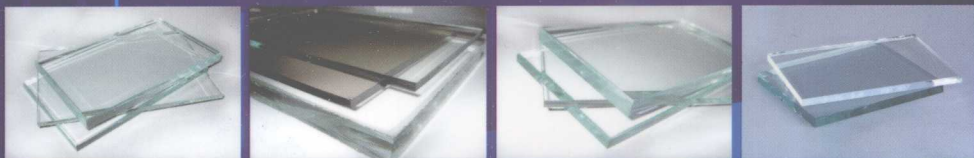


刘 缙 主编

平板玻璃的加工

PINGBAN BOLI DE JIAGONG

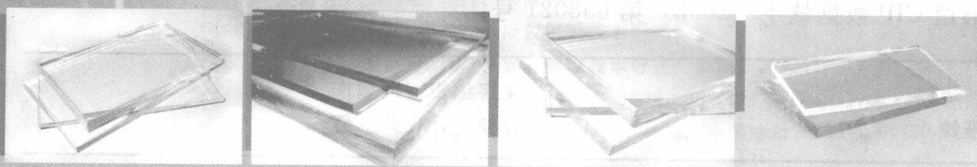


化学工业出版社

■ 刘 缙 主 编

平板玻璃的加工

PINGBAN BOLI DE JIAGONG



化学工业出版社

· 北京 ·

定价：00.00元

本书是一部关于平板玻璃深加工技术的著作。全书共7章,涉及玻璃的性质、冷加工及玻璃的热弯与钢化,夹层玻璃、镀膜玻璃、中空玻璃、真空玻璃、光伏玻璃的分类、性能参数、性能测试、生产方法、质量控制、最新进展等内容。

本书内容实用性强,适于从事玻璃深加工生产、设计的工程技术人员阅读,也可作为高等学校教材或参考书,以及企业培训用书。

图书在版编目(CIP)数据

平板玻璃的加工/刘缙主编. —北京:化学工业出版社,
2008.6

ISBN 978-7-122-03187-7

I. 平… II. 刘… III. 平板玻璃-生产工艺 IV. TQ171.72

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第098021号

责任编辑: 窦 臻
责任校对: 洪雅姝

文字编辑: 冯国庆
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张17½ 字数437千字

2008年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编 刘 缙

参加编写人员 王晓峰 雷静果 赵 雁 郭 卫

张 弛 郎 明 赵跃智 王利剑

王玉江 杨刚宾

前言

近几十年来，玻璃科学的研究领域集中在信息、能源、生态环境、交通、航天、建筑等几个大的领域。建筑行业是使用玻璃的第一大户，普通平板玻璃又是建筑物能量损失的主要源头（建筑物中平均有56%的能源是由玻璃门窗损失掉的）。据统计，全国玻璃加工企业已愈五千多家，迫切需要一部系统、全面地介绍玻璃深加工的指南书。

在新的形势面前，为了使广大的科研、生产、使用者都能够充分了解平板玻璃深加工产品性能、生产工艺、检测手段、使用方法，我们在现有的国内外有关玻璃深加工方面的专著、教材、讲义、专利、标准等文献的基础上，编写了这本《平板玻璃的加工》，以飨读者。

本书主要对玻璃的性质、冷加工及玻璃的热弯与钢化、夹层玻璃、镀膜玻璃、中空玻璃、真空玻璃、光伏玻璃的分类、性能参数、性能测试、生产方法、质量控制加以阐述，使玻璃的加工理论知识系统化、规范化。

本书编写过程中，力求做到既介绍玻璃加工基础知识，又联系生产实际，如果能为从事玻璃深加工方面研究、开发设计、生产、施工、管理、监理经营的广大同仁提供一些帮助，作者将感到十分欣慰。

本书由刘缙主编，王晓峰、雷静果、赵雁、郭卫、张弛、郎明、赵跃智、王利剑、王玉江、杨刚宾参加了编写。

本书在编写过程中得到了王承遇、张战营、朱雷波、王德宪、孙承绪、朱洪祥、刘起英、孔繁华、朱华统等许多著名专家学者的指导和帮助，在此向他们表示感谢。

由于作者学识水平所限，难免有挂一漏万之处，敬请有识之士批评、指正。

刘 缙

2008年5月

第 1 章 玻璃的性质	1
1.1 玻璃的黏度	1
1.1.1 黏度和温度的关系	1
1.1.2 黏度与熔体结构的关系	2
1.1.3 玻璃组成对黏度的作用	2
1.1.4 黏度参考点	3
1.2 玻璃的表面张力和表面性质	3
1.2.1 玻璃表面张力的物理与工艺意义	3
1.2.2 玻璃表面张力与组成及温度的关系	4
1.2.3 玻璃的润湿能力与润湿角	4
1.2.4 玻璃的表面性质	5
1.3 玻璃的力学性质	6
1.3.1 玻璃的机械强度	6
1.3.2 玻璃的密度	9
1.4 玻璃的热学性能	10
1.5 玻璃的化学稳定性	11
1.5.1 玻璃的侵蚀机理	11
1.5.2 影响玻璃化学稳定性的主要因素	13
1.6 玻璃的光学性质	15
1.6.1 玻璃的折射率	15
1.6.2 玻璃的光学常数	16
1.7 玻璃的电学性质	16
1.7.1 玻璃的导电机理	17
1.7.2 影响玻璃体积电导率的因素	17
第 2 章 平板玻璃的冷加工	19
2.1 切割	19
2.1.1 机械切割	19
2.1.2 火焰切割	20
2.1.3 水刀	21
2.1.4 激光切割	22
2.1.5 自动切割机	24
2.1.6 水平式夹层玻璃自动切割机	25

2.2	磨边	26
2.2.1	研磨机理	26
2.2.2	磨边机	28
2.3	玻璃的钻孔	32
2.3.1	超硬钻钻孔法	32
2.3.2	研磨钻孔法	32
2.3.3	金刚石钻法	32
2.3.4	超声波加工法	32
2.3.5	冲撞法	32
2.3.6	玻璃套料钻孔机	32
2.4	玻璃的表面处理	33
2.4.1	表面清洗	33
2.4.2	玻璃的蚀刻	36
2.4.3	玻璃的抛光	37
2.5	浮雕	40
2.5.1	砂雕工艺	40
2.5.2	冰雕玻璃	41
2.5.3	玻璃的表面堆釉	42
2.6	激光内雕	43
2.6.1	激光雕刻原理	43
2.6.2	玻璃的激光内雕工序	44
2.6.3	激光内雕辅助成像技术	44
2.7	丝网印刷	45
2.7.1	制版	46
2.7.2	玻璃釉料	46
2.7.3	玻璃丝网印刷机	47
2.7.4	烧制	48
2.7.5	平板玻璃的丝印	48
2.7.6	玻璃的特殊丝印工艺	49
第3章	玻璃的热弯与钢化	51
3.1	玻璃的热弯	51
3.1.1	玻璃的热弯原理	51
3.1.2	玻璃的热弯设备	52
3.2	物理钢化	52
3.2.1	钢化玻璃的分类	52
3.2.2	钢化原理	53
3.2.3	玻璃的钢化过程	56
3.2.4	影响钢化的工艺因素	58
3.2.5	几种钢化技术	61

3.2.6	钢化玻璃的性能	62
3.2.7	生产设备简介	62
3.3	化学钢化	66
3.3.1	化学钢化的分类	66
3.3.2	离子交换化学钢化	66
3.4	物理钢化与化学钢化的比较	72
第4章	夹层玻璃	73
4.1	概述	73
4.2	分类	73
4.2.1	按形状分类	73
4.2.2	按性能分类	73
4.3	夹层玻璃的性能	74
4.3.1	安全性	74
4.3.2	防盗防弹	74
4.3.3	隔音	75
4.3.4	隔热	75
4.3.5	防辐射性能	76
4.3.6	抗风荷载强度	76
4.3.7	装饰性	76
4.4	夹层玻璃的性能测试	77
4.4.1	光学性能	77
4.4.2	耐湿性	77
4.4.3	耐热试验	77
4.4.4	落球冲击剥离试验	78
4.4.5	散弹袋冲击试验	78
4.4.6	光畸变形测定	78
4.4.7	双像的测定	78
4.5	夹层玻璃的生产技术	78
4.5.1	原材料	78
4.5.2	夹层玻璃的生产	79
4.6	特殊的夹层玻璃	82
4.6.1	电加温夹层玻璃	82
4.6.2	减薄的夹层玻璃	82
4.6.3	装有无线电天线的夹层玻璃	84
4.6.4	防弹玻璃	84
4.6.5	防火夹层玻璃	85
4.6.6	变色夹层玻璃	85
4.6.7	调光夹层玻璃	85
4.6.8	彩色夹层玻璃	86

4.7 夹层玻璃生产设备	87
4.7.1 LK-2 型夹层玻璃制造机	87
4.7.2 IK-1 型真空室	87
4.7.3 KPK-1600/1R 型 PVB 夹层洗涤机	88
4.7.4 KPL-1300 型喷粉装置	88
4.7.5 EPY-1600/1 型预压机	89
4.8 夹丝、夹网玻璃	89
4.8.1 夹丝、夹网玻璃的分类与技术要求	90
4.8.2 夹丝、夹网玻璃的性能	90
4.8.3 夹丝、夹网玻璃的用途	90
第 5 章 玻璃的镀膜	91
5.1 制镜	91
5.1.1 引言	91
5.1.2 化学镀银镜的原理	92
5.1.3 化学镀银镜的生产工艺流程	92
5.1.4 镀银镜的生产设备	92
5.1.5 影响高级银镜玻璃质量的诸多因素及解决办法	95
5.1.6 镀膜用的原材料	97
5.2 热反射玻璃	98
5.2.1 概述	98
5.2.2 分类与性能	98
5.3 低辐射玻璃	101
5.3.1 概述	101
5.3.2 Low-E 玻璃的基本性能	102
5.3.3 影响镀膜性能的因素	102
5.3.4 低辐射膜的分类	106
5.3.5 低辐射玻璃的隔热原理	110
5.3.6 膜系结构	112
5.3.7 性能测试	115
5.3.8 玻璃镀膜的制备技术	118
5.3.9 喷雾热解法制备的掺杂 (F、Sb) SnO ₂ 膜	119
5.3.10 磁控溅射法制备的 Low-E 膜层	128
5.3.11 可热处理和弯曲的 Low-E 玻璃	130
5.3.12 热反射膜与低辐射镀膜的比较	132
5.3.13 使用维护	134
5.4 ITO 透明导电膜玻璃	135
5.4.1 ITO 透明导电膜的发展	135
5.4.2 透明导电膜的种类及特性	137
5.4.3 国内外的研究现状	138

5.4.4	In ₂ O ₃ 薄膜的组织结构	140
5.4.5	In ₂ O ₃ 薄膜的光学性质	141
5.4.6	ITO膜的导电机理	142
5.4.7	ITO透明导电膜玻璃的生产方法简介	143
5.4.8	ITO透明导电膜玻璃的生产设备及主要材料	144
5.4.9	ITO透明导电膜玻璃的评价及质量检验	144
5.5	溅射技术	146
5.5.1	概述	146
5.5.2	真空的基本原理	148
5.5.3	溅射工艺	150
5.5.4	磁控溅射原理及溅射法制备薄膜的特点	154
5.5.5	阴极磁控溅射法的生产方式	156
5.5.6	磁控溅射镀膜玻璃的品种与性能	158
5.5.7	磁控溅射玻璃镀膜机	162
5.5.8	生产镀膜玻璃需注意的工艺事项	164
5.6	太阳能光伏技术	164
5.6.1	光伏技术发展简介	164
5.6.2	光伏技术的前景	165
5.6.3	太阳能电池原理	167
5.6.4	太阳能电池分类和特点	168
5.6.5	光伏发电产业链结构分析	175
5.6.6	光伏系统优点和缺点	176
5.7	溶胶-凝胶镀膜	177
5.7.1	概述	177
5.7.2	基本原理	178
5.7.3	氧化物镀膜材料	184
5.7.4	膜层厚度的测量	188
5.7.5	玻璃基片	190
5.7.6	镀膜液的配制及镀膜工艺设备	191
5.7.7	应用举例	193
5.8	蒸发法	193
5.8.1	真空蒸镀法	193
5.8.2	真空蒸镀法的工艺流程	194
5.8.3	真空蒸镀法的生产工艺	195
5.8.4	提高膜的附着强度的措施	199
5.8.5	获得均匀膜层的条件	200
5.8.6	真空蒸镀法生产热反射膜的工艺	200
5.8.7	真空蒸镀法生产常见的质量问题及解决办法	200
5.8.8	真空蒸发镀膜玻璃的品种	203

5.8.9	真空蒸镀膜法玻璃镀膜机	204
第6章	中空玻璃	207
6.1	中空玻璃发展现状与发展动向	207
6.2	中空玻璃的生产方法	208
6.2.1	原材料	208
6.2.2	工艺方法	218
6.3	中空玻璃的主要性能	223
6.3.1	隔热性能	223
6.3.2	隔音性能	224
6.3.3	防结露性能	225
6.3.4	重量轻	226
6.3.5	节省窗框	226
6.3.6	各种不同中空玻璃的主要性能	226
6.3.7	国产中空玻璃产品性能	227
6.4	影响中空玻璃性能的因素及提高中空玻璃性能的措施	228
6.4.1	气体间层的影响	228
6.4.2	玻璃的影响	230
6.4.3	中空玻璃的安装角度	234
6.4.4	室外风速的变化	235
6.4.5	中空玻璃的热工性能的计算	235
6.5	中空玻璃的质量控制	240
6.5.1	中空玻璃主要存在的问题	241
6.5.2	露点控制	242
6.5.3	中空玻璃炸裂的原因	244
6.5.4	中空玻璃的制造工艺以及产品结构对产品质量的影响	245
6.5.5	环境温湿度对产品质量的影响	246
6.5.6	生产过程的工序质量控制对中空玻璃产品质量的影响	246
6.6	中空玻璃的品种与规格	246
6.6.1	品种	246
6.6.2	规格	247
6.6.3	国产中空玻璃品种及规格	248
6.7	中空玻璃的应用	248
6.8	中空玻璃的生产设备	249
6.9	中空玻璃操作规程	251
6.9.1	合片作业指导书	251
6.9.2	清洗作业指导书	251
6.9.3	压片作业指导书	252
6.9.4	锯框作业指导书	252
6.9.5	丁基胶涂覆作业指导书	252

6.9.6	聚硫胶作业指导书	253
6.9.7	上片操作规程	253
6.9.8	下片操作规程	254
6.9.9	干燥剂填充操作规程	254
第7章	真空玻璃	255
7.1	真空玻璃的结构	255
7.2	真空玻璃的性能	256
7.2.1	保温隔热性能	256
7.2.2	隔音性能	256
7.2.3	防结霜结露性能	256
7.2.4	耐风压强度	257
7.2.5	厚度小、安装方便	257
7.3	真空玻璃的隔热原理	257
7.3.1	热传导过程	257
7.3.2	真空对传热的影响	259
7.3.3	镀膜对隔热性能的影响	259
7.4	平面真空玻璃的性能测试	259
7.5	真空玻璃的生产制造	259
7.5.1	支柱	259
7.5.2	封边	260
7.5.3	抽真空	260
7.5.4	封口	261
7.6	真空玻璃中的应力	261
7.6.1	大气压产生的应力	261
7.6.2	温差产生的应力	261
7.6.3	风压产生的应力	262
7.7	真空玻璃的应用	262
参考文献	263

第 1 章

玻璃的性质

1.1 玻璃的黏度

在重力、机械力和热应力等的作用下，玻璃液（或玻璃熔体）中的结构组元（离子或离子组团）相互间发生流动。如果这种流动是通过结构组元依次占据结构空位的方式来进行，则称为黏滞流动。当作用力超过“内摩擦”阻力时，就能发生黏滞流动。

黏滞流动用黏度衡量。黏度是指面积为 S 的两平行液层，以一定的速度梯度 dv/dx 移动时需克服的内摩擦阻力 f 。

$$f = \eta S \frac{dv}{dx}$$

式中 η ——黏度，或黏度系数， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

玻璃的黏度随温度下降而增大。从玻璃液到固态玻璃的转变，黏度是连续变化的，其间没有数值上的突变。这一点不同于晶体，后者加热至熔化温度时，黏度是突然改变的。

黏度是玻璃的重要性质之一。它贯穿着玻璃生产的各个阶段，从熔制、澄清、均化、成形、加工、直到退火都与黏度密切相关。在成形和退火方面黏度起着控制性的作用。例如在高速成形机的生产中，黏度必须控制在一定的范围内，而成形机的机速决定于黏度随温度的递变速度。此外玻璃的析晶和一些力学性能也与黏度有关。

影响玻璃黏度的主要因素是化学组成和温度，在转变区范围，还与时间有关。不同玻璃对应于某一定黏度值的温度不同。例如黏度为 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ (10^{13}P) 时，钠钙硅玻璃的相应温度为 560°C 左右，钾铅硅玻璃为 430°C 左右，而钙铝硅玻璃却为 720°C 左右。在玻璃生产中许多工序（和性能）都可以用黏度作为控制和衡量的标志。

1.1.1 黏度和温度的关系

所有实用硅酸盐玻璃，其黏度随温度的变化规律都属于同一类型，只是黏度随温度的变化速度以及对应于某给定黏度的温度有所不同。在 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ （或更低）至约 $10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的黏度范围内，玻璃的黏度由温度和化学组成所决定，而从约 $10^{11} \sim 10^{14} \text{Pa} \cdot \text{s}$ (10^{15} 泊）（或更高）的范围内，黏度又是时间的函数。

这些现象可由图 1-1 来说明。如图 1-1 所示是钠钙硅玻璃的弹性模量（杨氏模量）、黏度与温度的关系。

图 1-1 中分三个温度区。在 A 区因温度较高，玻璃表现为典型的黏性液体，它的弹性性质近于消失。在这一温度区中黏度仅决定于玻璃的组成和温度。当温度进入 B 区（一般叫转变区），黏度随温度下降而迅速增大，弹性模量也迅速增大。在这一温度区黏度（和其他性质）除决定于组成和温度外，还与时间有关。当温度进入 C 区，温度继续下降，弹性模

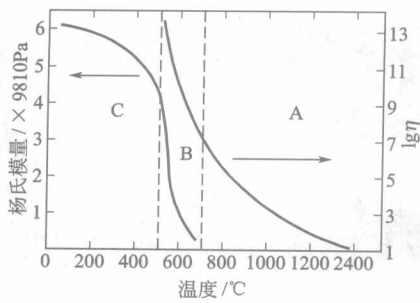


图 1-1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃的弹性、黏度与温度的关系

量进一步增大，黏滞流动变得非常小。在这一温度区，玻璃的黏度（和其他性质）又仅决定于组成和温度而与时间无关。图 1-1 中所示的黏度和弹性随温度的变化现象，可以从玻璃的热历史加以说明。

1.1.2 黏度与熔体结构的关系

玻璃的黏度与熔体结构密切相关，而熔体结构又决定于玻璃的化学组成和温度。熔体结构较为复杂，目前有不同的解释。就硅酸盐熔体来说，大致可以肯定，熔体中存在大小不同的硅氧四面体群或络合阴离子，如 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_x$ 、 $[\text{SiO}_2]_x$ ，式中 x 为简单整数，其值随温度高低而变化不定。四面体群的种类有岛状、链状（或环）、层状和架状，主要由熔融物的氧硅比（O/Si）决定。有人认为由于 Si—O—Si 键角约为 145° ，因此硅酸盐熔体中的四面体群优先形成三元环、四元环或短键。同一熔体中可能出现几种不同的四面体群，它们在不同温度下以不同比例平衡共存。例如：在 O/Si \approx 3 的熔融物中有较多的环状 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 存在，它是由三个四面体通过公用顶角组成的，而在 O/Si \approx 2.5 的熔融物中则形成层状的四面体群 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 。这些环和层的形状不规则，并且在高温下分解而在低温下缔合。

熔体中的四面体群有较大的空隙（或称自由体积），可容纳小型的群穿插移动。在高温时由于自由体积（空隙）较多较大，有利于小型四面体群的穿插移动，表现为黏度下降。当温度下降时，自由体积变小，四面体群的移动受阻，而且小型四面体群聚合为大型四面体群，网络键接程度变大，表现为黏度上升。在 $T_g \sim T_f$ 之间表现特别明显，此时黏度随温度的变化非常急剧。

在熔体中碱金属和碱土金属以离子状态 R^+ 和 R^{2+} 存在。高温时它们较自由地移动，同时具有使氧离子极化而减弱硅氧键的作用，使熔体黏度下降。但当温度下降时，阳离子 R^+ 和 R^{2+} 的迁移能力降低，有可能按一定的配位关系处于某些四面体群中。其中 R^{2+} 还有将小四面体群结合成大四面体群的作用，因此在一定程度有提高黏度的作用。

1.1.3 玻璃组成对黏度的作用

玻璃成分与黏度之间存在复杂的关系，各种常见氧化物对玻璃黏度的作用，大致归纳如下。

① SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等提高黏度。

② 碱金属氧化物降低黏度。

③ 碱土金属氧化物对黏度的作用较为复杂。一方面类似于碱金属氧化物，能使大型的四面体群解聚，引起黏度减小；另一方面这些阳离子电价较高（比碱金属离子大一倍），离子半径又不大，故键力较碱金属离子大，有可能夺取小型四面体群的氧离子于自己的周围，使黏度增大。应该说，前一效果在高温时是主要的，而后一效果主要表现在低温。碱土金属离子对增加黏度的顺序一般为：



其中 Ca^{2+} 在低温时增加黏度，在高温时当含量小于 10%~12% 时降低黏度，10%~12% 时增大黏度。

④ PbO 、 CdO 、 Bi_2O_3 、 SnO 等降低黏度。

此外， Li_2O 、 ZnO 、 B_2O_3 等都有增加低温黏度，降低高温黏度的作用。

1.1.4 黏度参考点

常用黏度参考点如下。

- ① 应变点 大致相当于黏度为 $10^{13.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度，即应力能在几小时内消除的温度。
- ② 转变点 (T_g) 相当于黏度为 $10^{12.4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。
- ③ 退火点 大致相当于黏度为 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。即应力能在几分钟内消除的温度。
- ④ 变形点 相当于黏度为 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度范围。
- ⑤ 软化温度 (T_f) 它与玻璃的密度和表面张力有关。相当于 $3 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 之间的温度。相对密度约为 2.5 的玻璃相当于黏度为 $10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。
- ⑥ 操作范围 相当于成形时玻璃液表面的温度范围。 $T_{\text{上限}}$ 指准备成形操作的温度。相当于黏度为 $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。 $T_{\text{下限}}$ 指相当于成形时能保持制品形状的温度。相当于黏度 $> 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。操作范围的黏度一般为 $10^3 \sim 10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。
- ⑦ 熔化温度 相当于黏度为 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度，在此温度下玻璃能以一般要求的速度熔化。
- ⑧ 自动供料机供料的黏度 $10^2 \sim 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

1.2 玻璃的表面张力和表面性质

1.2.1 玻璃表面张力的物理与工艺意义

玻璃的表面张力系指玻璃与另一相接触的相分界面上（一般指空气），在恒温、恒容下增加一个单位表面时所作的功，它的国际单位是 N/m 或 J/m^2 。表面的原子较内部的原子能量高，原子从内部转移到表面就需要一定的能量。硅酸盐玻璃的表面张力一般为 $(220 \sim 380) \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ，比水的表面张力大 3~4 倍，也比熔融的盐类大，而与熔融金属数值相近。

熔融玻璃的表面张力在玻璃制品的生产过程中有重要意义，特别是在玻璃的澄清、均化、成形、玻璃液与耐火材料相互作用等过程中起着重大的作用。表面张力在一定程度上决定了气泡的成长和溶解从玻璃液中排出气泡的速度。

玻璃液中条纹及节瘤扩散和溶解的速度决定于主体玻璃与条纹玻璃表面张力的相对大小。如果条纹的表面张力较小，则条纹力求展开成薄膜状，并包围在玻璃体周围，这样条纹便很快地溶解而消失，相反如果条纹（节瘤）的表面张力较主体玻璃大（例如条纹中）， Al_2O_3 及 RO 的含量较高时，条纹（节瘤）力求成为球形，不利于溶解，因而较难消除。

玻璃表面张力在成形过程中也起重要作用。人工挑料或吹小泡以及滴料供料时，都要借助于表面张力，使之达到一定形状。拉制玻璃管或玻璃棒时，由于表面张力的作用，能获得正确的圆柱形。

玻璃制品烘口时，利用表面张力可使之成为圆边。玻璃的火抛光也是借助于表面张力使表面平滑。

近代浮法平板玻璃的生产原理，也基于玻璃的表面张力作用，而获得了可与磨光玻璃表面质量相媲美的优质玻璃。

池窑中的气氛性质对玻璃熔体的表面张力有重要影响，一般说还原气氛下玻璃的表面张力较氧化气氛下约增大 20%。由于表面张力的增大，玻璃熔体表面趋于收缩，这样便促使新的玻璃达至表面。这一作用对在还原气氛下熔制棕色玻璃有着重大的意义。由于表面玻璃

不断更新，而保证了玻璃色泽的均匀一致。

但是，表面张力有时对某些玻璃制品的生产带来了不利的影响。例如，生产玻璃薄膜时就必须克服表面张力的作用。平板玻璃生产时，特别是薄玻璃拉制时要用拉边器克服由于表面张力所引起的收缩。

1.2.2 玻璃表面张力与组成及温度的关系

各种氧化物对玻璃的表面张力有不同的影响，如 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 CaO 、 MgO 提高表面张力。 K_2O 、 PbO 、 B_2O_3 、 Sb_2O_3 等，如加入量较大，则能大大地降低表面张力。同时， Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 等，当用量不多时，也能显著地降低表面张力。例如，对锂硅酸盐玻璃中加入 33% 的 K_2O ，能使表面张力从 $317 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 降到 $212 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ，往同样的玻璃中只要引入 7% 的 V_2O_5 时，表面张力就能降到 $100 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 。

组成氧化物对玻璃熔体与空气界面上表面张力的影响可分为三类。第一类组成氧化物对表面张力的关系，符合加和性法则，一般可用下式计算：

$$\sigma = \frac{\sum \bar{\sigma}_i \alpha_M}{\sum \alpha_M}$$

式中 σ ——玻璃的表面张力；

$\bar{\sigma}_i$ ——各种氧化物的表面张力因数（常数）；

α_M ——氧化物的含量，以库尔分数或分子百分数表示。

第二类和第三类组成氧化物对熔体的表面张力的关系是组成的复合函数，不符合加和性法则。由于这些组成的吸附作用，表面层的组成与熔体内的组成是不同的。

氟化物如 Na_2SiF_6 、 Na_3AlF_6 ，硫酸盐如芒硝，氯化物如 NaCl 等都能显著地降低玻璃的表面张力，因此，这些化合物的加入，均有利于玻璃的澄清和均化。

表面张力随着温度的升高而降低，两者几乎成直线的关系。实际上可认为，当温度提高 100°C 时表面张力减少 1%，然而在表面活性组分及一些游离的氧化物存在的情况下，表面张力能随温度升高而微微增加。

玻璃的表面张力会受到大气的影 响，与空气相比，干燥的 N_2 、 H_2 、 He 对玻璃的表面张力并没有显著的影响。

1.2.3 玻璃的润湿能力与润湿角

在实际生产中，特别在金属与玻璃的封接中，经常遇到润湿性的问题。润湿能力决定于相邻两相的自由表面能之间的对比关系，以表面张力的大小表示。

当液滴、固体表面和空气三者相互间的作用力达到平衡时（图 1-2），必须服从下式：

$$\sigma_{S \cdot G} = \sigma_{L \cdot G} \cos \theta + \sigma_{S \cdot L}$$

式中 $\sigma_{S \cdot G}$ ——固-气界面上的表面张力；

$\sigma_{L \cdot G}$ ——液-气界面上的表面张力；

$\sigma_{S \cdot L}$ ——固-液界面上的表面张力；

θ ——润湿角。

由此

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{S \cdot G} - \sigma_{S \cdot L}}{\sigma_{L \cdot G}}$$

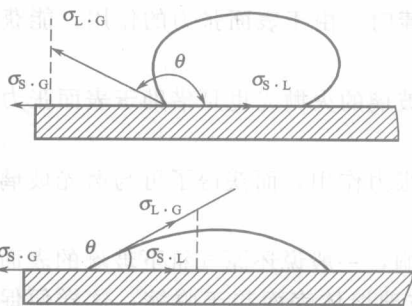


图 1-2 液滴的浸润

$\cos\theta$ 愈大 (θ 越小) 则润湿情况愈好, 当 θ 即 $\cos\theta=1$ 时, 则产生完全润湿, 而当 $\theta=180^\circ$ 即 $\cos\theta=-1$ 时, 则绝对不产生润湿 (摩尔分数)。

气体介质使熔融玻璃对固体表面的润湿过程有很大的影响。在空气的氧介质中润湿情况是比较好的, 这种现象可以解释为在固体表面上形成了氧化物, 而这种氧化物促进了润湿作用。一般认为, 纯净的金属 (没有氧化膜的) 是不会被熔融玻璃润湿的。润湿过程也与固体表面氧化程度有关, 在固体表面形成低价氧化物, 则润湿情况好, 所以 MoO_2 、 MnO 、 Cu_2O 比 MoO_3 、 MnO_2 、 CuO 为玻璃所润湿的情况就好得多。

固体表面的润湿角 θ 随温度升高而减小, 亦即温度升高润湿情况有所改善。

玻璃化学组成对润湿有很大影响, 比较 Li、Na、K 玻璃的润湿性, 可以确定润湿能力随阳离子半径的减小而增加, 亦即 $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ 。

1.2.4 玻璃的表面性质

玻璃的表面性质, 不仅对化学稳定性、力学性能、电性能、光学性能等有很大的影响, 而且对于封接、蚀刻、镀银等工艺也有重要意义, 可以用改变玻璃表面性质的办法改善玻璃的性质。

1.2.4.1 玻璃的表面结构和表面成分

如前所述, 氧化物玻璃是由结构网络所构成。每个阳离子被数目相当于其配位数的离子所围绕。由于玻璃中多数阳离子很小, 且具有高场强, 它们对附近的离子施加一定的作用力。在玻璃内部, 这些力可以认为是平衡的, 但在表面上则不然, 其中每个阳离子所围绕的氧离子数目得不到满足, 结果形成了表面力, 即形成了表面自由能, 它决定了玻璃的表面张力、摩擦力以及表面吸湿性等性能, 并赋予玻璃表面较大的活泼性。

对于一个新鲜的、刚折破的玻璃表面, 不可避免地会有断键, 于是一方面出现 Si 原子的价电子没有饱和; 另一方面氧原子的价键“悬空”, 这些未饱和的键迅速同大气中的水分起反应, 生成 SiOH 团。除此之外, 玻璃中的 R—O 键也会有类似的折断和水化。

已经对单纯的硅氧断面进行了详细的红外光谱分析, 结果证明, 断面上有 OH^- 存在, SiOH 在表面上的分布是不均匀的, 在相邻的两个 SiOH 之间有时有氢键生成, 此外, 有的 SiOH 团还吸附着 H_2O 分子。

硅酸盐玻璃的表面大致与纯 SiO_2 的表面相似, 但由于含有其他组分, 因而出现如下一些情况。

① 如果含有其他网络生成体, 它们也将为 OH^- 提供结合点 (或“座”), 因此, 有可能出现 AlOH 团、BOH 团和 POH 团等。

② 表面上的一价阳离子 R^+ 与大气中的水分起作用, 结果也生成 SiOH 团。



这样所得 SiOH 是在 R^+ 的原座上, 由于 H^+ 尺寸小于 R^+ , 上述交换使玻璃表面产生张应力, 从而加强了表面反应能力。导致进一步水化, 有时候这一表面张应力会使表面破裂 (微裂纹)。

③ 如果反应的另一产物 ROH 被冲刷除去, 例如碎玻璃受雨水或人工冲洗, 则表面层与内部主体相比, 减少了 R^+ , 玻璃中原有的 R_2O 含量越高, 则通过这一过程被除去的 R^+ 越多, 表面越缺少 R^+ 。

④ 在热加工过程中, 表面的 R_2O 类和 B_2O_3 等挥发失去, 在洗涤过程中 R 盐类也从表