

电 真 空 玻 璃

刘裕宽 主编

内 容 提 要

本书是电真空企业中级技术培训的必修教材之一。全书包括玻璃的基本概念、性质、分类、原料、配合料的制备、熔制、熔窑、成型、冷加工、公害防止等十二章，全面系统地介绍了电真空玻璃的生产工艺。

可供有关专业的中专、技工学校和职业学校作为教学用书，也可供企业管理干部及工程技术人员参考。

电 真 空 玻 璃

刘裕宽 主编

杨作柱 林长福 主审

责任编辑：林 波

电子工业出版社出版 （北京海淀区万寿路）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

妙峰山印刷厂印刷

开本：787×1092毫米1/32 印张：7.5 字数：163 千字

1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷

印数：1—5,500册 定价：1.35元

统一书号：15290.385

出版前言

为了加速企业智力开发,提高职工素质,受电子工业部的委托,由中国电子器件工业总公司组织,编写了这套中级技术理论教材,包括:《显象管与其它光电器件》、《电光源与离子器件》、《微波管与发射管》、《电子管与电光源制造工艺》、《真空电子器件测试》、《真空电子器件新材料》、《真空技术》、《公用动力工程》、《电真空玻璃》和《现代班组管理》共十本书。这套书是电真空企业中级技术培训的必修教材,并可供有关中专学校、技工学校和职业学校作为教学用书,也可作为企业管理干部以及工程技术人员学习和工作的参考。

全套书的编审工作,由中国电子器件工业总公司教育处组织成立的“真空电子器件专业中级技术教材编委会”负责。聘请了772厂、774厂、776厂、741厂和4400厂担任主编审工作,并请773厂、777厂、4401厂、杭州电子管厂参加了部分章节的编写。

编委会成员如下:主任委员 刘大全,委员 赵钟祺、陈遥刍、王仁道、徐承浩、王明恕、张省德、盛定、李廷高;秘书长 李廷高;常务秘书 侯文秀、钱云庆。

《电真空玻璃》由刘裕宽主编,杨作桂和林长福主审。其中,第1、2、3、4、7、9、10、11、12章由刘裕宽编写;第5、6、8章由唐振炎编写。

另外,陈开银、陈锦鹞提供了部分稿件,范宗信同志参

加了大量具体工作。770厂、771厂为最后的审定工作给予了支持、屈亮、段化龙、卢璋等同志在审定会上提出了宝贵意见，在此一并感谢。

为了能及时提供企业开展中级技术培训工作，整个编审过程比较仓促，加之水平有限，错漏之处在所难免，请读者给予批评指正。

真空电子器件专业中级技术教材编委会

目 录

第一章 玻璃的基本概念	1
§1.1 玻璃的定义与组成	1
§1.2 玻璃的特性与分类	2
§1.3 电真空玻璃的特性	7
第二章 电真空玻璃的物理化学性质和分类	9
§2.1 电真空玻璃的物理化学性质	9
§2.2 电真空玻璃的分类	19
第三章 玻璃原料	24
§3.1 概述	24
§3.2 主要原料	24
§3.3 辅助原料	36
§3.4 碎玻璃	44
第四章 配合料的制备	46
§4.1 原料的选择及加工	46
§4.2 配合料的计算	51
§4.3 配合料的制备	55
§4.4 配合料的质量检验	63
§4.5 原料车间的除尘	94
第五章 玻璃的熔制	97
§5.1 玻璃的熔制过程	67
§5.2 影响玻璃熔制的主要工艺因素	74
§5.3 玻璃熔制的温度制度	81
§5.4 玻璃熔制温度的测量方法及仪表	84
第六章 玻璃熔窑	93

§6.1	玻璃熔窑的类型及其选择	93
§6.2	坩埚炉	93
§6.3	池窑	99
§6.4	耐火材料	113
§6.5	重油及其燃烧装置	119
第七章	玻璃的成型	128
§7.1	玻璃的成型	128
§7.2	玻璃成型的理论基础	129
§7.3	玻璃制品的成型方法	133
§7.4	模具	142
第八章	玻璃制品的退火及应力检验	148
§8.1	玻璃的应力	148
§8.2	玻璃的退火	150
§8.3	玻璃制品的应力检验	155
§8.4	玻璃制品的保管方法	159
第九章	玻璃体的缺陷	160
§9.1	概述	160
§9.2	结石的种类及其产生原因	160
§9.3	花纹的种类及其产生原因	167
§9.4	气泡及其产生原因	170
第十章	玻璃的冷加工	175
§10.1	玻璃的研磨和抛光	175
§10.2	玻璃的切割	189
第十一章	特种玻璃	193
§11.1	概述	193
§11.2	光敏微晶玻璃	193
§11.3	透紫玻璃	199
§11.4	光学纤维玻璃	201
§11.5	激光玻璃	204

§11.6	支杆玻璃	208
第十二章	玻璃工业的环境保护	211
§12.1	概述	211
§12.2	玻璃工业对大气的污染	212
§12.3	废水的污染及其处理	222
§12.4	噪声及其防治	225
附录		231

第一章 玻璃的基本概念

§1.1 玻璃的定义与组成

1.1.1 玻璃的定义

自然界中任何固体物质都可能以两种不同形式存在，即结晶态与非晶态。它们之间的区别在于其内部质点的排列是远程有序或是远程无序。结晶态有严格的晶格排列，是远程有序的。非晶态是远程无序的，而玻璃态则是近程有序、远程无序的无定形态。玻璃是玻璃态的一种物质。到目前为止，准确地科学地给玻璃下一个定义是比较困难的。一般来说，凡熔融物质经过过冷却而获得的任何无定形态均称之为玻璃态。

玻璃态是物质的一种存在状态。一般由熔体冷却而获得，在冷却过程中，它的粘度逐渐增大。玻璃的外观类似固体，但其内部结构却与液体相近。因为玻璃的基本质点排列是均匀而又无规则的，所以表现在物理化学性质在任何方向都是相同的。

玻璃态的物质与结晶体有很多不同之处，其中比较明显的是结晶体具有一定的熔点，而玻璃则没有一定的熔点。玻璃的熔化不是在一定的温度下，而是在一个温度较宽的软化范围内。

当物质的熔体向固体转化时，如果是结晶过程，那么在结晶温度，许多性质发生突变。但当熔体向机械固态的玻璃

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，最后形成固态的玻璃，但始终没有新结晶相的出现。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。

1.1.2 玻璃的组成

玻璃从其内部组分来看是由各种氧化物组成的。绝大部分玻璃的组分是以二氧化硅(SiO_2)为主体，加入碱金属氧化物(Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O)，碱土金属氧化物(CaO 、 MgO 、 BaO)及其它氧化物，在玻璃中形成了硅酸盐，因此玻璃属于硅酸盐的物质。除此以外，也有以三氧化二硼(B_2O_3)或五氧化二磷(P_2O_5)为主体的，这样就形成了硼酸盐或磷酸盐玻璃。

在玻璃中各种氧化物并不是独立存在的，而是组成了较复杂的硅酸盐。在玻璃组成中各种氧化物的含量是以重量百分比表示的。如一般玻璃的最基本组成是：

二氧化硅(SiO_2)	74%
氧化钙(CaO)	10%
氧化钠(Na_2O)	16%
总 计	100%

§1.2 玻璃的特性与分类

1.2.1 玻璃的特性

玻璃制品广泛地应用于人类日常生活和近代科学技术上，特别是电真空工业、化学工业及国防工业等方面应用更

为广泛。这是由于玻璃具有一系列非常可贵的特性：透明，坚硬，良好的耐蚀、耐热和光学、电学性质；能够用多种成型和加工方法制成各种形状和大小的制品；可以通过调整化学组成改变其性质，以适应不同的使用要求。尤其是制造玻璃的原料丰富，价格低廉，因而玻璃应用范围十分广泛，在国民经济中起着重要的作用。

玻璃的主要特性有以下几种：

一、具有良好的物理化学性能

采用不同的原料和不同的化学组成，可以制成透过各种波长光线(可见光、红外线与紫外线)的玻璃。不同性质的玻璃有不同的用途。

用于制造光学器件的玻璃如照相镜头等必须具有高度的透光性、均匀度及一定的光学常数。

用于制造安瓿瓶及药用试剂容器的玻璃，必须具有较好的化学稳定性。

用于制造分析化验所用的仪器玻璃，必须具有一定的热稳定性和化学稳定性。

用于制造各种电子管及灯泡等电真空器件的玻璃必须具有良好的电绝缘性能和相匹配的热膨胀系数。

二、具有良好的可塑性

玻璃在一定的温度范围内有很好的可塑性，可以根据需要采用多种成型和加工方法制成各种形状和大小的制品。

三、玻璃组成的多变性

由于玻璃的性能基本上决定于其组成，因此我们可以根

据需要通过调整化学组成来改变其性质，以期得到符合需要的玻璃。

1.2.2 玻璃的分类

由于玻璃工业的飞速发展，分类方法也较复杂。玻璃可按其用途、形状、加工方式等进行分类，一般按用途分类。

一、平板玻璃

平板玻璃是指其厚度远远小于其长和宽，上下表面平行的板状玻璃制品。普通平板玻璃、钢化玻璃、压花玻璃、夹层玻璃在建筑、交通运输以及各经济部门都有着广泛的应用。随着经济的发展，它的生产正向多品种及多功能方面发展。平板玻璃的产量及用途，在各种玻璃制品中占有突出的地位。

平板玻璃具有一定的机械强度、较好的化学稳定性，而且生产成本低廉可以大量生产。平板玻璃的生产原料大多来自天然矿物，其生产规模较大，多数为自动化生产。

二、日用玻璃

日用玻璃包括瓶罐、器皿、保温瓶、工艺美术品等，该种玻璃已成为人们生活用品的一部分。

玻璃瓶罐具有清洁卫生、美观、透明、化学稳定性高、不透气、易于密封、保持盛装物品性质不变以及可以多次周转使用、原料丰富、价格低廉等一系列优点，现已成为食品、医药、化学等工业部门广泛采用的包装材料。

凡是满足人民日常生活的需要，装饰文化生活的玻璃制品，均属于器皿玻璃。器皿玻璃按用途可分为各种饮料器皿

(如水具、酒杯等)、装饰艺术制品(如花瓶等)、日用杂件(如盘碟、烟灰缸等)、炊具(如烤盘、烧锅等),按组成可分为一般器皿、晶质玻璃两大类型。它具有高的透明度、白度或鲜艳的颜色;表面洁净,有良好的光泽和清晰的图案,具有一定的热稳定性、化学稳定性和机械强度。

保温瓶的玻璃部分称为瓶胆,是一种双层或多层结构的薄壁容器。其主要要求是:化学稳定性好,长期盛装热水无明显脱片现象;不易析晶,在火焰加工过程中不产生表面失透现象;热稳定性良好,能耐沸水冲击而不破裂;具有一定的机械强度,能承受盛装物的载荷;料性要适应吹泡机的薄壁成型工艺要求。

三、仪器玻璃

仪器玻璃主要用于化学仪器、温度计、烧杯、干燥器等。它是化学、生物学、医学、物理学工作者必备的实验用具。大型玻璃设备及管道,是化学工业上耐蚀、耐温的优良器材。对仪器玻璃的要求是具有良好的抗化学侵蚀性,抗热冲击性及良好的加工性能。

仪器玻璃种类繁多,要求各不相同。如实验室用烧器,要求抗热冲击性好,就要用热膨胀系数小的高硼硅酸盐玻璃制作;医用注射器、安瓿及一些特殊分析用仪器,要求玻璃的化学稳定性应特别好。这就要采用中性玻璃制造;有的仪器要在较高温度下加热,这就要用软化温度高的高铝玻璃;一些只在常温下使用的量器,用一般钠钙玻璃便可以满足要求。

四、光学玻璃

光学玻璃是现代工农业生产、国防、科研、文化生活等

各个领域不可缺少的重要光学材料之一。光学玻璃部件构成光学仪器和装置的核心。显微镜、水平仪、照相机、电影机、电视机、航空航天用的多光谱、大孔径广视角或高速摄影装置、军用夜视仪、科研用光谱仪、分光光度计及激光全息技术装置等，都要用光学玻璃作为关键元件材料。

随着科学技术的飞速发展，对光学玻璃提出了更高的要求。它不仅要有特殊的光学常数，以利于改进和简化光学系统的设计；还须具有特定的物化性质以满足特殊用途的需要。如能够经受某种射线照射而不着色；能吸收和透过特定辐射及高能粒子流；具有高的可见光及紫外线透过性以使用来制作光导纤维；具有接近于零值的热膨胀系数以使用来制作大尺寸天文望远镜的反射镜等。彩色色度科学则需要各种光谱特性的光学玻璃。

现在，光学玻璃不仅指传统的无色光学玻璃，还包括有色光学玻璃、激光玻璃、石英光学玻璃、防辐射耐辐射玻璃、耐高温和热稳定性玻璃以及各种功能的光学玻璃；而且已经由传统的氧化物光学玻璃发展为非氧化物光学玻璃以及折射率连续变化的特种光学玻璃。

五、电真空玻璃

电真空玻璃和照明玻璃，充分利用了玻璃的气密、透明、绝缘、易于密封和容易抽真空等特性，是制造电子管、显象管、灯泡等不可取代的材料。

六、玻璃纤维

玻璃纤维是玻璃在熔融状态下，以外力拉制、喷吹或以离心力甩成极细的纤维状材料。玻璃纤维、玻璃棉及其纺织

品，是电器绝缘、化工过滤和隔声、隔热、耐蚀的优良材料。玻璃纤维与各种树脂制成的玻璃钢，质量轻、强度高、耐蚀、耐热，用以制造绝缘器材和各种壳体。由于它具有其它纤维材料所不兼备的优异特性，使其在工业、农业、建筑、民用、国防等部门得到广泛应用。

七、特种玻璃

随着现代科学技术的发展，新品种玻璃不断出现，如耐热性好、硬度大、强度高的微晶玻璃；透紫外线和透红外线玻璃；具有高数值孔径及光透过的光学纤维玻璃及具有一定光谱性质的激光玻璃等等，大量应用于国防工业、光学仪器工业、电子工业的各个领域。

§1.3 电真空玻璃的特性

电真空玻璃是制造电真空器件的主要材料之一，用于各种照明及电真空器件中作玻壳、芯柱、排气管及连接件等。

随着电真空器件的发展，对电真空玻璃的理化性能和外观形状要求越来越高，且电真空玻璃品种繁多、量少、质高，生产规模还比较小，故机械化、自动化生产尚未大量普及。但随着现代化工业的发展，我国已开始出现显象管玻壳、日光灯玻管的自动化生产线，使电真空玻璃的生产得到了量和质的提高。

当玻璃与金属要进行相互封接，要求玻璃具有一定的热膨胀系数；当玻璃用来生产各种电真空器件时，又必须要求有良好的电绝缘性能；电子管在很高的频率下工作，要求介质损耗角愈小愈好。随着科学技术的发展，电子工业还要求

有耐高温、高绝缘和耐高频的电介质或透红外、透紫外、防X射线等玻璃作电真空材料。

本书重点介绍电真空玻璃生产的基本知识及工艺特点。

复 习 题

1. 试述玻璃的定义。
2. 玻璃由哪些主要组分组成的？
3. 玻璃具有哪些特性？
4. 电真空玻璃的特性及用途如何？

第二章 电真空玻璃的物理化学性质和分类

§2.1 电真空玻璃的物理化学性质

2.1.1 热膨胀系数

热膨胀系数是电真空玻璃的重要性质之一。在电真空技术中，玻璃主要被用来作为制造外壳、芯柱、排气管和支架等。电真空玻璃需要与不同的玻璃、金属、合金或陶瓷进行封接时，欲使封接处牢固和气密，封接件的热膨胀系数应在一定范围内要尽量接近，使封接后的残余应力很小，以保证正常使用。因此，要严格控制电真空玻璃的热膨胀系数，每天都应当进行玻璃热膨胀系数的测定和校正玻璃组成。

大部分物体受热后都要膨胀，物体受热后膨胀的大小，是由它们的线膨胀系数和体膨胀系数来表明的。

线膨胀系数是指当物体温度升高 1°C 时其单位长度上的伸长值。例如：银的膨胀系数等于 0.00002 ，这就是说，一米长的银棒当温度升高 1°C 时，长度将增加原长度的十万分之二，即 0.02 毫米，如温度升高 200°C 时，则银棒的长度增加为 $0.02 \times 200 = 4$ 毫米，而它的总长度将从原来的 1000 毫米增长至 1004 毫米。线膨胀系数通常是用希腊字母 α 来表示的。

体膨胀系数是指当物体温度升高 1°C 时在其单位体积上

增所加的体积。体膨胀系数是用 β 来表示的。

线膨胀系数和体膨胀系数很近似于下列关系：

$$\beta = 3\alpha \quad (2.1)$$

玻璃的热膨胀系数主要是由其化学组成来决定的。碱金属氧化物引入愈多的玻璃其热膨胀系数愈大。因而在实际生产中，最有效、最常用的方法，是通过改变碱性氧化物的含量来调整电真空玻璃的膨胀系数。

测定玻璃热膨胀系数的方法很多。电真空玻璃国标测定方法是采用石英膨胀仪测定电真空玻璃的平均线膨胀系数。该方法适用于 $0 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 温度范围，测定精度可达到 $0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ；此外尚有进口仪器测定膨胀系数的方法；而在日常生产中，每天都需调整配方，最快速、最简便的方法便是利用双线法测定挠度，对比两种玻璃的膨胀系数差值，以控制玻璃的膨胀系数在一定公差范围内。

2.1.2 玻璃的电性能

在常温下一般玻璃是电绝缘材料。但是，随着温度的上升，玻璃的导电性迅速提高，到熔融状态，玻璃变成了良导体。例如，一般玻璃的电阻率，在常温下是 $10^{11} \sim 10^{12}$ 欧姆·米，而在熔融状态下降至 $10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ 欧姆·米。

利用玻璃在常温下的低导电率可制造照明灯泡、电真空器件等。由于在灯泡与电子管的芯柱中，电极相距很近。两者之间总是保持一定的电位差，这就要求玻璃在电位差的作用下不被击穿而造成短路。制造显象管的玻璃，为了使电子束能获得激发荧光屏发光的能量，就需要承受一万伏以上的工作电压，所以电真空玻璃的电绝缘性能必须良好。

在潮湿空气中，玻璃的表面将水解形成一层碱层而产生