



# 玻璃制品 及模具设计

杨裕国 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

# 玻璃制品及模具设计

杨裕国 编著

化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心  
·北京·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

玻璃制品及模具设计/杨裕国编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 8

ISBN 7-5025-4480-1

I. 玻… II. 杨… III. ①玻璃-产品②玻璃成型-模具-设计 IV. TQ171.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 042844 号

---

**玻璃制品及模具设计**

杨裕国 编著

责任编辑: 龚浏澄 窦 臻

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)  
发行电话: (010) 64982530  
<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京市彩桥印刷厂印刷  
三河市前程装订厂装订  
开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 23 $\frac{1}{4}$  字数 579 千字  
2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷  
ISBN 7-5025-4480-1/TS·99  
定 价: 50.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 前 言

《玻璃制品及模具设计》一书将玻璃制品的造型、设计、工艺分析、计算方法、模具的结构设计和型腔设计,以及大量应用实例融会于一体,有较高的学术水平。

随着我国加入 WTO 组织,该专著的出版,对推动我国玻璃制品技术的发展和 innovation,增强我国玻璃制品的国际竞争力,无疑会产生较为积极的作用。

本书取材丰富,内容新颖,层次分明,理论联系实际。其特点是:在玻璃制品设计(包括造型)和模具设计过程中,以创新设计为主线,提倡运用数值模拟和计算辅助设计等现代方法,注意以实用为主,兼顾前瞻性与导向性,较全面地吸取和总结了玻璃制品制造业的前沿技术和我国众多研究成果的精华。

全书共分七章。第 1 章为玻璃制品及模具设计基础,它首先概述了玻璃的定义、共性、结构、化学组成、性质和类型等基本知识,其后主要介绍了玻璃的可加工性,玻璃制品成型制度和成型方法,玻璃模分类,玻璃制品成型过程和温度场的数值模拟。第 2 章介绍了玻璃制品的造型设计,讨论了玻璃制品的艺术造型和工业造型,玻璃制品造型设计的基本要点和时尚性,玻璃容器的设计原则、造型设计和设计程序。第 3 章介绍了玻璃制品设计,包括制品设计程序,容器分类和形状,制品和容器瓶口规格系列推荐,瓶容、瓶体积和瓶重设计与计算,结构工艺性设计,制品公差选择、变形考虑、颜色、化学组成和现代玻璃对玻璃原料的要求,制品强度设计、容器轻量化、冷成型和强化设计以及回收利用;本章的最后两节重点介绍了玻璃制品 CAD,快速原型技术与玻璃制品设计。第 4 章玻璃模设计,涵盖了设计内容、需要考虑的问题、特点和设计原则以及设计程序,并简要介绍了玻璃模类型与结构、模具与成型机;其次,讨论了吹制模和压制模设计;然后,详细介绍了制瓶机吹-吹法和压-吹法模具设计所涉及的瓶罐制品计算、夹钳与模具的配合、制瓶机初型模设计、制瓶机成形模设计、玻璃模温度与冷却以及排气设计,还就模腔的尺寸公差和技术要求,以及制瓶机模具与制品缺陷等作了扼要的说明,所叙述的内容力求从基本知识到设计方法,都遵循逐渐深入的过程,使本章具有一定的自学功能;最后,重点介绍了玻璃模具 CAD。第 5 章涉及了玻璃模材料与热处理方面的内容,根据符合模具材料的条件,介绍了国内外近代玻璃模常用材料和研究成果、材料的热处理,并根据玻璃模的特殊性,较详细地讨论了玻璃模材料热喷焊表面强化处理技术。第 6 章就玻璃模使用、维护及质量管理作了论述,并指出提高模具使用寿命是一项综合技术。最后一章介绍了国内外玻璃模设计实例,既有理论计算的实例,又有结构设计的实例。数十幅玻璃制品图、模具总装图和零件图等国内外较典型的图例可供读者参考,也值得一些工厂借鉴。

在本书的编写过程中,参阅了大量文献,从中获益匪浅,并得到了喻惠琴等人的鼎力相助。在此本人谨向所有参考文献的作者和对本书出版有所帮助的同仁,表示深切的谢意。

限于本人的水平,本书难免有错误和不妥之处,欢迎使用本书的读者批评指正。

杨裕国

2003 年 3 月

# 目 录

<b>第 1 章 玻璃制品及模具设计基础</b> .....	1
1.1 概述 .....	1
1.1.1 玻璃的定义 .....	1
1.1.2 玻璃的共性 .....	2
1.1.3 玻璃的结构 .....	2
1.1.4 玻璃的化学组成 .....	3
1.1.5 玻璃的性质 .....	4
1.1.6 玻璃制品的类型 .....	19
1.2 玻璃的可加工性 .....	26
1.2.1 黏度与成型 .....	27
1.2.2 表面张力与成型 .....	29
1.2.3 弹性与成型 .....	29
1.2.4 热性质与成型 .....	30
1.2.5 色泽与成型 .....	33
1.3 玻璃制品成型制度 .....	34
1.4 玻璃制品成型方法 .....	36
1.4.1 平板玻璃成型 .....	36
1.4.2 容器和电视以及技术玻璃 成型方法 .....	39
1.4.3 玻璃管和安瓶及玻璃管件成型 .....	44
1.4.4 玻璃细珠成型 .....	49
1.4.5 其他成型方法 .....	49
1.5 玻璃模分类 .....	56
1.5.1 按成型方法分 .....	56
1.5.2 按成型过程分 .....	56
1.5.3 按润滑方式分 .....	56
1.5.4 按结构类型分 .....	56
1.5.5 按成型机械分 .....	57
1.6 玻璃制品成型过程和温度场 数值模拟 .....	58
1.6.1 玻璃制品压制成型的数学模型 .....	58
1.6.2 玻璃压-吹法和压制法成型过 程的数值模拟 .....	61
1.6.3 玻璃模具的温度场控制方程及 基本假定 .....	66
1.6.4 有限差分法对玻璃模具温度场的 数值模拟 .....	67
1.6.5 有限元法对玻璃模具温度场的 数值模拟 .....	73
<b>第 2 章 玻璃制品的造型</b> .....	76
2.1 玻璃制品的造型设计 .....	76
2.1.1 艺术造型 .....	76
2.1.2 工业造型 .....	78
2.1.3 值得注意的问题 .....	79
2.2 玻璃制品造型设计的基本要点 .....	79
2.3 玻璃制品造型设计的时尚性 .....	80
2.3.1 单纯 .....	80
2.3.2 抽象 .....	81
2.3.3 流线型 .....	82
2.3.4 色彩和绘画 .....	83
2.4 玻璃容器的设计原则 .....	84
2.4.1 适用性 .....	84
2.4.2 便利性 .....	86
2.4.3 美的艺术品质 .....	86
2.4.4 科学创新性 .....	87
2.5 玻璃容器造型设计 .....	87
2.5.1 变化与统一 .....	88
2.5.2 对比与调和 .....	90
2.5.3 对称与平衡 .....	92
2.5.4 稳定与轻巧 .....	92
2.5.5 节奏感与韵律感 .....	92
2.5.6 比例与尺度 .....	93
2.5.7 呼应与过渡 .....	93
2.5.8 模拟与概括 .....	93
2.5.9 整体与局部 .....	95
2.6 玻璃容器造型的设计程序 .....	95
2.6.1 构思——概念设计 .....	95
2.6.2 深化造型设计 .....	96
2.6.3 制作模型 .....	96
2.6.4 最终效果图和模型 .....	97
<b>第 3 章 玻璃制品设计</b> .....	98
3.1 玻璃制品设计程序 .....	98
3.2 玻璃容器分类 .....	98
3.2.1 按用途分类 .....	98
3.2.2 按容器口径大小分类 .....	99
3.2.3 按瓶身形状分类 .....	101

3.3 玻璃容器形状 .....	102	3.19 玻璃制品的计算机辅助设计 .....	174
3.4 玻璃制品规格系列推荐 .....	103	3.19.1 基于 AutoCAD 的玻璃瓶型 CAD 系统 .....	175
3.4.1 饮料瓶 .....	105	3.19.2 瓶罐造型计算机辅助设计 系统简介 .....	179
3.4.2 食品瓶 .....	105	3.19.3 基于 ObjectARX 的玻璃瓶型 CAD 系统 .....	180
3.4.3 调味瓶 .....	106	3.19.4 基于面向对象的智能玻璃 瓶型设计 .....	180
3.4.4 化妆品瓶 .....	106	3.20 快速原型技术与玻璃制品设计 .....	183
3.4.5 医药保健品瓶 .....	106	<b>第 4 章 玻璃模设计</b> .....	184
3.4.6 玻璃管道、衬玻璃管及管件 .....	116	4.1 玻璃模类型与结构 .....	184
3.5 容器瓶口规格系列推荐 .....	123	4.1.1 吹制模 .....	184
3.5.1 冠形瓶口 .....	123	4.1.2 压制模 .....	184
3.5.2 螺纹瓶口 .....	124	4.1.3 制瓶机模 .....	186
3.5.3 塞形瓶口 .....	126	4.2 模具与成型机 .....	188
3.6 瓶容的设计与计算 .....	126	4.2.1 成型机性能和特点 .....	188
3.7 瓶体积设计与计算 .....	128	4.2.2 成型机类型 .....	189
3.8 瓶重设计与计算 .....	130	4.2.3 模具与成型机的关系 .....	201
3.9 结构工艺性设计 .....	130	4.3 吹制模与压制模设计 .....	203
3.9.1 形状与尺寸 .....	130	4.3.1 吹制模设计特点 .....	203
3.9.2 壁厚 .....	132	4.3.2 压制模设计特点 .....	204
3.9.3 孔的设计 .....	134	4.3.3 压制模结构设计 .....	205
3.9.4 螺旋 .....	136	4.3.4 压制成型缺陷与调整措施 .....	208
3.9.5 凸起和凹槽 .....	136	4.4 制瓶机模具设计 .....	209
3.9.6 拔模斜度 .....	137	4.4.1 设计内容 .....	209
3.10 制品公差选择 .....	138	4.4.2 玻璃模设计须考虑的问题 .....	209
3.10.1 瓶罐尺寸公差 .....	138	4.4.3 玻璃模设计程序 .....	210
3.10.2 瓶罐容积公差 .....	139	4.5 瓶罐制品计算 .....	211
3.10.3 瓶罐质量公差 .....	140	4.6 夹钳与模具的配合 .....	212
3.11 制品变形考虑 .....	141	4.6.1 夹钳选择 .....	212
3.12 玻璃制品的颜色 .....	142	4.6.2 夹钳位置与尺寸 .....	213
3.13 玻璃制品的化学组成 .....	143	4.6.3 模具零件的配合 .....	214
3.13.1 常见玻璃制品的化学组成 .....	143	4.7 制瓶机初型模设计 .....	215
3.13.2 化学组成设计 .....	152	4.7.1 过容量率和缩小量 .....	215
3.14 现代玻璃对玻璃原料的要求 .....	155	4.7.2 延伸量 .....	217
3.14.1 玻璃原料的成分控制 .....	155	4.7.3 锥型确定 .....	219
3.14.2 玻璃原料的粒度控制 .....	156	4.7.4 反转值 X 或 Y .....	225
3.14.3 玻璃原料的 COD 值控制 .....	156	4.7.5 口模 .....	226
3.15 制品强度设计 .....	157	4.7.6 闷头和漏斗选择 .....	231
3.15.1 玻璃瓶的强度指标 .....	157	4.7.7 初型模工作图 .....	235
3.15.2 结构强度分析 .....	160	4.7.8 有关配件选择 .....	237
3.15.3 瓶罐的形状与强度 .....	160	4.8 制瓶机成形模设计 .....	246
3.16 玻璃容器轻量化 .....	163	4.8.1 吹气头选择 .....	246
3.17 制品的冷成型和强化设计 .....	164		
3.17.1 冷成型 .....	164		
3.17.2 强化设计 .....	171		
3.18 玻璃制品的回收利用 .....	173		

4.8.2	冷却吹气头	248	<b>第6章 玻璃模使用、维护及质量管理</b>	308	
4.8.3	模底	248	6.1	模具的安装	308
4.8.4	模腔设计原则	250	6.2	模具的润滑	308
4.8.5	成形模工作图	251	6.3	模具的清洗和修理	310
4.8.6	瓶钳	255	6.3.1	模具的清洗	310
4.9	玻璃模温度与冷却以及排气设计	255	6.3.2	模具修理	311
4.9.1	模温对成型质量的影响	255	6.4	提高模具使用寿命	312
4.9.2	模具冷却方式	256	6.5	质量管理	313
4.9.3	排气设计	260	6.5.1	质量管理基本原则	313
4.10	模腔尺寸公差	261	6.5.2	质量管理体系的特点	313
4.11	模腔技术要求	261	6.5.3	关于质量标准及质量规格的规定	314
4.12	制瓶机模具与制品缺陷	261	6.5.4	检验概况	314
4.13	玻璃模具计算机辅助设计	263	6.5.5	索赔处理体制	318
4.13.1	初型模型腔 CAD	264	<b>第7章 玻璃模具设计实例</b>	319	
4.13.2	成形模型腔设计须考虑的问题	272	7.1	初型模设计	319
4.13.3	零部件设计	273	7.1.1	参数确定	319
4.13.4	玻璃模具 CAD 系统的构思	273	7.1.2	设计校验	321
4.13.5	参数化绘图概述	275	7.1.3	设计示例	323
4.13.6	参数化绘图的步骤	275	7.2	成型模设计	326
4.13.7	模具 CAD 中的数据管理	279	7.2.1	瓶塞多工位压制模	326
4.13.8	玻璃压制模 CAD 系统实例	281	7.2.2	圆柱形器皿压制模	327
<b>第5章 玻璃模材料与热处理</b>		283	7.2.3	显像管玻壳压制模	327
5.1	符合模具材料的条件	283	7.2.4	镜片压制模	328
5.2	玻璃模材料类型	284	7.3	玻璃制品及模具图例	329
5.2.1	常用模具材料	284	7.3.1	烟缸平面和立体图	329
5.2.2	研究成果	288	7.3.2	烟缸立体造型图	330
5.2.3	国外近代玻璃模具材料	294	7.3.3	170ml 口杯图	330
5.3	材料热处理	297	7.3.4	170ml 口杯压制模	331
5.4	激光合金化处理	297	7.3.5	皇冠糖缸盖图	331
5.5	玻璃模材料热喷焊表面强化处理	298	7.3.6	皇冠糖缸盖样件和模具零件图	331
5.5.1	玻璃模具损坏的形式	298	7.3.7	皇冠糖缸模具零件图	337
5.5.2	热喷焊表面强化处理	298	7.3.8	风帆包装杯模具零件图	339
5.5.3	国外玻璃模具的自熔性合金粉末	301	7.3.9	10021-1 盒模具零件图	341
5.5.4	四种元素对 Ni-B-Si 粉末性能的影响	301	7.3.10	咖啡瓶和蘑菇瓶图	342
5.5.5	玻璃模具自熔性合金粉末喷焊	304	7.3.11	咖啡瓶和蘑菇瓶的锥型设计效果图	343
5.5.6	喷焊工艺、缺陷及其预防措施	305	7.3.12	三套制瓶机模具零件图	343
			<b>参考文献</b>	361	

# 第 1 章 玻璃制品及模具设计基础

## 1.1 概述

### 1.1.1 玻璃的定义

玻璃和玻璃制品的历史悠久，据考察，人们最早发现的玻璃是由火山喷发的酸性熔岩经凝结硬化而形成的，古埃及和美索不达亚是世界上最早生产玻璃的国家。大约在五千年前古埃及人就采用人工方法制作玻璃珠子，纪元前 1 世纪罗马人发明用铁管吹制玻璃的技术，中世纪的玻璃制造中心在威尼斯，此地生产的窗玻璃，玻璃瓶，玻璃镜及其他装饰性的玻璃器皿，几乎占据整个欧洲市场。玻璃制品的大量生产，获得普及是在产业革命之后，在原料、燃料得到充分供应的基础上，尤其是钢熔解槽炉的发明，从其中制造出高质量的大块平板玻璃，才使玻璃真正成为普及的工业和民用材料。我国在三千多年前的西周就发明了白色穿孔的玻璃珠子、玻璃壁和战国时期的彩色料珠、玻璃装饰剑柄，标志着我国古代的玻璃制造技术达到了较高的水平。化验证明，中国西周的古玻璃是与西方钠钙玻璃完全不同的铅钡系玻璃。汉代，玻璃制品由装饰品演进到礼品、器皿和殉葬品，盛行模仿玉器，并部分取代了玉器。隋、唐之后的玻璃出土实物很少。明、清时期山东淄博颜神镇继承了部分古代玻璃制作传统，流传至今的产品种类很多，颇受群众喜爱。清代在广州和北京宫廷中都建立有小型玻璃厂和作坊，专门为宫中制造御用品，曾生产透明和多达 15 种以上的单色不透明有色玻璃，还创制了“套料”（二色或三色套层）工艺，所造制品品种很多，雕刻花纹细腻精致，显示了清代较高的玻璃制品设计和成型工艺水平。

中国古代玻璃因属易熔的铅钡系玻璃，有质地松脆和不坚固等缺点，所以始终未能成批生产，仅限于较小的使用范围之内。尽管如此，中国古玻璃在各个时代都有不同的风格和艺术特色，受到国内外研究者的重视。

自五千年前，人们就知道将石英和适当的氧化物熔剂一起熔化，制造传统的硅酸盐玻璃。即使在今天，几乎所有的工业玻璃仍是以硅酸盐成分为基础的。历经若干世纪的发展，尤其是 20 世纪以来，玻璃的生产技术获得了极其迅速的发展，多数玻璃制品的成型已达到机械化、半自动化或自动化，玻璃的科学研究也达到了很高的水平，玻璃制品制造业已成为一个重要的工业领域。然而，关于玻璃的定义有多种说法，列举如下：

- ① 玻璃是过冷液体以固体状态而存在的物质；
- ② 玻璃是一种透明或半透明的无定形物质，其主要成分一般为硅酸盐，但有时是由硼硅酸盐或磷酸盐等混合物组成的；
- ③ 玻璃是熔融液体冷却时不析出结晶，逐渐硬化而形成的无机物质；
- ④ 玻璃是把加热到熔点以上的熔融液体适当地急冷，在不析晶的情况下硬化形成的具有各向同性的无定形物质。

到目前为止，公认的玻璃定义尚未形成，但根据已有的关于玻璃定义的各种说法，把玻璃理解为“熔体因受冷却，黏度逐渐增大而形成的非晶态固体物质”，还是比较适宜的。



### 1.1.2 玻璃的共性

(1) 没有固定的熔点 玻璃有一个从熔融状态到固体状态的连续变化的过程,即有一个从转变温度 ( $T_g$ ) 到软化温度 ( $T_f$ ) 的温度范围。在该温度范围中,发生熔体 $\leftrightarrow$ 固体的可逆性的转变,许多物理性能都发生连续且剧烈变化,该温度范围被称为玻璃的“转变区”或“反常”区。玻璃通过转变区和退火区的热历史,必然有其相应的结构状态,而且这一定的结构状态必然反映在它外部的性质。例如:密度、黏度和热膨胀性能等。

(2) 各向同性 玻璃通常是透明的,可以制作均质透光材料。当玻璃内部不存在应力或缺陷的情况下,光线在内部的散射很少,其力学、热学、电学等性能都是各向相同的。

(3) 没有晶界或粒界 可获得原子、分子级平滑表面,并具有良好的气密性。

(4) 性能可设计性 玻璃的膨胀系数、黏度、电导、电阻、介电损耗、离子扩散速度及化学稳定性等性能一般都遵循加和法则。可通过调整成分及提纯、掺杂、有机-无机改性、表面处理、混杂及微晶化等技术,获得所要求的高强、耐高温、半导体、激光、光电、磁光、声光、红外光学及非线性光学等性能。

(5) 无固定形态 可按制作者的要求改变其形态。如可以制成粉体、薄膜、纤维、块体、空心腔体、微珠、多孔体和混杂复合材料等。

### 1.1.3 玻璃的结构

#### 1.1.3.1 玻璃的结构模型

玻璃的 X 射线谱图呈弥散的、宽幅的晕带,与晶体物质完全不同。其结构的最显著特征是局部原子具有类似于晶体的有序排列,而宏观上原子排列又类似于液体一样无序。即所谓“长程无序、短程有序”。

目前的结构测定技术还不能精确地测得玻璃和新型玻璃材料原子的三维排列状况,只能以模型的方式加以描述,最具代表性的是微晶(或晶子)模型和无规则网络模型。

(1) 微晶模型 氧化物玻璃大多数原子与其最邻近原子的相对位置和对应的晶体完全相同,这些原子组成一些非常微小(十几至数十埃)的晶粒,它们取向散乱、无规则,失去远程有序。微晶模型强调玻璃的有序性、不均匀性和不连续性,它反映了玻璃结构的一个重要的特性。尤其在发现微不均匀性是玻璃的普遍现象后,微晶模型得到了更为有力的支持。

(2) 无规则网络模型 氧化物玻璃最邻近原子间的键长、键角等基本上与对应的晶态相似,允许在一定范围内涨落,由于键的无规则排列而失去远程有序性。无规则网络模型宏观上强调了玻璃体中多面体相互间排列的连续性、均匀性和无序性方面。这可以说明玻璃的各向同性,以及玻璃性质随成分变化的连续性等基本特性。因此,这个模型获得较为广泛的应用,流传较广。

(3) 硬球无规则密堆模型 氧化物玻璃熔体为硬球均匀、连续、无规则地堆积体,模型中没有可以容纳另一个球体的空间。

近代玻璃结构的模型还有多面体无规则堆积模型、无规则线团结构模型、凝胶模型、五角形对称模型和高分子模型等。目前较流行的玻璃结构学说是无规则网络学说与晶子学说。随着对玻璃性质及其结构的深入研究,各方面都承认具有近程有序和远程无序是玻璃态物质结构的特点,但是对这两方面作用的估计,近程有序区域的大小和结构等仍有分歧。干福熹等人曾指出:“无序与有序、连续与不连续、均匀性与不均匀性是构成玻璃结构矛盾的两个

方面，它们同时存在于玻璃这统一体中，而且在一定条件下，其中一个方面可能起主导作用，而在外部性质上突出地反映出来，当条件改变时，它可能为另一方面所替代”。干福熹等人还强调了对一般玻璃的结构应以无序、连续以及均匀为主要方面，只有在一定条件下经过热处理后才显示出另一方面为主要特征。

### 1.1.3.2 影响玻璃结构的因素

玻璃可以近似地看成是原子或离子的一个聚合体，是在结构化学等规律制约的前提下根据离子的电价和大小等特性，使离子彼此间以一定方式组织起来，这就是玻璃的“结构”。玻璃的结构主要决定于内部条件，即由组成玻璃的原子集团及其相互之间的化学键特性所决定，外界条件的影响是次要的。

各种不同组成的玻璃，由原子或离子组成聚合体（又称原子集团）的具体结构也各不相同。类似于晶体的晶格结构，玻璃由各种原子集团构成结构网络，有三度空间的网络（骨架结构），也有二度空间和一度空间的结构网络（层状和链状结构）。各种原子集团是玻璃的基本结构单元，玻璃的结构单元形成诸如三角体（ $[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{AsS}_3]$ 等）、四面体（ $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{GeSe}_4]$ 等）、八面体（ $[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{SbTe}_6]$ 等）。有一些离子（如碱金属离子）孤立地在结构网络以外的空隙中。图 1-1 表示典型的硅酸钠（ $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ）玻璃结构的平面示意图。一般把引入玻璃的化合物分成三类：①能形成玻璃结构网络的称玻璃生成体化合物；②以孤立的原子（离子）处在玻璃结构网络以外的称玻璃网络外体；③根据具体的玻璃成分不同，可以进入网络也可能在网络以外的称中间体。

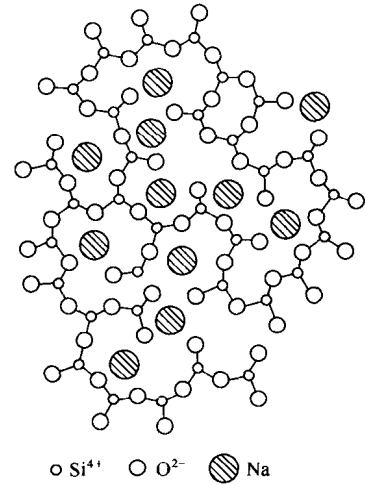


图 1-1  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  玻璃结构的平面示意图

化学键是表示玻璃原子间的作用力，一般分为金属键、共价键、离子键、氢键及范德华键五种形式。但这五种键不是绝对的，例如共价键与离子键，共价键与金属键之间有过渡形式。它们的特性也对结构起着重要的影响。例如共价键与离子键的混合键，既具有离子键易改变键角，易形成无对称变形趋势，造成玻璃的长程无序，又具有共价键的方向性饱和性，不易改变键长和键角的倾向，赋予玻璃短程有序，而较易形成玻璃。

玻璃的结构也随外界条件如温度、压力等而变化，特别是熔体冷却过程中的热历史对玻璃结构有较大的影响，不仅影响到有序和无序区域的多少和大小，而且影响到有序区域的内部结构。同时，由于冷却的速度不同，玻璃结构达到平衡状态的程度也不同，因此玻璃结构还随时间而变化，当然，温度愈低，玻璃处于凝聚态的结构随时间的变化也就愈小。

### 1.1.4 玻璃的化学组成

传统的氧化物玻璃的组成最广，成分的变化范围也很大，通常是指以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为网络骨架的硅酸盐玻璃，即以二氧化硅为主要原料的玻璃。并发展了硼酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃等。新型玻璃主要包括特殊的氧化物、卤化物和硫属化合物系统及非晶态材料等，这些新型非晶态材料一般都具有特殊的光学、磁学、电学（绝缘、半导体、超导等）、记忆、存储、功能转换、非线性光学特性，已成为现代非晶态材料的研究热点之一，详见表 1-1。

表 1-1 玻璃的化学组成

类 别	组 成
传统 氧化物 玻璃	硅酸盐 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2, \text{Na}_2 - \text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2, \text{MgO} - \text{SiO}_2, \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{BaO} - \text{SiO}_2, \text{PbO} - \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
	硼酸盐 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{ZnO} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$
	磷酸盐 $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5, \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5, \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5, \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5, \text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5, \text{K}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5, \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5, \text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$
	硼硅酸盐 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
	铝硅酸盐 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2, \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
	铝硼酸盐 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3, \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$
	铝硼硅酸盐 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
新 型 玻 璃	纯氧化物 $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{GeO}_2, \text{As}_2\text{O}_5$
	锗酸盐 $\text{Li}_2\text{O} - \text{GeO}_2, \text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2, \text{K}_2\text{O} - \text{GeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2, \text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$
	钨酸盐 $\text{Na}_2\text{O} - \text{WO}_3, \text{K}_2\text{O} - \text{WO}_3$
	钼酸盐 $\text{Na}_2\text{O}, \text{MoO}_3, \text{K}_2\text{O} - \text{MoO}_5, \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$
	碲酸盐 $\text{Na}_2\text{O} - \text{TeO}$
	氟化物 $\text{BeF}_3, \text{NaF} - \text{BeF}_3, \text{ZrF}_4 - \text{BeF}_2 - \text{ThF}_4, \text{GdF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{ZrF}_4$
	氟磷酸盐 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{AlF}_3 - \text{NaF} - \text{CaF}_2$
硫系玻璃 $\text{S}, \text{Se}, (\text{Te}), \text{As} - \text{S}, \text{As} - \text{Se}, \text{As} - \text{Te}, \text{Ge} - \text{S}, \text{Ge} - \text{Se}, \text{Ge} - \text{Te}, \text{As} - \text{S} - \text{Se}, \text{As} - \text{S} - \text{Te}, \text{As} - \text{Se} - \text{Te}, \text{As} - \text{Si} - \text{Se}, \text{As} - \text{Si} - \text{Te}, \text{As} - \text{Ge} - \text{Te}, \text{As} - \text{Si} - \text{Ge}, \text{Li}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{GeS}, \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3 - \text{CuO}, \text{Na}_2\text{S} - \text{GeO}_2, \text{Na}_2\text{S} - \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{S} - \text{SiO}_2$	

### 1.1.5 玻璃的性质

大量的实验工作获得了可以根据成分计算性质的数据，证明了对于玻璃几个重要性质与整个组成范围的加和公式是可行的。

传统的模型几乎都假设性质是组成的简单线性函数，见公式 (1-1) 与公式 (1-2)：

$$x = \sum a_i c_i \quad (1-1)$$

或 
$$x = a_0 + \sum a_i c_i \quad (1-2)$$

这些被广泛采用的模型所适用的性能包括热膨胀系数、室温密度、折射率、弹性模量、泊松比、介电常数、表面张力、比热容和热导率。式中  $x$  是性质值， $a_i$  为每种成分的系数 (Appen 因子，见表 1-2)， $c_i$  为每种成分的浓度。浓度常用质量比表示，一般来说，摩尔百分比可能更好，尤其是玻璃成分是由不同摩尔质量的氧化物组成时。但因是线性近似，准确度不总会因换算成摩尔百分比而得到改进。因为  $m$  个组合仅有  $(m-1)$  个自由度，有时组成由其他成分与二氧化硅含量的比值表示，这时必须使用式 (1-2)，系数  $a_0$  代表二氧化硅的理论值，若回归线与数据靠得很近，就没有必要使用系数  $(m-1)$ 。有时当拟合曲线可接受但也不是很好时，使用系数  $m$  使拟合曲线上增加一个自由度，可得到较好的结果。

可以相信，准确处理组成-性质之间的关系 (模型)，将会随着计算机硬件和软件的发展，使得组成-性质关系模型和分析方法更为科学和更为成熟。

表 1-2 计算多组分玻璃密度、折射率、热膨胀系数、杨氏模量和表面张力的 Appen 因子

性质	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	折射率	热膨胀系数/(10 <sup>-8</sup> K <sup>-1</sup> )	杨氏模量/GPa	表面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )
Li <sub>2</sub> O	11.0	1.695	27.0	0.8	450
Na <sub>2</sub> O	20.2	1.590	39.5	0.595	295
K <sub>2</sub> O	34.1	1.575	46.5	0.41	*
MgO	12.5	1.610	6.0	0.92	520
CaO	14.4	1.730	13.0	1.115	510
ZnO	14.5	1.710	5.0	0.60	450
SrO	18.0	1.770	16.0	0.965	490
BaO	22.0	1.880	20	0.625	470
PbO	20.0~23.6	2.5~2.35	13.0~19.0	0.43	*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.4	1.520	-3.0	1.14	580
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.4~34.0	1.47~1.710	-5.0~0.0	0.1~1.8	*
SiO <sub>2</sub>	26.1~27.25	1.458~1.475	0.5~3.8	0.65~0.71	290

注：1. 资料来源：Appen (1949, 1954, 1956), Appen 等 (1961), Appen 因子为第 I 项的系数 a<sub>i</sub>。

2. 各个因子的计算

密度(g·cm<sup>-3</sup>):

SiO<sub>2</sub>  $c(\text{SiO}_2) < 67, a(\text{SiO}_2) = 26.1; c(\text{SiO}_2) > 67, a(\text{SiO}_2) = 23.75 + 0.035c(\text{SiO}_2)$ 。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计算  $\phi = [\sum c(\text{R}_2\text{O}) + \sum c(\text{RO}) - c(\text{Al}_2\text{O}_3)] / c(\text{B}_2\text{O}_3)$ ，然后根据以下情况选择  $a(\text{B}_2\text{O}_3)$ 。

$c(\text{SiO}_2)$  为 44~64 时,  $0.33 < \phi < 1, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 24.7 + 3.1/\phi; 1 < \phi < 4, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 30.8 - 3.1\phi;$

$\phi > 4, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 18.5$ 。

$c(\text{SiO}_2)$  为 71~80 时,  $0.333 < \phi < 0.5, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 24.7 + 3.1/\phi; 0.5 < \phi < 1, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 15.4 + 7.8/\phi;$

$1 < \phi < 1.6, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 31.0 - 7.8\phi; \phi > 1.6, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 18.5$ 。

PbO 计算  $\gamma = c(\text{SiO}_2) + c(\text{B}_2\text{O}_3) + c(\text{Al}_2\text{O}_3)$  然后按以下情况计算。 $50 < \gamma < 80, a(\text{PbO}) = 14.0 + 0.12\gamma; \gamma > 80, a(\text{PbO}) = 23.6$ 。

折射率:

SiO<sub>2</sub>  $c(\text{SiO}_2) < 67, a(\text{SiO}_2) = 1.475, c(\text{SiO}_2) > 67, a(\text{SiO}_2) = 1.5085 + 0.0005c(\text{SiO}_2)$ 。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按上述“密度”的方法计算  $\phi$ ，然后按下面选择。

$c(\text{SiO}_2)$  为 44~64 时,  $\phi < 0.333, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.470; 0.333 < \phi < 1, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.616 - 0.048/\phi;$

$1 < \phi < 4, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.518 + 0.048\phi; \phi > 4, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.710$ 。

$c(\text{SiO}_2)$  为 71~80 时,  $\phi < 0.333, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.470; 0.333 < \phi < 0.5, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.760 - 0.12/\phi;$

$1 < \phi < 1.6, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.518 + 0.12\phi; \phi > 1.6, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.710$ 。

PbO 按上述“密度”的方法计算  $\gamma$ ，然后按下面选择。 $50 < \gamma < 80, a(\text{PbO}) = 2.685 - 0.0067\gamma; \gamma > 80, a(\text{PbO}) = 2.350$ 。

热膨胀系数 20~400°C (10<sup>-8</sup>K<sup>-1</sup>):

SiO<sub>2</sub>  $c(\text{SiO}_2) < 67, a(\text{SiO}_2) = 3.8, c(\text{SiO}_2) > 67, a(\text{SiO}_2) = 10.5 - 0.1c(\text{SiO}_2)$ 。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\phi = \{c(\text{Na}_2\text{O}) + c(\text{K}_2\text{O}) + c(\text{BaO}) - c(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.7[c(\text{CaO}) + c(\text{SrO}) + c(\text{PbO})] + 0.3[c(\text{Li}_2\text{O}) + c(\text{MgO}) + c(\text{ZnO})]\} / c(\text{B}_2\text{O}_3), a(\text{B}_2\text{O}_3) = -1.25\phi; \text{但 } \phi > 4 \text{ 时, } a(\text{B}_2\text{O}_3) = -5.0$ 。

PbO 对于①无碱玻璃②含碱铅硅酸盐玻璃,  $\sum c(\text{R}_2\text{O}) < 3$ , 及③其他玻璃 $[\sum c(\text{RO}) + \sum c(\text{R}_m\text{O}_n)] / \sum c(\text{R}_2\text{O}) < 3$  时,  $a(\text{PbO}) = 13$ ; 其他玻璃不满足①②③时,  $a(\text{PbO}) = 11.5 + 0.5\sum c(\text{R}_2\text{O})$ 。

杨氏模量(kbar):

SiO<sub>2</sub>  $c(\text{SiO}_2) < 67, a(\text{SiO}_2) = 6.5, c(\text{SiO}_2) > 67, a(\text{SiO}_2) = 5.3 + 0.018c(\text{SiO}_2)$ 。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\phi < 1, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 1 + 14\phi; 1 < \phi < 2, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 12 + 3\phi; \phi > 2, a(\text{B}_2\text{O}_3) = 18$ 。

表面张力(1300°C)(mN·m<sup>-1</sup>):

\* 不同玻璃熔体中有不同的影响, 甚至因子的正负号都会发生变化。

3. 公式 (1-1) 中 c<sub>i</sub> 的单位是 mol%。

1.1.5.1 性质与成分和结构间的关系

当外来因素如热、机械力、化学介质、光和电等作用于玻璃时, 玻璃就会做出一定的反应, 这种反应就是玻璃的性质。玻璃通常是以整个结构对外来因素做出反应。

玻璃外部属性是内部结构的反映, 玻璃的任何一种物理及物理化学性质均决定于化学成分和内部结构状态。由于玻璃成分及其物理和物理化学性质的多样性, 对每一种玻璃系统的

每一种性质来说，都有其特殊的取决于成分和结构的变化规律。

在玻璃性质和成分、结构间还存在着某些一般的规律性。根据这些共同属性，可以把常见的玻璃性质分为以下两大类。

① 第一类性质，玻璃性质和玻璃成分间不是简单的加和关系，而可以用离子迁移过程中克服势垒的能量来标志这些性质。如玻璃的黏度、电导、介电损失、离子扩散速度、化学稳定性等，从高温熔体冷却过程中，这类性质逐渐变化，如图 1-2(a)所示。在转变温度以下这类性质主要决定于玻璃结构网络的弛豫过程和网络外离子的迁移性，因此对温度和其他外界条件比较敏感，在玻璃成分和性质之间缺乏简单的加和关系。② 第二类性质，玻璃性质和玻璃成分间的关系比较简单，一般可以根据玻璃成分和某些特定的加和法则进行推算。如玻璃的密度、折射率、分子体积、色散、弹性模量、剪切模量、硬度、介电常数以及热膨胀系数等，当玻璃从熔融状态冷却时，在转变区有突变，见图 1-2(b)。在转变温度以下，这类性质与温度成直线关系，而且受外界的影响较小，主要决定于玻璃网络结构和网络外离子的配位状态的统计规则。

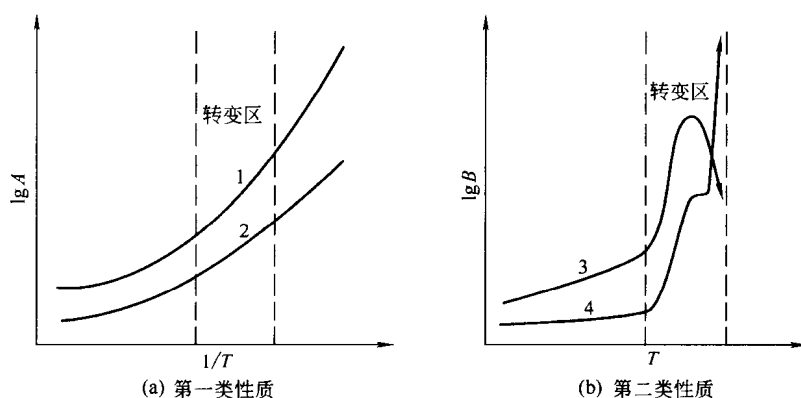


图 1-2 玻璃的几种性质随温度的变化

1— $\rho$  体积(电阻率); 2— $\eta$ (黏度); 3— $n$ 、 $V_m$ (折射率、分子体积); 4— $E$ 、 $G$ (弹性及剪切模量)

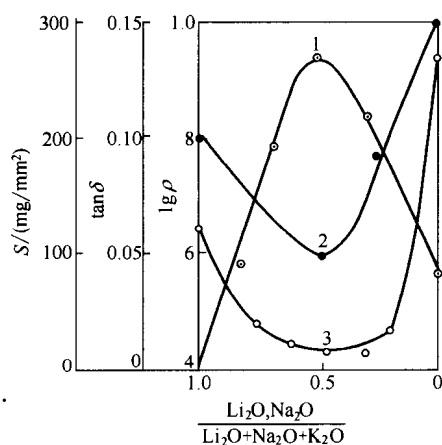


图 1-3  $R_2O-SiO_2$  系统玻璃性质变化

1— $lg\rho$   $(40-x)K_2 \cdot xLi_2O \cdot 60SiO_2$ ;  
2— $\tan\delta$   $(25-x)K_2O \cdot xNa_2O \cdot 100SiO_2$ ;  
3— $S/(mg/mm^2)$   $(14-x)K_2O \cdot$   
 $xNa_2O \cdot 9PbO \cdot 77SiO_2$

上述不同的两类性质也可以从以下性质变化过程中表现出来。在简单硅酸盐玻璃系统 ( $R_2O-SiO_2$ ) 中，当一种碱金属氧化物被另一种所替代时，第二类性质差不多是按直线变化的，而第一类性质的变化则完全不同，在“成分-性质”图中呈现极大或极小值，如图 1-3 所示。这种现象一般称中和效应，在第一类性质中反映非常明显。例如，同时含两种碱金属氧化物的玻璃的电阻率可以比只含一种碱金属氧化物的玻璃的电阻率大几千倍。而玻璃的介电损失率 ( $\tan\delta$ ) 和化学稳定性 ( $S$ ) 则数值减小，性质改善。

在变化比较复杂的第一类性质中，也可以找某些共同的特点，可以用迁移过程中克服势垒的能量来标志这些性质，如黏程活化能、扩散活化能、导电离子的活化能等。这些势垒能量间有一致的规律，可以找到化合物在熔点附近的黏度、黏程活化

能与电导率、电导激活能之间的一致关系。

在常温下玻璃的第二类性质大致上可以看成各阴离子集团和网络外离子性质的总和，例如，玻璃密度 ( $d$ ) 决定于离子半径的大小与其堆积的紧密度，折射率决定于密度及离子极化率，热膨胀系数 ( $\alpha$ ) 决定于阴阳离子间的吸引力等。这类性质变化规律可以从各元素或离子在周期表上的位置来判断。在结构化学的基础上，玻璃成分和性质间可以找出联系。所以在室温下这类性质可以根据玻璃成分和某些特定的加和法则进行推算。

玻璃结构上的分相对性质也有影响。对于上述的第一类性质如黏度、导电率、化学稳定性等，玻璃分相的影响是敏感的，这些性质的变化决定于高黏度、高电导和易溶解的分相区域的结构。如图 1-4 所示，沟通状的分相区对黏程激活能  $E_{\eta}$  和  $\lg\rho$  (电阻率) 有显著变化，而形成封闭的滴状的分相区对性质的影响要小。玻璃分相对另一类性质，如折射率、密度、热膨胀系数和弹性模量等是不敏感的，如图 1-4 所示，在变化曲线上只形成不明显的折曲点，它们的性质变化取决于各分相区域的体积分数，仍符合加和原则。

玻璃的光吸收性能是另外一类性质。它主要是由于电子在离子内部不同轨道间的跃迁 (在可见光区引起吸收)，在不同离子间的电荷迁移 (引起紫外吸收)，以及原子或原子组团的振动 (引起红外吸收) 的结果，吸收波长的位置受配位体中阳离子的电子层结构、价态原子量的大小及其周围配位体等的影响。

### 1.1.5.2 玻璃的黏度

在重力、机械力和热应力等的作用下，玻璃液中的结构组元 (离子或离子组团) 相互间发生流动，这种流动形态是黏滞流动。黏滞流动用黏度来衡量。

黏度是表征玻璃熔体和内摩擦力，由熔体的结构本质决定的。黏度大小是熔体内部结构的外在表现。一般地说，聚合程度较高的熔体往往有较高的黏度，黏度越大，熔体的流动性就较差，反之，亦然。

黏度的单位为  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

玻璃没有固定的熔点，其黏度和温度的关系与晶体结构有明显的差别，这一特性使得黏度在玻璃制品生产过程中有着重要作用，它决定了玻璃生产全过程中各个特性阶段的温度：澄清相应的黏度为  $10\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；成型相应的黏度为  $10 \sim 10^6\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；热处理及其他相应的黏度  $10^3 \sim 10^{14}\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。影响玻璃黏度的主要因素是温度和化学组成，在转变区，还与时间有关。

(1) 玻璃黏度与温度的关系 玻璃的黏度随温度降低而增大，从玻璃液到固态玻璃的转变，黏度是连续变化的。

硅酸盐玻璃在  $10\text{Pa} \cdot \text{s}$  (或更低) 至约  $10^{11}\text{Pa} \cdot \text{s}$  的黏度范围内，玻璃的黏度由温度和化学组成决定，而从  $10^{11}\text{Pa} \cdot \text{s}$  至  $10^{14}\text{Pa} \cdot \text{s}$  (或更高) 的范围内，黏度又是时间的函

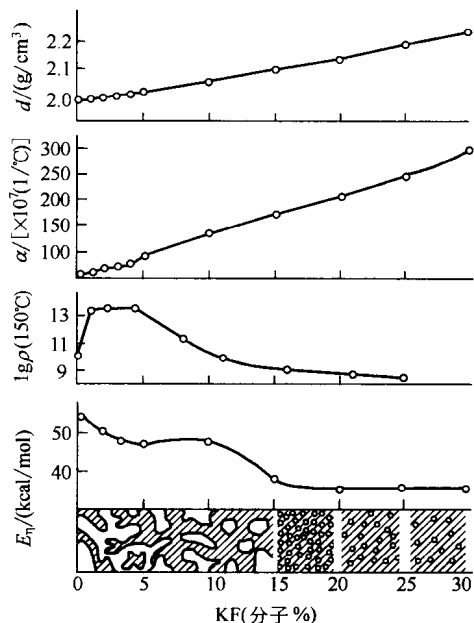


图 1-4 KF-BeF<sub>2</sub> 系统玻璃的分相和性质变化  
注: 1kcal/mol=4.186kJ/mol

数。图 1-5 为  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  玻璃的弹性模量、黏度与温度的关系曲线。在温度较高的

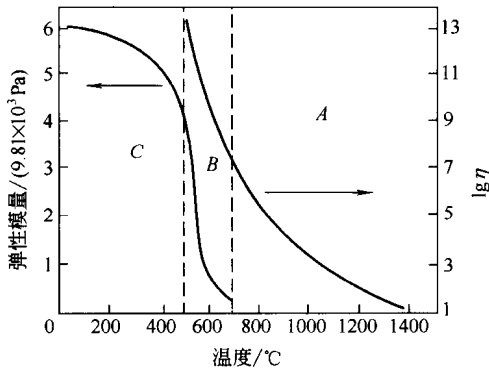


图 1-5  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  玻璃  
弹性模量、黏度与温度的关系

A 区，玻璃表现为典型的黏性液体，它的弹性性质近于消失，黏度仅决定于玻璃的组成和温度；在 B 区（一般叫转变区），黏度随温度下降而迅速增大，弹性模量也迅速增大，此时，黏度除决定于组成和温度外，还与时间有关；在 C 区，由于温度继续下降，弹性模量进一步增大、黏滞流动变得非常小，这时，玻璃的黏度仅仅决定于组成和温度而与时间无关。

黏度随温度变化的快慢是一个很重要的玻璃生产指标，常称其为玻璃的料性，黏度随温度变化快的玻璃称为短性玻璃，反之称为长性玻璃。

(2) 玻璃黏度与成分关系 常见氧化物对玻璃

黏度的作用大致归纳如下：

- ①  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}$  等能提高玻璃黏度；
- ② 碱金属氧化物  $\text{R}_2\text{O}$  降低玻璃黏度；
- ③ 碱土金属氧化物对玻璃黏度的作用较为复杂，一般来说，碱土金属引起黏度增加的能力排序为  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ ，其中  $\text{CaO}$  低温时增加黏度；高温时，质量分数小于  $10\% \sim 12\%$  时降低黏度；质量分数大于  $10\% \sim 12\%$  时增加黏度；
- ④  $\text{PbO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$  等降低玻璃黏度；
- ⑤  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  等都有增加低温黏度，降低高温黏度的作用。

(3) 玻璃黏度参考点 玻璃没有固定的熔点，其黏度和温度的关系与晶体有明显的差别，玻璃熔体在高温时，黏度变化不大；随着温度的逐渐降低，黏度缓慢地增大，到低温时黏度才迅速增大。玻璃黏度-温度这一特性，对玻璃的熔制、成型都有密切关系，掌握黏度的变化规律极为重要，有利于提高玻璃制品的质量和产量。

玻璃生产常用的黏度参考点如下。

- ① 应变点：应力能在几小时内消除的温度，大致相当于黏度为  $10^{13.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的温度；
- ② 转变点：在该温度下，玻璃可在短时间内消除应力，折射率、比热、密度、导电率、热膨胀系数等均发生突然的变化，同时玻璃的结构也发生一定程度的改变。低于该温度时玻璃处于脆性状态。高于该温度，玻璃就进入黏滞状态。转变点相当于黏度为  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的温度，通常用  $T_g$  表示；
- ③ 退火点：应力能在几分钟内消除的温度，大致相当于黏度为  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的温度；
- ④ 变形点：相当于黏度为  $10^{10} \sim 10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的温度范围；
- ⑤ 软化温度：它与玻璃的密度和表面张力有关，相当于黏度为  $(3 \sim 15) \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  之间的温度，通常用  $T_f$  表示；
- ⑥ 操作范围：相当于成型时玻璃表面的温度范围。 $T_{\text{上限}}$  指准备成型操作的温度，相当于黏度  $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的温度； $T_{\text{下限}}$  相当于成型时能保持制品形状的温度，相当于黏度大于  $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的温度。操作范围的黏度一般为  $10^3 \sim 10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ；
- ⑦ 熔化温度：相当于黏度为  $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的温度，在此温度下玻璃能以一般要求的速度熔化；

- ⑧ 自动供料机供料的黏度： $10^{2.2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ；
- ⑨ 人工挑料黏度： $10^{2.2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ；
- ⑩ 挑料入衬碳模的黏度： $10^{3.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ；
- ⑪ 衬碳模脱模的黏度： $10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

### 1.1.5.3 玻璃的表面张力和密度

(1) 玻璃的表面张力 玻璃表面张力指玻璃与另一相接触的相分界面上（一般指空气），在恒温、恒容下增加一个单位表面时所做的功，单位为  $\text{N/m}$  或  $\text{J/m}^2$ 。硅酸盐玻璃的表面张力为  $(220 \sim 380) \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。玻璃的表面张力在玻璃的成型过程中起着重要的作用，详细说明参见“1.2.2 表面张力与成型”内容。

各种氧化物对玻璃的表面张力有不同的影响，如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{La}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{MgO}$  能提高表面张力。 $\text{K}_2\text{O}$ ， $\text{PbO}$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$ ， $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等如加入量较大，则能大大降低表面张力。同时， $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ， $\text{WO}_3$  等，当用量不多时也能降低表面张力。

表面张力随温度的升高而降低，二者几乎成直线关系。实际上可以认为，当温度提高  $100^\circ\text{C}$  时表面张力减少 1%，然而在表面活性组分及一些游离的氧化物存在的情况下，表面张力能随温度升高而稍有增加。此外，表面张力也会受到大气中水蒸气分压的影响而有所变化。

(2) 玻璃的密度 玻璃密度是一个很敏感的物理特性，主要取决于构成玻璃的原子质量，也与原广堆积紧密程度以及配位数有关，是表征玻璃结构的一个重要标志。其成分上的微小变化就会立即从密度值上反映出来，因而不少工厂就用测定密度来分析成分和控制工艺变化。

密度测定的精度一般可达  $0.0002 \text{ g/cm}^3$ ，即当玻璃中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{CaO}$  等氧化物有下列波动时，其密度值均可得到反映： $\text{Na}_2\text{O}\% \pm 0.05\%$ 、 $\text{CaO}\% \pm 0.03\%$ 、 $\text{SiO}_2\% \pm 0.1\%$ 。故可以从密度测定值来分析玻璃组成的波动。表 1-3 为  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  玻璃中部分单一氧化物的变化对密度的影响。

表 1-3 在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系统中部分单一氧化物的变化对密度的影响

氧化物	改变趋势	密度变化值 $\Delta\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ (相当于氧化物变化 0.1 质量分数)	氧化物变化量/% (相当于 $\Delta\rho$ 变化 0.0005 质量分数)
$\text{SiO}_2$	增加	-0.00024	0.21
$\text{CaO}$	增加	+0.00106	0.05
$\text{MgO}$	增加	+0.0050	0.10
$\text{BaO}$	增加	+0.0017	0.03
$\text{Al}_2\text{O}_3$	增加	+0.00018	0.18
$\text{Na}_2\text{O}$	增加	+0.00050	0.10
$\text{CaO} \rightarrow \text{SiO}_2$	取代	-0.0013	0.04
$\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$	取代	-0.00050	0.07
$\text{CaO} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$	取代	-0.00060	0.09
$\text{PbO}$	增加	+0.0022	0.025

由表 1-3 可知，氧化物的少量变化均会引起玻璃密度值的波动，因而可作为技术人员分析玻璃组成波动的参考依据。



密度的单位  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。在各种实用玻璃中密度变化的差别是较大的，例如：

玻璃类别	密度/ $(\text{g}/\text{cm}^3)$	玻璃类别	密度/ $(\text{g}/\text{cm}^3)$
石英玻璃	2.20	显像管玻璃	2.68
硼硅酸盐玻璃	2.23	重铅玻璃	3.20
瓶罐玻璃	2.26	彩色显像管管颈玻璃	3.05
平板玻璃	2.50	防辐射玻璃	6.22

玻璃的密度随温度升高而下降。一般工业玻璃，当温度由  $20^\circ\text{C}$  升高到  $1300^\circ\text{C}$  时，密度下降约为  $6\% \sim 12\%$ ，在弹性形变范围内，密度的下降与玻璃的热膨胀系数有关。

玻璃的热历史是指玻璃从高温冷却，通过  $T_f \sim T_g$  区域时的经历，包括在该区域停留时间和冷却速度等具体情况在内。热历史对玻璃密度影响为：

- ① 玻璃从高温状态冷却时，淬冷玻璃比退火玻璃的密度小；
- ② 在一定退火温度下保温一定时间后，玻璃密度趋向平衡；
- ③ 冷却速度越快，偏离平衡密度越高，其  $T_g$  温度也越高。

#### 1.1.5.4 玻璃的力学性能

(1) 玻璃的机械强度 一般用抗压强度、抗折强度和抗张强度等指标表示玻璃的机械强度。玻璃的抗压强度一般在  $4.9 \sim 1.96\text{GPa}$  之间，抗折强度由于实际玻璃的脆性和玻璃中存在有微裂纹及不均匀所致，只有  $6.86\text{MPa}$ ，抗张强度一般在  $34.3 \sim 83.3\text{MPa}$  之间。玻璃是一种脆性材料，受到应力作用时不会产生流动，表面上的微裂纹便急剧扩展，并且应力集中，以致破裂，为造成玻璃的实际强度低的主要原因。

影响玻璃机械强度的主要因素有以下几种。

① 化学组成 各组成氧化物对玻璃抗张强度提高作用的顺序是： $\text{CaO} > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{BaO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{PbO} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > (\text{MgO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 。

各组成氧化物对玻璃抗压强度提高作用的顺序是： $\text{Al}_2\text{O}_3 > (\text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{ZnO}) > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > (\text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{PbO})$ 。

由于玻璃强度主要受外界环境和本身表面状态的影响，因而组成对强度影响不是主要因素。

② 玻璃中的缺陷 宏观缺陷如固态夹杂物、气态夹杂物、化学不均匀等，由于其化学组成与主体玻璃不一致而造成内应力。同时，一些微观缺陷如点缺陷、局部析晶等在宏观缺陷地方集中，导致玻璃产生微裂纹，严重影响玻璃的强度。

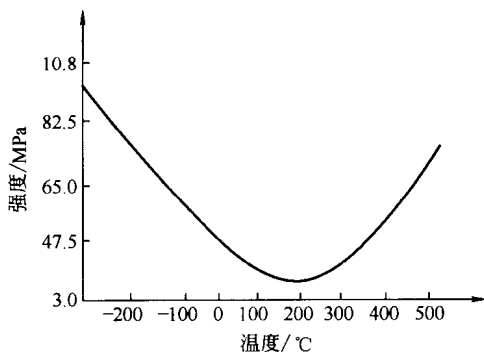


图 1-6 玻璃强度与温度的关系

③ 温度 实验证明玻璃在高温与低温条件下，对强度的影响是不同的。在温度  $-273^\circ\text{C}$  附近到  $0^\circ\text{C}$  间，强度随温度的上升而下降。此时由于温度的升高，裂纹末端部分分子的热运动加剧，积聚的能量促使部分硅氧键  $\text{Si}-\text{O}$  断裂，因而强度下降；当玻璃温度高于  $200^\circ\text{C}$  时，强度会显著提高，这是由于玻璃产生了塑性变形。图 1-6 所示为玻璃强度与温度的关系。由图可见，在  $-200 \sim 200^\circ\text{C}$  间强度随着温度的增加而下降，而在  $200 \sim 500^\circ\text{C}$  范围内，强度随温度的增加而增加，强度的最低点在  $200^\circ\text{C}$  附近。

④ 玻璃中的应力 玻璃中的残余应力，特别是分布不均匀的残余应力，使强度大为降