章；第十八章）、陈祖熊（第一章§5中的一、二、三；第十章§1、2、3、5）、蒋幼梅（第一章§5中的四、五；第八章；第十章§4；第二十一章§1、2、4、5、6以及§3中的三、五、六）、黄佳农（第二章；第五章）、蔡美蝶（第十五章）；浙江大学陈全庆（第三章及第四章）、张飞鹏（第七章）、江仲华（第六章§5）、汤荣昌（第二十章）、江仲华、葛曼珍和唐膺（第二十一章§3中的一、二、四、）；武汉建筑材料工业学院许超（第十二章；第十三章；第十四章；第十六章；第十九章）。

全书由中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李家治和建筑材料工业部秦皇岛玻璃研究所总工程师王化平主审。

参加本教材审稿的还有中国科学院上海光学精密机械研究所副研究员姜中宏、西北轻工业学院副教授袁怡松、大连轻工业学院副教授王承遇、上海耀华玻璃厂高级工程师许学源以及中国科学院上海硅酸盐研究所助理研究员沈定坤、长春光机学院讲师赵墨砚、北京工业大学讲师李树珊、武汉建筑材料工业学院讲师刘继翔、上海建筑材料工业专科学校硅酸盐材料工程系副主任许关禄、苏州玻璃厂工程师曾家积、蚌埠玻璃工业设计院陈似陶同志、轻工业部上海玻璃搪瓷工业研究所易家良同志。

审稿中，大家提出了不少宝贵的意见，我们作了适当的修改。在此，我们表示衷心的感谢。由于编写者水平所限以及对国内外情况还缺乏全面的系统研究与分析，在本教材中还可能存在一些错误与缺点，希望批评指正。

编者

一九八〇年十一月

目 录

第一篇 玻璃物理与化学

第一章 玻璃结构	1
§ 1-1 玻璃的特征和转变	1
§ 1-2 玻璃结构的理论	5
§ 1-3 玻璃态二氧化硅、氧化硼和氧化磷的一些结构问题	12
§ 1-4 若干结构因素对玻璃性质的影响	16
§ 1-5 玻璃结构的近代研究方法概述	21
第二章 玻璃的形成	30
§ 2-1 玻璃的形成方法	30
§ 2-2 玻璃形成的动力学条件	31
§ 2-3 玻璃形成的结晶化学条件	35
§ 2-4 无机玻璃形成概述	39
第三章 玻璃的分相	48
§ 3-1 自由能与组成的关系	48
§ 3-2 二组分系统的分相与相图	49
§ 3-3 分相机理	52
§ 3-4 二元系统玻璃的分相	55
§ 3-5 三元系统玻璃的分相	57
§ 3-6 分相对玻璃性质及结晶的影响	58
第四章 玻璃的核化和晶化	60
§ 4-1 玻璃的核化	60
§ 4-2 玻璃的晶体生长	62
§ 4-3 微晶玻璃	65
第五章 玻璃的物理性质(I)	70
§ 5-1 玻璃的粘度	70
§ 5-2 玻璃的表面张力	77
第六章 玻璃的物理性质(II)	82
§ 6-1 玻璃的密度	82
§ 6-2 玻璃的力学性质	86
§ 6-3 玻璃的热学性质	99
§ 6-4 玻璃的电学性质	104
§ 6-5 玻璃的光学性质	116
第七章 玻璃的化学稳定性	122
§ 7-1 玻璃表面的侵蚀机理	122
§ 7-2 由“溶度积规则”研究玻璃的化学稳定性	125
§ 7-3 影响玻璃化学稳定性的重要因素	128

§ 7-4 几种特殊侵蚀情况	129
第八章 玻璃的表面性质	132
§ 8-1 玻璃的表面组成与结构	132
§ 8-2 玻璃表面的离子扩散及应用	135
§ 8-3 玻璃的界面行为	142
第九章 玻璃的着色与脱色	146
§ 9-1 玻璃对光的吸收	146
§ 9-2 着色玻璃的分类及影响着色的因素	148
§ 9-3 有色离子着色	150
§ 9-4 金属胶体粒子着色	153
§ 9-5 化合物着色	155
§ 9-6 辐照引起的着色	157
§ 9-7 玻璃的脱色	158
第十章 若干新型玻璃材料概述	163
§ 10-1 光学纤维	163
§ 10-2 磁光玻璃	166
§ 10-3 激光玻璃、声光玻璃、电光玻璃	169
§ 10-4 防辐射玻璃和耐辐射玻璃	173
§ 10-5 光致变色玻璃、超声延迟玻璃、开关和存贮玻璃	175

第二篇 玻璃工学基础

第十一章 玻璃成分设计	178
§ 11-1 玻璃成分概述	178
§ 11-2 玻璃成分的设计	181
§ 11-3 玻璃新成分的确切方法举例	182
§ 11-4 对已有成分作局部调整的方法	185
§ 11-5 微晶玻璃的成分和设计	186
§ 11-6 氧化物玻璃物理性质的计算	189
第十二章 原料与原料选择	199
§ 12-1 原料的选择	199
§ 12-2 主要原料	199
§ 12-3 辅助原料	203
§ 12-4 天然矿物原料、矿渣和尾砂的综合利用	205
§ 12-5 碎玻璃的作用与使用	206
§ 12-6 稀土元素氧化物在玻璃工业中的应用	207
§ 12-7 对铂有害的原料	208
第十三章 配合料与配合料的制备	209
§ 13-1 配合料的计算	209
§ 13-2 配合料的要求	213
§ 13-3 配合料制备的工艺流程	214
§ 13-4 配合料制备的质量控制	215
§ 13-5 原料除铁	219

§ 13-6	配合料的粒化	220
第十四章	玻璃的熔制	223
§ 14-1	玻璃熔制过程概述	223
§ 14-2	硅酸盐的形成	224
§ 14-3	玻璃的形成	227
§ 14-4	玻璃液的澄清	228
§ 14-5	玻璃液的均化	240
§ 14-6	玻璃液的冷却	241
§ 14-7	玻璃熔制过程中的氧化还原反应	242
§ 14-8	配合料组分在加热时的挥发	243
§ 14-9	影响玻璃熔制过程的因素	245
§ 14-10	玻璃液的机械搅拌	249
§ 14-11	玻璃液的鼓泡搅拌	250
第十五章	玻璃液与耐火材料的相互作用	256
§ 15-1	玻璃工业用耐火材料的类型与基本性质	256
§ 15-2	玻璃液对耐火材料的侵蚀过程	257
§ 15-3	玻璃液对耐火材料的侵蚀动力学及影响因素	264
§ 15-4	玻璃液对铂质容器的侵蚀机理及其防蚀	267
第十六章	玻璃的成型	271
§ 16-1	玻璃性质对成型的作用	271
§ 16-2	玻璃的成型制度	272
§ 16-3	玻璃的成型方法	275
第十七章	玻璃的缺陷	292
§ 17-1	玻璃缺陷的形成概述	292
§ 17-2	气泡的类型与形成的原因	292
§ 17-3	气泡的检验方法	293
§ 17-4	玻璃状夹杂物及其形成原因	296
§ 17-5	条纹的检验	298
§ 17-6	结石的类型与形成原因	300
§ 17-7	结石的检验	302
第十八章	玻璃的热处理	312
§ 18-1	玻璃中内应力的类型与形成原因	312
§ 18-2	玻璃制品的退火原理	314
§ 18-3	玻璃制品退火制度的拟订	316
§ 18-4	玻璃的精密退火	318
§ 18-5	玻璃物理钢化原理	322
§ 18-6	影响玻璃物理钢化的因素	323
§ 18-7	几种物理钢化技术	326
§ 18-8	玻璃的发泡工艺	328
第十九章	玻璃的冷加工	331
§ 19-1	玻璃的研磨与抛光原理	331
§ 19-2	研磨材料与抛光材料	333

§ 19-3	玻璃的研磨和抛光工艺	336
§ 19-4	玻璃的切割与钻孔	342
§ 19-5	喷砂和磨砂	344
第二十章	玻璃和金属的封接	346
§ 20-1	玻璃和金属封接的概述	346
§ 20-2	封接应力的产生和计算	348
§ 20-3	封接材料的选择和处理	350
§ 20-4	影响封接的因素	356
§ 20-5	焊接玻璃	358
第二十一章	实用玻璃系统各论	360
§ 21-1	元素玻璃	360
§ 21-2	氧化物玻璃	360
§ 21-3	硅酸盐玻璃	364
§ 21-4	硼酸盐玻璃	384
§ 21-5	磷酸盐玻璃	392
§ 21-6	特殊玻璃系统	397

第一篇 玻璃物理与化学

第一章 玻璃结构

物质在宏观性质上的表现，实质上是微观结构的反映。玻璃态物质同样也是如此，因此研究玻璃内部结构已成为掌握玻璃态本质的关键问题之一。从长远角度看，人们不仅可以将成分、结构和性质三者间确定定量的关系，而且可以运用这些规律合成预定性质的玻璃，发展玻璃新品种。通过改变玻璃的结构、调整组成和控制玻璃的性质，从而为玻璃的应用开拓更广泛的领域。

目前晶态物质的结构可以应用各种近代研究方法正确地了解。而玻璃态物质结构的研究虽已长达半个世纪以上，但迄今还不能应用直接的研究手段对玻璃结构用几何模型准确地、完整地加以描述，因此吸引了更多的物理学家和化学家从事玻璃态物质结构和性质的研究。目前，这种研究方兴未艾，已形成了一门新的学科——非晶态固体物理。

近一、二十年来，文献中反映了一系列重要的无机玻璃结构的研究成果，但有影响的结构学说基本上还是不规则网络学说和晶子学说。

§ 1-1 玻璃的特征和转变

一、玻璃的特征

玻璃态是物质的一种存在状态，一般由熔体冷却、粘度逐渐增大而获得，但近代也可通过非熔融法制备，例如：由气相沉积或气相水解而制取，通过溶液低温合成、应用冲击波、中子辐照使晶态物质转化为非晶态物质等。

玻璃的机械性质类似同组成的晶体，破碎时往往具有贝壳状断裂面。从外观特征判断类似固体，但以微观结构来看，由于呈近程有序、远程无序，因而又有些象液体。玻璃的共性可以归纳为以下四点：

(一) 各向同性

玻璃体的任何方向具有相同性质。就是说，玻璃态物质各个方向的硬度、弹性模量、热膨胀系数、热传导系数、折射率、导电率等都是相同的，而非等轴晶系的晶体具有各向异性。实际上，玻璃的各向同性是统计均质结构的外在表现，这点与液体有类似性。

必须指出，玻璃中存在内应力时，结构均匀性就遭受破坏，玻璃就显示出各向异性，例如出现明显的光程差。

(二) 介稳性

玻璃处于介稳状态，就是说，从熔体冷却或其它方法形成玻璃时，系统所含的内能并不处于最低值。我们知道，熔体冷却转化为晶体时，释出的能量相等于晶体熔化时的潜

热。但当熔体过冷为固态玻璃时，释出的能量小于相应晶体的熔化潜热。图1-1表明，玻璃的热焓大于同组成晶体的热焓。图中曲线(1)为熔体转化为玻璃时热焓与温度的变化曲线，它不象曲线(2)那样，在 T_m 点有明显的热焓下降，仅在 T_g 点附近，热焓的下降趋于缓和。

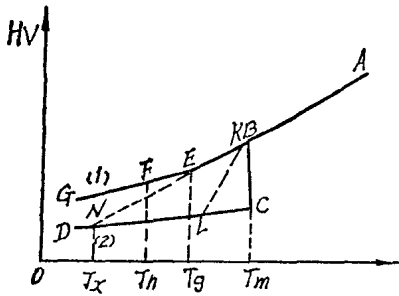


图 1-1 在结晶与玻璃形成时，热焓 H 和比容 V 与温度的变化关系

AB—熔体；BE—过冷熔体；EF—过渡区域；FG—玻璃；EN—稳定的玻璃；CD—晶体；KL—熔体加晶体

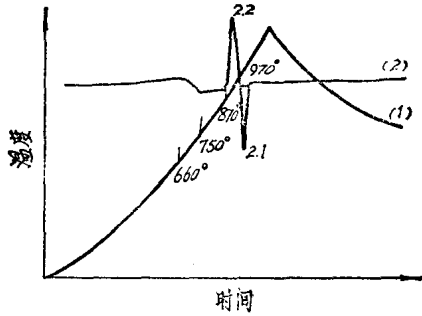


图 1-2 硼酸钙玻璃(CaO 、 $2\text{B}_2\text{O}_3$)的热谱

(1)加热曲线；(2)热谱曲线

图1-2为硼酸钙玻璃的热谱。由图可见，由玻璃析晶产生的放热效应与晶体熔融所产生的吸热效应几乎相同。值得注意的是，在差热曲线上在 T_g 附近出现一个突变，这说明在该温度下，玻璃内部结构有一个转变，这是和无定形物质的一个区别。

一般高能量状态有向低能量状态转化的趋势。然而，玻璃即使处于高能量状态，由于常温粘度很大，因而实际上不能自发地转化为晶体；只有在一定条件下，或者概括地说，必须克服析晶活化能，即物质由玻璃态转化为晶态的势垒，才能使玻璃析晶。因此，从热力学的观点看，玻璃态是不稳定的，但从动力学的观点看，它又是稳定的，因为在常温下，转变为晶态的几率十分小，所以玻璃处于介稳状态。

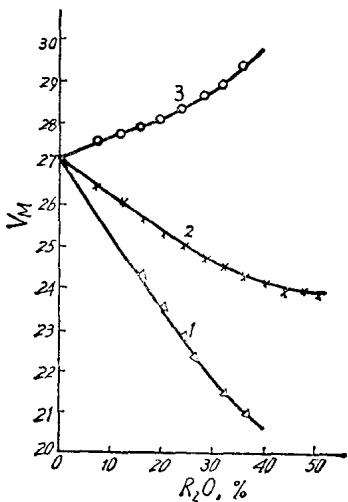


图 1-3 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系玻璃 R_2O 分子%含量与分子体积的关系
1— Li_2O ，2— Na_2O ，3— K_2O

(三)玻璃的成分在一定范围内，可以连续变化，与此相应，性质也随之连续变化。

除形成连续固熔体外，二元以上晶体化合物有固定的原子或分子比，因此它们的性质变化是非连续的。但玻璃则不同，在玻璃形成范围内，成分可以连续变化。图1-3为 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系玻璃分子体积的变化。由图可见，分子体积随 R_2O 的增加或者连续下降(加入 Li_2O 或 Na_2O 时)，或者连续增加(加入 K_2O 时)。由于这种变化的连续性，因此在大部分情况下，玻璃的一些物理性质是玻璃中所含各氧化物特定的部分性质之和。利用玻璃性质的加和性可以计算已知成分玻璃的性质。

(四)玻璃在固态和熔融态间可逆转化时，物理化学性质的变化是连续的和渐变的。

当物质由熔体向固体转化时，如果是结晶过程，在

系统中必有新相出现。在结晶温度时，许多性质发生突变。但当熔体向固态玻璃转化时，凝固过程在较宽广的范围内完成。随着温度的逐渐下降，熔体的粘度越来越大，最后形成固态玻璃，但始终没有新的晶相出现。从熔体向固态玻璃过渡的温度范围决定于玻璃的成分，一般波动在几十至几百度内，因而玻璃并没有固定的熔点，而只有一个软化温度范围。在此范围内，玻璃由塑性变形转入弹性变形。

以玻璃的比容为例，它随温度而变的曲线示于图1-1。由图可见，当熔体冷却转化为晶体时，在固化时出现比容的突变，而熔体转化为固态玻璃时，并不出现比容的突变点。

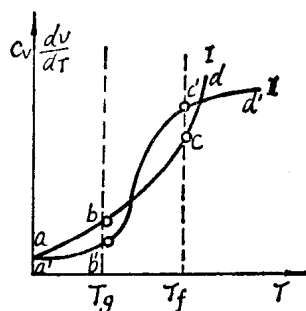


图 1-4 玻璃性质与温度的关系

玻璃性质随温度的改变遵循两种类型曲线（图1-4）。有些性质如玻璃的比容按曲线 I 变化，而其它一些性质如热容（ $CP = \frac{du}{dT}$ ， u ——内能， T ——绝对温度）、热膨胀系数等按曲线 II 变化。由图可见，曲线 I 或 II 均可划分三段：

1. ab ——低温部分，几乎呈直线关系；
2. cd ——高温部分，也几乎呈直线关系；
3. bc ——中温部分，特点是性质随温度的变化加速进行。

我们考察曲线 I 或 II 时，可以注意到两个特征温度间的温度区（即相应于 bc 或 $b'c'$ 段的温度区，介于 T_g 和 T_f 间）。 T_g 相应 10^{13} 泊粘度的温度，称转变点。在该温度时，可以消除玻璃制品中的内应力，因而也称为退火温度或转变温度。 T_f 称为软化点，相应于 10^9 泊粘度的温度。在 T_g 和 T_f 间（或称为玻璃转变温度区）玻璃性质随温度的变化并不呈直线。

综上所述，任何物质只要具有上述四个基本特征，不论它们的化学组成如何都可称为玻璃。

二、玻璃的转变

玻璃可以看作是介于液体与晶体间的特殊状态。玻璃从熔融态冷凝转变成固态过程中，结构不断重新组合和调整，具有链状或三维空间结构的原子团相互间进一步聚合，即玻璃内有序区域较同组成的熔体内有进一步的扩展（但还远远不足以形成新的晶相）。这个转变过程和液态 \rightleftharpoons 晶态相变过程有本质上的区别，它反映了玻璃内部结构的变化。

任何熔体转化为固态玻璃是带有动力学条件的。冷却速率愈快，冷却后，固态玻璃的结构愈接近高温时熔体的结构。同组成的玻璃可以根据形成条件不同而具有相应的结构和性质。图 1-5 表示两种不同热历史的玻璃（退火与淬火）的热谱。从热谱反映出它们的明显差别：不仅热效应产生的温度范围，而且热效应的强度也有很大差别。在加热过程中退火玻璃的热效应（包括吸热与放热）都较淬火玻璃的显著。由此可见淬火玻璃的结构较退火玻璃的更

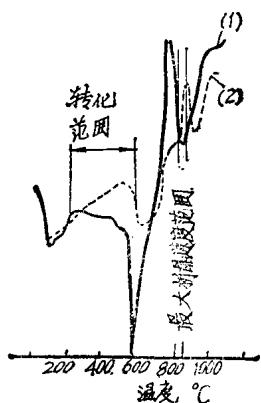


图 1-5 同组成玻璃的热谱
(1)退火；(2)淬火

接近于熔体的结构，至于差别的大小主要取决于冷却速度，后者决定玻璃究竟在多大程度上继承了熔体的结构。

值得注意的是，在转变温度区域内，某一温度下，玻璃熔体有对应于该温度的平衡结构。温度愈低，粘度愈大，达到平衡结构的速度愈慢，需要的时间愈长（即松弛时间）。接近平衡结构的过程也是玻璃稳定化的过程。因而，在一定意义上，固态玻璃的物理性质是相对的，并不是一个常数。例如密度、折射率、电阻等性质，并不是不变的，而是随着冷却速度的加速而降低，这是由于固态玻璃从熔体冷却至某一温度，需要一定时间才能达到该温度下的平衡结构所致。生产上利用这一点可以调整玻璃的性质。譬如在光学玻璃工业中，用改变退火速度和温度的方法来调整光学常数，以增加成品率。

我们再用密度和热膨胀为例子说明在 T_g 温度范围内玻璃转变对性质的影响。我们知道玻璃体积随温度的改变是受两个因素制约的：

1. 原子热振动频率 (α_V)。
2. 结构调整或重新组合 (α_S)。

总膨胀系数 α_T 可写成：

$$\alpha_T = \alpha_V + \alpha_S \quad (1-1)$$

而物体的热膨胀与密度有关，图 1-6 表示玻璃的密度-温度关系示意图。由于 α_S 是与时间密切有关，因此极快冷却时仅 α_V 起作用，只有以极慢的速度冷却时， α_V 与 α_S 才能起作用，即图中平衡曲线所示。由此可见，慢速冷却可以获得较高密度，

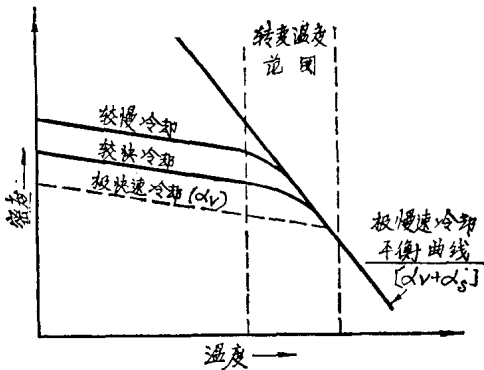


图 1-6 玻璃的密度-温度关系示意图

这意味着与此同时弹性模量、电阻率、折射率与粘度也具有较高的数值。

由高温冷却或升温加热都会牵涉到结构因素。图 1-7 是铅硅酸盐玻璃的热膨胀曲线的实例。以不同速度加热（从 0.2 至 32°C/分的速度），甚至 T_g 温度也有所改变，由此可见，由热膨胀曲线测定的 T_g 温度与加热速度有关。

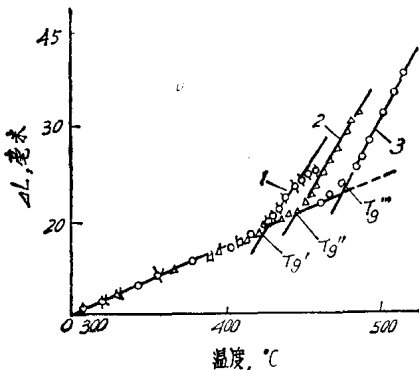


图 1-7 铅硅酸盐玻璃的热膨胀曲线（试样长 1 厘米的小棒， ΔL 是从 300°C 开始加热时的伸长）
1—0.2°C/分；2—5.1°C/分；3—32°C/分

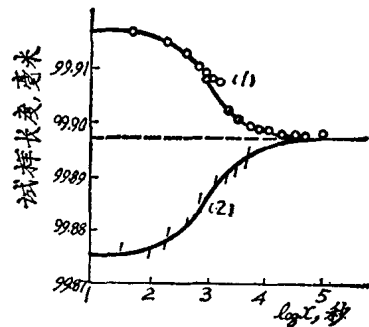


图 1-8 在 532°C 时硅酸盐玻璃棒长度随时间变化逐渐趋向于平衡

达到平衡结构的速度还与原始玻璃的热历史有关。图1-8表示两种不同方式热处理玻璃棒[(1)自542°C迅速冷却至532°C; (2)自522°C迅速加热至532°C]在532°C保温的长度变化。由图可见,玻璃(1)比玻璃(2)结构调整的速度快,这显然是由于保持较高温度状态具有较“松弛”结构的玻璃(1)具有较低的调整结构的活化能。

从上述可知,玻璃在转变温度区域的变化,部分的反映了玻璃熔体结构的变化,而且这种变化将导致一系列玻璃的物理化学性能的改变。研究这一过程中玻璃的转变和稳定,对玻璃的分相、退火、封接以及电性能都有重要的实用意义。

§ 1-2 玻璃结构的理论

玻璃结构学说是随着玻璃工业生产和科学实践资料不断积累而发展的。最早试图解释玻璃本质的是塔曼(G. Tamman)的过冷液体假说,它认为玻璃是过冷的液体,玻璃从熔体凝固为固体的过程仅是一个物理过程,即随着温度的下降,组成玻璃的分子因动能减小而逐渐接近,同时相互作用力也逐渐增加使粘度上升,最后成为堆积紧密的无规则的固体物质。实际上,玻璃的形成过程要比单纯分子间距的改变复杂得多。随后,杜尔(A. Q. Tool)和埃赫林(C. G. Eichlin)提出胶体假说,把玻璃与凝胶类比,后者是由两个相组成,分散相的粒度大于 100\AA ,而玻璃却是一个均匀相。索斯曼(R. B. Sosman)和鲍特文金(O. K. Ботвинкин)认为玻璃的基本结构单元是由一定化学组成的分子聚合体或络合物所组成,这些聚合体的聚集程度决定于温度。以后还有阿本(A. A. Аппен)的离子配位假说,侯琴斯(M. L. Huggins)的构子(Stracton)假说等等,但最主要的,最有影响的是无规则网络学说和晶子学说。对它们的观点,我们将作进一步论述。

一、不规则网络学说

哥希密特(V. M. Goldschmit)曾试图联系氧化物 A_mO_n 形成玻璃的能力和离子半径比 $e = \frac{R_A}{R_O}$ 的关系,认为 $\rho = 0.2 \sim 0.4$ 时, A_mO_n 易形成玻璃态。但正如查哈里阿森(W. H. Zachariasen)所指出,BeO和SiO₂具有近似的 e 值,而BeO却并不能形成玻璃。查氏应用晶体化学的成就,提出了按照原子在玻璃和晶体中的作用应形成连续的、三维空间的网络结构,它们的结构单元(四面体或三角体)是相同的,但玻璃的网络不同于晶体的网络,前者是不规则的、非周期性的(图1-11),因而它的内能大于晶体。他还提出, A_mO_n 能形成玻璃应具有以下条件:

1. 氧离子最多同两个A离子相结合;
2. 围绕A离子的氧离子数目不应过多(一般为3或4);
3. 网络中这些氧多面体以顶角相连,不能以多面体的边或面相连;
4. 每个多面体中至少有三个氧离子与相邻的多面体相连形成三度空间发展的无规则连续网络。

根据上述条件,B₂O₃、SiO₂、GeO₂、P₂O₅、V₂O₅、Ta₂O₅、As₂O₅、Sb₂O₅等能形成玻璃,由它们所组成的多面体成为网络的结构单元,而R₂O和RO未能满足上述条件,只能作为网络改良体,处在网络之外,填充在网络的空隙之中。

瓦伦(B. E. Warren)在玻璃的X-射线衍射光谱领域中的研究成果,使查氏的玻璃

结构概念获得了一定的实验证明。图1-9是方石英、石英玻璃和硅胶的X-射线衍射曲线。在硅胶的X-射线衍射曲线上具有非常明显的小角散射，而对玻璃并不存在这种小角散射。硅胶所以具有小角散射是由于大小约10至100Å的微粒间存在空隙和裂纹的缘故，而玻璃缺乏这种小角散射正说明玻璃内质点是连续的。

以下以简单的玻璃——石英玻璃为例，将瓦伦等的一些研究结果略予介绍。

图1-10表示石英玻璃的径向分布曲线，也就是玻璃中原子的真实密度分布曲线。纵坐标为 $\sum K_m 4\pi r^2 \rho_m$ ，横坐标 $r(\text{Å})$ 表示和某一作坐标原点的原子的距离。分布曲线是单位组成中每个原子的径向分布曲线的总和；峰的位置表明硅原子或氧原子相互间的距离。根据峰下面的面积可以计算出该距离中相邻原子的数目。

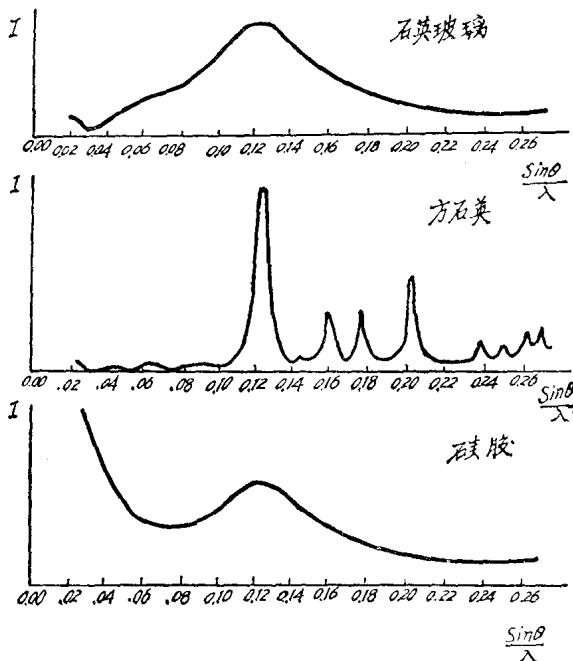


图 1-9 方石英、石英玻璃和硅胶的X-射线衍射图

峰的位置表明硅原子或氧原子相互间的距离。根据峰下面的面积可以计算出该距离中相邻原子的数目。

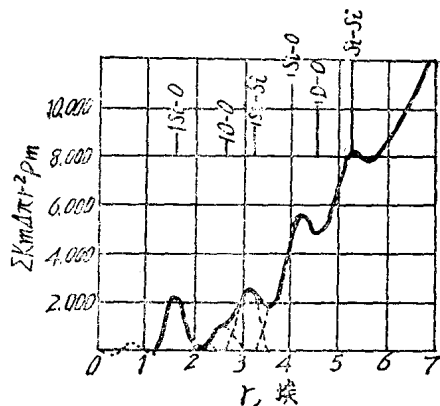


图 1-10 石英玻璃的径向分布曲线

由图1-10可见，第一个峰在1.62Å处呈现，这与晶态硅酸盐中发现的Si—O平均间距1.60Å近似。

每一个硅原子周围的氧原子数目用以下方法推算。如每一个硅原子周围有 n 个氧原子，那么每个氧原子围有 $\frac{n}{2}$ 个硅原子。我们知道每个硅原子和氧原子中的有效电子数各为16.0和7.0，因此，第一个峰下面的面积应该是：

$$1 \times 16 \times n \times 7 + 2 \times 7 \times \frac{n}{2} \times 16 \quad (1-2)$$

观察到的面积是970电子²，因此，

$$n = \frac{970}{16 \times 7 \times 2} = 4.3 \approx 4 \quad (1-3)$$

由此可见，石英玻璃中的每一个硅原子，平均为四个氧原子所围绕（原子间距约为1.62Å）。

0—0 间距可以下式计算：

$$1.62 \times \sqrt{\frac{8}{3}} = 2.65 \text{ \AA} \quad (1-4)$$

氧原子间距为2.65Å与图1-10中第二峰的r值符合。同样地，还可以计算出一些更大的距离，符合的程度是比较满意的。

根据X-射线衍射图的分析数据，不规则网络结构学说提出了玻璃的结构模型（图1-11）。

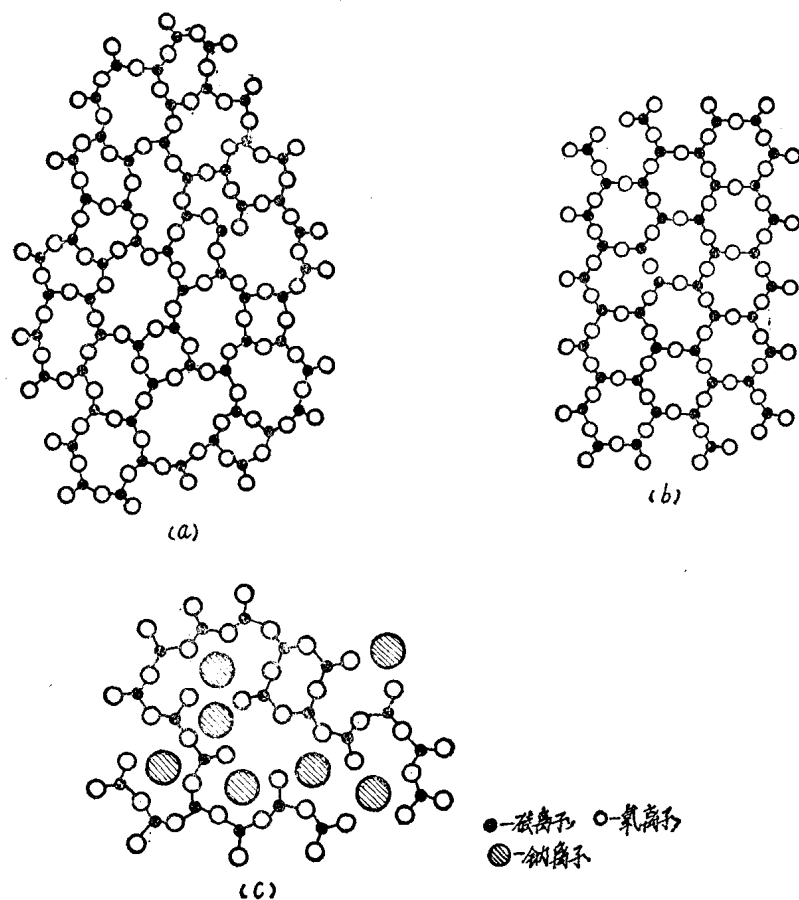


图 1-11 按不规则网络结构学说的玻璃结构模型示意图
(a)石英玻璃结构模型；(b)石英晶体结构模型；(c)钠硅玻璃结构模型

瓦伦等近几年中的工作应用了新的消除底散射和函数处理方法，并对石英玻璃的结构提出新的示意图。

由于在X-射线衍射图上，当 $\sin\theta/\lambda$ (θ : 衍射角, λ : X-射线波长) 值较大时，所产生的康普顿散射使X-射线衍射的精确度受到影响。应用荧光激发法可以很大程度上消除底散射，并用新的“配对分布”函数处理，可直接根据分布曲线上衍射峰位置计算原子间距，而根据衍射峰下的面积计算相邻原子数。

图1-12为石英玻璃的配对分布函数图。图中A是测定的曲线，B表示曲线中前六个峰Si—O、O—O、Si—Si、Si—O（第二）、O—O（第二）、和Si—Si（第二）计算曲线之和。C是A和B之差。在曲线中也找不到其它预期的衍射峰。

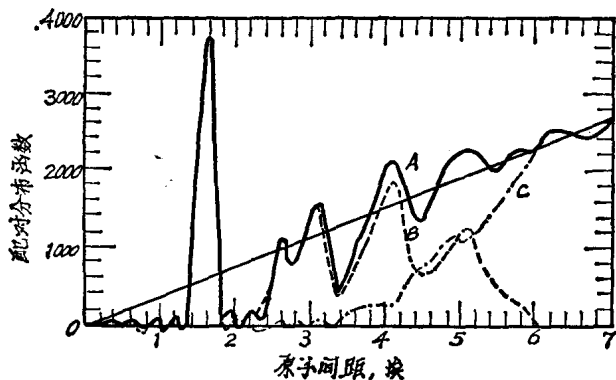


图 1-12 石英玻璃的配对分布函数图
A—测定的曲线；B—前六个峰的计算曲线之和；C—A和B之差

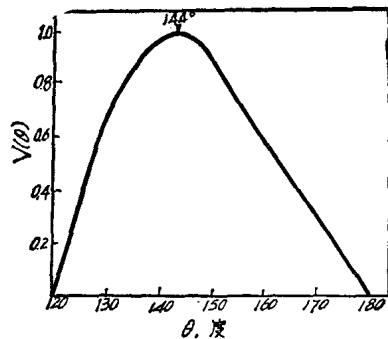


图 1-13 石英玻璃中Si—O—Si角的分布曲线

第三、第四和第五个衍射峰的形状是在假设为硅—氧—硅键角下确定的。表1-1列出了各峰所对应的原子间距值。另外从图 1-13 中可见 Si—O—Si 键角分布曲线的最大值在

石英玻璃的配对分布函数中各峰所对应的原子间距值 表 1-1

峰	原子间距	Å
第一	Si—O	1.62
第二	O—O	2.65
第三	Si—Si	3.12
第四	Si—O(第二)	4.15
第五	O—O和Si—Si(第二)的结合	5.1
第六	Si—O(第三)	6.4

144°，介于最大角180°与最小角120°之间。几乎所有键角最多相差±10%之内。虽然键角的分布为区别微晶排列已显得足够宽阔，但从90°至180°键角的完全不规则分布相比还是狭窄的。因此石英玻璃的结构在短程内是有序的，而超过几层硅氧四面体就变得无序。

图1-14表示石英玻璃结构二维示意图，与扎哈里阿森和瓦伦早期提出的石英玻璃结构示意图有所不同。图1-14中硅原子画得大些，而每个硅原子仅和三个氧原子相连接，以O—Si—O键角的变化代替Si—O—Si键角的变化。

如前所述，键角的变化幅度在平均角的±10%范围内，平均角的二维值为120°。这个分布意味着在近程内具有有序结构，而在20至30 Å的距离逐渐趋于无序。

根据不规则网络模型计算的石英玻璃的各种性质和实验所得数据是符合的。例如：红外吸收光谱、拉曼光谱、中子散射等都和不规则网络模型相符合，而且足以说明在石英玻璃内最多只有少量的结晶物质存在。

近年来的研究工作，例如：石英玻璃用电子显微镜观察的结果看法比较分歧，有的研究结果认为近程有序的区域大小为100~200 Å，而另外一些用不同石英玻璃薄膜的观察结果却为10~20 Å。用硅、锗、锗碲合金薄膜的观察结果也得类似结果，因而倾向于支持不规则网络模型。

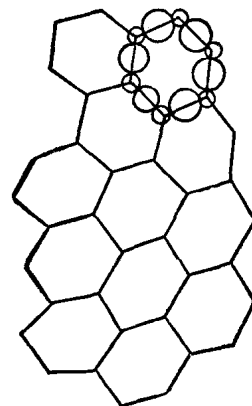


图 1-14 石英玻璃的二维结构示意图
○—硅原子；○—氧原子