



石英玻璃的生产

SHIYINGBOLI
DESHENGCHAN



81.5868

177

石英玻璃的生产

白玉章 编

中国建筑工业出版社

DT09/3501

本书介绍了生产石英玻璃用原材料，各种石英玻璃制品的生产方法，石英玻璃的加工和应用，纯水和氢气、氧气的制备。书中对石英玻璃的物理化学性能和石英玻璃新品种、新技术等也作了介绍。

本书所述内容具体实用，对工厂工人和技术人员都有参考价值。

石英玻璃的生产

白玉章 编

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
北京市顺义县赵全营燕峰胶印厂印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：8¹/₆ 字数：181千字

1985年11月第一版 1985年11月第一次印刷

印数：1—4,100册 定价：1.35元

统一书号：15040·4819

目 录

第一章 水晶	1
第一节 自然界中的石英	1
第二节 二氧化硅的不同变体	3
第三节 石英晶体的物理化学性质	4
第四节 石英晶体的缺陷	8
第五节 水晶的使用标准及纯度	9
第二章 纯水的制备	11
第一节 天然水的成分	11
第二节 离子交换树脂的种类和性能	12
第三节 纯水制取工艺	21
第四节 离子交换树脂的再生	27
第五节 水质的测量	28
第三章 原料的加工	31
第一节 水晶原料的加工	31
第二节 四氯化硅的加工	37
第三节 硅石原料的加工	41
第四章 电解水制备氢气、氧气	43
第一节 电解水制氢气、氧气设备	45
第二节 氢气和氧气的化验分析	53
第五章 电炉法生产透明石英玻璃管	63
第一节 真空常压法生产透明石英玻璃管	63
第二节 真空加压法生产透明石英玻璃管	66
第三节 真空加压再熔拉管	71
第四节 电炉连续熔融法生产透明石英玻璃	74
第五节 电炉二次吊拉小直径透明石英玻璃管 (棒)生产方法	85

第六章	气炼法生产透明石英玻璃	89
第一节	可燃气体的种类及燃烧原理	90
第二节	石英灯的种类与燃烧效果	94
第三节	气炼法生产石英玻璃的加料方法	97
第四节	气炼法生产透明石英玻璃管	98
第五节	气炼法生产透明石英坩埚	100
第六节	气炼法生产高纯涂层石英玻璃	101
第七节	气炼自控车床简介	105
第七章	光学石英玻璃的生产	109
第一节	电熔真空加压法生产光学石英玻璃 (JGS ₂)	109
第二节	气炼法生产光学石英玻璃 (JGS ₂)	113
第三节	气炼大板横烧工艺简介	114
第四节	用四氯化硅气炼法生产石英玻璃 (JGS ₁)	118
第五节	立式气炼法制坩生产光学石英玻璃	122
第八章	不透明石英玻璃的生产	128
第一节	主要工艺设备	128
第二节	熔制工艺	130
第三节	成型工艺	133
第九章	透明石英玻璃加工	136
第一节	石英玻璃切割与钻孔	136
第二节	磨料	139
第三节	粘结胶和抛光胶	143
第四节	光学石英玻璃毛坯加工	147
第五节	热加工	151
第六节	石英玻璃应力	153
第七节	石英玻璃退火	156
第十章	石英玻璃的性能	158
第一节	纯度	158
第二节	热学性质	159

第三节	光学性能	165
第四节	机械性能	169
第五节	化学性能	170
第六节	电学性能	171
第七节	透气性	172
第八节	耐辐射性能	173
第十一章	石英玻璃的用途	175
第一节	在半导体工业方面的应用	175
第二节	在新型光源方面的应用	177
第三节	在光学和新技术方面的应用	178
第四节	在化学工业中的应用	179
第五节	在冶金工业中的应用	180
第六节	在其它方面的应用	181
第十二章	发展中的新工艺	183
第一节	高频感应等离子炬熔融法	183
第二节	石英型光纤预制棒化学沉积法(MCVD法)	190
第三节	浇注石英玻璃坩埚新工艺	196
第四节	其它几种新工艺方法	199
第五节	石英玻璃涂层新技术	201
第十三章	石英玻璃新品种	204
第一节	高纯石英玻璃	204
第二节	石英纤维和石英棉	205
第三节	掺入外加剂的石英玻璃	207
第四节	石英陶瓷	217
第五节	乳白石英玻璃	218
第十四章	光学石英玻璃的检测	221
第一节	气泡和杂质点的检验	221
第二节	应力的测定	222
第三节	光学均匀性的检验	224

第四节	颗粒结构的检验	229
第五节	条纹的检验	230
第六节	光学常数的测定	231
第七节	光谱透过率的测定	236
第十五章	平面平晶及刀口仪检测石英玻璃质量	241
第一节	平面平晶检验光学玻璃工作面平面平行度的误差	241
第二节	刀口仪	247

第一章 水 晶

石英玻璃是由纯净的天然水晶、石英石（包括脉石英、石英砂）或人工合成原料经熔化而制得。

熔炼水晶是生产透明石英玻璃的主要原料。水晶是无色透明结晶完整的石英，二氧化硅纯度很高，但水晶中含有不同的微晶杂质和大量小气泡，呈现不同颜色。含有大量小气泡的水晶呈乳白色，通常称为乳晶；含有微晶的钛元素的呈紫色，称为紫晶；还有黄晶、墨晶等等。尽管水晶呈现有各种颜色，但只要二氧化硅的含量在 99.95% 以上，就不影响作为熔炼石英玻璃的原料。

第一节 自然界中的石英

石英是地壳中分布最广泛的矿物之一。石英的化学成分是二氧化硅(SiO_2)，Si 约占 47%，O 约占 53%。自然界氧和硅往往是化合在一起，生成二氧化硅(SiO_2)。从地壳表面往下十六公里，几乎有 65% 是硅和氧的主要化合物，也就是矿物学家所说的石英。石英的普通形状为细小的无规则颗粒。发育完整的均一晶体需要一系列特定成矿条件。

天然的石英有很多种不同的变体，其中 β -石英的变体一透明的晶体，称之为水晶。

石英在工业上用途很大，特别是今天科学发展的时代，它可以说是新技术的基础。人类日常生活中离不开它，实现

科学技术现代化就更需要它。水晶已广泛用于微波通讯、导航、时间和频率标准、彩色电视、石英手表、精密光学仪器等。所以说水晶已成为国民经济建设和国防工业建设必不可少的基础材料。

水晶是 β -石英的变体。水晶有天然的，也有人工培育的。较大的天然水晶晶体，重量可达一吨以上，也有的晶体长度达一米以上。但象这样大而完整晶体是比较稀少的。较大水晶晶体往往自身发育不完整存在着缺陷，不能用于精密工业制品。发育完整的水晶晶体具有一定规则的多面体，如图1-1所示。水晶也不都是无色透明的，常常染有各种不同的颜色，如烟色水晶、墨色水晶、黄色水晶、紫色水晶等。水晶的染色常与放射性物质和有机物有关，染色的原因比较复杂，到目前为止尚未弄清楚。但把染色水晶加热到 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 后就能够完全退掉染色。退色后，染色水晶和不染色水晶一样。由此可见，染色水晶不能以缺陷对待。

水晶除染有各种颜色外，水晶晶体有时含有在结晶过程

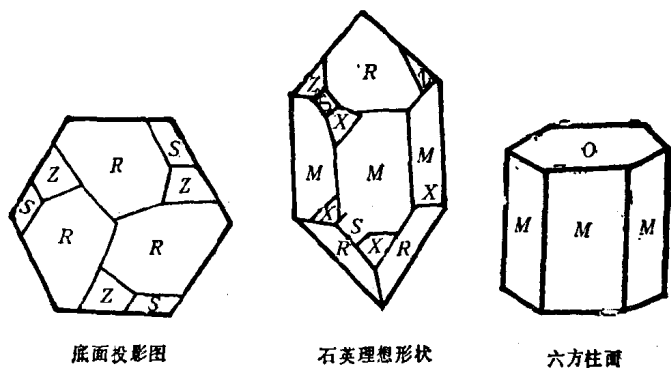


图 1-1 完整水晶晶体示意图

中被包进去各种夹杂物(矿物),称为包裹体。按水晶包裹体性质不同经常各有特殊的名称。例如:

1.发晶——水晶晶体含有金红石矿物包裹体,象头发丝一样分布在水晶晶体中,有这样包裹体的水晶通常叫发晶。

2.跃石英或金砂石——晶体中含有大量云母和赤铁矿小薄片。

3.猫眼石——水晶晶体含有石棉包裹体,有不同颜色,它具有绿色、灰色、褐色等。

4.绿玉髓——晶体含有闪石包裹体。

5.蔷薇石英——在于晶体本身具有蔷薇颜色。同时晶体内分布有微细包裹体。这些包裹体使晶体成为致密半透明状。

6.碧石——由于石英细微粒,掺进大量各式各样杂质而组成。它与玛瑙的不同是根本不透明,甚至连1毫米那样薄片也不透明。碧石颜色艳丽,花式多样,硬度大,机械强度高,同时又具有耐磨性能。此外还有玉髓、玛瑙、蛋白石等。

第二节 二氧化硅的不同变体

在自然界中见到矿物结晶条件是各种各样的。而这些条件又取决于环境本身的变化性质,二氧化硅的变体是在一定的温度和压力下产生的。当二氧化硅低于 573°C 时所结晶成的石英为三方晶系,称为低温石英。它是稳定的,即 β -石英。当加热温度超过 573°C 时所结晶的石英为六方晶系,称高温石英,即 α -石英。其稳定范围界于 $573\sim 870^{\circ}\text{C}$ 之间,常见到的晶形为六方锥形。当加热温度为 $870\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 之间,

二氧化硅变体为鳞石英。

温度为 1470~1713°C 时方石英结晶结束。当温度为 1713°C 时，石英开始熔解，熔解的二氧化硅冷凝到室温成非晶质的二氧化硅熔体或熔融的石英玻璃。二氧化硅的几种稳定变体见表 1-1。

二氧化硅的稳定变体 表 1-1

稳定的温度范围(°C)	二氧化硅的变体
低于 573	β -石英
573~870	α -石英
870~1470	α -鳞石英
1470~1713	α -方石英
高于 1713	熔体二氧化硅(石英玻璃)

第三节 石英晶体的物理化学性质

一、物理性质

石英晶体从外观上看具有玻璃光泽，有时为油脂光泽。石英晶体中有各种各样的不同颜色，从无色透明到墨色。石英晶体为不完全解理（解理是当晶体承受打击时按一定方向开裂）。其断口为不均匀锯齿状断口，性脆，易于碎裂。

1. 密度

各种二氧化硅变体中以 β -石英的密度为最大，因此比容最小。表 1-2 为二氧化硅在 0°C 和大气压下的密度和比容。

2. 光学性质

石英晶体具有优良的光谱透过性能（表 1-3）。

在0°C和大气压下二氧化硅的密度及比容 表 1-2

变 体	密 度	比 容
β- 石 英	2.65	0.377
磷 石 英	2.26	0.442
方 石 英	2.32	0.431
(石英玻璃)非晶质石英	2.20	0.454

各种光谱透过波长范围 表 1-3

放射性物质射线	波长0.07~1.33 Å
x光射线	0.1~20 Å
紫 外 线	135~4000 Å
可见光线	4000~7600 Å
红 外 线	7600~3000000 Å

赫芝电射线和无线电射线达0.3公里以上。折射率 $n_e=1.553$, $n_o=1.554$ 。石英晶体还具有双折射和旋转光波偏振面的特性。

3. 压电性质

“压电”，顾名思义，就是由于压力而产生的电。所谓石英晶体的压电性质，就是当石英晶体受到应力作用时，在它某些表面上出现电荷，而且应力与面电荷密度之间存在线性关系，这个现象称为正电压效应。

当石英晶体受到电场作用时，在它的某些方向上出现应变，而电场强度与应变之间存在线性关系，这个现象称为逆压电效应。

在工业上，应用的是正和逆压电效应。通俗地讲，压电效应是将石英晶体薄片置于电路中，通以交流电，薄片即开

始振动，时而伸长，时而收缩。石英晶体薄片压缩和伸长时，沿 x 轴方向上出现数量相等但符号不同（即正和负）的电荷。对石英晶体薄片压缩和伸长力越大，在电极上产生的电荷就越多，即压电效应也就越大。当然，石英晶体薄片振荡运动（频率）性能取决于薄片晶轴的方向，还和受晶体薄片厚度等各种因素有关。

4. 电气性质

石英晶体属于不良导体，其总的导电性随着加热而迅速增大。在正常温度下，石英晶体主轴方向的导电性比横向的导电性大几十倍，而玻璃各方向导热性基本一致。所以，当采用石英晶体做绝缘子时就应考虑这个性质。表 1-4 为石英晶体在不同温度下的电阻率。

单位平方厘米断面和单位厘米长度上石英晶体的电阻率 R
(欧姆) 表 1-4

温 度 °C	$P //$ 轴	$P \perp$ 轴
20	0.1×10^{15}	20×10^{15}
100	0.8×10^{12}	—
200	70×10^6	—
300	60×10^6	—

5. 弹性

在外力作用下，任何物体的大小和形状都要发生变化，通常称之为变形。如果外力撤走后，物体能恢复原状，则称该物体为理想弹性物体。任何结晶体和非结晶体实际上就可看作为理想弹性的，只要是力和电所引起的形状变形不超出一定限度值，物体就能够恢复原来的形状和尺寸。石英晶

体具有很高的弹性，且弹性决定于变形的方向和温度。

6. 机械强度

石英晶体的机械强度比较高，按莫氏硬度为7。要想把一块正正方形石英晶体分成一个立方体，需要在其表面上加上几吨重的东西才能获得。

二、化学性质

1. 化学成分

石英晶体的化学成分是 SiO_2 ，分子量为60.06，各元素的重量为Si—46.72%，O—53.28%。已知硅和氧各有三个同位素，它们的原子量如下：

Si	28	29	30
O	16	17	18

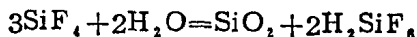
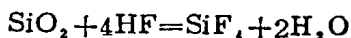
SiO_2 之重量成分，是依据那些同位素组成并波动于以下极限理论范围内：

Si	48.39—48.75%
O ₂	51.61—56.25%

2. 化学性质

石英晶体在室温下不溶解于水和酸（盐酸、硝酸、硫酸），但在高温高压下能溶解于水。石英晶体的溶解度在各个不同方向各不相同，在平行光轴的方向上溶解速度要比在垂直方向上高几十倍。要溶解一单位的石英晶体，用4.5单位重量浓度为30%的氢氟酸就足够了。

氢氟酸作用于石英晶体时化学反应如下：



石英晶体在碱中，形成硅酸钠（ Na_2SiO_3 ），尤其是在加热条件下溶解速度加快。

第四节 石英晶体的缺陷

不论是天然的石英晶体或人工培育的石英晶体，在生长过程中或多或少产生一些缺陷。下面介绍石英晶体几种常见的缺陷：

1. 裂缝

裂缝是石英晶体主要缺陷，透明如水的晶体有裂缝就失去了它原有的价值，即不能做压电晶体，也不能做光学材料。

2. 包裹体

石英晶体中有固体包裹体、液体包裹体和气体包裹体，常见的是固体包裹体。混到石英晶体的某些常见的夹杂物有金红石、绿泥石、云母、角闪石、赤铁矿、黄铁矿、阳起石、电气石、石榴石等。

3. 蓝针

在石英晶体中呈现蓝色针状缺陷称为蓝针。蓝针的形式很多，有“V”字形和针形等。蓝针的形成原因很多，有的认为蓝针内部包含有铁、锰、铜、锌等金属氧化物，在这些氧化物的外部还有密集的小气泡或水珠。当光线通过它们时，除了蓝色光线外，其它光都被吸收掉，所以在石英晶体内出现蓝针。此外还发现存在蓝针的地方有很细的裂隙，它与晶体原有的裂隙平行生长。这种情况表明，蓝针是属于晶体内部机械破坏所造成的缺陷。

4. 气泡

石英晶体的气泡往往在晶体的边缘部分，气泡本身不含有夹杂物，对熔炼石英玻璃基本没什么影响。但能否做压电

水晶和光学元件，那要看石英晶体气泡多少及晶体的完整性来决定。

5. 节瘤

节瘤是由某些数量规则结晶形成的，而且由彼此大致相互平行的“晶块”所组成。产生节瘤的原因是晶体不规则生长，而且互相连生而形成的晶体。所以造成晶轴的不一致，晶体光学性质有了变化，从晶体表面上看有许多由晶面相交所构成的条纹。有节瘤的晶体对熔炼石英玻璃在使用上没有影响，但不能做为压电晶体和光学材料。

6. 幻影

它是石英晶体最早期生成的轮廓，幻影的形成和晶体生长过程中断有关，当光束从幻影硬化的毛细管裂隙和分离面反射时，幻影表现很明显。幻影破坏了石英结晶的完整性，一般说来不适合做压电石英晶体和光学材料，但对熔炼石英玻璃没有影响。

7. 双晶

双晶是同种晶体有规则的连生，互相连生在一起的称为晶簇。双晶又分为巴西双晶，道芬双晶等。双晶是由于晶体受到了破坏，因此带有双晶的晶体只能做熔炼水晶。

第五节 水晶的使用标准及纯度

我国土地辽阔，资源丰富，石英蕴藏量遍于全国各地，但是真正透明的水晶晶体还是不多的。所以我们必须珍惜水晶这一贵重矿物资源。

世界上盛产水晶最多的国家是巴西、马达加斯加、南非（在白人种族主义者统治下）。美国、日本、欧洲许多国

家多半是从巴西进口水晶。天然水晶根据它的纯度、晶体的完整性、晶体的块度大小、晶体的透明度分为压电水晶、光学水晶、工艺水晶和熔炼水晶。熔炼水晶是制造各种石英玻璃的原料，所以下面介绍熔炼水晶。

熔炼水晶的标准：

1. 熔炼水晶质量的好坏是二氧化硅的含量，二氧化硅含量必须在99.95%以上。

2. 允许熔炼水晶带有颜色，但不允许带有紫色、黄色。一级熔炼水晶不允许带有墨晶。

3. 允许熔炼水晶有双晶、节瘤，不拘外形。

4. 我国熔炼水晶按每块料透明度占百分之多少共分为四级。一级，每块透明度 $\geq 90\%$ ；二级，每块透明度 $\geq 70\%$ ；三级，每块透明度 $\geq 40\%$ ；四级，每块透明度 $\geq 10\%$ 。

5. 块度

熔炼水晶的块度一般为5~25毫米。最小的断面不小于5毫米。