

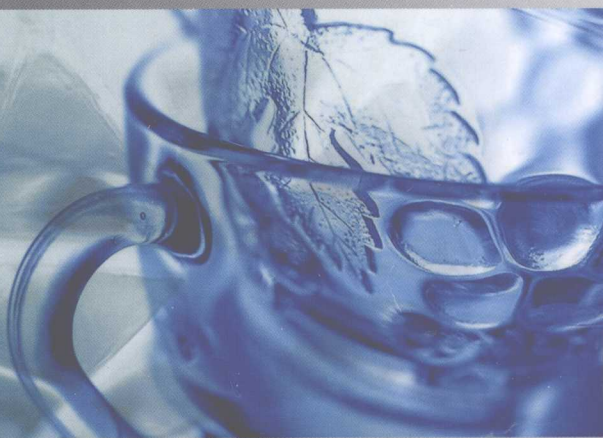


GAODENG XUEXIAO ZHUANYE JIAOCAI

• 高等学校专业教材 •

# 新编玻璃工艺学

田英良 孙诗兵 主编



中国轻工业出版社

国家“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

教育部高等学校轻工类学科专业教学指导委员会推荐教材

中国轻工业出版社出版

北京 100070

（北京）010-63901082

http://www.clip.com.cn

ISBN 978-7-5022-9090-3

定价：38.00元

高等学校专业教材

# 新编玻璃工艺学

田英良 孙诗兵 主编

本书可作为轻工类相关专业本科教材，也可供从事玻璃生产的技术人员参考。

中国轻工业出版社北京分社（北京）出版

（北京）010-63901082

http://www.clip.com.cn

ISBN 978-7-5022-9090-3

定价：38.00元



中国轻工业出版社

北京 100070

010-63901082

http://www.clip.com.cn

## 图书在版编目 (CIP) 数据

新编玻璃工艺学/田英良, 孙诗兵主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2009. 6

高等学校专业教材

ISBN 978-7-5019-6851-0

I. 新… II. ①田…②孙… III. 玻璃-生产工艺-高等学校-教材 IV. TQ171.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 016164 号

责任编辑: 李建华 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计  
版式设计: 王超男 责任校对: 李靖 责任监印: 张可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 河北省高碑店市鑫昊印刷有限责任公司

经销: 各地新华书店

版次: 2009 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 30.5

字数: 714 千字 插页: 4

书号: ISBN 978-7-5019-6851-0 定价: 68.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119845 65128898 传真: 85113293

网址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: [club@chlip.com.cn](mailto:club@chlip.com.cn)

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

60895J1X101ZBW

# 《新编玻璃工艺学》

## 参编单位、人员及分工

主编：田英良 孙诗兵

主审：沈长治 王承遇

### 参编单位及编写人员

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| 中南大学             | 卢安贤                 |
| 同济大学             | 杨志强                 |
| 浙江大学             | 邱建荣 韩高荣             |
| 东华大学             | 宁 伟                 |
| 燕山大学             | 刘世民                 |
| 北京工业大学           | 田英良 孙诗兵             |
| 长春理工大学           | 吕景文 肖生春             |
| 华东理工大学           | 薛明俊                 |
| 武汉理工大学           | 何 峰                 |
| 陕西科技大学           | 刘新年                 |
| 河南理工大学           | 张战营                 |
| 大连工业大学           | 王承遇 史 非 刘敬肖         |
| 山东轻工业学院          | 张梅梅 刘建安             |
| 中科院上海光机所         | 胡丽丽                 |
| 中国中轻国际工程有限公司     | 梁德海                 |
| 中国建筑材料科学研究总院     | 马眷荣 祖成奎 黄幼榕 左 岩 张保军 |
| 中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司 | 姜 宏 王桂荣 赵会峰         |

### 章节编写分工表

|      |                                 |
|------|---------------------------------|
| 第1章  | 邱建荣 卢安贤 田英良                     |
| 第2章  | 胡丽丽 田英良 孙诗兵                     |
| 第3章  | 何 峰 祖成奎 孙诗兵                     |
| 第4章  | 田英良 刘新年 史 非 吕景文 肖生春 刘敬肖 马眷荣 黄幼榕 |
| 第5章  | 田英良 刘新年                         |
| 第6章  | 王承遇 田英良 孙诗兵                     |
| 第7章  | 田英良 张战营 张梅梅 刘建安 孙诗兵             |
| 第8章  | 田英良 杨志强 宁 伟 薛明俊                 |
| 第9章  | 田英良 孙诗兵 刘世民                     |
| 第10章 | 孙诗兵 左 岩 韩高荣                     |
| 第11章 | 田英良 孙诗兵 张保军                     |
| 第12章 | 姜 宏 田英良 赵会峰 王桂荣                 |
| 第13章 | 梁德海 田英良                         |
| 附录   | 田英良 孙诗兵 王承遇                     |

## 前 言

玻璃的发现及生产制造已有 5000 年的悠久历史，它几乎伴随着人类文明发展的整个历程。至今，玻璃品种不断丰富，大规模工业生产也有 100 多年历史。玻璃具有广泛的用途，如窗玻璃、器皿玻璃、瓶罐玻璃、眼镜玻璃、光学镜头、激光器、针剂瓶、光伏电池基板、热水器集热管、液晶显示器基板玻璃、幕墙玻璃、汽车风挡等，不胜枚举。

近 20 年来，玻璃在信息、通讯、能源、航天、电子和生物医药等新领域也发挥着重要的作用。自 20 世纪 90 年代，中国已经是名副其实的玻璃生产大国，玻璃品种最多，产量最大，但是在生产质量、高端产品、研发技术与水平等方面与玻璃强国还有较大差距。

随着科学技术的迅速发展，人类对玻璃材料的认知在不断地完善，诞生了一系列研究成果，加深了人们对玻璃的组成、结构、性能三者之间关系的认识，随着玻璃学科与相关学科的交融，科研人员不断地探索玻璃新品种和新工艺，如金属玻璃和镀膜玻璃等，促进了玻璃科学及玻璃材料的发展。

为了更好地适应玻璃科学技术发展的需要，本编写组在编写本书时集合了国内的玻璃专家及学者，在原轻工版《玻璃工艺学》(1982)的基础上，广泛地参考了国内外有关资料，对玻璃的基本理论、基本知识、新工艺、玻璃品种等作了大量补充和完善。

本书基本特点：①在玻璃工艺原理方面进行了系统的补充和完善，加强了玻璃结构理论的阐述，补充了微晶玻璃系统、金属玻璃和制备方法，加强了玻璃结构研究方法的介绍；②加强了玻璃性能的阐述和测试方法的介绍，满足技术人员对性能测量原理的理解；③增加了玻璃成分设计，可以解决玻璃技术人员在玻璃成分设计方面的茫然，建立玻璃成分与性能的数学关系，更好地满足玻璃新产品的开发需要，涉及的玻璃性能参数达 10 多项；④补充了一些玻璃新品种的成形工艺与加工方法，为玻璃技术人员开阔视野和提供新思路；⑤在玻璃缺陷与控制方面，收集了更多缺陷图片，让读者对缺陷类型有更直观的认识；⑥在附录中收集和精选了国内外 14 大类玻璃品种的 800 多个玻璃化学组成和性能参数，相信这些资料会使读者在实践中受益。

本书以玻璃工艺原理及玻璃工艺过程为主线来阐述各个章节，力求理论结合实际，成分设计与产品性能相结合，生产技术与检测技术相结合，现代技术与传统工艺相结合；并依据科学发展观的要求，将玻璃工业的节能减排与环境保护相结合，将循环经济与玻璃固废相结合。本书内容丰富，文字简练，图表信息量大，实用性强，可以作为大专院校材料科学与工程专业、无机非金属材料专业的基础教材和教学参考书，也可供玻璃工业、建材工业、建筑工业、硅酸盐工业、化学工业、电真空工业等行业的科技人员、管理人员和技术工人使用。

本书编写过程中，得到了广大的玻璃界前辈及企事业单位的支持，得到了中国轻工业出版社李建华编辑的帮助，沈长治和王承遇两位老先生对本书的组稿和编写进行了系统的指导、修改和审阅，中国科学院上海光学精密机械研究所姜中宏院士对第 2 章进行审阅并提出修改意见，北京玻璃集团总工程师梅德馨审阅了本书大部分章节，在此一并表示

感谢!

尽管本编写组集合了国内众多的相关领域的玻璃专家和学者进行本书的编写,但限于编写时间的仓促、文字篇幅限制和资料收集的遗漏等原因,可能会存在疏漏、失误和不足之处,敬请广大读者提出批评和指正。

编者: 周克良

2008年8月

# 目 录

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| <b>第 1 章 玻璃的定义与结构</b> ..... | 1  |
| 1.1 玻璃的定义 .....             | 1  |
| 1.2 玻璃的通性 .....             | 2  |
| 1.3 玻璃的结构 .....             | 3  |
| 1.3.1 玻璃的结构理论 .....         | 3  |
| 1.3.2 传统玻璃结构 .....          | 5  |
| 1.3.3 重金属氧化玻璃的结构 .....      | 12 |
| 1.3.4 非氧化物玻璃的结构 .....       | 14 |
| 1.3.5 金属玻璃的结构 .....         | 15 |
| 1.3.6 有机玻璃的结构 .....         | 15 |
| 1.4 玻璃组成、结构、性能之间的关系 .....   | 16 |
| 1.4.1 玻璃的阳离子分类 .....        | 16 |
| 1.4.2 玻璃组成对结构的影响 .....      | 17 |
| 1.4.3 结构因素对玻璃性质的影响 .....    | 17 |
| 1.5 玻璃结构的研究方法 .....         | 21 |
| <b>第 2 章 玻璃的形成与规律</b> ..... | 25 |
| 2.1 玻璃形成物质 .....            | 25 |
| 2.1.1 结晶化学理论 .....          | 25 |
| 2.1.2 氧化物在玻璃中的作用 .....      | 27 |
| 2.2 玻璃形成方法 .....            | 31 |
| 2.2.1 熔体冷却法 .....           | 31 |
| 2.2.2 气相制备技术 .....          | 32 |
| 2.2.3 液相制备技术 .....          | 32 |
| 2.2.4 固相制备技术 .....          | 34 |
| 2.3 玻璃形成热力学 .....           | 34 |
| 2.4 玻璃形成动力学 .....           | 34 |
| 2.5 玻璃形成范围 .....            | 37 |
| 2.5.1 一元系统玻璃 .....          | 37 |
| 2.5.2 二元系统玻璃 .....          | 37 |
| 2.5.3 三元系统玻璃 .....          | 39 |
| 2.6 金属玻璃 .....              | 47 |
| 2.6.1 金属玻璃的形成能力 .....       | 48 |
| 2.6.2 金属玻璃的制备技术 .....       | 48 |
| 2.6.3 金属玻璃的性能与应用 .....      | 50 |
| <b>第 3 章 玻璃的分相与析晶</b> ..... | 52 |
| 3.1 玻璃分相 .....              | 52 |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 3.1.1      | 两种分相结构及机理   | 53        |
| 3.1.2      | 二元系统玻璃分相  | 55        |
| 3.1.3      | 三元系统玻璃分相  | 56        |
| 3.1.4      | 玻璃分相原因  | 57        |
| 3.1.5      | 分相对玻璃性能的影响  | 58        |
| 3.2        | 玻璃析晶  | 61        |
| 3.2.1      | 成核过程  | 61        |
| 3.2.2      | 晶体生长  | 65        |
| 3.2.3      | 影响玻璃析晶的因素   | 65        |
| 3.3        | 玻璃的析晶缺陷   | 66        |
| 3.3.1      | 玻璃析晶缺陷产生的原因   | 66        |
| 3.3.2      | 影响玻璃析晶缺陷产生的因素   | 67        |
| 3.4        | 微晶玻璃  | 69        |
| 3.4.1      | 低膨胀锂铝硅微晶玻璃  | 69        |
| 3.4.2      | CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系统微晶玻璃 | 71        |
| 3.4.3      | MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系统微晶玻璃 | 74        |
| 3.4.4      | 磷硅酸盐微晶玻璃  | 78        |
| 3.5        | 微晶玻璃的制备工艺方法   | 80        |
| 3.5.1      | 熔体析晶法   | 80        |
| 3.5.2      | 烧结法   | 82        |
| 3.5.3      | 溶胶-凝胶法  | 83        |
| <b>第4章</b> | <b>玻璃的性质</b>  | <b>86</b> |
| 4.1        | 玻璃的密度   | 86        |
| 4.1.1      | 玻璃密度与成分的关系  | 86        |
| 4.1.2      | 玻璃密度与温度及热历史的关系  | 87        |
| 4.1.3      | 玻璃密度与压力的关系  | 88        |
| 4.1.4      | 玻璃密度的测量方法   | 88        |
| 4.2        | 玻璃的黏度   | 88        |
| 4.2.1      | 玻璃黏度与温度的关系  | 90        |
| 4.2.2      | 玻璃黏度与玻璃组成的关系  | 90        |
| 4.2.3      | 玻璃黏度与生产的关系  | 92        |
| 4.2.4      | 玻璃黏度的计算方法   | 93        |
| 4.2.5      | 玻璃黏度的测量方法   | 95        |
| 4.3        | 玻璃的表面张力   | 98        |
| 4.3.1      | 玻璃表面张力的物理含义及应用  | 98        |
| 4.3.2      | 玻璃表面张力的影响因素   | 99        |
| 4.3.3      | 玻璃表面润湿性及影响因素  | 101       |
| 4.4        | 玻璃的表面性质   | 102       |
| 4.4.1      | 玻璃表面结构和表面成分   | 102       |
| 4.4.2      | 玻璃表面的离子交换   | 104       |
| 4.4.3      | 玻璃的表面吸附   | 105       |
| 4.5        | 玻璃的力学性质   | 105       |



|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| 4.5.1 玻璃的力学基本概念 .....       | 105        |
| 4.5.2 玻璃的机械强度 .....         | 109        |
| 4.6 玻璃的热学性质 .....           | 113        |
| 4.6.1 玻璃的热膨胀系数 .....        | 113        |
| 4.6.2 玻璃的比热容 .....          | 117        |
| 4.6.3 玻璃的导热系数 .....         | 119        |
| 4.6.4 玻璃的热稳定性 .....         | 121        |
| 4.7 玻璃的电学性质 .....           | 123        |
| 4.7.1 玻璃的导电性 .....          | 123        |
| 4.7.2 玻璃的介电性 .....          | 128        |
| 4.7.3 玻璃电性能的测量方法 .....      | 131        |
| 4.8 玻璃的光学性能 .....           | 134        |
| 4.8.1 玻璃的折射率 .....          | 134        |
| 4.8.2 玻璃的光学常数 .....         | 139        |
| 4.8.3 玻璃的反射、吸收和透过 .....     | 139        |
| 4.9 玻璃的化学稳定性 .....          | 143        |
| 4.9.1 玻璃的侵蚀机理 .....         | 143        |
| 4.9.2 影响玻璃化学稳定性的因素 .....    | 146        |
| 4.9.3 玻璃化学稳定性的测量 .....      | 152        |
| <b>第5章 玻璃着色与脱色 .....</b>    | <b>153</b> |
| 5.1 玻璃颜色概述 .....            | 153        |
| 5.2 玻璃颜色的表征方法 .....         | 154        |
| 5.2.1 颜色三要素 .....           | 154        |
| 5.2.2 色度图与色坐标 .....         | 154        |
| 5.2.3 孟塞尔色系 .....           | 157        |
| 5.2.4 CIE Lab 颜色空间与色差 ..... | 159        |
| 5.3 玻璃着色机理 .....            | 161        |
| 5.3.1 离子着色 .....            | 161        |
| 5.3.2 金属胶体着色 .....          | 170        |
| 5.3.3 硫、硒及化合物着色 .....       | 172        |
| 5.3.4 玻璃其它着色方法 .....        | 177        |
| 5.4 玻璃脱色 .....              | 179        |
| 5.4.1 玻璃的脱色原理 .....         | 179        |
| 5.4.2 硒钴脱色中的问题 .....        | 180        |
| <b>第6章 玻璃成分设计 .....</b>     | <b>182</b> |
| 6.1 玻璃成分概述 .....            | 182        |
| 6.1.1 玻璃成分表示方法 .....        | 182        |
| 6.1.2 玻璃的牌号与命名 .....        | 183        |
| 6.2 玻璃成分设计 .....            | 184        |
| 6.2.1 玻璃成分设计原则 .....        | 185        |
| 6.2.2 玻璃成分设计方法 .....        | 188        |
| 6.3 玻璃性能计算 .....            | 195        |

|                       |                                   |     |
|-----------------------|-----------------------------------|-----|
| 6.3.1                 | 玻璃密度的计算                           | 195 |
| 6.3.2                 | 玻璃热膨胀系数的计算                        | 196 |
| 6.3.3                 | 玻璃比热容的计算                          | 200 |
| 6.3.4                 | 玻璃热导率的计算                          | 201 |
| 6.3.5                 | 玻璃光学性质的计算                         | 203 |
| 6.3.6                 | 玻璃吸收 X 射线和 $\gamma$ 射线性质的计算       | 206 |
| 6.3.7                 | 玻璃机械性质的计算                         | 211 |
| 6.3.8                 | 玻璃电学性质的计算                         | 218 |
| 6.3.9                 | 玻璃化学稳定性的计算                        | 221 |
| 6.3.10                | 玻璃黏度的计算                           | 222 |
| 6.3.11                | 玻璃表面张力的计算                         | 225 |
| 6.3.12                | 玻璃熔化温度的计算                         | 227 |
| 6.3.13                | 玻璃析晶性能的计算                         | 233 |
| <b>第 7 章 玻璃用原料与配料</b> |                                   | 240 |
| 7.1                   | 主要原料                              | 240 |
| 7.1.1                 | SiO <sub>2</sub> 原料               | 240 |
| 7.1.2                 | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 原料  | 242 |
| 7.1.3                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 原料 | 243 |
| 7.1.4                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 原料  | 245 |
| 7.1.5                 | Na <sub>2</sub> O 原料              | 246 |
| 7.1.6                 | K <sub>2</sub> O 原料               | 248 |
| 7.1.7                 | Li <sub>2</sub> O 原料              | 248 |
| 7.1.8                 | CaO 原料                            | 249 |
| 7.1.9                 | MgO 原料                            | 250 |
| 7.1.10                | BaO 原料                            | 251 |
| 7.1.11                | ZnO 原料                            | 251 |
| 7.1.12                | PbO 原料                            | 252 |
| 7.1.13                | BeO 原料                            | 252 |
| 7.1.14                | SrO 原料                            | 253 |
| 7.1.15                | CdO 原料                            | 253 |
| 7.1.16                | GeO <sub>2</sub> 原料               | 253 |
| 7.1.17                | TiO <sub>2</sub> 原料               | 253 |
| 7.1.18                | ZrO <sub>2</sub> 原料               | 253 |
| 7.2                   | 辅助原料                              | 254 |
| 7.2.1                 | 澄清剂                               | 254 |
| 7.2.2                 | 着色剂                               | 256 |
| 7.3                   | 脱色剂                               | 259 |
| 7.3.1                 | 化学脱色剂                             | 259 |
| 7.3.2                 | 物理脱色剂                             | 259 |
| 7.4                   | 乳浊剂                               | 261 |
| 7.4.1                 | 氟化合物                              | 261 |
| 7.4.2                 | 磷酸盐                               | 261 |

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| 7.4.3 锡化合物 .....          | 261        |
| 7.4.4 氧化砷和氧化铋 .....       | 261        |
| 7.5 助熔剂 .....             | 262        |
| 7.5.1 氟化合物 .....          | 262        |
| 7.5.2 硼化合物 .....          | 262        |
| 7.5.3 硝酸盐 .....           | 262        |
| 7.5.4 钡化合物 .....          | 262        |
| 7.6 氧化剂与还原剂 .....         | 262        |
| 7.7 碎玻璃 .....             | 263        |
| 7.8 配合料的计算 .....          | 264        |
| 7.9 配合料的要求 .....          | 268        |
| 7.10 配合料的制备 .....         | 269        |
| 7.10.1 配合料的称量 .....       | 269        |
| 7.10.2 配合料的混合 .....       | 270        |
| 7.10.3 配合料的运输与贮存 .....    | 271        |
| 7.11 配合料的质检 .....         | 271        |
| <b>第8章 玻璃的熔制与窑炉 .....</b> | <b>273</b> |
| 8.1 玻璃的熔制过程 .....         | 273        |
| 8.1.1 硅酸盐形成 .....         | 274        |
| 8.1.2 玻璃的形成 .....         | 277        |
| 8.1.3 玻璃液的澄清 .....        | 279        |
| 8.1.4 玻璃液的均化 .....        | 290        |
| 8.1.5 玻璃液的冷却 .....        | 292        |
| 8.2 玻璃熔制的化学反应 .....       | 293        |
| 8.3 玻璃熔制的配合料挥发 .....      | 294        |
| 8.4 玻璃熔制的影响因素 .....       | 296        |
| 8.5 玻璃熔窑类型 .....          | 299        |
| 8.5.1 坩埚窑 .....           | 299        |
| 8.5.2 火焰池窑 .....          | 301        |
| 8.5.3 电加热的池窑 .....        | 307        |
| 8.6 玻璃熔制温度制度 .....        | 312        |
| 8.7 玻璃熔制强制均化方法 .....      | 314        |
| 8.7.1 机械搅拌 .....          | 314        |
| 8.7.2 池底鼓泡 .....          | 317        |
| 8.7.3 辅助电熔 .....          | 320        |
| 8.7.4 全氧燃烧 .....          | 321        |
| <b>第9章 玻璃的成形 .....</b>    | <b>323</b> |
| 9.1 玻璃成形原理 .....          | 323        |
| 9.1.1 玻璃黏度 .....          | 323        |
| 9.1.2 玻璃表面张力 .....        | 323        |
| 9.1.3 玻璃热学性质 .....        | 324        |

|               |                     |            |
|---------------|---------------------|------------|
| 9.2           | 玻璃成形制度 .....        | 324        |
| 9.3           | 玻璃成形方法 .....        | 329        |
| 9.3.1         | 机械供料 .....          | 329        |
| 9.3.2         | 压制法 .....           | 333        |
| 9.3.3         | 吹制法 .....           | 333        |
| 9.3.4         | 拉制法 .....           | 334        |
| 9.3.5         | 压延法 .....           | 343        |
| 9.3.6         | 浇铸法 .....           | 343        |
| 9.3.7         | 烧结法 .....           | 344        |
| 9.3.8         | 离心法 .....           | 344        |
| 9.3.9         | 喷吹法 .....           | 345        |
| 9.3.10        | 滚制成球法 .....         | 345        |
| <b>第 10 章</b> | <b>玻璃的加工 .....</b>  | <b>347</b> |
| 10.1          | 玻璃冷加工 .....         | 347        |
| 10.1.1        | 研磨和抛光 .....         | 347        |
| 10.1.2        | 切割、喷砂、钻孔与切削 .....   | 353        |
| 10.2          | 玻璃热加工 .....         | 354        |
| 10.2.1        | 玻璃制品的热加工原理 .....    | 355        |
| 10.2.2        | 玻璃制品热加工的主要方法 .....  | 355        |
| 10.3          | 玻璃表面处理 .....        | 357        |
| 10.3.1        | 玻璃的化学蚀刻 .....       | 357        |
| 10.3.2        | 化学抛光 .....          | 358        |
| 10.3.3        | 表面金属涂层 .....        | 359        |
| 10.3.4        | 表面导电膜 .....         | 361        |
| 10.3.5        | 表面憎水涂层 .....        | 362        |
| 10.3.6        | 表面着色 .....          | 363        |
| 10.3.7        | 表面光学薄膜 .....        | 364        |
| 10.4          | 玻璃封接 .....          | 368        |
| 10.4.1        | 封接原理 .....          | 368        |
| 10.4.2        | 封接的形式 .....         | 370        |
| 10.5          | 玻璃强化处理 .....        | 371        |
| 10.5.1        | 物理强化 .....          | 371        |
| 10.5.2        | 化学强化 .....          | 372        |
| <b>第 11 章</b> | <b>玻璃的热处理 .....</b> | <b>375</b> |
| 11.1          | 玻璃应力 .....          | 375        |
| 11.1.1        | 玻璃中的热应力 .....       | 375        |
| 11.1.2        | 玻璃中的结构应力与机械应力 ..... | 377        |
| 11.1.3        | 玻璃中应力的表示与测量方法 ..... | 377        |
| 11.2          | 玻璃退火原理 .....        | 380        |
| 11.2.1        | 应力的松弛 .....         | 381        |
| 11.2.2        | 冷却时应力的控制 .....      | 382        |
| 11.3          | 玻璃退火制度制定 .....      | 383        |

|               |                         |            |
|---------------|-------------------------|------------|
| 11.3.1        | 加热阶段 .....              | 383        |
| 11.3.2        | 保温阶段 .....              | 383        |
| 11.3.3        | 慢冷阶段 .....              | 384        |
| 11.3.4        | 快冷阶段 .....              | 384        |
| 11.4          | 玻璃退火温度与玻璃组成关系 .....     | 385        |
| 11.4.1        | 奥霍琴经验公式法 .....          | 385        |
| 11.4.2        | 参考修正法 .....             | 385        |
| 11.5          | 玻璃退火温度的测定 .....         | 386        |
| 11.5.1        | 黏度计法 .....              | 386        |
| 11.5.2        | 热膨胀仪法 .....             | 386        |
| 11.5.3        | 差热法 .....               | 386        |
| 11.5.4        | 双折射法 .....              | 387        |
| <b>第 12 章</b> | <b>玻璃的缺陷与控制 .....</b>   | <b>388</b> |
| 12.1          | 玻璃中的气泡 .....            | 388        |
| 12.1.1        | 一次气泡 .....              | 389        |
| 12.1.2        | 二次气泡 .....              | 390        |
| 12.1.3        | 其它类气泡 .....             | 391        |
| 12.1.4        | 气泡的检验 .....             | 393        |
| 12.2          | 结石 .....                | 395        |
| 12.2.1        | 配合料结石 .....             | 395        |
| 12.2.2        | 耐火材料结石 .....            | 396        |
| 12.2.3        | 析晶结石 .....              | 398        |
| 12.2.4        | 硫酸盐夹杂物(碱性夹杂物) .....     | 400        |
| 12.2.5        | 黑色夹杂物(黑斑)与污染物 .....     | 401        |
| 12.2.6        | 浮法玻璃的 Sn 缺陷 .....       | 401        |
| 12.2.7        | 结石的检验 .....             | 402        |
| 12.3          | 条纹和节瘤 .....             | 404        |
| 12.3.1        | 条纹 .....                | 405        |
| 12.3.2        | 节瘤 .....                | 405        |
| 12.3.3        | 预防条纹和节瘤的措施 .....        | 406        |
| 12.3.4        | 条纹和节瘤的检验 .....          | 406        |
| <b>第 13 章</b> | <b>玻璃工艺的节能与环保 .....</b> | <b>408</b> |
| 13.1          | 节能背景及能源消耗状况 .....       | 408        |
| 13.2          | 国外玻璃行业节能减排技术及措施 .....   | 409        |
| 13.2.1        | 日本节能减排情况 .....          | 409        |
| 13.2.2        | 美国节能减排情况 .....          | 409        |
| 13.2.3        | 西欧节能减排情况 .....          | 410        |
| 13.3          | 现代玻璃窑炉的先进节能技术 .....     | 411        |
| 13.3.1        | 减少流液洞中玻璃液回流 .....       | 411        |
| 13.3.2        | 浅层澄清式窑坎 .....           | 413        |
| 13.3.3        | 减压澄清技术 .....            | 413        |
| 13.3.4        | 全氧燃烧技术 .....            | 414        |

|             |                     |     |
|-------------|---------------------|-----|
| 13.3.5      | 池底鼓泡技术              | 415 |
| 13.3.6      | 电助熔热坝技术             | 416 |
| 13.4        | 国内日用玻璃行业的节能政策       | 416 |
| 13.4.1      | 提倡茶色玻璃代替绿色玻璃        | 416 |
| 13.4.2      | 推行玻璃化学组成统一          | 417 |
| 13.4.3      | 增加碎玻璃掺入量            | 417 |
| 13.4.4      | 鼓励和推动玻璃瓶轻量化         | 418 |
| 13.5        | 玻璃工业污染              | 419 |
| 13.5.1      | 废气的污染               | 419 |
| 13.5.2      | 粉尘的污染               | 423 |
| 13.5.3      | 废水的污染               | 424 |
| 13.5.4      | 噪声的污染               | 424 |
| 13.6        | 玻璃工业污染的防治           | 425 |
| 13.6.1      | 废气污染的防治             | 425 |
| 13.6.2      | 粉尘污染的防治             | 429 |
| 13.6.3      | 废水污染的防治             | 430 |
| 13.6.4      | 噪声污染的防治             | 435 |
| 13.7        | 玻璃工业的清洁生产           | 436 |
| <b>参考文献</b> |                     | 440 |
| 附录一         | 国内外平板玻璃化学组成及性能一览表   | 443 |
| 附录二         | 国内外瓶罐玻璃化学组成及性能一览表   | 445 |
| 附录三         | 国内外器皿玻璃化学组成及性能一览表   | 447 |
| 附录四         | 国内外仪器玻璃化学组成及性能一览表   | 449 |
| 附录五         | 国内外光学玻璃化学组成及性能一览表   | 453 |
| 附录六         | 国内外眼镜玻璃化学组成及性能一览表   | 455 |
| 附录七         | 国内外耐热器皿玻璃化学组成及性能一览表 | 457 |
| 附录八         | 国内外颜色玻璃化学组成及性能一览表   | 459 |
| 附录九         | 国内外电光源玻璃化学组成及性能一览表  | 461 |
| 附录十         | 国内外封接玻璃化学组成及性能一览表   | 463 |
| 附录十一        | 国内外低熔点玻璃化学组成及性能一览表  | 465 |
| 附录十二        | 国内外医药玻璃化学组成及性能一览表   | 467 |
| 附录十三        | 国内外显示玻璃化学组成及性能一览表   | 469 |
| 附录十四        | 国内外玻璃纤维化学组成及性能一览表   | 471 |

# 第 1 章 玻璃的定义与结构

玻璃是具有悠久历史和优良特性的无机非金属材料，其用途十分广泛，几乎涉及国民经济建设的各个部门。玻璃的物理、化学性质不仅决定于其化学组成，而且还与玻璃的结构具有密切相关。只有充分认识和理解玻璃结构，掌握玻璃组成、结构、性能三者之间的内在规律，才能通过改变其化学组成、制备工艺和热处理条件，制备出符合使用性能要求的玻璃材料。

## 1.1 玻璃的定义

玻璃分为狭义玻璃和广义玻璃。

狭义玻璃是指熔融物在冷却过程中不发生结晶的无机物质，仅指无机玻璃，它包括氧化物玻璃、非氧化物玻璃、非晶半导体。

随着科学技术的进步，现代可以通过真空蒸镀、火焰喷射、溶胶凝胶、气相沉积、冲击波、中子辐照等方法来制备非晶态物质，显然，这些方法都不同于传统的熔融法。同时，除了无机玻璃外，也可用有机物或金属在特定条件下制备出玻璃。

广义玻璃是具有转变温度 ( $T_g$ ) 的非晶态材料，非晶态材料是指其原子排列在近程有序而远程无序，原子排列不具有平移周期性关系；当温度连续升高（或降低）时，在某个温度范围内发生明显结构变化，导致热膨胀系数、比热容等性质发生突变，这个温度范围所对应的性质转折点就是转变温度  $T_g$ ，如图 1-1 所示。非晶态材料包括无机玻璃、金属玻璃、有机玻璃等，其种类见表 1-1。

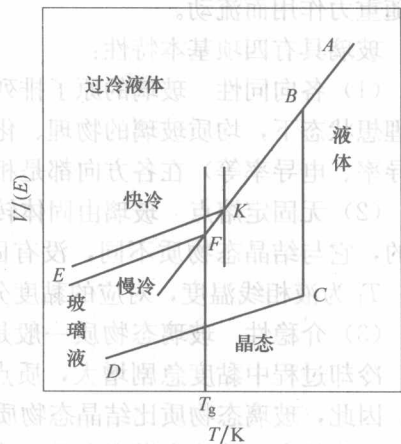


图 1-1 物质内能 (E)、体积 (V) 与温度变化关系图

表 1-1 非晶态材料的种类

| 种 类  | 材料特例     | 化学组成  |
|------|----------|---|
| 无机玻璃 | 石英玻璃     | $\text{SiO}_2$  |
|      | 平板玻璃     | $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$   |
|      | 光学玻璃     | $53\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 37\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5$ |
|      | 氟化物玻璃    | $\text{NaF-Bef}_2$  |
| 金属玻璃 | 软磁性合金    | $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$   |
|      | 高强度无定形合金 | $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  |
| 有机玻璃 | 环氧树脂     | $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3]_n$  |
| 无定形炭 | 炭黑、炭膜    | C   |

续表

| 种类      | 材料特例       | 化学组成   |
|---------|------------|--|
| 凝胶      | 硅胶         | SiO <sub>2</sub>                                   |
|         | 硅矾土        | SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| 非晶态半导体  |            |  |
| 硫系玻璃    | 静电复印用 Se 膜 | Se   |
|         | 显像管用光电导膜   | As <sub>40</sub> Se <sub>30</sub> Te <sub>30</sub> |
| 非晶态元素玻璃 | 光伏用无定形半导体  | Si, Ge   |

无机玻璃仅是非晶态固体中的一种，在加热或冷却时表现出玻璃转变特征的物质。只要结构上是非晶态固体，并且具有玻璃转变现象的物质均称为玻璃。本书重点围绕无机玻璃进行介绍。

## 1.2 玻璃的通性

玻璃是一种具有无规则结构的非晶态固体，其原子不像晶体那样在空间具有长程有序的排列，而近似于液体那样具有短程有序。玻璃像固体一样保持特定的外形，不像液体那样随重力作用而流动。

玻璃具有四项基本特性：

(1) 各向同性 玻璃的原子排列是无规则的，其原子在空间中具有统计上的均匀性。在理想状态下，均质玻璃的物理、化学性质（如折射率、硬度、弹性模量、热膨胀系数、热导率、电导率等）在各方向都是相同的。

(2) 无固定熔点 玻璃由固体转变为液体是在一定温度区域（即软化温度范围）内进行的，它与结晶态物质不同，没有固定的熔点。软化温度范围为  $T_g \sim T_1$ ， $T_g$  为转变温度， $T_1$  为液相线温度，对应的黏度分别为  $10^{13.4} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 、 $10^{4 \sim 6} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。

(3) 介稳性 玻璃态物质一般是由熔融体快速冷却而得到，从熔融态向玻璃态转变时，冷却过程中黏度急剧增大，质点来不及做有规则排列而形成晶体，没有释出结晶潜热，因此，玻璃态物质比结晶态物质含有较高的内能，其能量介于熔融态和结晶态之间，属于亚稳状态。从热力学观点看，玻璃是一种不稳定的高能量状态，必然存在向低能量状态转化的趋势，即有析晶倾向，所以，玻璃是一种亚稳态固体材料。

(4) 渐变性与可逆性 玻璃态物质从熔融状态到固体状态的过程是渐变的，其物理、化学性质的变化也是连续的和渐变的。这与熔体的结晶过程明显不同，结晶过程必然出现新相，在结晶温度点附近，许多性质会发生突变。而玻璃态物质从熔融状态到固体状态是在较宽温度范围内完成的，随着温度逐渐降低，玻璃熔体黏度逐渐增大，最后形成固态玻璃，但是过程中没有新相形成。相反玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的。

从图 1-1 可以看到，在结晶情况下，从熔融态（液态）到固态过程中，内能与体积在熔点处发生突变（沿 ABCD 变化），而冷却成玻璃时，其内能与体积却是逐渐变化（沿 ABKFE 变化）。当熔体冷却到 F 点时，开始固化成玻璃，这时的温度称为玻璃的转变温度  $T_g$ 。当玻璃组成不变时， $T_g$  与冷却速率有关，冷却越快， $T_g$  温度越高，因此， $T_g$  应该是一个与冷却速率有关的特征温度。



## 1.3 玻璃的结构

## 1.3.1 玻璃的结构理论

玻璃的结构是指组成玻璃的离子或原子在空间的基本几何构造单元。由于玻璃结构的复杂性，至今尚无统一玻璃结构理论。在 100 多年的玻璃结构研究过程中，有众多著名学者开展过玻璃结构研究。门捷列夫 (D. I. Mendeleev) 最早提出玻璃结构理论，认为玻璃是无定形物质，没有固定化学配比关系；1903 年塔曼 (G. Tamman) 对玻璃结构进行系统研究后，认为玻璃是过冷液体；现代晶体化学奠基人哥希密特 (V. M. Goldschmit)，于 1926 年利用晶体化学知识总结了阴阳离子半径之比为 2.5~5.0 时才能形成玻璃；1932 年查哈里森 (W. H. Zachariasen) 和瓦伦 (B. E. Warren) 利用 X 射线分析验证了无规则网络学说；1942 年笛采尔 (Dietzel) 发展了无规则网络学说，他不仅考虑到离子尺度及离子极化影响，还充分考虑了离子电荷因素，引入场强概念；1949 年史梅卡尔 (A. Smekal) 又考虑到玻璃化学键问题，认为玻璃属于离子-共价混合型键；1958 年韦尔 (W. A. Weyl) 运用络合物化学知识解释玻璃结构。目前能够较好解释玻璃性质，又能普遍被接受的玻璃结构学说是晶子学说和无规则网络学说。

## 1.3.1.1 晶子学说

1921 年，苏联学者列别捷夫 (A. A. Лебедев) 在研究硅酸盐玻璃退火时发现，在玻璃折射率随温度变化的曲线上 (图 1-2)，于 570°C 附近出现突然的变化，他把这一现象解释为玻璃中的石英“微晶”发生晶形转变所致。因为  $\beta$ -石英与  $\alpha$ -石英之间的转变温度为 573°C，他认为玻璃是由无数“晶子”所组成。

1930 年，兰德尔 (Randall) 认为玻璃由“晶子”和无定形物质两部分组成，“晶子”具有规则的原子排列，并且与无定形物质间有明显界限，但是“晶子”取向是无序的。

晶子学说后来被 X 射线衍射分析所证实 (图 1-3)，玻璃的 X 射线衍射谱一般为宽而弥散的衍射峰，与相同成分的晶体强烈尖锐衍射峰有明显不同，但两者所处位置基本相同。

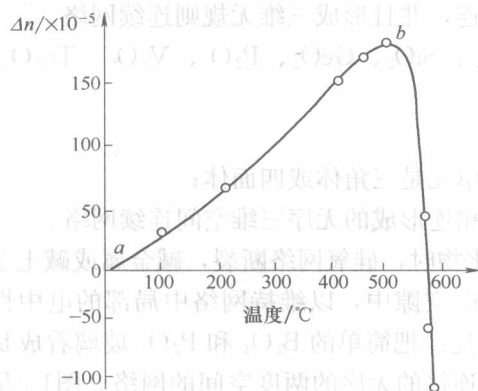


图 1-2 玻璃折射率随温度变化的曲线图

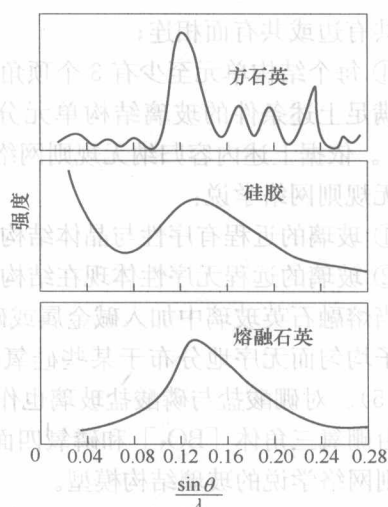


图 1-3 方石英、硅胶、熔融石英的 X 射线衍射图