

BOLI SHENJIAGONG  
JISHU YU SHEBEI

# 玻璃深加工 技术与设备

赵金柱 主 编  
刘志海 马 军 副主编

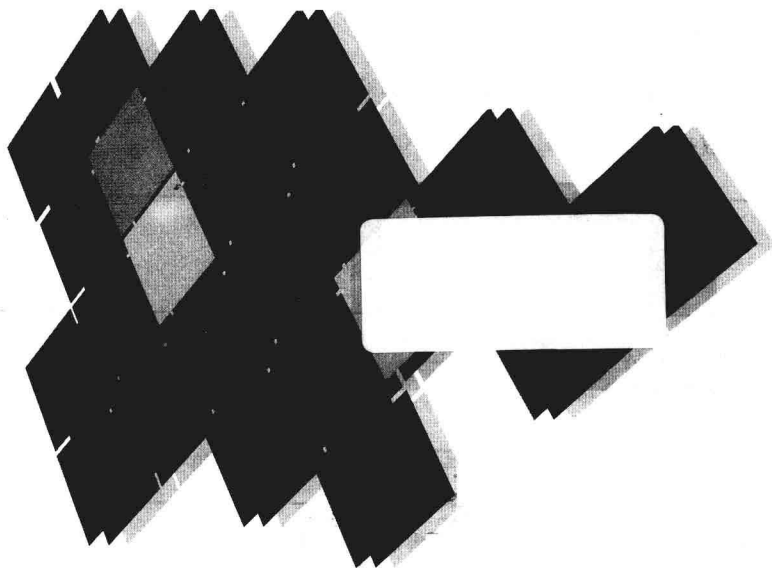


化学工业出版社



# 玻璃深加工 技术与设备

赵金柱 主 编  
刘志海 马 军 副主编



化学工业出版社  
· 北京 ·

本书主要对玻璃深加工生产工艺与设备进行了阐述,力求使玻璃深加工既有一定的理论深度又具有实践意义。全书内容包括:玻璃的基础知识、玻璃深加工预处理工艺及设备、玻璃的热弯与钢化、玻璃的镀膜、夹层玻璃、中空玻璃等。

本书不仅适合从事玻璃深加工工作的一般技术人员使用,也适合作为相关专业的大专院校教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

玻璃深加工技术与设备/赵金柱主编. —北京:化学工业出版社, 2012.6

ISBN 978-7-122-14161-3

I. 玻… II. 赵… III. 玻璃-加工 IV. TQ171.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第082707号

---

责任编辑:仇志刚

文字编辑:陈雨

责任校对:王素芹

装帧设计:杨北

---

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:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张21¼ 字数436千字 2012年8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:59.00元

版权所有 违者必究

## 编写人员名单

主 编：赵金柱

副 主 编：刘志海 马 军

参编人员：石新勇 郭志敏 谢志峰 陈国强 陈 霞

刘延国

# 前 言

近年来，玻璃深加工行业得到了迅猛的发展。但是有关玻璃深加工技术的系统资料、书籍还是不够，缺乏这方面系统性和针对性的书籍，难以满足现在行业发展的要求和高职高专的教育要求。高职高专较之过去传统的本科及大专教育应该更多强调实际操作能力的培养。本书正是在这种思想指引下编写的。

本书主要由玻璃的基础知识、玻璃加工预处理工艺及设备、玻璃的热弯与钢化、玻璃的镀膜、夹层玻璃、中空玻璃等部分构成，主要对玻璃深加工生产工艺及设备进行阐述，力求使玻璃深加工既有理论深度又具有实践意义。

本书在编写过程中得到了李勇、马誉荣、朱洪祥等著名专家学者的指导和帮助，付建利、孙美红、张志路为本书提供了一些资料，在此向他们表示感谢。

由于笔者水平所限，疏漏恐难避免，敬请广大读者批评指正。

编 者  
2012年3月

# 目 录

<b>1 概述</b> .....	1
1.1 玻璃的基础知识 .....	1
1.1.1 玻璃的结构 .....	1
1.1.2 玻璃的性质 .....	10
1.2 玻璃的缺陷 .....	14
1.2.1 概述 .....	14
1.2.2 气泡 .....	14
1.2.3 析晶与结石（固体夹杂物） .....	15
1.2.4 条纹和节瘤（玻璃态夹杂物） .....	15
1.2.5 光学变形（锡斑） .....	16
1.2.6 划伤（磨伤） .....	16
1.3 玻璃深加工方式方法 .....	17
1.3.1 提高玻璃的强度，增强玻璃的安全性 .....	17
1.3.2 改变平板玻璃的几何形状 .....	17
1.3.3 玻璃表面处理 .....	17
1.3.4 隔热隔声玻璃组件 .....	18
1.4 玻璃深加工技术的发展趋势 .....	19
1.4.1 镀膜玻璃的涂层材料开发 .....	19
1.4.2 夹层玻璃及贴膜玻璃膜片开发 .....	19
1.4.3 各种玻璃合理组合开发新品种 .....	19
1.4.4 能产生特色功能的玻璃原料开发 .....	20
<b>2 玻璃加工预处理工艺及设备</b> .....	21
2.1 研磨和抛光 .....	21
2.1.1 研磨与抛光机理 .....	21
2.1.2 研磨与抛光材料 .....	24
2.1.3 影响玻璃研磨过程的主要工艺因素 .....	24
2.1.4 影响玻璃抛光过程的主要工艺因素 .....	26
2.2 玻璃装卸板和堆垛设备 .....	27
2.2.1 真空吸盘架 .....	27
2.2.2 自动装卸板和堆垛设备 .....	28
2.2.3 玻璃机械手 .....	28

2.3	切割	29
2.3.1	高压水切割	29
2.3.2	机械切割	30
2.3.3	火焰切割	31
2.3.4	水平式夹层玻璃自动切割机	32
2.3.5	玻璃切割的注意事项	32
2.4	玻璃磨边	33
2.4.1	主要的磨边设备	33
2.4.2	磨边产品的质量问题的	37
2.5	玻璃钻孔	38
2.5.1	玻璃钻孔的主要方法	39
2.5.2	钻孔的设备	40
2.6	玻璃清洗干燥	42
2.6.1	玻璃清洗方法	43
2.6.2	玻璃清洗应达到的标准	47
2.6.3	玻璃清洗机	47
2.6.4	清洗液的选择	49
2.6.5	预防清洗干燥机卡玻璃	50
2.6.6	清洗干燥时容易产生的缺陷	50
2.7	玻璃深加工预处理操作规程	50
2.7.1	切割上下片操作规程	50
2.7.2	玻璃切割机操作规程	51
2.7.3	玻璃双边直线圆边机操作规程	52
2.7.4	玻璃清洗机操作规程	52
3	玻璃的热弯与钢化	54
3.1	热弯	54
3.1.1	概述	54
3.1.2	热弯的分类	54
3.1.3	热弯玻璃的温度控制	55
3.1.4	热弯玻璃的设备	55
3.1.5	热弯模具的制作	57
3.1.6	特殊热弯玻璃的退火问题	58
3.2	物理钢化玻璃	58
3.2.1	物理钢化的意义及性质	58
3.2.2	物理钢化玻璃的原理	60
3.2.3	钢化玻璃炉的设计	68
3.2.4	玻璃物理钢化的生产工艺	79

3.2.5	特殊钢化玻璃技术	82
3.2.6	钢化玻璃生产线及其设备	93
3.2.7	钢化玻璃常见缺陷及解决措施	112
3.2.8	钢化炉参数设定的参考准则	119
3.2.9	钢化炉操作及保养维护	123
3.2.10	钢化玻璃的应用	125
3.3	化学钢化工艺及设备	127
3.3.1	玻璃化学钢化的机理	127
3.3.2	化学钢化玻璃的性能	128
3.3.3	化学钢化玻璃的分类	128
3.3.4	离子交换化学钢化	128
<b>4</b>	<b>玻璃的镀膜</b>	<b>138</b>
4.1	镀膜玻璃概述	138
4.1.1	镀膜玻璃定义及分类	139
4.1.2	镀膜玻璃的发展历史	139
4.2	化学气相沉积法	141
4.2.1	离线 CVD 法	141
4.2.2	在线 CVD 法	142
4.3	溶胶-凝胶法	145
4.3.1	成膜原理	145
4.3.2	浸镀溶液	147
4.3.3	凝胶浸镀法的制膜方法	149
4.3.4	凝胶浸镀法的优缺点	151
4.4	真空蒸镀法	151
4.4.1	真空蒸镀法原理	151
4.4.2	真空蒸镀法的种类	153
4.4.3	真空蒸镀法的工艺及设备	157
4.4.4	薄膜形成过程	158
4.4.5	镀膜条件对膜层的影响	159
4.4.6	提高膜的附着强度的措施	160
4.4.7	真空蒸镀法生产中常见的质量问题及解决办法	162
4.5	阴极磁控溅射法	165
4.5.1	溅射原理	165
4.5.2	磁控溅射工艺	166
4.5.3	磁控溅射生产材料	167
4.5.4	磁控溅射法的生产方式和工艺流程	172
4.5.5	溅射法生产镀膜玻璃的特点	174



4.5.6	溅射法生产镀膜玻璃的注意事项 .....	175
4.5.7	蒸镀法与溅射法的比较 .....	176
4.6	阳光控制镀膜玻璃 .....	177
4.6.1	概述 .....	177
4.6.2	膜层材料及膜系结构 .....	177
4.6.3	节能原理 .....	179
4.6.4	阳光控制镀膜生产技术 .....	180
4.6.5	阳光控制镀膜玻璃的性能及应用 .....	183
4.7	低辐射玻璃 .....	184
4.7.1	概述 .....	184
4.7.2	Low-E玻璃节能原理 .....	186
4.7.3	离线Low-E玻璃 .....	187
4.7.4	在线Low-E玻璃 .....	190
4.7.5	离线Low-E玻璃与在线Low-E玻璃的区别 .....	193
4.7.6	低辐射玻璃的应用 .....	198
4.7.7	Low-E玻璃的发展趋势 .....	205
4.7.8	Low-E玻璃技术要求及检测方法 .....	206
4.8	纳米自洁净玻璃 .....	206
4.8.1	纳米自洁净玻璃概述 .....	206
4.8.2	纳米自洁净玻璃的特性 .....	207
4.8.3	纳米自洁净玻璃的应用前景 .....	207
4.9	镀银玻璃镜 .....	208
4.9.1	真空镀铝玻璃镜 .....	208
4.9.2	化学镀银玻璃镜 .....	208
4.10	镀膜玻璃常见质量问题 .....	211
4.10.1	划伤或擦伤 .....	211
4.10.2	掉膜 .....	212
4.10.3	斑点或斑纹 .....	212
4.10.4	镀膜玻璃热炸裂成因及预防 .....	213
<b>5</b>	<b>夹层玻璃</b> .....	<b>216</b>
5.1	夹层玻璃分类及性能 .....	216
5.1.1	夹层玻璃分类 .....	216
5.1.2	夹层玻璃特点及性能 .....	217
5.2	夹层玻璃的制备 .....	224
5.2.1	夹层玻璃的原材料 .....	224
5.2.2	干法夹层玻璃的制备方法 .....	232
5.2.3	影响干法夹层玻璃质量的因素 .....	243

5.2.4	湿法夹层玻璃的制备方法 .....	244
5.2.5	影响湿法夹层玻璃质量的因素 .....	246
5.2.6	湿法夹层工艺的特点 .....	247
5.2.7	EN 胶片夹层玻璃的生产工艺及设备 .....	247
5.3	防弹(防盗)玻璃 .....	248
5.3.1	概述 .....	248
5.3.2	防弹(防盗)玻璃的结构与性能 .....	249
5.3.3	防弹(防盗)玻璃的制备 .....	256
5.3.4	防弹(防盗)玻璃检验标准 .....	257
5.3.5	防弹(防盗)玻璃的应用 .....	257
5.4	防火玻璃 .....	258
5.4.1	防火玻璃的种类 .....	258
5.4.2	防火玻璃特点及性能 .....	262
5.5	夹层玻璃的应用 .....	263
5.5.1	建筑领域 .....	264
5.5.2	汽车领域 .....	265
5.5.3	航空领域 .....	265
5.5.4	其他领域 .....	265
5.6	夹层玻璃操作规程 .....	265
5.6.1	合片操作细则 .....	265
5.6.2	预压操作细则 .....	266
5.6.3	高压釜工艺操作规程 .....	269
<b>6</b>	<b>中空玻璃 .....</b>	<b>270</b>
6.1	中空玻璃的定义与分类 .....	270
6.1.1	中空玻璃的定义 .....	270
6.1.2	中空玻璃的分类 .....	270
6.2	中空玻璃的种类及材料 .....	272
6.2.1	中空玻璃的种类 .....	272
6.2.2	中空玻璃的原材料 .....	273
6.3	中空玻璃生产工艺 .....	285
6.3.1	复合胶条式中空玻璃生产工艺 .....	285
6.3.2	槽铝式中空玻璃生产工艺 .....	286
6.3.3	中空玻璃生产过程中的质量控制 .....	287
6.4	中空玻璃的性能特点及影响因素分析 .....	293
6.4.1	中空玻璃的性能特点 .....	293
6.4.2	影响中空玻璃节能性能的因素分析 .....	293
6.4.3	影响中空玻璃耐久性和密封寿命的因素分析 .....	299

6.5 中空玻璃成型设备 .....	300
6.5.1 复合胶条式中空玻璃主要成型设备 .....	300
6.5.2 槽铝式中空玻璃主要成型设备 .....	301
6.5.3 多种加工设备的调整及维护保养 .....	303
6.6 中空玻璃耐久性分析 .....	310
6.6.1 中空玻璃的失效原因及预防措施 .....	310
6.6.2 中空玻璃出现炸裂的原因 .....	315
6.6.3 低辐射 Low-E 玻璃加工中空玻璃常见问题及分析 .....	318
6.6.4 粘接工艺对中空玻璃密封胶粘接性能的影响 .....	321
6.6.5 密封胶的常见问题及解决措施 .....	324
6.6.6 丁基胶在涂布过程中产生的缺陷 .....	325
6.6.7 密封胶不实 .....	326
<b>参考文献</b> .....	<b>328</b>

# 1 概 述

## 1.1 玻璃的基础知识

### 1.1.1 玻璃的结构

玻璃的物理化学性质不仅决定于其化学组成，而且与其结构有着密切的关系。只有认识玻璃的结构，掌握玻璃成分、结构、性能三者之间的内在联系，才有可能通过改变化学成分、热历史或利用某些物理的、化学的处理方法，制取符合预定物理化学性能的玻璃材料或制品。

#### 1.1.1.1 玻璃的特性

玻璃是非晶态固体的一个分支，由熔体过冷所得增大而具有固体机械性质的无定形物体。习惯上常称之为“过冷的液体”。

在自然界中固体物质存在着晶态和非晶态两种状态。所谓非晶态是以不同方法获得的以结构无序为主要特征的固体物质状态。玻璃态是非晶态固体的一种，玻璃中的原子不像晶体那样在空间作远程有序排列，而近似于液体，具有近程有序排列。玻璃像固体一样能保持一定的外形，而不像液体那样在自重作用下流动。玻璃态物质具有下列主要特征。

(1) 各向同性 玻璃态物质的质点排列是无规则的，是统计均匀的，所以，玻璃中不存在内应力时，其物理化学性质（如硬度、弹性模量、热膨胀系数、热传导系数、折射率、电导率等）在各方向上都是相同的。但当玻璃中存在应力时，结构均匀性就遭到破坏，玻璃就会显示各向异性，如出现明显的光程差等。

#### (2) 介稳性

所谓玻璃处于介稳状态，是因为玻璃是由熔体急剧冷却而得，由于在冷却过程中黏度急剧增大，质点来不及作形成晶体的有规则排列，系统的内能不是处于最低值，而是处于介稳状态；但尽管玻璃处于较高能态，由于常温下黏度很大，因而实际上不能自发地转化为晶体；只有在一定的外界条件下，即必须克服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。因为它虽具有自发放热转化为内能较低的晶体的倾向，但在常温下，转变为晶态的概率很小，所以说玻璃处于介稳状态。

#### (3) 无固定熔点

玻璃态物质由固体转变为液体是在一定温度区间（转化温度范围内）进行的，

它与结晶态物质不同，没有固定熔点。当物质由熔体向固体转化时，如果是结晶过程，在系统中必有新相生成，并且在结晶温度，性质等许多方面发生突变，但是，当物质由熔体向固态玻璃转化时，随着温度的逐渐降低，熔体的黏度逐渐增大，最后形成固态玻璃。此凝固过程是在较宽温度范围内完成的，始终没有新的晶体生成。从熔体向固态玻璃过渡的温度范围决定于玻璃的化学组成，一般波动在几十到几百度内，因此玻璃没有固定的熔点，而只有一个软化温度范围。在此范围内，玻璃由黏性体经黏塑性体、黏弹性体逐渐转变成成为弹性体。这种性质的渐变过程正是玻璃具有良好加工性能的基础。

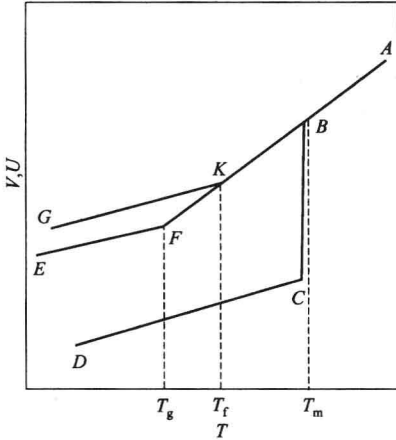


图 1-1 内能与比容随温度的变化  
BK—过冷区；KG—快冷区；  
KF—转变区；FE—慢冷区

区域呈塑性，称“转变”或“反常”区域，在这个区域内性质有特殊变化。图 1-1 表示物质的内能与比容随温度的变化。

在结晶情况下，性质变化如曲线 ABCD 所示， $T_m$  为物质的熔点，过冷却形成玻璃时，过程变化如曲线 ABKFE 所示， $T_g$  为玻璃化转变温度， $T_f$  为玻璃的软化温度， $T_g \sim T_f$  称为“转变”或“反常”区域，对氧化物玻璃而言，相应于这两个温度的黏度大约为  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  和  $10^{10.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

### 1.1.1.2 玻璃的结构学说

“玻璃结构”是指离子或原子在空间的几何配置以及它们在玻璃中形成的结构形成体。关于玻璃结构的研究物化了许多玻璃科学工作者的心血和智慧结晶。最早试图解释玻璃本质的是 G. Tamman 的过冷液体假说，认为玻璃是过冷液体，玻璃从熔体凝固为固体的过程仅是一个物理过程，即随着温度的降低，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黏度上升，最后形成堆积紧密的无规则的固体物质。随后有许多人做了大量工作，最有影响的近代玻璃结构的假说有：晶子学说、无规则网络学说、凝胶学说、五角形对称学说、高分子学说等，其中能够最好地解释玻璃性质的是晶子学说和无规则网络学说。

#### (1) 晶子学说

兰德尔 (Randell) 于 1930 年提出了玻璃结构的微晶学说，因为一些玻璃的衍射花样与同成分的晶体相似，认为玻璃由微晶与无定形物质两部分组成，微晶具有正规的原子排列并与无定形物质间有明显的界限，微晶尺寸为  $1.0 \sim 1.5 \text{ nm}$ ，其含量占 80% 以上，微晶的取向无序。列别捷夫在研究硅酸盐光学玻璃的退火中发现，在玻璃折射率随温度变化的曲线上，于  $520^\circ\text{C}$  附近出现突变，他把这一现象解释为

玻璃中的石英“微晶”在 520℃ 的同质异变，列别捷夫认为玻璃是由无数“晶子”所组成，“晶子”不同于微晶，是带有点阵变形的有序排列分散在无定形介质中，且从“晶子”到无定形区的过渡是逐步完成的，两者之间并无明显界限。

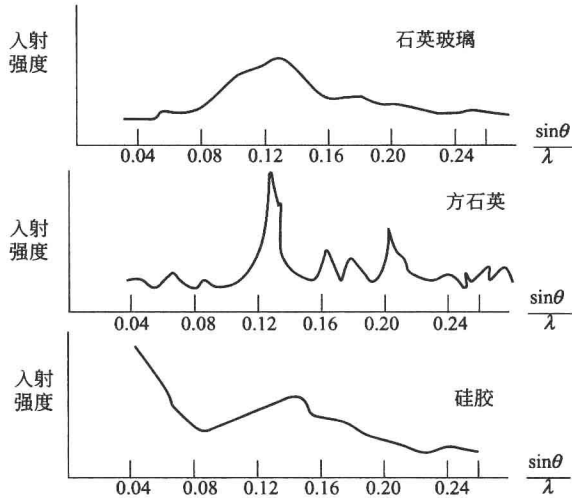


图 1-2 石英玻璃、方石英和硅胶的 X 射线衍射图

晶子学说为 X 射线结构分析数据所证实，玻璃的 X 射线衍射图，一般发生宽的（或弥散的）衍射峰，与相应晶体的强烈尖锐的衍射峰有明显的不同。但二者峰值所处的位置基本是相同的（参见图 1-2）。另外，实验证明，把晶体磨成细粉，粒度小于  $0.1\mu\text{m}$  时，其 X 射线图也发生一种宽广的衍射峰，与玻璃类似，而且颗粒度愈小，衍射图的峰值宽度愈大。这些都是玻璃存在“晶子”的佐证。

玻璃的晶子学说揭示了玻璃中存在有规则排列区域，即有一定的有序区域，这对于玻璃的分相、晶化等本质的理解有重要价值，但初期的晶子学说机械地把这些有序区域当作微小晶体，并未指出相互之间的联系，因而对玻璃结构的理解是初级的和不完善的。总的来说，晶子学说强调了玻璃结构的近程有序性。

### (2) 无规则网络学说

1932 年查哈里阿森提出了无规则网络学说。他是借助于哥尔德希密特的离子结晶化学原理，并参照玻璃的某些性能（如硬度、热传导、电绝缘性等）与相应晶体的相似性而提出来的。认为像石英晶体一样，熔融石英玻璃的基本结构单元也是硅氧四面体，玻璃被看作是由硅氧四面体为结构单元的三维空间网络所组成，但其排列是无序的。缺乏对称性和周期性重复，故不同于晶态石英结构。当熔融石英玻璃

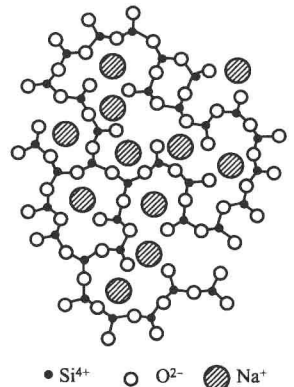


图 1-3 无规则网络学说的钠硅玻璃结构模型

当熔融石英玻璃

中加入碱金属或碱土金属氧化物时，硅氧网络断裂，碱金属或碱土金属离子均匀而无序地分布于某些硅氧四面体之间的空隙中，以维持网络中局部的电中性。图 1-3 是无规则网络学说的玻璃结构模型。后来瓦伦通过一系列的 X 射线结构分析数据证实了无规则网络学说的基本观点。

无规则网络学说宏观上强调了玻璃中多面体相互间排列的连续性、均匀性和无序性方面。这可以说明玻璃的各向同性，以及玻璃性质随成分变化的连续性等基本特性。因此，这个学说获得较为广泛的应用，流传较广。

综上所述，玻璃的晶子学说揭示了玻璃中存在有规则排列区域，这对于玻璃的分相、晶化等本质的理解有重要价值，但初期的晶子学说机械地把这些有序区域当作微小晶体，并未指出相互之间的联系，因而对玻璃结构的理解是初级的和不完善的。晶子学说强调了玻璃结构的近程有序性。无规则网络学说着重说明了玻璃结构的连续性、统计均匀性与无序性，可以解释玻璃的各向同性、内部性质均匀性和随成分改变时玻璃性质变化的连续性等。

事实上，玻璃结构的晶子学说与无规则网络学说分别反映了玻璃结构这个比较复杂问题的矛盾的两个方面。可以认为短程有序和长程无序是玻璃物质结构的特点，从宏观上看玻璃主要表现为无序、均匀和连续性，而从微观上看，它又体现有序、微不均匀和不连续性。玻璃结构的基本概念还仅用于解释一些现象，尚未成为公认的理论，仍处于学说阶段，对玻璃态物质结构的探索尚需进一步深入开展。

### 1.1.1.3 硅酸盐玻璃的结构

#### (1) 石英玻璃的结构

目前一般都倾向于用无规则网络学说的模型来描述石英玻璃的结构，认为石英玻璃结构主要是无序而均匀的。而有序范围大约仅有  $7\sim 8\text{\AA}$  ( $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ )，这样小的有序区，实际上已失去了晶体的意义。

石英玻璃样品无明显的小角度衍射，这说明结构是连续的，不像硅胶含有独立的颗粒，因为后者有明显的小角度衍射。

X 射线衍射（结合一些新的实验技术和分析数据的手段）测定的熔融石英玻璃中 Si—O—Si 键角的分布见图 1-4。

图 1-4 表明，玻璃的键角分配是比较宽的，大约为  $120^\circ\sim 180^\circ$ ，中心点大约落在  $145^\circ$  角上，键角的分配范围要比结晶态的方石英宽。可是 Si—O 和 O—O 的距离在玻璃中与相应的晶体中是一样的。玻璃结构的无序性主要是由于 Si—Si 距离（即 Si—O—Si 键角）的可变性而造成的。

X 射线衍射分析证明，硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  之间的旋转角度完全是无序分布的。这充分说明在熔融石英玻璃中，硅氧四面体之间不可能以边相连，或以面相连，而只能以顶角相连。Si—O 键是极性共价键，与离子性约各占 50%，因此，硅原子周围四个氧的四面体分布，必须满足共价键的方向性和离子键所要求的阴阳离子的大小比。硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  是熔融石英玻璃和结晶态石英的基本结构单元。硅氧键强相当大，整个硅氧四面体正负电荷重心重合，不带极性。硅氧四面体

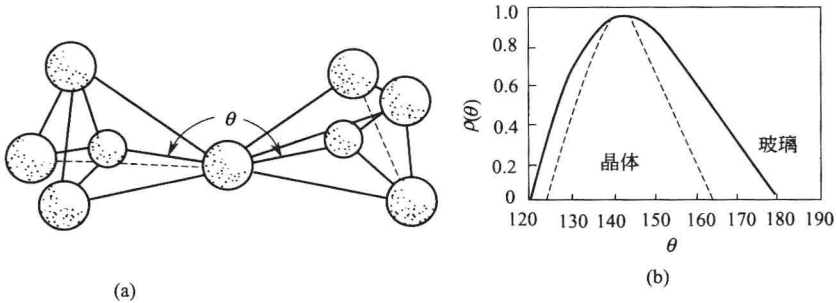


图 1-4 相邻两硅氧四面体之间的 Si—O—Si 键角示意图(a) 及石英玻璃和方石英晶体的 Si—O—Si 键角分布曲线(b)

之间是以角相连，形成一种向三维空间发展的架状结构。所有这些都决定了熔融石英玻璃黏度大，机械强度高，热膨胀系数小，耐热和化学稳定性好等一系列优良性能。因此，一般硅酸盐玻璃  $\text{SiO}_2$  含量愈大，上述各种性质就愈好。

根据 X 射线衍射分析，证明熔融石英玻璃与方石英具有类似的结构，结构比较开放，内部存在许多空隙（估计空隙直径平均  $2.4 \text{ \AA}$ ）。因此，在高温高压下，石英玻璃具有明显的透气性，这在熔融石英玻璃作为功能材料时，是值得注意的问题。

### (2) 碱硅酸盐玻璃结构

如前所述，熔融石英玻璃在结构、性能方面都比较理想。熔融石英玻璃硅氧比值（1:2）与  $\text{SiO}_2$  分子式相同，因此可以把它近似地看成是由硅氧网络形成的独立“大分子”。如果熔融石英玻璃中加入碱金属氧化物，就使原有的（具有三维空间网络的）“大分子”发生解聚作用，主要是碱金属氧化物提供氧使硅氧比值发生改变所致。这时氧的比值已相对增大，玻璃中已不可能每个氧都为两个硅原子所共用（这种氧称为桥氧），开始出现与一个硅原子键合的氧（称为非桥氧），使硅氧网络发生断裂。非桥氧的过剩电荷为碱金属离子所中和。碱金属离子处于非桥氧附近的网穴中，碱金属离子只带一个正电荷，与氧结合力较弱，故在玻璃结构中活动性较大，在一定条件下，它能从一个网穴转移到另一个网穴。一般玻璃的析碱和玻璃的电导等，大都来源于碱金属离子的活动性。图 1-5 是碱硅玻璃结构示意图。

非桥氧的出现，使硅氧四面体失去原有的完整性和对称性。结果使玻璃结构减弱、疏松，并导致一系列物理、化学性能变坏。表现在玻璃黏度变小，热膨胀系数上升，机械强度、化学稳定性和透紫外性能下降等。碱含量愈大，性能变坏愈严重。实践证明，二元碱硅玻璃，由于性能不好，一般没有实用价值。

### (3) 钠钙硅玻璃结构

如前所述，碱硅二元玻璃由于结构上的原因，一系列性能都不理想，没有实用意义。当加入碱土金属氧化物时，情况大为改观。例如钠硅玻璃中加入  $\text{CaO}$  时，使玻璃的结构和性质发生明显的变化，主要表现在结构的加强，一系列物理化学性



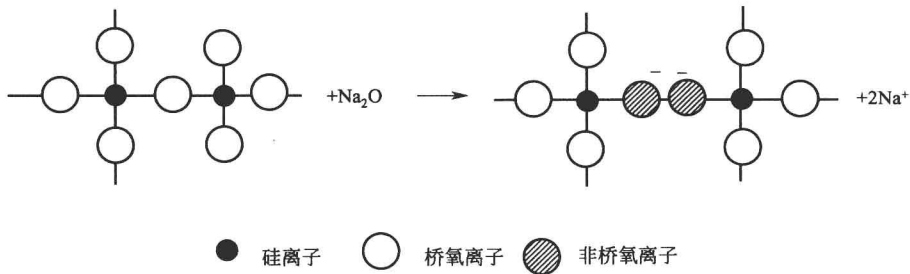


图 1-5 氧化钠与硅氧四面体间作用示意图

能变好，成为各种实用钠钙硅玻璃的基础。钙的这种特殊作用来源于它本身的特性及其在结构中的地位。 $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径 ( $0.99\text{\AA}$ ) 与  $\text{Na}^+$  ( $0.95\text{\AA}$ ) 近似，但  $\text{Ca}^{2+}$  的电荷比  $\text{Na}^+$  大一倍，钙的场强比钠大得多。它具有强化玻璃结构和限制钠离子活动的作用。

目前大多数的实用玻璃 [例如瓶罐玻璃、器皿玻璃、保温瓶玻璃、灯泡 (泡壳) 玻璃、平板玻璃等]，都属于钠钙硅为基础的玻璃。为了进一步改善玻璃的性能，在钠钙硅成分的基础上还必须加入少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$ 。

#### 1.1.1.4 玻璃的热历史

玻璃的物理、化学性能在很大程度上取决于它的热历史。

玻璃的热历史是指玻璃从高温液态冷却，通过转变温度区域和退火温度区域的经历。对某一玻璃成分来说，一定的热历史必然有其相应的结构状态，而一定的结构状态必然反映在它外部的性质。例如急冷 (淬火) 玻璃较慢冷 (退火) 玻璃具有较大的体积和较小的黏度。在加热过程中，淬火玻璃加热到  $300\sim 400^\circ\text{C}$  时，在热膨胀曲线上出现体积收缩，伴随着体积收缩还有放热效应，这种现象在良好的退火玻璃的膨胀曲线上并不存在。在一定的温度下，随着保温时间的增加，淬火玻璃的黏度逐渐增大，而退火玻璃的黏度则逐渐减小，最后趋向一平衡值。淬火玻璃和退火玻璃的密度、电阻等亦有这种情况。显然，这种现象与玻璃的热历史密切相关。

为了正确理解玻璃的结构、性质随热历史的递变规律，首先必须认识玻璃在转变温度区间的结构及其性质的变化情况。

##### (1) 玻璃在转变区的结构、性能的变化规律

玻璃熔体自高温逐渐冷却时，要通过一个过渡温度区，在此区域内玻璃从典型的液体状态，逐渐转变为具有固体的各项性质 (即弹性、脆性等) 的物体。这一区域称之为转变温度区域。一般以通用符号  $T_f$  和  $T_g$  分别表示玻璃转变温度区的上下限： $T_f$  通称膨胀软化温度， $T_g$  通称转变温度。

上述两个温度均与试验条件有关，因此一般以黏度作为标志，即  $T_f$  相当于  $\eta=10^8\sim 10^{10}\text{Pa}\cdot\text{s}$  时的温度， $T_g$  相当于  $\eta=10^{12.4}\text{Pa}\cdot\text{s}$  时的温度。

在  $T_f$  和  $T_g$  转变温度范围内，由于温度较低，黏度较大，质点之间将按照化学键和结晶化学等一系列的要求进行重排，是一个结构重排的微观过程。因此玻璃的