

石英玻璃

В. П. 普里亞尼什尼科夫 著

郭 健 生 郭 長 生 譯

建筑材料工業出版社

石 英 玻 璃

B. П. 普里亞尼什尼科夫 著
郭 健 生, 郭 長 生 合譯

建筑材料工業出版社

內 容 簡 介

本書簡要地敘述苏联石英玻璃制品生产的成就，并列出关于石英玻璃物理化学性質的基本数据。書中闡述了石英玻璃的用途，列举出苏联出产的石英玻璃制品的品种。此外，本書对石英玻璃另件的标准連接結構型式也作了說明。

本書供玻璃工業广大的工程技术人員以及应用石英玻璃的国民經济部門中有关專業人員閱讀。

В. П. ПРЯНИШНИКОВ. КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

ПРОМСТРОЙИЗДАТ (МОСКВА-1956)

石 英 玻 璃

郭健生、郭長生 合譯

1957年12月第一版 1957年12月北京第一次印刷 745 册

850×1168 $\frac{1}{2}$ • 73,000字 • 印張 2 $\frac{1}{2}$ 定价 (10) 0.55 元

北京市印刷一厂印

新华書店發行

書号0098

建筑材料工業出版社出版 (地址: 北京復興門外南礼士路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第094号

目 录

第一章 石英玻璃的物理化学性质	4
1. 机械性能	4
2. 热学性能	6
3. 化学性质	8
4. 电学性能	11
5. 光学性能	14
6. 粘度	15
7. 透气性	16
第二章 透明石英玻璃的生产	18
1. 制造透明石英玻璃用的原料	18
2. 制造透明石英玻璃的方法	20
3. 透明石英玻璃的加工	24
第三章 不透明石英玻璃的生产	32
1. 原料的选集	32
2. 不透明石英玻璃毛坯的熔制	38
3. 不透明石英玻璃制品的成型	47
4. 制品的机械加工	49
5. 制品的热处理	53
第四章 石英玻璃的用途和其制品的品种	63
1. 石英玻璃在化学工业上的应用	64
2. 石英玻璃在热工过程上的应用	68
3. 石英玻璃在无线电真空工业上的应用	71
4. 石英玻璃在实验室中的应用	72
5. 应用石英玻璃制造紫外射线灯	73
6. 石英玻璃制品的品种	74
第五章 石英玻璃零件的标准连接结构	84
参考文献	90

第一章

石英玻璃的物理化学性質

石英玻璃是由各种純淨的天然石英(水晶、脉石英和石英砂)經熔化而制得。

根据原料及制造工艺过程的不同,石英玻璃分为两大类:不透明石英玻璃和透明石英玻璃。

不透明石英玻璃 是用純石英砂熔制而成的,它是一种白色、很薄时是半透明的物質。这种玻璃所以不透明,是因为在玻璃体中存有大量大小为 $0.003\sim 0.3$ 毫米的小气泡,而使光綫分散的緣故。

最小的气泡是在温度升高时,由于吸附在砂粒表面及溶解在砂粒体内的气体放出而形成的。較大的气泡则是由于含于砂粒之間的气体,在熔化过程中积留于玻璃体中而形成的。分析的结果表明,形成气泡的气体約含有: $60\%CO$; $10\%CO_2$; $8\%O_2$ 和 $22\%N_2$ 。

透明石英玻璃 是用水晶熔制而成的,其气泡含量随制造工艺过程的不同而異。例如用石墨坩堝真空熔煉法制得的石英玻璃,它就含有大量大小不一的气泡。在真空压缩法电阻爐中熔制成的石英玻璃,它的特点就是气泡含量較小。

用火焰熔煉細顆粒配合料而制得的石英玻璃,它具有最大的透明度。品質优良的这种石英玻璃,只含有少量气泡和其他缺陷,并具有相当高的光学均匀性。

1. 机械性能

不透明石英玻璃的密度介于 $2.02\sim 2.08$ 克/厘米³之間,相应的总气孔率介于 $7.5\sim 5\%$ 之間。光学用透明石英玻璃的密度是恒定的,其数值为 2.21 克/厘米³。

正如試样的試驗結果所示，石英玻璃在使用中耐压力極强，抗折力和抗張力亦能达到要求，而抗击力則相当弱。例如，如果說 20°C 时透明石英玻璃的耐压强度極限平均为 6500 仟克/厘米²，抗張强度極限平均为 600 仟克/厘米²，抗折强度極限平均为 1000 仟克/厘米²，則其冲击折断强度(脆性)在 1.1 仟克·厘米/厘米² 以下。不透明石英玻璃的耐压、抗張和抗折强度，約比透明石英玻璃低二分之一或三分之二。

透明石英玻璃的彈性系数介于 6500~7000 仟克/厘米² 之間。不透明石英玻璃的彈性系数略低。

石英玻璃中如果有大气泡、外来夾杂物、熔融不足以及存有剩余应力(在制品成型及焊接时形成的)等缺陷时，强度指标便会大大降低。例如，存在上述缺陷特別显著的大型制品，石英玻璃的抗張强度極限只达 100~120 克仟/厘米²，因此，在設計較大的石英設備时，就必须考虑到上述因素。

同时，水压試驗結果表明，直徑不大的石英管和石英設備能經受很大的內压力。表 1 即为水压試驗的結果。

表 1

石英玻璃管的破坏內压力

石英玻璃的种类	內 徑 (毫米)	管壁厚度 (毫米)	破坏內压力 (仟克/厘米 ²)
透明石英玻璃	5	1	150
透明石英玻璃	9	2	190
透明石英玻璃	10	1	70
不透明石英玻璃	12	2	17
不透明石英玻璃	115	13	10
不透明石英玻璃	200	13	7
不透明石英玻璃	370	14	3

当温度增高时，石英玻璃的机械强度均匀地增高，待加热至 1200°C 时，它的机械强度比室温时高 50~60%。

圖 1 所示为不透明石英玻璃的机械强度和温度的关系(根据

H. A. 科諾瓦洛娃的数据)。

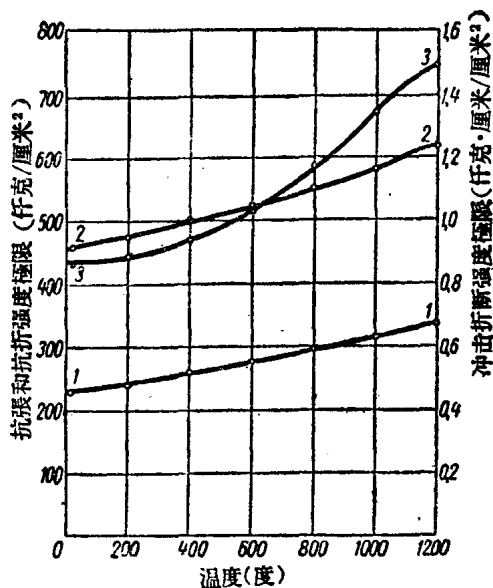


圖 1 不透明石英玻璃的机械强度和温度的关系(根据 H. A. 科諾瓦洛娃的数据):
曲线 1—抗張强度極限; 曲线 2—抗折强度極限;
曲线 3—冲击折断强度極限

800~900°C、然后用水冷却的作用。大型不透明石英玻璃制品, 加热至 1000°C 左右后, 能經受以任何速度进行的空气冷却作用, 并可以进行急剧的和不均匀的加热。

透明石英玻璃制成的薄壁制品(蒸发皿、坩埚、烧杯和烧瓶等), 在 800~1000°C 下能經受水冷而毫無损伤; 这类制品在加热至 1300°C 后, 可以进行急剧的空气冷却。

石英玻璃的耐火度比其他种类的玻璃为高, 它能自如地耐受 1100~1200°C 的高温, 还可以短時間地加热到 1400°C。

如温度更高, 則石英玻璃便开始荷重变形, 并失透而变为 α 方石英, 但是制品的体积無显著变化, 机械强度也無显著破坏現象。但是, 当石英玻璃随后冷却至 180~230°C 时, “方石英轉化为 β 方石英, 引起体积显著縮小, 从而使制品破坏。結晶現象多

2. 热学性能

石英玻璃的热膨胀系数極小, 20°C 时只有 5×10^{-7} , 1200°C 时为 11×10^{-7} , 这仅为普通玻璃的热膨胀系数的 $1/10 \sim 1/20$ 。

石英玻璃的这一特性就决定了它具有高度的耐急冷急热性, 即能够經受温度的驟变而不破坏。

例如, 不透明石英玻璃制成的、直徑为 20~30 毫米的管子, 能經受多次的先加热至

半自制品表面，有气泡和有縫道的地方，或是在未熔合的砂粒或水晶和其他外来夹杂物的交界处开始。

結晶速度取决于温度的高低，以及玻璃中杂质首先是碱性氧化物的含量。不透明石英玻璃在 1200°C 时，开始有明显的結晶现象。透明石英玻璃在 1300°C 时才开始有明显的結晶现象。不透明石英玻璃的結晶速度在 1520°C 时达到最大值；透明石英玻璃的結晶速度在 1630°C 时才达到最大值。

圖 2 所示为根据 H. A. 科諾瓦洛娃、Ф. А. 庫尔梁金和 B. П. 普里亞尼什尼科夫等的數據，所得出的結晶速度和温度的关系。

如果石英玻璃与碳相接触，在还原气氛以及在 NaCl 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 和其他鹽类的蒸气中，結晶过程便会加速。

通常，結晶是一种不良的过程，但是在某些情况下却可被利用来提高石英玻璃的耐火度，例如提高玻璃熔窑中石英玻璃大磚的耐火度。

在烤窑过程中，向着窑内的这部石英玻璃大磚轉变为 α 方石英，这就几乎將石英玻璃大磚的耐火度提高到 α 方石英的熔点(1713°C)。

表 2 所列为根据全苏耐火材料科学研究設計院的資料，所得出的石英玻璃的平均比热。

表 3 所列为根据該院的資料所得出的石英玻璃导热系数和温度的关系。

表 2 和表 3 中所列数据表明，石英玻璃的导热系数值和其比热成正比。石英玻璃的导热性随温度升高而增大。导热性最大的

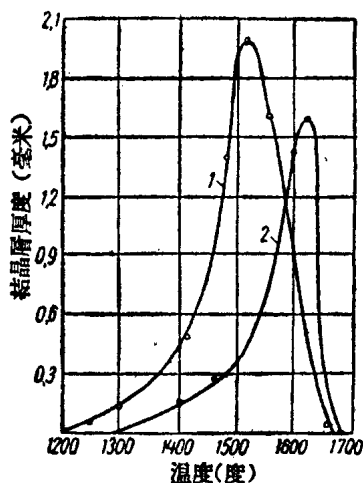


圖 2 石英玻璃的結晶速度和温度的关系(根据 H. A. 科諾瓦洛娃、Ф. А. 庫尔梁金和 B. П. 普里亞尼什尼科夫等的數據):
曲綫 1—不透明石英玻璃; 曲綫 2—透明石英玻璃

是透明石英玻璃。

3. 化学性質

石英玻璃極不活潑，对大多数化学試剂的作用無反应。

除氫氟酸和磷酸外，任何濃度的有机酸和無机酸，甚至在高溫下几乎也不能侵蝕石英玻璃。

表 2

石英玻璃的平均比热

溫 度 (度)	平 均 比 热 (仟卡/仟克·度)	
	透明石英 玻 璃	不透明石 英 玻 璃
20	0.213	0.205
200	0.213	0.205
300	0.220	0.218
400	0.230	0.228
500	0.224	0.237
600	0.240	0.242
700	0.250	0.247
800	0.260	—
1000	0.273	—

表 3

石英玻璃的导热系数

溫 度 (度)	导 热 系 数 (仟卡/米·小时·度)	
	透明石英 玻 璃	不透明石 英 玻 璃
20	1.19	1.07
100	1.32	1.24
200	1.42	1.39
400	1.61	1.63
600	1.74	1.81
800	1.85	1.92
1000	1.97	1.98
1200	2.09	2.05

氫氟酸在常溫下就已能显著地侵蝕石英玻璃。石英玻璃在 300°C 下用磷酸处理 15 小时后，其重量損失为 58 克/米²；在 700°C 下处理 15 小时后，重量損失为 230 克/米²。

溫度在 300°C 以上时磷酸对石英玻璃有侵蝕作用，此时生成有兩種变型的化合物 $P_2O_5 \cdot SiO_2$ 。在 750°C 以上生成的此种化合物的高温型，其硬度大，耐酸性强。

表 4 为由于濃酸作用而引起的石英玻璃重量損失的数据（根据罗蒙諾索夫厂石英試驗室的資料）。

由表 4 可見，鹽酸的侵蝕作用为最大。

总的說来，上列数据表明石英玻璃是头等的耐酸材料；它胜

过耐酸金属和合金的优点，在浓酸作用和高温下就变得特别明显。如果拿石英玻璃和有机耐酸材料相比，这些优点便尤为明显了，后者只能用于 120°C 以下，受到强氧化剂（高浓度硝酸和硫酸、过氧化氢等）的作用后就会破坏。

表 4

由于浓酸作用所引起的石英玻璃的重量损失

酸 类	处理石英玻璃的时间(小时)	温 度 (度)	重量损失(克/米 ²)	
			透明石英玻璃	不透明石英玻璃
硫酸(比重1.84).....	24	205	0.06	0.13
硝酸(比重1.40).....	24	115	0.11	0.15
鹽酸(比重1.19).....	24	66	0.14	0.33
醋酸(70%).....	24	108	0.01	0.03
草酸(30%).....	24	108	—	0.15
硫酸(比重1.84).....	240	20	0.016	0.046
硝酸(比重1.40).....	240	20	0.06	0.092
鹽酸(比重1.19).....	240	20	0.18	0.33

表 5

煮沸时碱类和鹽类溶液作用所引起的石英玻璃的重量损失

溶 液	温 度 (度)	处理时间 (小时)	重量损失(克/米 ²)	
			不透明石英玻璃	透明石英玻璃
NaOH(1%)	101	2	15.20	1.66
KOH(1%)	98	2	4.63	0.68
NH ₄ OH(25%)	65	2	0.33	0.09
NaCl(10%)	102	2	0.34	0.14
CaCl ₂ (20%)	103	2	0.40	0.06
Na ₂ CO ₃ (10%)	102	2	4.99	1.20
CuSO ₄ (10%)	102	24	0.70	0.29

透明石英玻璃的耐酸度比不透明石英玻璃高1~3倍。这是因为前者的纯度和密度都较高，并且没有开口的气孔，而这却是表面经过研磨的不透明石英玻璃所特有的。

因此，所有重要的石英化工设备，在内部都复有很薄一层透明石英玻璃，它和由不透明石英玻璃制成的主壳体紧密地熔合在一起。

石英玻璃对碱类和碱性盐类的化学作用的抵抗性较弱。由表5可见，碱类和盐类对石英玻璃侵蚀得很利害，结果生成可溶性

表 6

焙烧时沉淀的作用所引起的石英玻璃重量损失

沉 淀	温度 (度)	石英器皿在处理后的重量损失(毫克)			石英器皿 在处理后的 表面状况
		第一次 处 理	第二次 处 理	第三次 处 理	
CaC_2O_4	824	1.6	0.4	1.0	白色薄层
MgNH_4PO_4	850	0.3	无损失		无变化
BaSO_4	850	0.8	1.0	1.4	白色薄层
ZnCO_3	850	0.5	3.3	无损失	同上
ZnNH_4PO_4	850	4.0	2.3	4.3	变模糊
CaCO_3	840	0.4	无损失	0.2	略模糊
PbSO_4	824	40.4	31.0	10.8	白色薄层
10% $\text{Al}(\text{OH})_3$ +90% $\text{Fe}(\text{OH})_3$	840	无	损	失	无变化
90% $\text{Al}(\text{OH})_3$ +10% $\text{Fe}(\text{OH})_3$	840	3.2	1.2	0.1	同上
5% $\text{Al}(\text{OH})_3$ +5% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 90% $\text{Ti}(\text{OH})_4$	1200	0.8	0.4	0.2	同上
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	熔合	0.8	0.8	0.2	同上
$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$	820	0.2	0.2	0.2	同上
50% KCl +50% NaCl	840	0.2	无损失		薄膜层
Na_2SO_4	840	无损失		0.2	无变化
K_2PtCl_6	800	同	上		同上
MgSO_4	840	0.3	2.4	0.8	致密的薄层
MnNH_4PO_4	820	0.4	0.2	0.1	无变化

硅酸盐。

因此，石英玻璃于强碱性介质中使用是不适宜的。

由于化学反应而生成的、并在分析操作中常见到的大多数沉淀，对石英玻璃不起什么作用。因此在很多情况下，可以很成功地用石英玻璃器皿来代替铂制器皿。

表 6 所列为某些最常见的沉淀在用石英坩埚焙烧时，对石英玻璃作用的结果。

表 7 所列为盐类在高温下作用 2.5 小时所引起的石英玻璃的重量损失。

表 7

高温下盐类的作用所引起的
石英玻璃的重量损失

CaO、MgO、ZnO、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 等金属氧化物，在 800°C 以下时实际上不和石英玻璃起反应。熔化的金属对石英玻璃的作用各不相同。例如，锡、铅和锌完全不会和石英玻璃起反应；但铝、铜和银对石英玻璃的腐蚀作用则很强。

气体对石英玻璃的作用主要是，在 1300°C 以上时能加速其结晶过程，其中以氢气、

一氧化碳、硫化氢和其他还原性气体的作用最强。

水只有在高压情况下才会对石英玻璃有浸蚀作用，并且程度很弱。例如将石英玻璃放于蒸压釜中，在 100 表压和 310°C 下水处理 3 小时后，重量损失只有 1.13 克/米²。

盐 类	温 度 (度)	重量损失 (克/米 ²)
NaCl	850	無損失
FeCl ₃	800	0.64
FeSO ₄	800	無損失
Na ₂ SO ₄	900	同 上
CaCl ₂	800	28.0
Na ₂ B ₄ O ₇	800	24.0
NaNO ₃	800	104.0

4. 电学性能

石英玻璃具有很高的击穿电压强度(介电强度)和极低的导电率(甚至在高温时也是这样)，实际上在整个所应用的频率内没有介电损耗。因此，石英玻璃是最完善的介质之一，在这方面用石英玻璃就优于普通玻璃、陶瓷和其他介质。

但是，不透明石英玻璃含有气泡、其表面上具有气孔、并且杂质含量也较大，因此它的介电性能便要差些。石英玻璃的导电是离子单极性的，它之所以导电是因为在玻璃中有着很少量的碱性离子的缘故。

在常温下不透明石英玻璃的比导电率只有 10^{-16} 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ ，透明石英玻璃的比导电率只有 10^{-18} 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ ；这仅为普通技术玻璃的比导电率的 $1/10^3 \sim 1/10^5$ 。

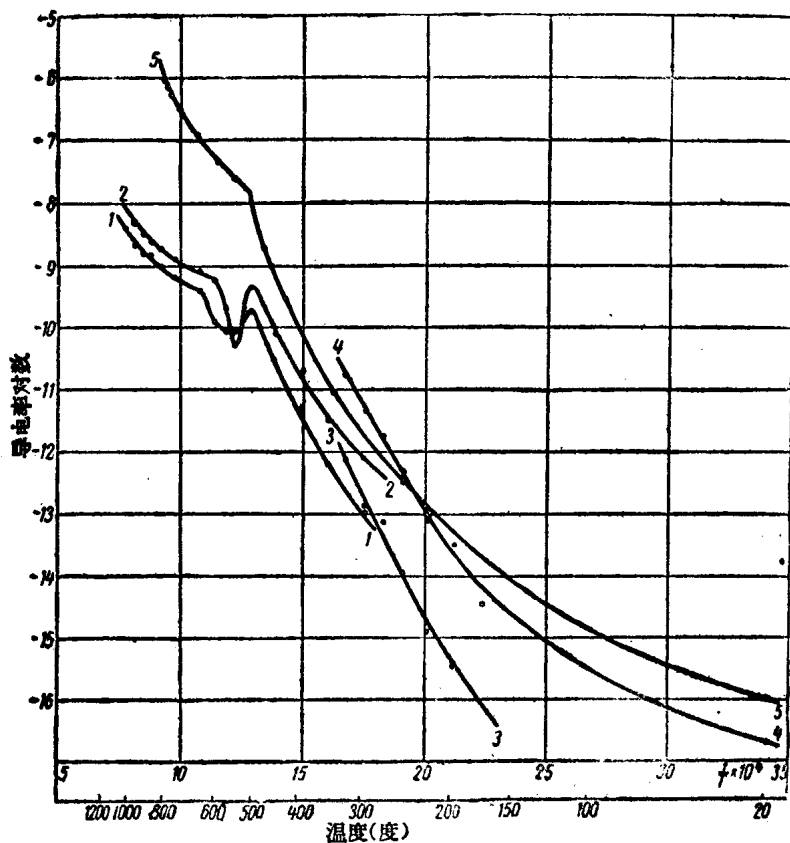


图 3 石英玻璃的比导电率和温度的关系：

曲线 1—透明石英玻璃(根据 H.A. 科诺瓦洛娃及 B.П. 普里亚尼什尼科夫的数据)；曲线 2—不透明石英玻璃(数据来源同上)；曲线 3 和 4—透明石英玻璃和不透明石英玻璃(根据 ЛФТИ 的资料)；曲线 5—透明石英玻璃(根据 M.M. 米哈依洛夫的数据)

H. A. 科諾瓦洛娃、B. П. 普里亞尼什尼科夫和其他等研究者对石英玻璃导电率的研究結果表明，約在 500°C 以下的範圍內升温时，比导电率随之平稳地增大，但是比导电率和温度的关系并不能用簡單指数来表示，此关系是比較复杂的，这可从圖 3 上的曲綫明显地看出。

根据这些研究者的測定結果所示，在 500°C 至 600°C 的間隔內有反常現象。这一現象表現于比导电率驟然減小，到 $550\sim 575^{\circ}\text{C}$ 时达到最小值。在 600°C 以上，比导电率复又繼續平稳地增大，但是曲綫的斜度变小，这可由圖 3 看出。

1953 年年底 M. M. 米哈依洛夫进行了有关的研究工作，并沒發現这类反常現象，但是在 550°C 时，發現曲綫(曲綫 5—5)有明显的轉折点，当温度更高时其斜度变小。

此反常現象表明，在 $550\sim 575^{\circ}\text{C}$ 时，石英玻璃的組織發生一定的变化，这温度正好和 β 石英轉变为 α 石英的温度相吻合。根据罗蒙諾索夫厂的資料， 20°C 时透明石英玻璃的击穿电压强度(介电强度)为 43 仟伏/毫米，不透明石英玻璃的击穿电压强度为 32 仟伏/毫米。由表 8 中的数据可見，击穿电压强度随着温度的增高而急剧地降低，到 600°C 时，透明石英玻璃的击穿电压强度降低至 5.2 仟伏/毫米，不透明石英玻璃的击穿电压强度降低至 3.2 仟伏/毫米。

石英玻璃的介电損耗，按其絕對值來說是極小的。当电場頻率為 10^6 赫芝时，不透明石英玻璃的介电損耗值等于 0.0003，透明石英玻璃实际上無介电損耗。当頻率為 2×10^6 赫芝时，不透明石英玻璃的介电損耗為 0.0025，透明石英玻璃的介电損耗為

表 8
击穿电压强度和温度的关系

溫 度 (度)	击穿电压强度 (仟伏/毫米)	
	透 明 石英玻璃	不 透 明 石英玻璃
20	43.0	32.0
100	37.0	26.5
200	32.0	21.0
300	28.0	16.0
400	17.0	12.0
500	10.0	7.0
600	5.2	3.2

0.0006。在低頻情況下石英玻璃的電容率等於3.7；當頻率為 2×10^6 赫芝時其電容率等於4.3。石英玻璃和普通玻璃不同，它的電容率幾乎與溫度無關。

5. 光學性能

表 9

石英玻璃的紫外綫透射率

波 長 (毫微米)	透射率 (%)	波 長 (毫微米)	透射率 (%)	波 長 (毫微米)	透射率 (%)	波 長 (毫微米)	透射率 (%)
217	6.0	248	50.9	234	41.9	276	91.2
220	10.1	252	62.0	236	41.9	280	91.6
224	21.2	256	73.0	238	41.3	290	92.0
226	28.0	260	82.0	240	41.3	300	91.8
228	34.0	264	87.5	242	41.9	350	92.0
230	38.0	268	90.0	244	43.5	400	92.4
232	40.9	272	91.0				

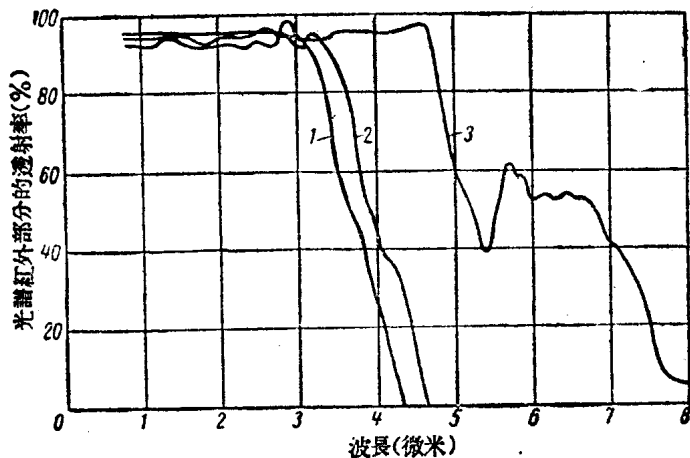


圖 4 石英玻璃在光譜紅外部分的透射率
 曲綫 1—厚 10 毫米的試樣；
 曲綫 2—厚 2.85 毫米的試樣；
 曲綫 3—厚 0.5 毫米的試樣

石英玻璃最优良的光学性能是它能让紫外线透过，这在科学和技术上是有很大价值的。

1953年国立光学研究院用 13 毫米厚的石英玻璃试样，进行了紫外线透射率试验，其结果列于表 9。

根据以列宁格勒苏维埃命名的列宁格勒工学院的资料，厚度为 10 毫米的石英玻璃其透射率是极高的，在波长为 306.5、251 和 207 毫微米时，透射率依次为 96.5%、68.6 % 和 46.5%。

图 4 中的曲线，表明石英玻璃在光谱红外部分的透射率。从这些曲线可以看出，石英玻璃能让波长在 3 微米以下的射线透过。更长的光波（6~7 微米），只有石英玻璃片很薄时才能让其透过。

石英玻璃对白光的吸光系数不超过 0.002。当吸光层厚 1 毫米，光波的波长为 280 毫微米时，石英玻璃的吸光系数介于 0.0004~0.0008 之间。石英玻璃的折射率是所有各种玻璃中最小的($n_D=1.4584$)。

6. 粘 度

在石英玻璃制造过程中，它的粘度决定了整个工艺过程的操作制度。

因此，由于粘度是石英玻璃的极重要性质之一，M. M. 沃利亚罗维奇、A. A. 列昂切耶娃、H. B. 索洛敏、Ф. A. 库尔梁金、B. П. 普里亚尼什尼科夫等许多研究家对石英玻璃的粘度进行了研究。经过一系列研究工作，他们得以确定了石英玻璃的粘度与温度、化学成分以及其他因素的关系。图 5 中的曲线表示石英玻璃的粘度特性。

由这些曲线可以看出，石英玻璃的特点是熔化和成型温度下的粘度很高。

不透明石英玻璃因为含有较多杂质，其粘度比透明石英玻璃低 $2/3 \sim 4/5$ 。

用不同产地水晶制成的透明石英玻璃，其粘度对照表表明，即使杂质的数量很少，也会严重地影响石英玻璃的粘度的。

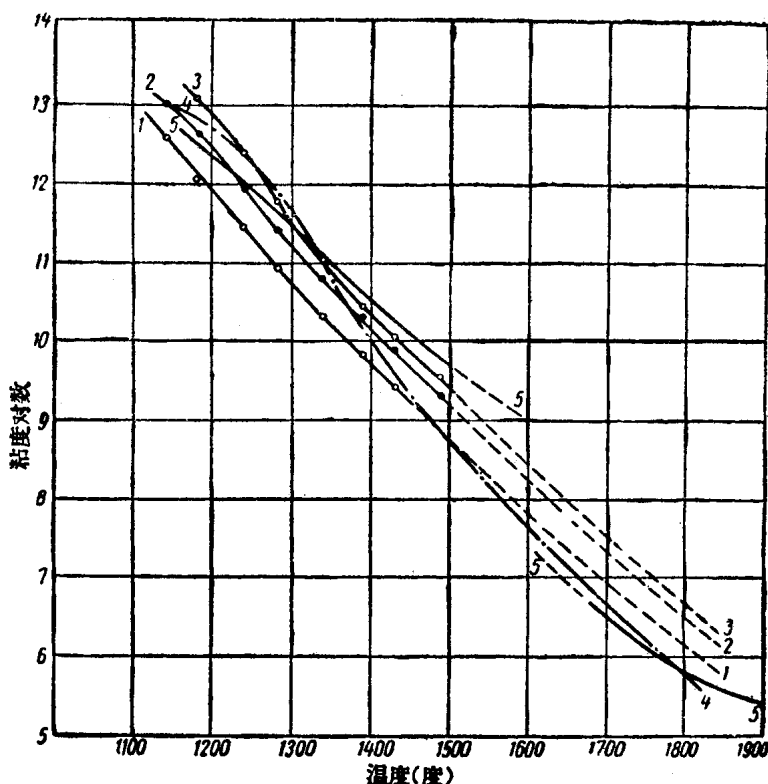


圖 5 石英玻璃的粘度

曲线 1—不透明石英玻璃(根据 B. П. 普里亞尼什尼科夫的数据); 曲线 2 和曲线 3—透明石英玻璃(根据普里亞尼什尼科夫的数据); 曲线 4—透明石英玻璃(根据 H. B. 索洛敏、M. M. 沃利亞羅維奇和 A. A. 列昂切耶娃的数据); 曲线 5—透明石英玻璃(根据 Ф. А. 庫爾梁金的数据)

7. 透 气 性

对于全面地断定石英玻璃的物理和化学性质来说, 各种气体透过石英玻璃的扩散数据是很有意义的。

圖 6 为氦气透过透明石英玻璃及其他技术玻璃的扩散系数和温度的关系(摘自最近文献资料*)。

* Fr. I. Norton. Helium Diffusion Through Glass. Journ. Amer. Ceram. Soc. 1953, 36 卷第 3 期第 90 頁。