

新型建筑玻璃

杨修春

李伟捷

主编



中国电力出版社

www.cepp.com.cn

新型建筑玻璃

杨修春
李伟捷
主编



中国电力出版社

www.cepp.com.cn

本书从玻璃的组成、结构和性能开始,又介绍了钢化玻璃、镀膜玻璃、低辐射玻璃、夹层玻璃、中空玻璃、防火玻璃、自清洁玻璃、微晶玻璃、泡沫玻璃等多种新型技术玻璃。

图书在版编目(CIP)数据

新型建筑玻璃/杨修春,李伟捷主编. —北京:中国电力出版社,2009

ISBN 978-7-5083-7595-3

I. 新… II. ①杨…②李… III. 建筑玻璃 IV. TQ171.72

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第121311号

中国电力出版社出版发行

北京三里河路6号 100044 <http://www.cepp.com.cn>

责任编辑:张鹤凌 责任印制:陈焊彬 责任校对:郝军燕

北京市同江印刷厂印刷·各地新华书店经售

2009年1月第1版·第1次印刷

787mm×1092mm 1/16·19印张·472千字

定价:42.00元

敬告读者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

本社购书热线电话(010-88386685)

序

欣闻《新型建筑玻璃》已定稿，即将出版，对编写此书的人员表示衷心的祝贺。

玻璃学科是无机非金属材料学科中的一个重要分支，在现代先进材料科学中占有重要的地位。但是，与人民日常生活资料休戚相关的传统材料，建筑玻璃却往往被人忽视。随着国民经济的发展，建筑玻璃已取得了很大的发展，涌现出不少新产品，新设备，新技术和新应用，正日益地改善现代人们的生活方式。在我国国民总产值每年两位数发展的形势下，建筑玻璃生产突飞猛进的环境中，急需有一本能论述全面，体现建筑玻璃行业里的新品种，新技术，新进展的教材。为了总结和概括此领域的最新成就，使学生能全面地了解当代建筑玻璃的科学知识，特别是培养学生从事新型建筑玻璃的研究与生产的能力，使他们在“节能减排”方面有所作为，在促进环境保护，保持国民经济长久持续发展方面有所贡献。因此，本书的出版，为他们提供了一本有实际应用价值的教材。

本书是由目前在教学和科研第一线的工作人员执笔编写，不仅对大量的文献进行了总结，也是编写者近年在建筑玻璃研究与应用方面丰硕成果的反映。本书内容丰富，素材翔实，结构严谨，层次分明，颇有特色，可作为材料类专业高年级学生的教材，也可作为从事建筑玻璃的工程技术人员及相关人员的参考书。

本书的出版，也将进一步推动我国建筑玻璃行业的发展，有利于实现我国中长期规划对建筑玻璃所提出的战略目标。

黄文忠

前言

“十五”期间，随着工业化、城镇化进程加快，房地产、汽车等相关行业快速发展，极大地拉动了平板玻璃的需求，促进了玻璃工业的发展。2005年平板玻璃产量达到3.87亿重量箱，已连续17年居世界第一。但也存在以下问题：一是产能增长不平衡，周期性波动大。二是整体技术、装备及管理水平存在较大差距，浮法玻璃单线平均规模比国外低200吨，能耗比国外先进水平高32%，落后生产工艺产能仍有5000余万重量箱。三是产品结构不合理，深加工率低。目前，普通浮法玻璃供大于求，但一些高档用途和特殊品种的玻璃还需进口。玻璃深加工率仅为25%，低于世界平均55%、发达国家65~85%的水平；玻璃加工增值率仅为2.5倍，发达国家为5倍。四是企业数量多，产业集中度低。我国玻璃企业相当分散，浮法玻璃企业就有52家，平均规模只有683万重量箱。而国外前四位大的玻璃跨国公司就集中了世界41%的平板玻璃和超过50%的深加工玻璃产量。五是节能玻璃的使用率过低。中空玻璃、Low-E（低辐射）中空玻璃等节能玻璃在建筑中的使用率不足10%，远远低于欧洲、美国超过50%的使用率。六是平板玻璃质量标准执法不严，市场竞争秩序混乱。为此，国家发改委等六部委联合发出了《关于促进平板玻璃工业结构调整的若干意见》，提出“十一五”期间玻璃工业结构调整的指导思想是：以科学发展观为指导，加快结构调整，切实转变经济增长方式，努力开发新品种，大力发展节能型功能型玻璃产品，全面提升玻璃工业技术与装备水平。为配合国家相关政策，我们编写了《新型建筑玻璃》一书。本书收集了国内外有关新型建筑玻璃方面的研究文献，系统地讲述了新型建筑玻璃的制备工艺、理论基础和应用，主要内容包括：玻璃的组成、结构和性能、钢化玻璃、镀膜玻璃、低辐射玻璃、夹层玻璃、中空玻璃、防火玻璃、自清洁玻璃、微晶玻璃、泡沫玻璃等。本书适用于从事玻璃生产、加工和研发的工程技术人员以及在校师生作为参考资料。

本书在编写过程中得到吴知方副教授的鼓励，钱达兴副教授、杨志强副教授参加了本书编写目录的讨论工作，童树庭副教授提供了部分参考资料，研究生卢振光、张峙琦、康晓春和许静仙参加了部分编写工作，在此对他们表示深深的感谢。本书参考了大量国内外文献，在此表示感谢。由于编者水平有限，书中错误之处，还请读者指正。

编者 杨修春 李伟捷

目 录

序

前言

第 1 章 玻璃的组成、结构和性能	1
1.1 玻璃的共性与种类	1
1.1.1 玻璃的共性	1
1.1.2 玻璃的分类	3
1.2 玻璃的组成与结构	5
1.2.1 玻璃的结构学说	5
1.2.2 玻璃的组成与结构	6
1.3 玻璃的性能	10
1.3.1 黏度	10
1.3.2 表面张力	13
1.3.3 玻璃的密度	18
1.3.4 玻璃的弹性	20
1.3.5 玻璃的机械强度	22
1.3.6 玻璃的内耗	27
1.3.7 硬度与脆性	28
1.3.8 热学性能	29
1.3.9 化学稳定性	32
1.3.10 光学性能	35
1.4 玻璃在建筑业的应用	42
1.4.1 节能建筑玻璃	43
1.4.2 安全建筑玻璃	44
1.4.3 装饰建筑玻璃	45
1.4.4 其他建筑玻璃	46
1.4.5 多功能复合玻璃	47
参考文献	48
第 2 章 钢化玻璃	49
2.1 引言	49
2.2 玻璃强度失效机制	50
2.2.1 微裂纹产生的原因	50
2.2.2 微裂纹的防治	51
2.3 平板玻璃的物理钢化	51
2.3.1 物理钢化的基本原理	51

2.3.2	物理钢化玻璃残余应力估算	52
2.3.3	物理钢化工艺	53
2.3.4	物理钢化的加热工艺	55
2.3.5	物理钢化的冷却工艺	59
2.3.6	影响钢化的其他工艺因素	61
2.3.7	物理钢化玻璃产品	62
2.3.8	物理钢化玻璃的性能	63
2.3.9	影响物理钢化玻璃质量的因素	64
2.3.10	物理钢化玻璃的质量检验	67
2.4	平板玻璃的化学钢化	70
2.4.1	玻璃化学钢化工艺	70
2.4.2	影响化学钢化玻璃强度的因素	72
2.4.3	物理钢化与化学钢化玻璃的比较	78
	参考文献	79
第3章	镀膜玻璃	80
3.1	引言	80
3.2	镀膜玻璃分类	81
3.2.1	热反射镀膜玻璃	81
3.2.2	减反射玻璃	83
3.2.3	吸热玻璃	84
3.2.4	彩釉玻璃	85
3.2.5	镭射玻璃	86
3.2.6	镜面玻璃	86
3.3	镀膜方法	87
3.3.1	表面清洁技术	88
3.3.2	化学还原法	90
3.3.3	化学气相沉积法	92
3.3.4	高温分解法	94
3.3.5	溶胶-凝胶法	97
3.3.6	真空蒸发凝聚法	101
3.3.7	阴极溅射法	104
3.3.8	磁控阴极溅射法	107
3.3.9	离子镀膜	112
3.4	薄膜生长方式	114
	参考文献	114
第4章	低辐射玻璃	116
4.1	引言	116
4.2	低辐射玻璃的种类和主要指标	117
4.2.1	低辐射玻璃的种类	117

4.2.2 低辐射玻璃的主要指标	118
4.3 低辐射玻璃的性能和节能原理	120
4.3.1 低辐射玻璃的性能	120
4.3.2 低辐射玻璃节能原理	121
4.4 低辐射玻璃的膜层结构和功能	122
4.4.1 低辐射玻璃膜层的基本结构	122
4.4.2 低辐射玻璃的实际结构	123
4.5 低辐射玻璃的使用和维护	125
4.5.1 低辐射玻璃的使用	125
4.5.2 低辐射玻璃的维护	128
4.6 低辐射玻璃的检测	130
参考文献	134
第5章 夹层玻璃	136
5.1 引言	136
5.2 夹层玻璃的生产工艺	137
5.2.1 胶片法	137
5.2.2 灌浆法	139
5.3 夹层玻璃的种类	140
5.3.1 普通夹层玻璃	140
5.3.2 高强度夹层玻璃	141
5.3.3 防弹夹层玻璃	143
5.3.4 防火夹层玻璃	144
5.3.5 防紫外线夹层玻璃	144
5.3.6 彩色夹层玻璃	145
5.3.7 节能夹层玻璃	145
5.4 夹层玻璃的隔声性能	147
5.4.1 隔声降噪声学基础	147
5.4.2 单片玻璃的隔声量	148
5.4.3 夹层玻璃的隔声量	149
5.5 夹层玻璃的质量标准	150
参考文献	153
第6章 中空玻璃	155
6.1 中空玻璃的发展历史和发展状态	155
6.2 中空玻璃的生产	156
6.2.1 中空玻璃的结构	156
6.2.2 中空玻璃的生产工艺	156
6.3 中空玻璃用密封胶	158
6.3.1 热塑性密封胶	158
6.3.2 热固性密封胶	159

6.3.3 胶粘理论和胶粘机理	160
6.3.4 中空玻璃密封结构与密封胶选择	161
6.4 中空玻璃用干燥剂	163
6.4.1 干燥剂的种类及性能	163
6.4.2 气体吸附与中空玻璃的挠曲	165
6.4.3 干燥剂的选择	165
6.4.4 中空玻璃间隔条	166
6.5 中空玻璃的节能	168
6.5.1 节能原理	169
6.5.2 中空玻璃的节能	170
6.5.3 中空玻璃节能措施	173
6.6 中空玻璃的使用寿命	175
6.6.1 露点上升的主要原因	175
6.6.2 中空玻璃炸裂的原因	179
6.6.3 延长中空玻璃寿命的方法	179
6.7 中空玻璃的技术要求	181
6.8 真空玻璃	184
6.8.1 真空玻璃的发展状态	184
6.8.2 真空玻璃的性能	185
参考文献	187
第7章 防火玻璃	189
7.1 防火玻璃的分类	189
7.2 单片防火玻璃	190
7.2.1 单片防火玻璃的组成和性能	190
7.2.2 单片防火玻璃的技术要求	192
7.3 复合防火玻璃	193
7.3.1 防火机理	193
7.3.2 复合防火玻璃的生产工艺	194
7.3.3 其他类型的复合防火玻璃	195
7.3.4 防火玻璃的性能及应用	196
7.3.5 复合防火玻璃的技术要求	196
7.4 防火玻璃的最新进展	200
参考文献	200
第8章 自清洁玻璃	202
8.1 引言	202
8.2 国内外进展	202
8.3 自清洁玻璃分类	204
8.3.1 超亲水自清洁玻璃	204
8.3.2 超疏水自清洁玻璃	208

8.4 自清洁玻璃工作原理	209
8.4.1 玻璃表面超亲水性和超疏水性	209
8.4.2 光催化和自清洁	212
8.5 自清洁玻璃对有机物的光降解	218
8.5.1 空气中的有机物及其分类	218
8.5.2 有机物结构和光降解效率的关系	218
8.5.3 有机物在玻璃表面的吸附与反应活性	219
8.5.4 环境对有机物光降解效率的影响因素	220
8.6 制备工艺和方法	221
8.6.1 化学气相沉积法	221
8.6.2 溶胶-凝胶法	221
8.6.3 水解-沉淀法	222
8.6.4 液相沉积法	222
8.6.5 水热沉积法	223
8.6.6 溅射法	223
8.6.7 离子束增强沉积法	224
8.6.8 真空蒸发法	224
8.6.9 电化学制备方法	224
8.6.10 喷雾热分解制备方法	225
8.6.11 自组装备制备方法	225
8.7 自清洁玻璃性能指标和检验方法	225
8.7.1 自清洁玻璃超亲水性检测方法	225
8.7.2 自清洁玻璃光催化性能检测方法	227
8.7.3 自清洁玻璃光学性能的检测方法	227
8.7.4 自清洁玻璃耐老化能力的检测	228
8.7.5 自清洁玻璃化学物理性能检测方法	228
8.7.6 自清洁玻璃的外观特征检测	229
参考文献	229
第9章 微晶玻璃	233
9.1 引言	233
9.2 微晶玻璃的组成和特性	234
9.2.1 铝硅酸盐微晶玻璃	235
9.2.2 矿渣微晶玻璃	240
9.2.3 微晶玻璃的特点	243
9.2.4 晶核剂	244
9.3 微晶玻璃的生产工艺	249
9.3.1 熔融法	249
9.3.2 烧结法	250
9.3.3 溶胶凝胶法	252

9.3.4 浮法	252
9.4 微晶玻璃的显微结构和性能	253
9.4.1 微晶玻璃的显微结构	253
9.4.2 微晶玻璃的性能	254
参考文献	261
第10章 泡沫玻璃	264
10.1 引言	264
10.2 泡沫玻璃的分类与性质	265
10.2.1 泡沫玻璃的分类	265
10.2.2 泡沫玻璃的性能	265
10.3 泡沫玻璃的生产方法	269
10.3.1 隔热泡沫玻璃	270
10.3.2 吸声泡沫玻璃	272
10.3.3 泡沫玻璃板状成型工艺	275
10.3.4 微晶泡沫玻璃	277
10.4 发泡剂	278
10.4.1 发泡剂的种类	278
10.4.2 发泡机理	278
10.4.3 气泡尺寸控制	279
10.5 泡沫玻璃生产中的问题及对策	281
10.6 泡沫玻璃的用途	284
10.6.1 保温材料	284
10.6.2 吸声材料	286
10.6.3 轻质填充材料	287
10.6.4 轻质混凝土骨料	287
10.6.5 绿化用保水材料	288
10.7 隔热泡沫玻璃的技术指标及测试方法	289
参考文献	291

第 1 章 玻璃的组成、结构和性能

自然界中，物质存在着三种聚集状态，即气态、液态和固态。固态物质又有几种不同的形式存在，即晶体、非晶体（无定形态）和准晶。

玻璃属于无定形态。其机械性质类似于固体，是具有一定透明度的均匀脆性体，破碎时往往有贝壳状断裂面；但从微观结构来看，玻璃态物质中的质点呈近程有序、远程无序，因而又有些像液体。当前“玻璃”有两种含义：从状态的角度理解，玻璃是一种介于固体与液体之间的聚集状态；也可以认为玻璃是一种材料或一种物质的名称（例如窗玻璃和玻璃杯）。玻璃的定义是：由熔融物冷却、硬化而得的非晶态固体，其内能和构形熵高于相应的晶体，其结构为短程有序，长程无序。从熔融态转化为固态时有一转变温度 T_g 。

玻璃的物理化学性质不仅决定于其化学组成，而且与玻璃结构有密切的联系。只有认识玻璃的结构，掌握玻璃组成、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、化学处理，制取符合预定要求的物理化学性能的玻璃材料或制品。

1.1 玻璃的共性与种类

1.1.1 玻璃的共性

从玻璃的机械性质、外观特征及微观结构等几方面考虑，玻璃的共性可以归纳为以下四点。

1. 各向同性

玻璃体的任何方向具有相同性质。就是说，玻璃态物质各个方向的硬度、弹性模量、热膨胀系数、热传导系数、折射率、电导率等都是相同的，而非等轴晶系的晶体具有各向异性。实际上，玻璃的各向同性是统计均质结构的外在表现，这与液体有类似性。

必须指出，玻璃中存在内应力时，结构均匀性就遭受破坏，玻璃就显示出各向异性，例如出现明显的光程差或产生双折射现象。此外，由于玻璃表面与内部结构上的差异，其表面与内部的性质也不相同。

2. 介稳性

玻璃处于介稳状态，就是说，从熔体冷却或其他方法形成玻璃时，系统所含的内能并不处于最低值。我们知道，熔体冷却转化为晶体时，释出的能量等于晶体熔化时的潜热。但当熔体过冷为固态玻璃时，黏度急剧增大，质点来不及作有规则的排列，虽然伴有放热现象，但释出的热量小于相应晶体的熔化潜热，而且其热值也不固定（随冷却速度而异）。因此，玻璃态物质比相应的晶态物质含有更大的内能，它不是处于能量最低的稳定状态，而是处于介稳状态。

一般高能量状态有向低能量状态转化的趋势。然而，玻璃即使处于高能量状态，由于常温黏度很大，因而实际上不能自发地转化为晶体；只有在一定条件下，或者概括地说，必须

克服析晶活化能,即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,因为在常温下,转变为晶态的几率非常小,所以玻璃处于介稳状态。

3. 性质随成分变化的连续性和渐变性

除形成连续固熔体外,二元以上晶体化合物有固定的原子或分子比,因此它们的性质变化是非连续的。但玻璃则不同,在玻璃形成范围内,成分可以连续变化。图 1-1 为 R_2O-SiO_2 系玻璃分子体积的变化。由图可见,分子体积随 R_2O 的增加或者连续下降(加入 Li_2O 或 Na_2O 时),或者连续增加(加入 K_2O 时)。由于这种变化的连续性,因此在大部分情况下,玻璃的一些物理性质是玻璃中所含各氧化物特定的部分性质之和。利用玻璃性质的加和性可以计算已知成分玻璃的性质。

4. 固态和熔融态间转化的渐变性和可逆性

玻璃在固态和熔融态之间的转变是可逆的,其物理化学性质的变化是连续的和渐变的。

当物质由熔体向固体转化时,如果是结晶过程,则系统中必有新相出现,在结晶温度,许多性质会发生突变。但当熔体向固态玻璃转化时,是在较宽的温度范围内完成的,随温度下降熔体黏度剧增,最后形成固态玻璃,不会有新的晶相出现。从熔体向固态玻璃转变的温度(通常称为 T_g)取决于玻璃的成分,也与冷却速度有关:一般在几十至几百摄氏度的范围内波动。因而玻璃没有固定的熔点,而只存在一个软化温度范围。同样,玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的,具有可逆性。

以物质的内能与体积为例,它们随温度变化的曲线如图 1-2 所示。

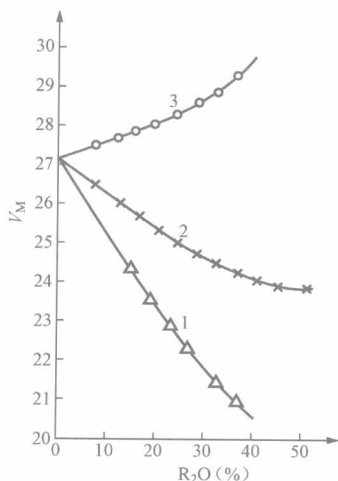


图 1-1 R_2O-SiO_2 系玻璃 R_2O 分子百分含量与分子体积的关系
1— Li_2O ; 2— Na_2O ; 3— K_2O

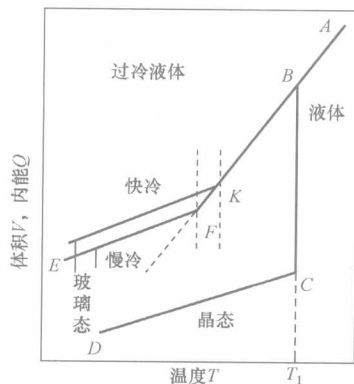


图 1-2 物质内能与体积随温度的变化

从图中可以看出,若将熔体 A 逐渐冷却,熔体将沿 AB 收缩,内能减小,达到熔点 T 时,固化为晶体,此时内能 Q , 体积 V 以及其他一些物理化学性质会发生突然变化 (BC)。当全部熔体都晶化后(即达到 C 点后),温度再降低时,晶体体积及内能就沿 CD 减小。显然当熔体冷却转变成晶体时,在 T 出现突变。而熔体 A 冷却形成玻璃时,其内能和体积等

性质是连续地逐渐变化（在 T 时沿 BK 变为过冷液体）， KF 称为转变区。图中还可看出，玻璃的体积（包括密度、折射率、黏度等性质）与温度变化快慢有关。降温速度大，形成的玻璃体积变大。

上述四点特性是玻璃态物质所特有的。因此，玻璃的物理化学性质除了随成分变化外，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。对成分确定的玻璃来说，一定的热历史必然有其相应的结构状态，从而必然反映在它外部的性质。例如图 1-2 中，快冷的玻璃较慢冷玻璃具有较大的体积。在转变温度范围内（指从 T_g 到软化温度范围）某一温度保温，随着保温时间的增加，快冷玻璃体积逐渐减小，而慢冷玻璃的体积则会逐渐增大，最后趋向一个平衡值。玻璃的黏度、密度、电阻等亦有这种情况。显然，这些现象都和玻璃的热历史密切相关。

1.1.2 玻璃的分类

玻璃的分类方式很多，常见的有按组成分类，按应用分类及按性能分类等方式。

1. 按组成分类

这是一种较严密的分类方法。该方法的特点是从名称上就直接反映了玻璃的主要组成和大概的结构、性质范围。文献资料中均采用这种分类方式。一般玻璃按组成分类有元素玻璃、氧化物玻璃及非氧化物玻璃三类。

(1) 元素玻璃。指由单一元素的原子构成的玻璃。有硫玻璃、硒玻璃等。

(2) 氧化物玻璃。借助氧桥形成聚合结构的玻璃均归入此类，它包括了当前已了解的大部分玻璃品种。这类玻璃在实际应用和理论研究上最为重要。

各组玻璃的名称是这样确定的：如果所讨论的玻璃为单一的氧化物组分，不含（或者质量分数低于 3%）其他如 M_2O_3 、 MO_2 、 M_2O_5 等氧化物，则组分的名称与玻璃的名称一致，例如石英玻璃（纯 SiO_2 组成）、硼氧玻璃（ B_2O_3 形成的玻璃）等。在所有其他情况下，则在玻璃生成氧化物为基础的“硅酸盐”、“硼酸盐”、“磷酸盐”等名称之前加上与所考虑组分相应的“铝”、“钛”、“硼”等字样。如果还有其他组分，则罗列时按它们在玻璃中的摩尔分数由小到大顺序排列。命名末尾总是主要玻璃生成氧化物的名称。例如“硼铝硅酸盐玻璃”是指玻璃中的主要生成物是 SiO_2 ，在考虑命名的氧化物中，占第二位的是 Al_2O_3 ，占第三位是 B_2O_3 。又如“铝硅硼酸盐玻璃”的名称是指 B_2O_3 起主要作用，占第二、第三位的分别是 SiO_2 和 Al_2O_3 。若一价或二价金属氧化物（ M_2O 或 MO ）作为考虑成分时，一般放在名称的最前面。因此玻璃的全称应该是：先列出一价元素氧化物（ Li_2O 、 Na_2O 等），再列出二价主族元素氧化物（ BeO 、 MgO 、 CaO 等）和副族元素氧化物（ ZnO 、 PbO 等），然后列出三价以上氧化物（按摩尔分数由小到大排列），最后是主要的玻璃生成氧化物。当玻璃中 M_2O 或 MO 氧化物有两种以上同时包含时，一般按分子量从小到大排列。例如，钠钙硅酸盐玻璃（ $Na_2O-CaO-SiO_2$ ）等。

当前研究得最多的是硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃。其他氧化物玻璃有：锗酸盐玻璃；碲酸盐和硒酸盐玻璃；铝酸盐和镓酸盐玻璃；砷酸盐、铋酸盐和铌酸盐玻璃；钛酸盐玻璃；钒酸盐玻璃等。

(3) 非氧化物玻璃。当前，这类玻璃主要有两类。

1) 卤化物玻璃能形成玻璃的卤素化合物远较氧化物少。玻璃结构中的连接桥是卤族元素。研究得较多的是氟化物玻璃(如 BeF_2 玻璃、 GdF_3 - BaF_2 - ZrF_4 玻璃、 NaF - BeF_2 玻璃等)和氯化物玻璃(如 ZnCl_2 玻璃、 ThCl_4 - NaCl - KCl 玻璃等)。

2) 硫族化合物玻璃除氧以外的第Ⅵ族元素为桥连接各种结构单元,可以形成一大类硫系玻璃(也包括桥元素单独形成的玻璃,如前已提及的元素玻璃)。它们分别是硫化物、硒化物玻璃,例如: As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Se_3 - As_2Te_3 等。

除了上面三类以外,还有氧化物和非氧化物的混合玻璃,如 BaF_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 玻璃、 PbO - ZnF_2 - TeO 玻璃、 As_2S_3 - As_2Se_3 - Sb_2O_3 玻璃等。

2. 按应用分类

按玻璃用途分类是日常生活中普遍采用的一种分类方法,它的优点在于直接指明了玻璃的主要用途及使用性能,通常有以下几类。

(1) 建筑玻璃主要包括各种平板玻璃、压延玻璃、钢化玻璃、磨光玻璃、夹层玻璃、中空玻璃等品种。

(2) 日用轻工玻璃包括瓶罐玻璃、器皿玻璃、保温瓶玻璃以及工艺美术玻璃等。

(3) 仪器玻璃在耐蚀、耐温方面要求高一些。主要有高硅氧玻璃(SiO_2 的质量分数大于 96%,用以代替石英玻璃作耐热仪器),高硼硅仪器玻璃(用于耐热玻璃仪器、化工反应器、管道、泵等),硼酸盐中性玻璃($\text{pH}=7$,用于注射器等),高铝玻璃(Al_2O_3 的质量分数为 20%~35%,用于燃烧管、高压水银灯、锅炉水表等),以及温度计玻璃等。

(4) 光学玻璃。无色光学玻璃按折射率和色散不同分为冕牌和火石玻璃两大类,共 18 类 141 个牌号,用于显微镜、望远镜、照相机、电视机及各种光学仪器。

有色光学玻璃共有 13 类 96 个牌号,用于各种滤色片、信号灯、彩色摄影机及各种仪器显示器。此外,在光学玻璃中还包括眼镜玻璃、变色玻璃等。

(5) 电真空玻璃主要用于电子工业,制造玻壳、芯柱、排气管及封接玻璃材料。按照膨胀系数范围分成石英玻璃、钨组玻璃、钼组玻璃、铂组玻璃以及中间玻璃、焊接玻璃等品种。

3. 按性能分类

目前这种分类方法一般用于一些专门用途的玻璃,它们具有某一方面的特定性能,从名称上就反映了玻璃所具有的特性及用途。

例如光学特性方面的光敏玻璃、声光玻璃、光色玻璃、高折射玻璃、低色散玻璃、反射玻璃、半透过玻璃;热学特性方面的热敏玻璃、隔热玻璃、耐高温玻璃、低膨胀玻璃;电学方面的高绝缘玻璃、导电玻璃、半导体玻璃、高介电性玻璃、超导玻璃;力学方面的高强玻璃、耐磨玻璃;化学稳定性方面的耐碱玻璃、耐酸玻璃等。

除了上述主要分类方法以外,也有按玻璃形态分类的,如泡沫玻璃、玻璃纤维、薄膜(片)玻璃等。或者按照外观分类,如无色玻璃、颜色玻璃、半透明玻璃、乳白玻璃等。

某些新品种玻璃是根据特殊用途专门研制的,其成分、性能、制造工艺均与一般工业和日用玻璃有所不同,它们往往被归入专门的一类,叫做特种玻璃。比如在 20 世纪 50 年代问世的微晶玻璃,以及近年出现的激光玻璃,超声延迟线玻璃、光导纤维玻璃、生物玻璃、金属玻璃、非线性光学玻璃等。

1.2 玻璃的组成与结构

1.2.1 玻璃的结构学说

研究玻璃态物质的结构，不仅可以丰富物质结构理论，而且对于探索玻璃态物质的组成、结构、缺陷和性能之间的关系，进而指导工业生产及制备预计性能的玻璃都有重要的实际意义。

玻璃结构是指玻璃中的质点在空间的几何配置、有序程度及它们彼此间的结合状态。基于玻璃态是处于热力学不稳定状态的事实，玻璃的成分，玻璃形成的热历史都会对其结构产生影响，进而显示出种种不同的物理化学性能。人们对玻璃结构的认识，是一个实践，认识，再实践，再认识并不断深化的过程。多年以来，学者们提出过各种有关玻璃结构的假说，从不同角度揭示了玻璃态物质结构的局部规律。门捷列夫最早提出，玻璃是无定形物质，没有固定化学组成，与合金类似。泰曼（Tam man）把玻璃看成过冷液体。索克曼（Sackman）等提出玻璃基本结构单元是具有一定化学组成的分子聚合体。蒂尔顿（Tilton）在1975年提出的玻子理论，认为玻子是由二十个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的一个单元。这种在晶体中不可能存在的五角对称是 SiO_2 形成玻璃的原因，他根据这一论点成功计算出石英玻璃的密度。此外，提出玻璃结构假说的还有依肯（Eckert）的核前群理论，阿本的离子配位假说等。但目前影响最大的是查哈里阿生（Zachariasen）的“无规则网络学说”和列别捷夫的“晶子学说”。现分述如下。

1. 无规则网络学说

1932年，查哈里阿生借助结晶化学原理，并参照玻璃的某些性能（如硬度、热传导、电绝缘性等）与对应晶体的相似性提出了无规则网络学说。他认为玻璃的结构与相应的晶体结构相似，形成连续的三维空间网络结构。它们的结构单元是相同的，但玻璃的网络是不规则的，非周期性的，因而它的内能大于晶体。例如硅酸盐中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，在晶体中呈有序排列，而在玻璃中则形成无序的网络，每个四面体仅对邻近的四面体保持着一定的取向上的规律性，离开这个四面体越远，逐渐失去这种规律性而随意排布，如图1-3所示。

根据可以形成网络的键合类型，查哈里阿生提出下列形成氧化物玻璃的四个条件。

- (1) 阳离子的配位数要小，为3~4。
- (2) 一个氧离子不能与多于2个阳离子相连。
- (3) 氧多面体之间只能共角，不能共边或共面。
- (4) 每个氧多面体必须最少有三个角与另一多面体共有。

R_2O_3 、 RO_2 、 R_2O_5 类型氧化物能符合上述条件，如 B_2O_3 、 As_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 及 P_2O_5 等。而 R_2O 、 RO 等类型氧化物不能满足上述条件，无法单独形成网络，因此不能形成玻璃，如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 BaO 等。如果硅酸盐玻璃中存在碱金属或碱土金属氧化物，它们引入的氧离子将使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键断裂，使原来某些与两个硅键合的氧（桥氧）变为仅与一个硅

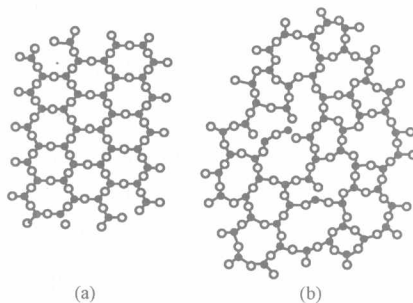


图1-3 石英晶体结构模型和石英玻璃结构模型示意图

(a) 石英晶体结构模型；(b) 石英玻璃结构模型

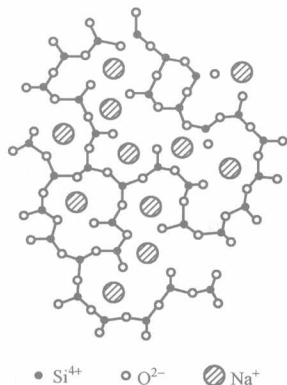


图 1-4 钠硅酸盐玻璃
结构示意图

键合的氧（非桥氧），而碱金属离子或碱土金属离子则填充在非桥氧附近的网络外空隙处。图 1-4 为钠硅酸盐玻璃结构示意图。后来通过一系列 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排列的连续性、均匀性和无序性。较好地说明了玻璃的各向同性，以及玻璃性质随成分变化的连续性等基本特性。

2. 晶子学说

1921 年列别捷夫提出了晶子学说，他认为玻璃结构中存在微晶体，它们不同于正常晶格的微小晶体，而是晶格极度变形的极微小的有序排列区域。晶子与晶子之间由无定形中间层隔离，即分散在无定形介质中，从晶子部分到无定形部分是逐渐过渡的，两者之间并无明显界线。玻璃的 X 射线衍射峰的位置与相应晶体基本相同也证实了晶子学说的论点。这个学说正确地指出了玻璃中存在有规则的排列区域，亦即有一定的有序区域，这构成了学说的合理部分。

由上述可见，无规则网络学说着重说明了玻璃结构的连续性，无序性和均匀性，而晶子学说则比较强调玻璃的微不均匀性和有序性。实际上两种学说从不同角度反映了玻璃结构这个较复杂问题的两个方面，随着研究的深入，两个学说的支持者相互汲取了对方合理部分而有所靠近。当前比较统一的看法是：玻璃结构具有近程有序，远程无序的特点，就是说在宏观上是均匀和无序的，微观上却又是微不均匀和有序的。

由上述可见，无规则网络学说着重说明了玻璃结构的连续性，无序性和均匀性，而晶子学说则比较强调玻璃的微不均匀性和有序性。实际上两种学说从不同角度反映了玻璃结构这个较复杂问题的两个方面，随着研究的深入，两个学说的支持者相互汲取了对方合理部分而有所靠近。当前比较统一的看法是：玻璃结构具有近程有序，远程无序的特点，就是说在宏观上是均匀和无序的，微观上却又是微不均匀和有序的。

1.2.2 玻璃的组成与结构

根据无规则网络结构学说，氧化物玻璃在玻璃结构中一般分为三类：网络形成体、网络外体（或称作调整体）和网络中间体。

1. 网络形成体

能单独形成玻璃，在玻璃中形成各自特有的网络体系氧化物，称为玻璃的网络形成体。如 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 As_2O_3 等。

以 F 代表网络形成离子，则 F—O 键是共价键与离子键的混合键，键的离子性约占 50% 左右；F—O 的单键能较大，一般大于 335 kJ/mol；阳离子（F）的配位数是 3 或 4，阴离子 O^{2-} 的配位数为 2；构成的配位多面体 $[\text{FO}_4]$ 或 $[\text{FO}_3]$ 一般以顶角相连，见表 1-1。

硅氧键强相当大，约为 443.5 kJ/mol，整个硅氧四面体正负电荷重心重合，不带极性。石英玻璃完全由硅氧四面体构成的三维架状结构，使其具有机械强度高、热膨胀系数小、耐热、介电性能和化学稳定性好等优良性质。

单组分 B_2O_3 玻璃的基本结构单元是由一个 B^{3+} 离子和三个 O^{2-} 离子组成的 $[\text{BO}_3]$ 三角体。单组分硼氧玻璃软化点低（约 450℃），化学稳定性差（空气中易潮解），热膨胀系数高（约为 $1.5 \times 10^{-5}/\text{K}$ ），因而没有实用价值。

需要注意的是，硼氧键能很大（略大于硅氧键），但 B_2O_3 玻璃的物理化学性能却比 SiO_2 玻璃差得多，主要是由 B_2O_3 玻璃的层状（或链状）结构决定的。尽管在 B_2O_3 玻璃同一层（或链）中有强的 B—O 键，但层间（或链间）是由很弱的分子引力（范德瓦耳兹力）维系在一起的，成为结构中的薄弱环节，导致 B_2O_3 玻璃的性能比 SiO_2 玻璃差得多。