

# 玻璃成分设计与调整

王承遇 陶 瑛 等编著



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

玻璃成分设计与调整/王承遇, 陶瑛等编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 11  
ISBN 7-5025-7919-2

I. 玻… II. ①王…②陶… III. 玻璃-化学成分 IV. TQ171.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 138852 号

---

玻璃成分设计与调整

王承遇 陶 瑛 等编著

责任编辑: 奚 臻

责任校对: 陈 静 于志岩

封面设计: 潘 峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 32 $\frac{1}{4}$  字数 803 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7919-2

定 价: 75.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

玻璃成分对玻璃材料或制品的性质、功能、制备、应用均起关键作用，国内外科技人员对玻璃成分的设计和调整均比较重视，有鉴于此，笔者曾于 1958 年编写了《玻璃成分》一书，由科学技术出版社出版，1960 年又由中国轻工业出版社出版了《仪器玻璃成分和原料处理》一书。半个世纪以来，玻璃科学技术发展迅速，特别是我国改革开放以来，玻璃成分设计已由摸索阶段、经验阶段向实验阶段和理论阶段发展，从 20 世纪 80 年代就开始应用计算机辅助设计，以后又建立了数据库、专家系统，应用了人工神经网络、类比学习等方法。笔者也有幸经历了这些发展阶段，1955 年笔者在华东化工学院任教时，开始进行玻璃成分的研究，1979 年起在大连轻工业学院指导研究生有关玻璃成分的论文。1988 年笔者与合作者完成了国家有关部委下达的轻量瓶玻璃成分的计算机优化设计，1998 年又完成了投影管玻璃成分设计的科研项目，经鉴定后，在实际生产中应用取得较好效果。同时笔者还担任一些工厂的技术顾问，对玻璃成分的改进提出了一些有益的建议。2002 年起应《玻璃与搪瓷》杂志编辑部的邀请，在该刊《讲座》的专栏内连续发表了“玻璃成分设计与调整”的文章，此外，我们还在国内外进行了玻璃成分方面的讲学。根据读者的要求，我们将这些科研报告、论文、技术报告加以整理，编写成《玻璃成分设计与调整》一书。

由于实用玻璃成分比较复杂，其结构还需深入探讨，根据性质和功能要求进行玻璃成分的理论设计还存在困难，所以目前仍都停留在经验和实验设计阶段，特别是中小型企业大都是用经验配方。为提高玻璃成分设计人员的技术水平，本书从玻璃成分与结构、性质之间关系出发，从玻璃成分计算玻璃性质入手，阐述玻璃成分设计和调整原理，既介绍经验方法、实验方法，又介绍了计算机辅助设计、数据库和专家系统，并以轻量瓶玻璃成分优化设计为例，详述计算和实验相结合的设计过程，以便于读者理解。根据科学发展观的要求，我们强调了设计玻璃成分时要做到节约资源和能源、保护环境，将环境指标结合产品功能、质量和成本作为设计成分的主导思想。对玻璃主要性质的计算均辅有例题，使读者易于掌握。书中还用大量篇幅叙述了平板玻璃、瓶罐玻璃、器皿玻璃、仪器玻璃、眼镜玻璃、有色玻璃、乳浊玻璃、医药用玻璃、电真空和电子玻璃等国内外文献上和工厂中实际应用的成分。本书不是单纯地罗列成分而是从玻璃性质和功能的要求出发，讲述如何根据玻璃的性质和功能要求来设

计和选择玻璃成分，对所列举的国内外成分尽可能介绍其性质和工艺性能，供选择应用。考虑到国内各地区发展的不平衡以及各企业之间技术水平的差异，对各类型玻璃成分采用兼收并蓄的方针，既有国际上最新的成分，也有长期应用的传统成分，读者可各取所需。

参加本书编写的还有大连轻工业学院汤华娟、柳鸣，辽宁省进出口检验检疫局卢琪，大连民族学院齐济，东华大学材料学院潘玉昆，中国硅酸盐学会展览公司郑菊芳，以及美国的王波 (Bo Wang)、陈芳 (Fan Chen)。汤华娟计算了全部例题，齐济进行了复核并校对了第 1 章至第 5 章。俄罗斯圣彼得堡大学 Г. Лепнев 博士为本书提供了一些宝贵资料，我们深表感谢，并祝贺我们的科研合作者 Г. Лепнев 博士获得我国政府颁发的友谊奖章和证书。

通常设计的玻璃成分为 100%，而玻璃样品的分析成分不一定是 100%，有的添加剂是在 100% 以外另加的，因此书中介绍的成分有时可能不足 100%，有时可能超过 100%。由于玻璃成分发展迅速，国外数据库中玻璃成分早已超过一百万个以上并以很快速度递增，本书难免挂一漏万，同时受水平和时间限制，书中不足和错误之处在所难免，希望读者惠于批评指正。

编著者

2005 年 10 月于大连轻工业学院

# 1 概论

玻璃是具有玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的非晶态固体 (non-crystalline solids), 包括无机玻璃、有机玻璃和金属玻璃 3 大类型。由于金属玻璃属于金属学科与冶金类, 有机玻璃属于高分子科学与工程, 金属玻璃和有机玻璃的性质、功能与制备方法与无机玻璃有较大区别, 而无机玻璃有悠久的历史, 在理论研究和工业制造方面均已形成独立的体系, 为有别于金属玻璃和有机玻璃, 将其界定为无机非金属材料, 本书即按此范围阐述。

传统的玻璃是指熔融体在冷却过程中黏度逐渐增大并硬化而不结晶的一类无机非金属材料, 它们是在熔融时能形成网络结构的氧化物, 如氧化硅、氧化硼、氧化磷等。随着高新技术的发展, 要求具有特殊性质和功能的先进材料, 于是新玻璃就应运而生。新玻璃在性质和功能上比传统玻璃有了突破, 组成已不限于氧化物, 而是采用了非氧化物, 如硫族化合物、卤化物、氮化物等, 结构也不完全是网络, 制备上不仅用了熔融急冷法, 而且还采用蒸发、溅射、反应沉积、高能辐射损伤、强冲击波作用、缓慢机械作用、溶胶-凝胶和电化学等非传统方法。本书以传统玻璃为主。

## 1.1 玻璃成分的内涵

玻璃成分是指玻璃中所含元素和化合物的种类与比例, 严格地讲, 应称为化学组成更合适, 通常简称为成分或组成。玻璃成分为玻璃科学与工程 4 大要素 (成分/结构、性质、功能/使用效能、合成/制备) 之首, 成分是本质的, 是影响玻璃结构、性质和功能的内因, 成分对结构、性质和功能起决定性作用, 合成和制备方法也要根据成分来确定, 当然也不应否定其他 3 要素对成分的影响, 但这些应属于外因。玻璃成分应保证通过合适的制备方法, 以破坏晶体的有序结构而进行无序化, 得到非晶态固体。

### 1.1.1 玻璃成分表示方式及其相互换算

有关文献上对玻璃成分的表示方式并不统一, 有多种表示方式, 各种表示方式之间关系和相互换算虽然是最基本的知识, 但能否正确表示和换算, 对玻璃科研和生产都是十分重要的, 故在此加以介绍。

#### 1.1.1.1 玻璃成分的表示方式

制造传统玻璃的古老作坊, 通常用原料的配比作为玻璃成分来进行生产, 如钠钙玻璃器皿所用原料配合量为: 石英砂 100、纯碱 35、碳酸钾 10、硝酸钾 3、亚砷酸 0.5, 此种原料配比就称为配方, 一般以石英砂 (或硅石粉) 为 100, 得出其他组成的相对数量, 用质量分

数表示，不加质量单位，配料时可用克、千克、吨，也可用斤、两或磅、盎司，任意选取。有了此种配方，即可“按方抓药”，进行玻璃生产，使用方便，对工人的技术水平要求不高，目前在国内小厂和国外一些作坊中仍在应用。一般国外原料成分是很稳定的，这种“按方抓药”形式是可行的，因为国外的原料基地可提供成分和含水率都很稳定的各种原料。但在原料成分和含水率均经常波动的我国工厂，用这样的配方作为玻璃生产的原料用量是明显不合理的，也是不科学的，因为同一种矿物原料由于产地不同、选矿方法不同，含有的成分相差就比较较大，特别如长石，有的产地含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18%、 $\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\cdots)$  13%，也有产地含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  22%、 $\text{R}_2\text{O}$  15%的，所以同一用量，不同产地的长石，引入的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{R}_2\text{O}$  就不相同。再如天然石英砂自然堆放储存，不同季节的含水率相差较大，这样同一用量的石英砂，不同季节引入的  $\text{SiO}_2$  量就有差异，实际上就引起了玻璃成分的波动。此外矿渣、尾矿等本身的成分波动就更大。

近代玻璃成分采用下列几种表示方式。

(1) 质量分数 (mass fraction) 是最常用的成分表示方法，我国过去称其为重量百分率 (wt%)，如式 (1-1) 所示

$$p_i = \frac{w_i}{\sum p_i} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中  $p_i$ ——玻璃中成分  $i$  的质量分数 (%)；

$w_i$ ——玻璃中成分  $i$  的质量含量；

$\sum p_i$ ——玻璃中所有成分质量含量的总和。

在研究玻璃成分与性质之间的关系时，如采用质量分数，往往混乱了成分和性质的规律，因为性质和质量分数之间并不呈线性关系。

(2) 摩尔分数 (mole fraction) 以往玻璃文献上常用克分子百分率，因为法定计量单位已不用克分子而改用摩尔 (mol)，故也不能用克分子百分率了。摩尔分数也可采用克分子百分率的计算公式

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中  $N_i$ ——玻璃中成分  $i$  的摩尔分数 (%)；

$n_i$ ——成分  $i$  的摩尔数；

$\sum n_i$ ——玻璃中所有成分摩尔数总和。

学者们在研究玻璃成分与性质关系时，参考了物理化学的基本理论，任何一种处于相同条件下的纯物质，其容量性质都具有加和性；对于理想的混合物，它们的质量、体积、内能和焓也等于各纯物质相应容量性质的代数和。对于非理想的多组分均相体系的容量性质则等于各组分该性质的偏摩尔量与其物质的量之积的代数和，即

$$X = X_1 N_1 + X_2 N_2 + X_3 N_3 + X_4 N_4 + \cdots + X_k N_k \quad (1-3)$$

式中  $X$ ——混合体系任一容量性质；

$X_1, X_2, X_3, \cdots, X_k$ ——体系各组分 1、2、3、 $\cdots$ 、 $k$  的偏摩尔量；

$N_1, N_2, N_3, \cdots, N_k$ ——体系各组分 1、2、3、 $\cdots$ 、 $k$  的摩尔分数。

上式中引入偏摩尔量 (partial molar quantity)，是指在保持体系温度、压力及组成不变的情况下，每增加  $dN_B$  mol 的物质 B 所引起体系容量性质  $X$  的变化，可用式 (1-4)、式 (1-5) 表示

$$\left(\frac{\partial X}{\partial N_B}\right)_{T,P,\Sigma N_i} = X_B \quad (1-4)$$

$$dX = \sum_{B=1}^k X_B dN_B \quad (1-5)$$

式中  $X_B$ ——温度  $T$ 、压力  $P$ 、组成 ( $N_1$ 、 $N_2$ 、 $\dots$ 、 $N_i$ ) 时, 物质  $B$  的某种容量性质  $X$  的偏摩尔量;

$X$ ——体系的任一容量性质;

$N_B$ ——体系中物质  $B$  的摩尔分数。

玻璃不是均相体系, 其结构比较复杂, 应用式 (1-3) 的偏差比较大, 但学者们根据实验求出各性质的偏摩尔体积, 实际上只是一个实验系数, 可以得出玻璃性质与成分的摩尔分数呈线性关系, 采用成分的摩尔分数计算玻璃性质比较精确。虽然成分的摩尔分数计算不能直接进行配方计算, 需要换算成质量分数, 就要多一道计算手续, 但摩尔分数与玻璃性质依从关系更具有规律性, 所以仍经常应用。

(3) 摩尔比 (mole ratio) 化学中摩尔比是指溶质  $B$  物质的量与溶剂物质的量之比, 用  $\gamma_B$  表示。玻璃成分的摩尔比与此概念不同, 它是将各成分的量换算成摩尔数, 再列出相互之间摩尔数的比例, 此种表示方法与陶瓷釉的釉式 (赛格尔式) 相似, 如有一种玻璃各成分的摩尔数为  $0.209\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.209\text{CaO} \cdot 1.254\text{SiO}_2$ , 将碱金属氧化物为基准, 令其为 1, 将其其他成分的摩尔数除以碱金属氧化物的摩尔数, 就得到  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  的摩尔比表达式。有的学者曾称其为分子式, 由于玻璃不是化合物, 用摩尔比作为分子式是不确切的。与釉式也不完全相同, 赛格尔将釉中相关数量不同的氧化物排列在一起, 根据它们在釉中的作用分为 3 组: 第 1 组为碱性氧化物包括碱金属氧化物 (如  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等) 和碱土金属氧化物 (如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$  等), 主要起软熔剂和硬熔剂作用; 第 2 组为中性氧化物  $\text{R}_2\text{O}_3$  (如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 第 3 组为酸性氧化物  $\text{RO}_2$  (主要指  $\text{SiO}_2$ ), 并规定将第 1 组氧化物之和为基准, 令其为 1, 将其他氧化物的摩尔数除以碱性氧化物的摩尔数, 即得到釉式为  $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 。众所周知, 釉也是玻璃态, 用釉式来表示玻璃成分, 理论上是可以的。当然, 将成分划分为碱性、中性和酸性不是十分确切的, 有些氧化物在玻璃中的作用比较复杂, 很难将其简单分组。

用摩尔比来表示玻璃成分有其优点, 既可预测玻璃的性质, 也可便于各种玻璃之间对比, 特别是有利于比较不同玻璃成分之间的性质, 因为对比的成分中的碱金属氧化物已保持不变, 从其他成分的变化, 就可估计出玻璃性能的变化。如  $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  和  $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot 2.8\text{SiO}_2$  相比, 很明显看出, 前者比后者难熔, 黏度、软化点、转变温度、退火温度、化学稳定性、热稳定性均高, 而膨胀系数低。

在探讨加入不同成分对玻璃性质影响时, 常用摩尔比这种表示方法。如研究卤化铜含量变化对玻璃离子导电率和结构影响时, 所用的成分为  $z\text{CuX} \cdot (50 - z/2)\text{Cu}_2\text{MoO}_4 \cdot (50 - z/2)\text{Cu}_3\text{PO}_4$ , 式中  $X$  代表  $\text{I}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{Cl}$ ,  $z$  代表不同含量, 也就是用不同数量  $z$  的卤化铜 ( $\text{CuI}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuCl}$ ) 代替  $z/2\text{Cu}_2\text{MoO}_4$  和  $z/2\text{Cu}_3\text{PO}_4$  时玻璃离子导电率  $\sigma(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$  的变化。

(4) 原子分数 (atomic fraction) 也称原子百分率, 指组成玻璃的原子分数, 主要用于特种玻璃, 如  $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$  和  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$  的红外夜视玻璃、 $\text{Se}_{18}\text{Te}_{40}\text{As}_{35}\text{Ge}_7$  的电子阈值开关玻璃; 又如超导体玻璃成分为  $\text{Y}_{10.5}\text{Si}_{17.6}\text{Al}_{11.7}\text{O}_{54}\text{N}_{6.5}$ , 这些都是原子分数, 当然也可写成  $\text{Y} 10.5\%$ 、 $\text{Si} 17.6\%$ 、 $\text{Al} 11.7\%$ 、 $\text{O} 54\%$ 、 $\text{N} 6.5\%$  (原子分数)。其他玻璃用电子探

针 (EMPA) 或能谱仪 (EDAX) 进行成分分析, 如  $P_2O_5-Al_2O_3-K_2O$  玻璃, 用 SEM 附带 EDAX 分析后其原子分数为 P 38.24%、O 52.28%、K 5.64%、Al 3.74%。

(5) 阳离子相对分数 (阳离子分数) 美国一些文献上用阳离子分数  $f_{Me}$  表示玻璃成分。 $f_{Me}$  为每种阳离子 Me 与氧离子的原子比, 即

$$f_{Me} = \frac{Me}{O} \quad (1-6)$$

如钠钙硅酸盐玻璃成分 (阳离子分数)  $Na_{0.25}$ 、 $Ca_{0.125}$ 、 $Si_{0.375}$ 、O。

当采用  $f_{Si}$  为硅原子与氧原子之比, 即  $f_{Si} = Si/O$ , 反映了结构中硅氧骨架的键合度, 同一  $f_{Si}$  值的玻璃, 结构上是相同的, 因而有其理论价值。

(6) 硅酸盐摩尔分数 以玻璃中形成的各种硅酸盐所占的摩尔分数表示, 如玻璃成分为  $Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$  (摩尔比), 可形成  $Na_2Si_2O_5$  与  $CaSiO_3$  的硅酸盐, 则其硅酸盐摩尔分数为  $0.5Na_2Si_2O_5 \cdot 0.5CaSiO_3$ 。此种成分表示法, 只能用于硅酸盐玻璃, 而且局限于简单的成分系统, 如含有很多组分, 就难确定形成何种硅酸盐, 因此不常应用。

同一成分不同的表示方法对照如下:

质量分数	$Na_2O$ 20.62% $CaO$ 18.66% $SiO_2$ 60.72%
摩尔比	$Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$
摩尔分数	$Na_2O$ 20% $CaO$ 20% $SiO_2$ 60%
原子分数	$Na_{0.143}$ $Ca_{0.071}$ $Si_{0.214}$ $O_{0.572}$
阳离子分数	$Na_{0.25}$ $Ca_{0.125}$ $Si_{0.375}$ O
硅酸盐摩尔分数	$0.5Na_2Si_2O_5 \cdot 0.5CaSiO_3$

除了上述 6 种成分表示方法以外, 还有硅酸盐质量分数、容积分数等方式, 由于这些表示方法有一定的局限性, 应用不广泛, 故在本书中不加阐述。

#### 1.1.1.2 不同成分表示方式之间的换算

在玻璃科学和工程中常常遇到不同成分表示方式之间的互换问题, 如生产中一般采用质量分数, 而一些性质计算中往往采用摩尔分数, 下面介绍常用的质量分数、摩尔分数、原子分数之间的互换。

(1) 由质量分数换算为摩尔分数 为了将玻璃成分从质量分数换算成摩尔分数, 首先要计算出玻璃中所有组分的摩尔数, 例如对于组分  $i$  的摩尔数为

$$n_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (1-7)$$

式中  $n_i$ ——组分  $i$  的摩尔数;

$p_i$ ——组分  $i$  的质量分数;

$m_i$ ——组分  $i$  的相对分子质量。

然后按式 (1-8) 计算摩尔分数  $N_i$ :

$$N_i = \frac{n_i \times 100}{\sum n_i} \% \quad (1-8)$$

式中  $N_i$ ——组分  $i$  的摩尔分数 (%);

$\sum n_i$ ——玻璃中所有组分的摩尔总数。

以几种实用玻璃为例, 将质量分数换算为摩尔分数的计算过程与结果列于表 1-1。

表 1-1 实用玻璃成分的质量分数换算为摩尔分数的计算过程与结果

玻璃种类	成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	总和
	相对分子质量	60	102	69.6	56	40.3	153.3	81.37	61.98	94.2	291.5	80	
浮法平板玻璃	质量分数/%	71.41	0.60		9.62	4.01			14.02	0.03		0.31	100
	摩尔数	1.1902	0.0059		0.1718	0.0992			0.2262	0.0003		0.0039	1.6975
	摩尔分数/%	70.11	0.35		10.12	5.85			13.32	0.02		0.23	100
硼硅酸盐玻璃	质量分数/%	80.00	3.00	10.00	1.00	1.00			5.00				100
	摩尔数	1.3333	0.0294	0.1437	0.0178	0.0248			0.0807				1.6297
	摩尔分数/%	81.81	1.80	8.82	1.10	1.52			4.95				100
光学玻璃	质量分数/%	69.00	2.52		8.00		2.00	3.5	8.00	9.00	0.5		100
	摩尔数	1.150	0.0247		0.1429		0.0131	0.0430	0.1291	0.0955	0.0017		1.5752
	摩尔分数/%	73.00	1.50		9.07		0.83	2.73	8.19	6.07	0.11		100
钠钙硅玻璃	质量分数/%	73.33			11.10				12.27	0.78			100
	摩尔数	1.2222			0.1982				0.1979	0.0083			1.6513
	摩尔分数/%	74.01			12.00				11.99	0.50			100

(2) 由摩尔分数换算为质量分数 由于计算配方时需要质量分数,故由摩尔分数换算为质量分数也很有必要。首先计算出已知玻璃的各组分的质量含量,分别将每个组分的摩尔分数乘以该组分的相对分子质量,即

$$p_i = N_i m_i \quad (1-9)$$

式中  $p_i$ ——组分  $i$  的质量含量;  
 $N_i$ ——组分  $i$  的摩尔分数;  
 $m_i$ ——组分  $i$  的相对分子质量。

有了各组分的质量含量,然后按式(1-1)  $p_i = \frac{P_i}{\sum P_i} \times 100\%$ ,可分别计算出各组分的质量分数。

$$p_i = \frac{N_i m_i \times 100}{\sum N_i m_i} \% \quad (1-10)$$

玻璃成分由摩尔分数换算为质量分数的具体计算见表 1-2。

(3) 由摩尔分数换算为摩尔比 如摩尔分数为 Na<sub>2</sub>O 20%、CaO 20%、SiO<sub>2</sub> 60% 的玻

表 1-2 玻璃成分由摩尔分数换算为质量分数的计算过程和结果

玻璃种类	成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	总和
	相对分子质量	60	102	69.6	56	40.3	153.3	81.37	61.98	94.2	291.5	80	
浮法平板玻璃	摩尔分数/%	70.11	0.35		10.12	5.85			13.32	0.02		0.23	100
	质量含量	4206.6	35.7		566.72	235.755			825.57	1.884		18.4	5890.63
	质量分数/%	71.41	0.60		9.62	4.00			14.02	0.03		0.31	100
硼硅酸盐玻璃	摩尔分数/%	81.81	1.80	8.82	1.10	1.52			4.95				100
	质量含量	4908.6	183.6	613.872	61.6	61.256			306.801				6135.73
	质量分数/%	80.00	3.00	10.00	1.00	1.00			5.00				100
光学玻璃	摩尔分数/%	73.00			9.07		0.83	2.73	8.19	6.07	0.11		100
	质量含量	4380			507.92		127.239	222.14	507.616	571.794	32.065		6348.77
	质量分数/%	69.00			8.00		2.00	3.5	8.00	9.00	0.5		100
钠钙硅玻璃	摩尔分数/%	74.01	1.50		12.00				11.99	0.5			100
	质量含量	4440.6	153		672				743.14	47.1			6055.84
	质量分数/%	73.33	2.52		11.10				12.27	0.78			100

璃，也就直接可以写成摩尔比为  $0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 0.6\text{SiO}_2$ ，各成分都除以 0.2，即表示摩尔比为  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  的玻璃。

(4) 由摩尔比换算为原子分数 根据成分的摩尔比，先计算出原子数，将各原子数相加，得出总原子数，然后各成分的原子数除以总原子数，即可求出原子分数。如  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  的成分，其中 Na 原子数为 2，Ca 原子数为 1，Si 原子数为 3，O 原子数为  $1+1+6=8$ ，总原子数为  $2+1+3+8=14$ 。Na 的原子分数为  $2/14=0.143$ ，Ca 的原子分数为  $1/14=0.071$ ，Si 的原子分数为  $3/14=0.214$ ，O 的原子分数为  $8/14=0.572$ ，从而得出玻璃成分以原子分数表示为  $\text{Na}_{0.143}\text{Ca}_{0.071}\text{Si}_{0.214}\text{O}_{0.572}$  或  $\text{Na}_{14.3}\text{Ca}_{7.1}\text{Si}_{21.4}\text{O}_{57.2}$ 。

如果是质量分数要换算为原子分数，就要先将质量分数换算为摩尔分数，再换算为摩尔比，进而由摩尔比换算成原子分数。反之，从原子分数换算为质量分数，也先换算为摩尔比，再换算为摩尔分数，进而换算为质量分数。

随着电脑的普及，20 世纪 80 年代国内已出现了玻璃成分质量分数和摩尔分数间的相互换算软件；上述换算用 Excel 来计算也是非常快捷而准确的；就是用计算器计算，在运算过程中，小数点后取 4 位数，最终结果则取小数点后 2 位数的准确性也很好。表 1-2 实际就是表 1-1 的还原，极个别的小数后 2 位数略有差异，基本还原一致。

### 1.1.2 玻璃成分的牌号与命名

为了研究、生产和应用的方便，玻璃研制者或所在单位将某品种玻璃加以命名为某牌号，该牌号常常包括玻璃成分、性质与功能。玻璃牌号的命名方法有多种形式：有以行政单位或行业进行系统命名的，作为标准颁布；有以公司名称加数字命名的；有单纯以牌号命名的；有以研制日期命名的；有以研制的次数或试样编号命名的；也有综合命名的。

以标准形式命名并颁布进行推广的，当数我国原第四机械工业部所制定的电真空玻璃牌号和电光源玻璃牌号的命名方法，至今仍在应用。SJ 666~688—73 为电真空玻璃牌号的部标准，此牌号命名方式由 4 部分组成：第 1 部分为电真空玻璃的代表符号，第 2 部分为分组名称与代表符号，第 3 部分为间隔横线（每种牌号都有），第 4 部分为玻璃序号。举例如下：①DW-211 玻璃，D 为第 1 部分是电真空玻璃代号，W 为第 2 部分是钨组玻璃代号，之后是间隔线“-”，211 为第 4 部分是钨组玻璃中的序号；②DB-401 玻璃，D 为电真空玻璃，B 为铂组玻璃，401 是铂组玻璃中的序号。采用此种命名方法，在标准 SJ 666~688—73 中，立即可以迅速、准确地找到某牌号玻璃的成分和理化性能指标，这是很有系统性、科学性和实用性的命名方法。同样 ZB K70 008.1—89（至 ZB K70 008.11—89）的电光源玻璃牌号的行业标准，基本类似，例如牌号为 DGB-431 玻璃，是电光源铂组玻璃中序号为 431 的玻璃，DG 为电光源玻璃代号，B 为铂组玻璃代号，431 是铂组玻璃中的序号，在此行业标准中，可以方便地找到某牌号电光源玻璃的成分和理化性能指标。

采用性能命名的玻璃，如 BOROFLOAT 33 玻璃、BG 32 玻璃、Ultraviol 玻璃、Sunlit 玻璃、Pyrostop 玻璃等。BOROFLOAT 33 为线膨胀系数  $33 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  的硼硅酸盐浮法平板玻璃成分；BG 32 为北京玻璃仪器厂线膨胀系数  $32 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  的硼硅酸盐玻璃成分；Ultraviol 是紫外线 ultraviolet 的缩写，Ultraviol 玻璃即透紫外线玻璃成分；Sunlit 是日光 sunlight 的缩写，Sunlit 玻璃即透紫外线玻璃成分；Pyrostop 玻璃为耐高温或防火玻璃成分。

以地区或城市名字命名的玻璃，如 Thüringen 玻璃、Bohemia 玻璃、Murano 玻璃等。Thüringen (Thuringia) 译为图林根，是德国北方历史地区名称，此玻璃为钠钙玻璃成分。

Bohemia 译为波希米亚，是捷克历史地区名称，指钾-钙硅酸盐晶质玻璃成分。Murano 译为穆拉诺，是意大利威尼斯市北部威尼塔泻湖上的小岛，古代玻璃器皿很出名，Murano 玻璃包括一系列成分，如 Murano 22 为含  $B_2O_3$ 、 $ZnO$  的硅酸盐玻璃成分。

以公司或工厂名称加上数字命名，也是很常见的，如美国康宁公司的一系列玻璃的命名，是由公司名称 Corning 加上 4 位数字组成的编码，第 1 位数从 0 到 9，即分为 10 个序列， $0\times\times\times$ 、 $1\times\times\times$ 、 $2\times\times\times$ 、 $3\times\times\times$ 、 $4\times\times\times$ 、 $5\times\times\times$ 、 $6\times\times\times$ 、 $7\times\times\times$ 、 $8\times\times\times$ 、 $9\times\times\times$ ，各序列中玻璃成分的数量不等，其中玻璃成分数量最多的为  $7\times\times\times$  序列，如 Corning 7050、Corning 7052、Corning 7207、Corning 7330、Corning 7510、Corning 7720、Corning 7740、Corning 7900 等，每个序列中均有很多编码空缺，容后补充。在序列以后还有实验编号、牌号等，如著名的 Corning 7740，牌号为 Pyrex，实验室编号 G-726-MX。又如德国耶那玻璃厂将玻璃命名为 Jena 16 III、Jena 59 III、Jena 1477 III 等，其中 III 为化学稳定性等级；有的再加牌号，如 Jena Duran 2956 III、Jena Durax 3817 III、Jena Supremax 2950 III 等，Duran、Durax、Supremax 均为牌号；还有的加以品种名称，如 Jena Geräte 20，Geräte 为德文烧杯之意；也有的加以科学家的名字，如 Jena Schott，Schott 为化学家、光学玻璃专家 Otto Schott 的姓。

此外还有以研制日期和研制次数命名的，如我国的 632 器皿玻璃成分为某厂 1963 年 2 月研制成功，至今在东北地区广为应用；九五料为实验编号，为我国某研究所研制成功，至今已有半个世纪，仍在全国仪器玻璃厂普遍使用。

至于有些牌号如 Nonex、Simax、Corex、Supermax、Hysil 等的意义，不易解释，命名者或有所指，此处不宜妄加评论。

## 1.2 形成玻璃的条件

通常采用化学元素或化合物为玻璃成分，设计或选择的玻璃成分必须能形成玻璃结构，而且形成过程中要避免析晶。玻璃形成条件是根据玻璃结构得来的，因此必须对玻璃结构有所了解。

### 1.2.1 玻璃结构的基本概念

工业上大量生产的为硅酸盐玻璃，而且是由熔融法制备的传统玻璃，玻璃结构学说和模型都是以此为出发点的。首先出现了微晶结构学说（以 Randell 与 Лебелев 为代表）和无规则网络学说（以 Zachariasen 为代表）等两大学说，并由此派生了多种学说，也引起两大派之间的争鸣。随着 X 射线散射、中子散射、电子散射、X 射线吸收、振动分光学、高分辨率透射电镜技术（HRTEM）、核磁共振（NMR）等测试手段的进步，以及模型化技术的发展，特别分子动力学（MD）模拟的应用，先后建立了无规则网络结构模型（Warren 模型）、多面体无规则堆积模型（曹元、干福熹模型）、无序密堆球模型（Berner 模型）、简单微晶模型（Yasui & Imaoka 模型）、准晶态模型（Leadbetter & Wright 模型）、次晶态模型（Phillips & Hosemann 模型）、曲面空间模型（Sadoc & Mosseri 模型）、多重四面体模型（Tilton & Robinson 模型）等，加上非氧化物玻璃结构和性能的研究，还有非熔融法玻璃制备的进展，说明玻璃结构不能用一种学说或模型来概括，各派学说之间应求同存异，以逐步建立和完善具有普遍性又有特殊性能的玻璃结构学说与模型。

近代玻璃结构学说认为玻璃是由一个远程无序和近程有序骨架所构成。这个骨架根据玻璃成分可能是由三度空间的结构（如  $\text{SiO}_2$ ），也可能是由层、环或是链（如  $\text{As-S}$ ），甚至是无序金属离子和岛状结构（如逆性玻璃或称反常玻璃）构成。结构是微不均匀的，即使是网络结构，也可能存在两种以上骨架，如硼硅酸盐玻璃结构中存在  $[\text{SiO}_4]$  四面体骨架、 $[\text{BO}_4]$  和  $4[\text{BO}_3]$  骨架，热处理后发生分相，在连续的骨架中也可能发生微散，使连续的骨架受到破坏，出现  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  岛状物、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  链状物、 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$  环状物、 $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{2(n+1)-}$  阴离子团和聚合物， $\text{R}^+$  和  $\text{R}^{2+}$  正离子是非随机分布的。

玻璃结构的远程无序和近程有序已得到公认，问题是如何给有序和无序下一定义，以及如何界定近程和远程的距离。玻璃态物质结构上的无序，主要是指组成玻璃的原子、离子和分子的空间排列不是三度空间的周期性（平移对称），晶态的长程有序受到破坏。以往文献将近程的距离定为  $1\text{nm}$ （有的定为  $0.5\sim 0.6\text{nm}$ ），在此范围内结构排列有序。近代学者则分为近程、中程和远程。远程的下限为  $1.5\sim 2\text{nm}$ ，在这个限度内能发现对无序性的偏离。近程有序是指在  $0.4\sim 0.5\text{nm}$ （也有文献为  $0.5\sim 0.6\text{nm}$ ）范围内排列有一定的有序性。至于有序部分，有的称为微晶，有的称为准晶（Quasi crystals），有的称为次晶（Paracrystalline domains），有的称为核前团（Предзародышевые группы），有的称为构子（struction），有的称为玻子（vitron）等。近代的微晶（如 Yasuim 等提出的微晶学说）是以相关晶相的单元晶胞所组成的簇来作为相应玻璃的结构模型的，在碱金属偏硅酸盐和二硅酸盐玻璃中，在  $0.5\text{nm}$  范围内，微晶模型和径向分布曲线比较一致。在近程和远程之间，即在  $0.4\sim 0.5\text{nm}$  到  $1.5\text{nm}$  作为中程，中程结构既不同于远程也不完全相同于近程，中程有序是在近程有序范围之上约  $0.5\sim 2\text{nm}$  长度范围内的最高程度结构组合，定量研究中程有序的类型和程度是相当困难的，甚至对于其定义也有争论。

组分有序化体现了另一方面结构的特性，在 Co-P 玻璃中，Co 优先地聚集在 P 原子周围，有些情况下 Co—Co 和 P—P 原子对是优先选用，并不是无序分布的。在硅酸盐玻璃中  $\text{R}^+$ 、 $\text{R}^{2+}$  也是有一定规律的，并且还存在着碱离子的团簇（cluster）和  $(\text{RO}_k)^-$  阴离子的积聚物。

玻璃结构中还存在着错键和配位缺陷。由于玻璃为非晶态，不像晶体那样可以找出一种完整的无缺陷的单晶材料作为基准，在化学计量组成的共价键体系中，Elliott 将一种化学有序连续无规则网络作为理想的基准结构，在此类结构中，错键和配位缺陷都是缺陷。错键就是同极键，如  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃中，通过拉曼光谱观察，除了 As—S 振动带以外，还观察到 As—As 和 S—S 错键所引起的振动带。配位缺陷是由断键而产生，表现为配位不足和超配位，配位缺陷不仅在硫族化合物玻璃存在，在硅酸盐玻璃也有，如 Si 正常配位为 4 个氧原子即  $[\text{SiO}_4]$ ，但有的 Si 配位为 3 个氧原子  $[\text{SiO}_3]$ ，即配位不足，有的 Si 配位 5 个氧原子  $[\text{SiO}_5]$ ，即超配位。

图 1-1 所示为 Cormack 用分子动力学（MD）模拟得到锂硅酸盐玻璃模型，从图中可看出碱金属氧化物并不是规则地分布在网络内，而是积聚在富碱区域，在纳米尺度范围是不均匀的，这些计算机模拟的结果，已为扩展 X 射线吸收谱（EXAFS）和中子衍射所证实。至于 Li 离子聚集程度比较高，则是由锂离子的尺度和迁移性造成的。

Greaves 对无规则网络结构进行了修正，认为网络形成原子间用强大的共价键组成网络区域，而调整物离子 M—O 离子键组成网络间区域，在网络的“岛”和“半岛”中交叉分布着调整物的“隧道”和“湖泊”，调整物区域是否扩展到渗透“隧道”取决于成分，此种

隧道有利于离子的扩散。

图 1-2 所示为 Kamitos 所给出的 0.3Li<sub>2</sub>O-0.7B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃在 300K 时结构模型，图中双实线表示 B—O 键，B<sub>4</sub> 表示 [BO<sub>4</sub>] 四面体，B<sub>3</sub> 表示 [BO<sub>3</sub>] 三角体，BO 表示桥氧原子，NBO 表示非桥氧原子。由 [BO<sub>3</sub>] 三角体和 [BO<sub>4</sub>] 四面体组成玻璃骨架，Li<sup>+</sup> 则分布在骨架空隙内，Li<sup>+</sup> 离子和氧原子距离在半径 0.3nm 以内。

当金属原子与玻璃形成物原子比例不同时，玻璃就呈现不同结构，图 1-3 中 (a) 所示为纯 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玻璃的网络结构，双线为 P=O 的双键；(b) 所示为 PbO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 铅偏磷酸盐玻璃结构，由 [PO<sub>4</sub>] 四面体组成的链，链与链之间由 Pb—O 键相连；(c) 所示为 2PbO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 焦磷酸盐结构，由 [PO<sub>4</sub>] 组成双四面体，相互之间也由 Pb—O 键相连。

众所周知，玻璃态是一种处在热力学不平衡的状态，温度不同时，处在热力学不平衡状态的结构也不尽相同。在统计力学和热力学中，熵可用式 (1-11) 表示

$$S = C \ln P \tag{1-11}$$

式中 S——状态的熵；

C——常数；

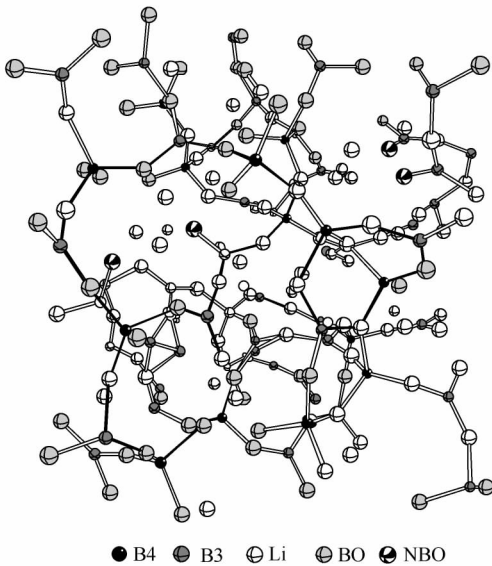


图 1-2 硼酸盐玻璃的结构模型

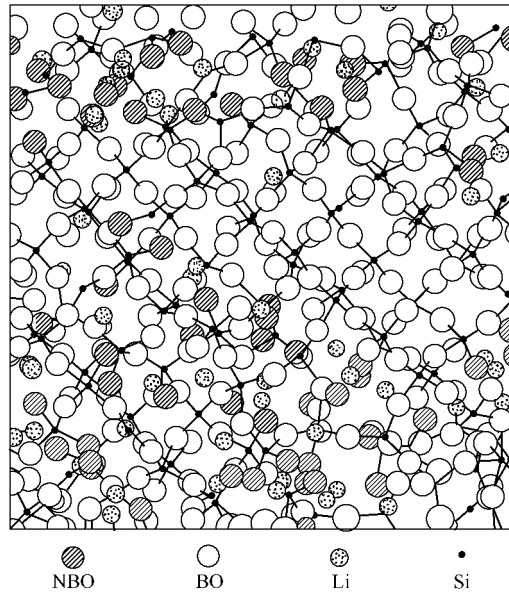


图 1-1 锂硅酸盐玻璃的结构模型

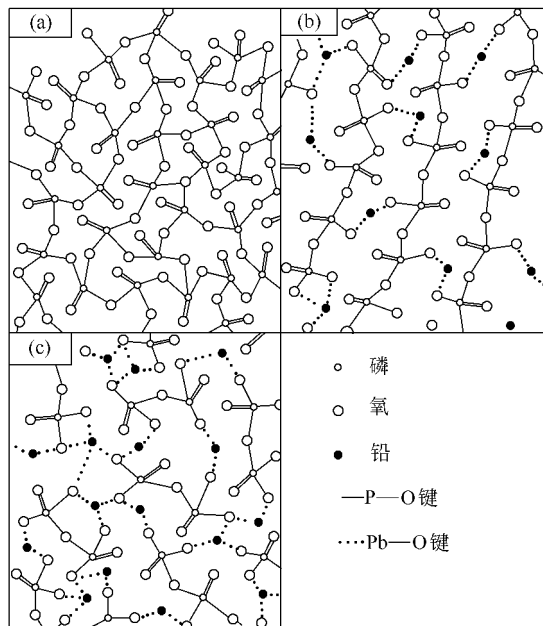


图 1-3 不同成分磷酸盐玻璃的网络结构模型

$P$ ——状态的几率。

从式 (1-11) 可知, 状态的几率增大, 排列无序性也增加, 但此式只适用于宏观统计, 还不能直接说明玻璃结构, 因为玻璃结构属于微观结构的有序、无序结构, 必须引入 Boltzmann 常数  $K$ , 作为联系宏观热力学和微观结构的参数, 所以姜中宏提出微观结构状态数  $\Omega$  (又称混乱度) 代替几率  $P$ , 得到

$$S = K \ln \Omega \quad (1-12)$$

对同一玻璃液 (即成分相同), 在大气压下 ( $dp=0$ ), 没有相转变时, 而且体积基本无变化, 玻璃液熵的改变仅与温度有关, 即

$$S = f(T)_{n,p,v} \quad (1-13)$$

由式 (1-13) 看出, 玻璃熔体随温度上升, 结构无序度增加; 温度降低, 无序度减少。X 射线衍射、红外光谱等实验也证实了处于高温状态的玻璃, 更接近于无序性结构。

在  $T_m$  和  $T_g$  温度之间将玻璃进行热处理, X 射线衍射证明, 时间愈长, 热处理温度愈高, 结构有序排列也愈多, 微不均匀性增加。所以说有序与无序、连续与不连续、均匀与不均匀是构成玻璃结构的两个方面, 同时存在于玻璃统一体中, 在一定条件下, 其中一方面可能起主导作用, 而条件改变时另一方面可能起主导作用, 而且相互之间是可以转变的。

## 1.2.2 元素和化合物形成玻璃的条件

玻璃成分要制备成玻璃, 必须符合玻璃形成条件, 才能形成玻璃。通常认为玻璃形成有热力学条件、动力学条件和结晶化学条件。从热力学出发, 玻璃与对应的结晶体相比, 有较高的内能, 总有降低内能向晶体转变的趋势, 因此同组成的晶体与玻璃体的内能相差愈大, 愈易结晶, 也就是愈难形成玻璃。从动力学出发, 析晶过程要克服一定的势垒, 如果势垒比较大, 熔体冷却速度很快, 黏度增加很大, 质点来不及有规则排列, 则有利于玻璃的形成。从结构化学观点出发, 玻璃成分的几何构型、结构键的性质和结构键的强度是能否形成玻璃的重要条件。

### 1.2.2.1 玻璃组分的几何构型

通常玻璃是由熔体冷却而成的, 如果玻璃组分构成熔体中的阴离子集团是高聚合的, 如  $\text{SiO}_2$  成分形成三维空间结构网络、 $\text{B}_2\text{O}_3$  成分形成二维空间层状结构、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  系统形成一维空间的链状结构, 冷却时重排成有规则比较困难, 就容易形成玻璃。相反, 组分在熔体中构成的阴离子团是低聚合的, 就不易形成玻璃, 因为结构简单的小阴离子集团, 如  $\text{NaCl}$  由  $\text{Na}^+$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子构成, 在冷却过程中, 结构容易重新排列难以形成玻璃。但组分不是阴离子集团而是大分子, 则大分子由于不容易重排, 就容易形成玻璃, 如钠长石 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) 的大分子可以几个月保持熔体而不结晶。某些低分子由于其特殊性, 如有一定方向性, 结晶活化能大, 也容易形成玻璃。

Zachariasen 从玻璃的无规则网络结构学说, 提出组分 (氧化物  $\text{A}_m\text{O}_n$ ) 形成玻璃必须符合以下条件:

- ① 每个氧原子不能与两个以上 A 原子相连;
- ② A 周围的氧原子必须最少 (可能为 3 或 4);
- ③ 氧多面体之间只能共角而不能共边或共面, 必须有 3 个角共用, 形成三度空间网络。

Zachariasen 的玻璃形成规则基本上已被公认, 一般将玻璃分为:

① 玻璃形成物（形成体、形成剂）又称玻璃生成物、网络形成体（NF），指单独能形成玻璃网络的物质，如氧化物  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  等。

② 玻璃调整物（调整体、调整剂）又称改良物、变性物、修改物（NM），指不能单独形成玻璃，但可使玻璃结构（网络）发生改变的物质，如氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ThO}_2$  等，通常用  $\text{R}_m\text{O}_n$  表示。我们认为此处用调整物比改良物更为合理，因为加入这些组成后，网络与玻璃性质不一定改良，如  $\text{Na}_2\text{O}$  加入会使网络断裂，使玻璃强度、热稳定性、化学稳定性降低。

③ 中间体 又称网络中间体（NI），性能介于形成物和调整物之间，如  $\text{BeO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  等，在不同条件下，中间体可以作为玻璃形成物（网络形成体），也可以作为调整物（网络调整物）存在。

随着非氧化物玻璃研究的进展，有些规则仍可适用，有些规则需要进行修订。如  $\text{BeF}_2$  其结构与  $\text{SiO}_2$  相似，以  $[\text{BeF}_4]$  四面体存在于氟化物玻璃，符合 Zachariasen 原则。需要修订的部分为：

- ① 氧的配位数不一定为 2，在  $\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃中，氧的配位数为 3。
- ② A 的配位数可以超过 3，如  $\text{PbO}-\text{TeO}_2$  玻璃中，Te 的配位数为 6。
- ③ 不仅是三维网络可以形成玻璃，碱磷酸盐玻璃中各种尺寸的二维链也可形成玻璃。

#### 1.2.2.2 玻璃组分化学键的性质

玻璃组分的化学键的性质对玻璃形成起很重要的作用，为此很多学者提出了不少理论，各有其特点，也有其不足之处，比较有代表性的有如下一些。

(1) Smekal 混合键法则 纯粹的离子键和金属键是无方向性的，无方向性的离子键和金属键在熔体冷却凝固时容易组合形成晶体，共价键键角是固定的，冷却时排列形成无序的玻璃结构也很不易，因此 Smekal 认为混合键组分易形成玻璃，并将形成玻璃具有混合键的组分分为 3 组：

- ① 部分为共价键、部分为离子键的无机化合物，如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  等。
- ② 部分为共价键的链状结构，在键之间由范德华力连接，如元素 S、Se 等。
- ③ 分子内部为共价键，分子之间为范德华力，如有机高分子化合物。

Smekal 的理论在大多数情况下是适用的，但也有不少例外，如金属键的  $\text{Pd}_4\text{Si}$ 、离子键的  $\text{KNO}_3-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、氢键的  $\text{KHSO}_4$  也可形成玻璃。

(2) Winter 的 p 电子法则 从原子构造出发，Winter 提出了有关玻璃形成假说。她认为可按照其他元素原子壳层中电子数目来确定此元素或化合物是否形成玻璃。例如已知的下列玻璃形成物其电子层构型见表 1-3。

表 1-3 玻璃形成物电子层构型

族	元素	电子层构型	族	元素	电子层构型
Ⅲ A	B、Al、Ga、In、Tl	$s^2 p$	V A	N、P、As、Sb、Bi	$s^2 p^3$
Ⅳ A	C、Si、Ge、Sn、Pb	$s^2 p^2$	Ⅵ A	O、S、Se、Te	$s^2 p^4$

根据表 1-3 得出用化合物各原子壳层中 p 电子之和与组成玻璃的原子数之比，作为形成玻璃的条件，即

$$\sum p / \sum Z > 2 \quad (1-14)$$

式中  $\sum p$ ——化合物中各原子电子壳层中 p 电子之和；

$\sum Z$ ——组成玻璃的原子数之和。

式 (1-14) 中的值大于 2 即可形成玻璃。根据此原则, Winter 计算  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  系统不同成分 p 电子数值与玻璃形成的关系见表 1-4。

表 1-4  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  系统 P 电子数值与玻璃形成关系

化合物组成	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
原子数 Z	3	9	16	6	15	9
p 电子数	10	24	42	14	32	18
$\sum p / \sum Z$ 比值	3.33	2.67	2.63	2.33	2.13	2.00
玻璃形成情况	很容易形成玻璃			易析晶		不能形成玻璃

I	II	III	IV	V	VI
H					
	Be	B	C	N	O
		Al	Si	P	S
		Ga	Ge	As	Se
		In	Sn	Sb	Te
		Tl	Pb	Bi	

图 1-4 按电负性将玻璃形成元素分类

从表 1-4 中可以看出, 当  $\sum p / \sum Z > 2.63$  时, 可以形成稳定的玻璃, 然而有些高价氧化物也有例外, 如  $\text{ThO}_2$  的  $\sum p / \sum Z = 2.66$ , 但不能形成玻璃。Winter 的 p 电子法则在理论上是有一定价值的, p 电子的存在表示会形成 s-p 或 s-p-d 杂化而成键, 此类型键有利于熔体过冷成玻璃。

(3) Müller 的共价键优势论 将可形成玻璃结构网络元素的负电性和其他性质分为 3 大类:

- ① 第 1 类元素 在图 1-4 中虚线框内的元素, 如 H、C、N 等, 可形成有机高聚合物玻璃。
- ② 第 2 类元素 为图 1-4 中点线框内的元素, 如 Be、B、Al、Si、P、O 等, 可形成离子性氧化物玻璃, 其离子性可达 50%。
- ③ 第 3 类元素 为图 1-4 中实线框内的元素, 如 S、Se、Te 等, 可形成非氧化物玻璃, 大多数的离子性低于 50%。

对上述 3 类元素形成玻璃的条件进行分析研究后, Müller 认为简单离子之间相互作用的库伦力是长距离且无方向性, 导致固体和熔体中有序程度的增加, 不容易形成玻璃。如要形成远程无序的玻璃结构, 库伦作用力占的比例要小, 化学键主要为共价键, 而且其成键离子作用半径小, 属于短距离作用, 并具明显的方向性。

(4) Standworth 电负性准则 电负性 (electronegativity) 是中性原子吸引成键电子对的相对能力的度量, 各种元素的原子吸引电子倾向是不同的, 吸引电子的倾向愈大, 电负性愈大。玻璃形成物、中间物、调整物元素的电负性数值见表 1-5。

表 1-5 玻璃形成物、中间物、调整物元素的电负性

玻璃形成物		中间物		调整物	
元素	电负性	元素	电负性	元素	电负性
B	2.0	B	1.5	Mg	1.2
Si	1.8	Al	1.5	Cs	1.0
P	2.1	Ti	1.6(1.5)	Sr	1.0
Ge	1.8	Zr	1.6(1.4)	Ba	0.9
As	2.0	Sn	1.7(1.5)	Li	1.0
Sb	1.8(1.9)	O	3.5	Na	0.9
				K	0.9
				Rb	0.8
				Cs	0.7

Standworth 利用电负性的准则, 从生成单键的两元素原子的电负性来计算单键的离子性分数, 其计算式为

$$B_i = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(E_{nA} - E_{nB})\right] \quad (1-15)$$

式中  $B_i$ ——离子键分数;

$E_{nA}$ ——元素 A 的电负性;

$E_{nB}$ ——元素 B 的电负性。

将表 1-5 中氧的电负性数值减去其他元素的电负性差值, 代入式 (1-15) 即可计算出其他元素与氧形成化学键中离子键性的分数。如 Si—O 键的电负性差值为  $3.5 - 1.8 = 1.7$ , 将此数值代入式 (1-15), 计算出 Si—O 键相当于 50% 离子性和 50% 的共价性。B—O 键的电负性差为  $3.5 - 2.0 = 1.5$ , 由式 (1-15) 计算出相当于 43% 的离子性和 57% 的共价性。P—O 键的电负性差为 1.4, 含有 39% 的离子性和 61% 的共价性。这些成键元素的电负性差值均大于或等于 1.4, 都属于网络形成体。根据此准则发现了  $\text{TeO}_2$  玻璃, Te 的电负性与 P 相同, 故也能形成玻璃。

Standworth 的观点反映了玻璃形成的一些规律性, 但也有其不足之处, 如 Sn 与 Si 的电负性值相同, Bi 的电负性接近 Si, Si 与 O 易形成玻璃, 但锡与铋的氧化物不易形成玻璃。 $\text{BeF}_2$  可形成稳定玻璃, 但离子键性可达 80%, 由此可见, 键性对玻璃形成有重要影响, 但不是形成玻璃的惟一条件。

(5) Balta 的  $\sigma$  键理论 从量子力学观点出发, 认为由熔体过冷形成玻璃时, 玻璃组分具有 p 电子或  $ns \cdot np^m$  杂化而形成  $\sigma$  键是很重要的, 由于  $\sigma$  键强度高, 在熔融时, 其基本结构单元原子或离子集团能保持而不至于解体为原子或离子, 甚至在一定程度上还能形成聚合结构, 提高熔体的黏度, 因此冷却时不易重新排列为有序的晶体而能形成玻璃。

玻璃形成物单个原子形成  $\sigma$  键的数目要小, 从而导致低配位, 这种低配位加上  $\sigma$  键的柔韧性, 使配位多面体之间的连接有多种变化, 键角和键长可以在一定范围内随机改变, 造成多面体远程无序排列。

$\sigma$  键有明显的方向性, 能形成确定的连续性结构, 这对玻璃的连续网络结构也起重要作用。

Balta 还认为由熔体冷却形成玻璃的氧化物的化学键中, 除  $\sigma$  键以外, 并带有大小不等的  $\pi$  键成分。如 Si 形成一个  $sp^3$  杂化轨道, 有 4 个定向键构成一个四面体, 与 O 的 p 轨道结合形成共价  $\sigma$  键, 但还有另外一种情况是纯离子键的离子结合以及双键形式即  $\pi$  键。此 3 种形式处于谐振状态, 实际上 3 种状态都有, 即为混合键状态。由于同样键型的“氧桥”作用, 使这些元素的氧化物造成聚合结构, 因此具有形成玻璃的倾向。

(6) 化学键参数理论 干福熹认为玻璃形成的规律, 只有从物质内部化学键的特点、质点排列和几何结构出发, 才能得到合适的解释。高配位而无方向性的金属键和离子键不可能形成玻璃, 纯粹共价键的分子由于分子间范德华引力也无方向性, 很少可能形成玻璃, 只有离子键和金属键向共价键过渡时, 通过强烈的极化作用, 使化学键具有方向性和饱和性趋势, 在能量上有利于形成一种低配位数或一种非等轴式构造, 才有可能形成玻璃, 因此他强调形成混合型化合键对玻璃生成的重要性。

氧化物的键性对玻璃形成作用已为国内外学者所共识。由此出发, 刘祁涛提出“酸碱硬度”  $f$  值作为氧化物形成玻璃趋势的一个参数。