

高等学校教材

GLASS

玻璃工艺学

赵彦钊 殷海荣 主编



化学工业出版社

高等学校教材

GLASS

玻璃工艺学

赵彦钊 殷海荣 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章



化学工业出版社

· 北京 ·

本书分为两篇。第1篇为玻璃基础理论, 主要介绍玻璃结构、组成、性能以及三者之间的相互联系等基础理论; 第2篇为玻璃工艺基础, 主要介绍有关玻璃生产工艺的基本知识, 包括玻璃工艺原理、工艺流程及其影响因素。

本书可供高等学校无机非金属材料(玻璃材料)专业教学使用, 可作为职业教育、成人教育或中等专科学校的教学参考书, 也可供从事玻璃研究和生产的科研工作者及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

玻璃工艺学/赵彦钊, 殷海荣主编. —北京: 化学工业出版社, 2006.7

高等学校教材

ISBN 7-5025-8736-5

I. 玻… II. ①赵…②殷… 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(2006)第087762号

高等学校教材

玻璃工艺学

赵彦钊 殷海荣 主编

责任编辑: 程树珍 陈丽

文字编辑: 贾婷

责任校对: 吴静

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市振南印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 26½ 字数 667千字

2006年9月第1版 2006年9月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8736-5

定价: 45.00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

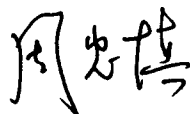
序

玻璃，这种古老而又年轻的无机非晶态材料在近代科学技术和国计民生中有着相当重要的地位。

由西北轻工业学院（现更名为陕西科技大学）主编的《玻璃工艺学》自1982年出版以来，曾多次添印，这说明尚能符合玻璃行业的科技人员及有关读者的需要。不过本书出版已历时20多年，在此期间，国内外的玻璃行业有了很大的发展，也积累了不少的新资料，新技术、新应用正日益改善人们的生活。为使教学跟上时代的步伐，使学生较全面地了解玻璃材料科学的知识，按照科学性、先进性和系统性原则，综合归纳了国内外玻璃生产科研成果，吸收了目前玻璃科学前沿中有益的内容，编成此书。

本书由目前在校的教学、科研第一线的工作人员执笔。他们在多年教学、科研实践的基础上，按照我校现用的教学大纲及授课内容，结合现有国内出版的玻璃工艺专业课教材，参考了大量专著及文献后编写而成。全书分为两篇，第1篇为玻璃基础理论，第2篇为玻璃工艺基础，各章对涉及的基本原理均做了简要的介绍，并对某些宏观性质做了微观解释。

限于编者的水平，书中难免有不妥之处，诚请读者批评指正。



2006年5月

前 言

玻璃是一种古老而又被赋予诸多现代内涵的材料。随着科学技术的发展，玻璃材料的应用越来越广泛，在科学技术发展中的作用越来越重要。

本教材是在多年教学实践的基础上，按照我校现用的教学大纲及授课内容，结合现有国内出版的玻璃工艺专业课教材，参考了大量的专著及文献后编写而成的。全书分为两篇。第1篇为玻璃基础理论，主要介绍玻璃结构、组成、性能以及三者之间的相互联系等基础理论；第2篇为玻璃工艺基础，主要介绍有关玻璃的生产工艺的基本知识，包括玻璃工艺原理、工艺流程及其影响因素。

本书由赵彦钊、殷海荣主编。参加本书的编写人员有陕西科技大学的赵彦钊（前言、绪论、第1章、第2章、第3章、第10章、第11章和附录）、殷海荣（第12章、第14章）、高淑雅（第4章、第5章、第6章、第7章、第8章和第9章）、贺祯（第13章、第15章、第16章、第17章和第18章）。全书由周忠慎教授审稿。

在编写过程中，得到了陕西科技大学材料学院领导和同事的大力支持，尤其得到了玻璃教研室及实验室全体同事的大力支持，还得到了陕西科技大学学科建设项目教材建设的资金资助。

本书的编写者们是在老一辈从事玻璃专业的教师、专家言传身教下成长的，他们严谨的治学态度、诲人不倦的精神为我们树立了良好的榜样，在此对他们表示深切的敬意和谢意。同时，对本书所引用的参考文献的作者们也一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，经验不足，书中难免存在疏漏之处，敬请专家和读者批评指正。

编者

2006年5月

目 录

第 1 篇 玻璃基础理论

绪论	3	1. 12.2 网络外体氧化物	24
0.1 玻璃在国民经济中的作用	3	1. 12.3 中间体氧化物	25
0.2 玻璃的发展历程	3	1.13 各种氧化物在玻璃中的作用	25
0.3 玻璃工艺研究发展展望	4	1. 13.1 碱金属氧化物的作用	25
第 1 章 玻璃的结构与组成	7	1. 13.2 二价金属氧化物的作用	26
1.1 玻璃的定义与通性	7	1. 13.3 氧化铝	29
1. 1.1 玻璃的定义	7	1. 13.4 氧化硼	30
1. 1.2 玻璃的通性	7	1. 13.5 氧化镧	30
1.2 玻璃结构	9	1. 13.6 氧化铈	30
1. 2.1 晶子学说	9	1. 13.7 氧化锆	30
1. 2.2 无规则网络学说	10	1. 13.8 氧化钛	30
1. 2.3 玻璃结构理论的进展	11	1.14 玻璃的热历史	31
1.3 玻璃结构和熔体结构的关系	11	1. 14.1 玻璃在转变温度区的结构、性能的变化规律	31
1. 3.1 硅酸盐熔体的结构	11	1. 14.2 热历史对性能的影响	32
1. 3.2 玻璃结构与熔体结构的关系	12	1. 14.3 理论分析	33
1.4 单元系统玻璃	12	1.15 玻璃成分、结构、性能之间的关系	34
1. 4.1 石英玻璃结构	12	思考题	36
1. 4.2 氧化硼玻璃结构	14	第 2 章 玻璃的形成规律	37
1. 4.3 五氧化二磷玻璃结构	15	2.1 玻璃的形成方法	37
1.5 硅酸盐玻璃结构	16	2.2 玻璃形成的热力学条件	38
1. 5.1 碱硅酸盐玻璃结构	16	2.3 玻璃形成的动力学条件	38
1. 5.2 钠钙硅玻璃结构	16	2.4 玻璃形成的结晶化学理论	42
1.6 硼酸盐玻璃结构	17	2. 4.1 熔体结构	42
1. 6.1 碱硼酸盐玻璃结构	17	2. 4.2 键强	42
1. 6.2 钠硼硅玻璃结构	18	2. 4.3 键性	43
1.7 磷酸盐玻璃结构	20	2. 4.4 温特的原子构造理论	44
1.8 其他氧化物玻璃结构	20	2.5 氧化物玻璃形成区	45
1. 8.1 铝酸盐玻璃	20	2. 5.1 一元系统玻璃	45
1. 8.2 铝硼酸盐玻璃	21	2. 5.2 二元系统玻璃形成区	45
1. 8.3 铍酸盐、钒酸盐等类型玻璃	21	2. 5.3 三元系统玻璃形成区	47
1.9 逆性玻璃	21	思考题	55
1.10 硫属化合物玻璃	23	第 3 章 熔体和玻璃体的相变	56
1.11 卤化物玻璃	24	3.1 玻璃分相	56
1.12 玻璃结构中阳离子的分类	24	3. 1.1 两种不同分相结构及机理	57
1. 12.1 网络生成体氧化物	24		

3.1.2 二元系统玻璃的分相	59	6.1 玻璃的侵蚀机理	117
3.1.3 三元系统玻璃的分相	60	6.1.1 水对玻璃的侵蚀	117
3.1.4 玻璃分相的原因	61	6.1.2 酸对玻璃的侵蚀	118
3.1.5 分相对玻璃性能的影响	62	6.1.3 碱对玻璃的侵蚀	119
3.2 玻璃的析晶	64	6.1.4 大气对玻璃的侵蚀	119
3.2.1 成核过程	65	6.2 影响玻璃化学稳定性的因素	120
3.2.2 晶体生长	68	6.2.1 化学组成的影响	120
3.2.3 影响玻璃析晶的因素	68	6.2.2 热处理的影响	121
3.3 微晶玻璃的核化和晶化	69	6.2.3 表面状态的影响	122
3.3.1 低膨胀锂铝硅微晶玻璃的晶相	70	6.2.4 温度和压力的影响	122
3.3.2 低膨胀锂铝硅微晶玻璃的成核剂	71	6.3 特殊的侵蚀情况	123
3.3.3 低膨胀锂铝硅微晶玻璃的热处理 过程	71	6.3.1 玻璃的脱片现象	123
3.4 玻璃的析晶缺陷	72	6.3.2 玻璃的生物发霉	124
3.4.1 玻璃析晶缺陷产生的原因	72	6.3.3 金属蒸气对玻璃的侵蚀	124
3.4.2 影响玻璃析晶缺陷产生的因素	72	6.4 玻璃化学稳定性的测定方法	124
思考题	74	6.4.1 粉末法	124
第4章 玻璃的黏度及表面性质	75	6.4.2 表面法	125
4.1 玻璃的黏度	75	思考题	125
4.1.1 黏度与温度的关系	75	第7章 玻璃的电学及磁学性质	126
4.1.2 黏度与熔体结构的关系	78	7.1 玻璃的导电性	126
4.1.3 黏度与玻璃组成的关系	78	7.1.1 玻璃的导电机理	126
4.1.4 黏度参考点	81	7.1.2 玻璃的电导率	126
4.1.5 黏度在生产中的应用	81	7.1.3 玻璃的表面电导率	130
4.1.6 黏度的计算和测定	83	7.2 玻璃的介电性	130
4.2 玻璃的表面张力	86	7.2.1 玻璃的介电常数	130
4.2.1 玻璃表面张力的物理与工艺意义	86	7.2.2 玻璃的介电损耗	132
4.2.2 玻璃表面张力与组成、温度的关系	87	7.2.3 玻璃的介电强度	133
4.2.3 玻璃的润湿性及影响因素	90	7.3 玻璃的半导体性	133
4.3 玻璃的表面性质	91	7.4 玻璃的磁学性质	135
4.3.1 玻璃的表面组成与表面结构	91	7.4.1 玻璃的磁化率	135
4.3.2 玻璃表面的离子交换	93	7.4.2 玻璃的反磁性	135
4.3.3 玻璃的表面吸附	93	7.4.3 玻璃的顺磁性	135
思考题	93	思考题	136
第5章 玻璃的力学性能及热学性能	95	第8章 玻璃的光学性质	137
5.1 玻璃的力学性能	95	8.1 玻璃的折射率	137
5.1.1 玻璃的机械强度	95	8.1.1 玻璃折射率与组成的关系	138
5.1.2 玻璃的弹性	100	8.1.2 玻璃的色散	140
5.1.3 玻璃的硬度与脆性	102	8.1.3 玻璃折射率与温度、热历史的 关系	141
5.1.4 玻璃的密度	104	8.2 玻璃的光学常数	142
5.2 玻璃的热学性能	107	8.3 玻璃的反射、散射、吸收和透过	143
5.2.1 玻璃的热膨胀系数	107	8.3.1 反射	143
5.2.2 玻璃的比热容	112	8.3.2 散射	143
5.2.3 玻璃的导热性	112	8.3.3 吸收和透过	144
5.2.4 玻璃的热稳定性	114	8.4 玻璃的红外和紫外吸收	145
思考题	116	8.4.1 红外吸收	145
第6章 玻璃的化学稳定性	117	8.4.2 紫外吸收	146

思考题	147
第9章 玻璃的着色和脱色	148
9.1 概述	148
9.2 离子着色	149
9.2.1 离子的电子层结构与光吸收的关系	149
9.2.2 第4周期过渡金属离子的着色	149
9.2.3 稀土金属离子的着色	150
9.2.4 离子着色理论	152
9.2.5 常见离子的着色	158
9.2.6 离子的混合着色	163
9.3 硫、硒及其化合物的着色	166
9.3.1 硫-硒着色玻璃	167
9.3.2 硫-碲着色玻璃	168
9.3.3 硫化镉和硒化镉着色玻璃	170
9.4 金属胶体着色	171
9.4.1 金属离子的溶解	172

9.4.2 金属离子的还原	172
9.4.3 金属原子的成核和长大	172
9.5 玻璃的其他着色方法	173
9.5.1 玻璃的辐射着色	173
9.5.2 热喷涂着色	174
9.5.3 感光着色	174
9.5.4 光致变色玻璃	175
9.5.5 扩散着色	175
9.6 颜色的表示方法	175
9.6.1 CIE系统	176
9.6.2 x-y颜色图	176
9.6.3 有色玻璃的色度计算	177
9.7 玻璃的脱色	178
9.7.1 玻璃脱色原理	178
9.7.2 硒-钴脱色	178
9.7.3 硒-钴脱色中的问题	178
思考题	179

第2篇 玻璃工艺基础

第10章 原料及原料选择	183
10.1 原料概述及分类	183
10.2 原料的选择	183
10.3 主要原料	184
10.3.1 引入酸性氧化物的原料	184
10.3.2 引入碱土金属氧化物及其他二价金属氧化物的原料	189
10.3.3 引入碱金属氧化物的原料	192
10.3.4 引入四价金属氧化物的原料	196
10.3.5 天然含碱原料与矿渣原料	196
10.4 辅助原料	197
10.4.1 澄清剂	197
10.4.2 着色剂	200
10.4.3 脱色剂	202
10.4.4 乳浊剂	204
10.4.5 助熔剂	205
10.4.6 氧化剂与还原剂	205
10.5 碎玻璃	206
10.6 稀土元素氧化物在玻璃工业中的应用	207
10.7 原料的标准化、专业化生产和均化技术	207
10.7.1 原料的标准化、专业化生产	207
10.7.2 原料的均化技术	208
思考题	214
第11章 配合料制备	215
11.1 玻璃组成的设计和确定	215

11.1.1 设计与确定玻璃组成的步骤	216
11.1.2 玻璃组成的设计与确定方法举例	217
11.2 配合料的计算	221
11.3 配合料的制备	225
11.3.1 配合料的质量要求	225
11.3.2 原料的运输和贮存	227
11.3.3 原料的加工处理	228
11.3.4 配合料的称量	232
11.3.5 配合料的混合	232
11.3.6 配合料的输送与贮存	233
11.3.7 配合料的质量检验	233
11.3.8 配合料的粒化	234
思考题	235
第12章 玻璃的熔制	236
12.1 玻璃的熔制过程	236
12.2 硅酸盐形成和玻璃的形成	237
12.2.1 配合料的加热反应	237
12.2.2 硅酸盐形成过程的动力学	239
12.2.3 玻璃形成过程的动力学	241
12.3 玻璃的澄清	243
12.3.1 配合料熔化过程气体的析出	243
12.3.2 玻璃中气泡的形成	243
12.3.3 气体在玻璃熔体中的溶解及扩散	245
12.3.4 从熔体中排出气泡及气体	246
12.4 玻璃液的均化	253
12.5 玻璃液的冷却	253

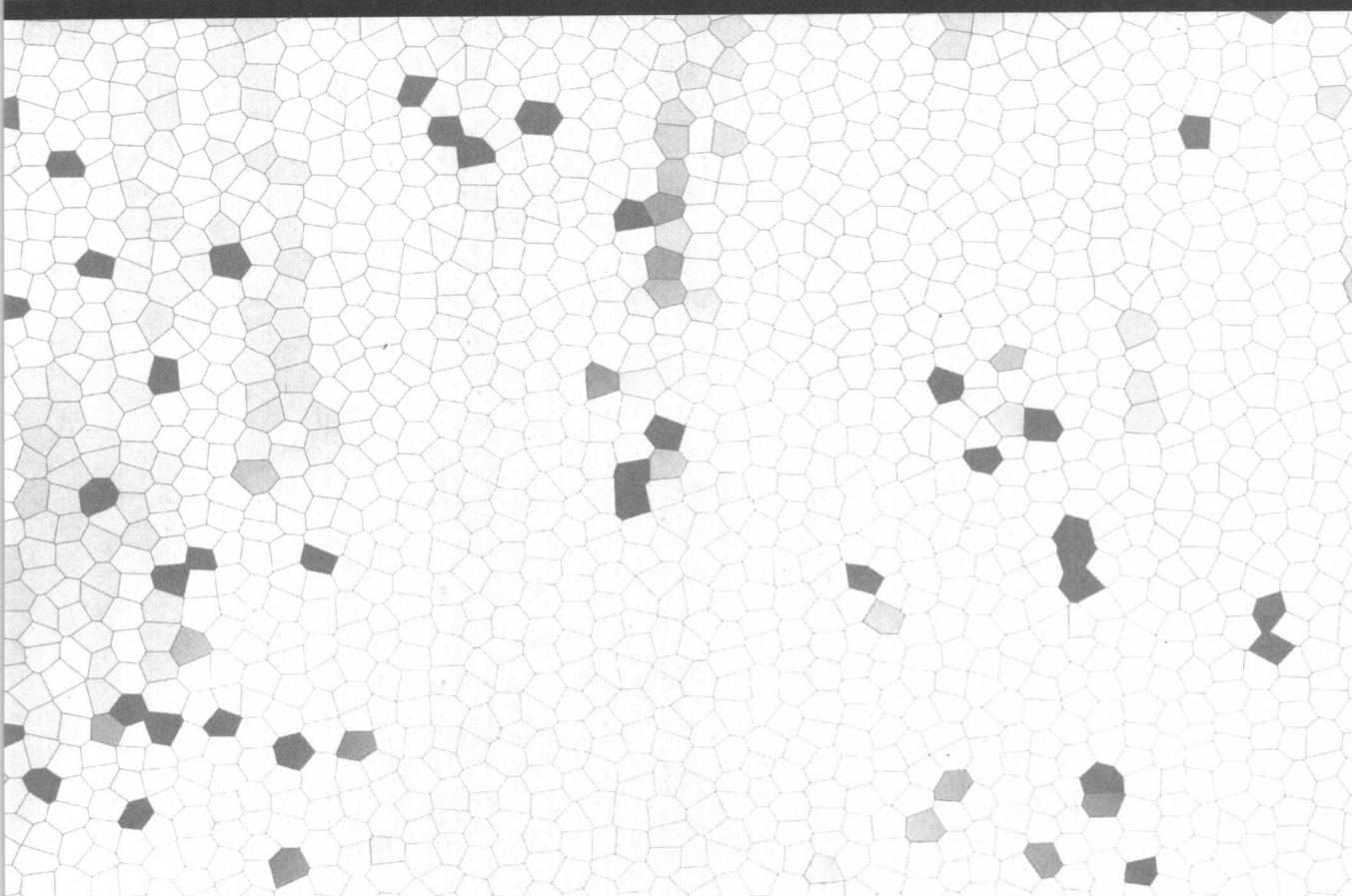
12.6	影响玻璃熔制过程的工艺因素	254	14.2.1	黏度对成形的作用	291
12.6.1	玻璃组成	254	14.2.2	表面张力对成形的作用	292
12.6.2	原料的性质及其种类的选择	254	14.2.3	弹性对成形的作用	292
12.6.3	配合料的影响	254	14.2.4	比热容、热导率、热膨胀、表面辐射强度和透热性对成形的作用	293
12.6.4	投料方式的影响	255	14.3	玻璃的成形制度	293
12.6.5	加速剂的影响	255	14.3.1	玻璃成形过程中的热传递	294
12.6.6	熔制制度的影响	256	14.3.2	玻璃的成形制度	295
12.6.7	玻璃液流的影响	257	14.4	玻璃的成形方法	300
12.6.8	窑炉、耐火材料的影响	257	14.4.1	人工成形	300
12.6.9	熔制工艺改进的影响	257	14.4.2	玻璃管的成形	302
12.7	玻璃熔制的温度制度	257	14.4.3	玻璃瓶罐的成形	304
12.7.1	坩埚窑中玻璃熔制的温度制度	257	14.4.4	平板玻璃的成形	307
12.7.2	池窑中玻璃熔制的温度制度	259	14.4.5	其他成形方法	314
12.8	玻璃池窑用耐火材料的选用和蚀变	262	思考题		315
12.8.1	玻璃池窑用耐火材料的种类与选用	262	第15章 玻璃的退火与钢化		316
12.8.2	耐火材料在池窑中的蚀变	264	15.1	玻璃中的应力	316
思考题		271	15.1.1	玻璃中的热应力	316
第13章 玻璃体的缺陷		272	15.1.2	玻璃中的结构应力	318
13.1	概述	272	15.1.3	玻璃的机械应力	318
13.2	气泡	272	15.1.4	玻璃中应力的表示和测定	318
13.2.1	一次气泡	273	15.2	玻璃的退火	322
13.2.2	二次气泡	273	15.2.1	玻璃中应力的消除	322
13.2.3	耐火材料气泡	275	15.2.2	玻璃的退火温度	323
13.2.4	污染泡	275	15.2.3	玻璃的退火工艺	325
13.2.5	金属铁引起的气泡	276	15.2.4	制定退火制度时的有关问题	326
13.2.6	气泡的检验	276	15.2.5	玻璃的精密退火和退火设备	327
13.3	结石	276	15.3	玻璃的钢化	329
13.3.1	配合料结石	277	15.3.1	玻璃的物理钢化	329
13.3.2	耐火材料结石	277	15.3.2	玻璃的化学钢化	334
13.3.3	析晶结石	280	思考题		338
13.3.4	硫酸盐夹杂物	282	第16章 玻璃的加工		339
13.3.5	黑色夹杂物“黑斑”与污染物	282	16.1	玻璃的冷加工	339
13.3.6	结石的检验	282	16.1.1	研磨与抛光	339
13.4	条纹和节瘤	284	16.1.2	切割与钻孔	345
13.4.1	熔制不均匀引起的条纹和节瘤	285	16.1.3	喷砂及砂雕	347
13.4.2	耐火材料被侵蚀引起的条纹和节瘤	286	16.1.4	刻花与雕刻	349
13.4.3	窑碓玻璃滴引起的条纹和节瘤	286	16.2	玻璃制品的热加工	352
13.4.4	结石熔化引起的条纹和节瘤	286	16.2.1	玻璃制品的热加工原理	352
13.4.5	表面张力对消除条纹的作用	287	16.2.2	玻璃制品热加工的主要方法	352
13.4.6	条纹和节瘤的检验	287	16.2.3	特殊加工方法	353
思考题		290	16.2.4	玻璃的热弯	360
第14章 玻璃的成形		291	16.3	玻璃的封接	362
14.1	概述	291	16.3.1	封接原理	362
14.2	玻璃的性能对成形的作用	291	16.3.2	对封接玻璃的性能要求	363
			16.3.3	与玻璃封接用的金属	365
			16.3.4	封接的形式	365

16.3.5 玻璃封接的条件	367
思考题	368
第17章 玻璃表面处理技术	369
17.1 玻璃表面的清洁处理	369
17.1.1 表面清洁度的检验标准	369
17.1.2 清洁处理方法	370
17.2 玻璃表面的化学蚀刻、化学抛光和 蒙砂	372
17.2.1 玻璃表面的化学蚀刻	372
17.2.2 玻璃表面的化学抛光	373
17.2.3 玻璃表面的化学蒙砂	374
17.3 玻璃表面镀膜的方法	376
17.3.1 化学还原法	376
17.3.2 化学气相沉积法	376
17.3.3 溶胶-凝胶法	377
17.3.4 真空蒸发镀膜法	378
17.3.5 阴极溅射镀膜法	379
17.3.6 离子镀膜法	379
17.4 镀膜类玻璃	380
17.4.1 热反射玻璃	380
17.4.2 吸热玻璃	381
17.4.3 低辐射玻璃	381
17.4.4 表面导电膜	383
17.4.5 电致变色膜	385
17.4.6 玻璃表面的憎水膜和防雾膜	386
17.4.7 玻璃表面着色	387

17.4.8 表面光学薄膜	388
思考题	391
第18章 玻璃工业的环境保护	392
18.1 玻璃自身有害物的污染与防治	392
18.1.1 玻璃自身有害物的危害性	392
18.1.2 玻璃中有害物溶出的污染及 防治	393
18.1.3 玻璃原料中有害物挥发的污染及 防治	394
18.2 玻璃工业对大气的污染	395
18.2.1 废气污染及其防治	395
18.2.2 粉尘污染及其防治	399
18.3 玻璃工业对水体的污染及其治理	402
18.3.1 玻璃工厂中废水的来源	402
18.3.2 废水污染治理的措施	403
18.4 噪声及其防治	405
18.4.1 噪声的危害	405
18.4.2 噪声允许标准	405
18.4.3 噪声的分类	406
18.4.4 噪声的防治	406
思考题	407
附录 I 常用的玻璃原料转化系数	408
附录 II 英国、美国、联邦德国、前苏联筛子 的规格	409
参考文献	411

第 1 篇

玻璃基础理论



绪 论

0.1 玻璃在国民经济中的作用

玻璃是一种具有许多优良性能的材料，它具有良好的透明性和化学稳定性；硬度大、不易磨损；在一定的温度下具有良好的可塑性；加入着色剂后可产生各种美丽、鲜艳的颜色。而且，其主要原料石英、长石、石灰石等分布很广，原料的来源丰富、价格低廉，产品可以大量推广。

玻璃制品在人们日常生活中用途非常广泛，如各种玻璃器皿、餐具、杯、盘、碟等玻璃日用品和装饰品，还有使用极为普遍的电灯泡、显像管等，这些制品几乎是人们不可缺少的生活用品。

玻璃大量应用于许多工业生产部门，如建筑用的平板玻璃、双层玻璃、空心玻璃砖、镀膜防眩玻璃、泡沫玻璃、夹丝安全玻璃、装饰玻璃；医药和食品工业用的玻璃器皿、玻璃瓶罐、玻璃珠；化学工业和实验室用的玻璃仪器、玻璃管道、玻璃塔柱、玻璃阀门、玻璃填充剂、显微镜；电器工业和电子工业用的各种灯壳、管件、绝缘子、电容器、电极；光学工业用的各种棱镜、透镜、滤光片、眼镜玻璃；最新的尖端产品如光导纤维、制作精巧的艺术玻璃、人造玻璃宝石、花瓶；农业用的玻璃废料；现代技术中的激光玻璃、电光玻璃、声光玻璃、防辐射玻璃、计数器玻璃、导电玻璃、半导体玻璃、发电玻璃、蓄热玻璃、光色玻璃、微孔玻璃、纳米玻璃等。

现今，玻璃已涉及到人们的生活和工作中，玻璃也已渗入到国民经济的各个部门中去，它已与工农业生产、国防建设、科学研究、文教卫生、交通运输以及人民生活息息相关。它对于现代社会、文明的重要性是不言而喻的。现今，玻璃不仅是人们生活的伙伴，而且是现代科学技术的得力助手，可以说玻璃在国民经济中具有重大的作用。

0.2 玻璃的发展历程

玻璃的出现已有 5000 多年的历史，世界公认最早的玻璃制造者为古埃及人。长期以来，不少学术界人士及西方学者认为：我国的玻璃是从埃及传入的，古代中国人不懂得制造玻璃的技术。近年来，在我国河南、湖南、广西、陕西、广东、山东、新疆等地的古代墓葬中多次出土料珠、管珠、棱形珠、蜻蜓眼、琉璃璧、琉璃杯、琉璃瓶等大量文物，尤其是在湖南一些古墓中出土的大量战国、西汉时的玻璃器皿，上面绘有具有中国民族装饰特点的纹饰及图案，具有鲜明的民族特色。这一批文物的出土引起了国内外考古界和科技工作者的极大关注。

我国古代玻璃究竟是舶来品还是“中国制造”？大量出土的玻璃文物经中外专家用现代光谱鉴定，得出的共同结论是：我国的“铅钡玻璃”与西方的“钠钙玻璃”属于两个不同的玻璃系统。这一事实表明：我国古代玻璃是利用一种特有的原料制造出来的。

中国科学院院士干福熹认为：尽管我国古代玻璃以“铅钡玻璃”为主，但广东、广西出土的玻璃大多是高钾、低镁玻璃，是世界罕见的，氧化镁（ MgO ）含量仅为 0.6%~1.0%；而古埃及及地中海沿岸地区出土的玻璃 MgO 含量高达 3%~9%。这再一次说明我国古代玻

璃是用国内原料制造的。它告诉人们，我国是最早发明玻璃的国家之一。

公元前1世纪时，古罗马人发明用铁管把玻璃液吹制成各种形状的制品，这一创造对玻璃的发展建立了极其巨大的功勋。不久人们懂得了玻璃容易加工成形的性质并加以利用，把它做成玻璃窗、玻璃屏和望远镜的透镜。这是玻璃发展的第一阶段。

11~15世纪，玻璃的制造中心在威尼斯。1291年威尼斯政府为了技术保密，把玻璃工厂集中在穆兰诺岛，当时生产窗玻璃、玻璃瓶、玻璃镜及其他装饰玻璃等，制品十分精美，具有较高的艺术价值。

16世纪以后，穆兰诺岛的工人开始逃亡到国外，玻璃制造技术也随之得到了传播。17世纪时，欧洲许多国家都建立了玻璃工厂，并开始用煤代替木柴燃料，玻璃工业有了很大的发展。

1790年瑞士人狄南（Guinand）发明用搅拌法制造光学玻璃，为熔制高均匀度的玻璃开创了新途径。18世纪后期，由于蒸汽机的发明，机械工业和化学工业不断地发展，路布兰制碱法问世，玻璃制造技术也得到了进一步的提高。1828年，法国工人罗宾发明了第一台吹制玻璃瓶的机器。但由于产品质量不高，而没有得到推广。19世纪中叶，发生炉煤气和蓄热室池炉应用于玻璃的连续生产。随后，出现了机械成形和加工。氨法制碱以及耐火材料质量的提高，这些对于玻璃工业的发展都起了重大的促进作用。

19世纪末，德国人阿贝（Abbe）和肖特（Schottky）对光学玻璃进行了系统研究，为建立玻璃的科学基础做出了杰出贡献。

20世纪以来，玻璃生产技术得到了极其迅速的发展，玻璃工艺学逐渐成为专门学科。1916年谢菲尔德（Sheffield）大学建立了玻璃工艺系，将玻璃工艺作为教学和研究的特殊领域。20世纪初，由于玻璃瓶罐的需求量激增，逐渐出现了各式各样的自动制瓶机以代替工人的手工操作，实现了玻璃瓶的机械化生产。1905年，英国欧文斯发明了第一台玻璃瓶自动成形机。1925年又相继出现了第一台行列式制瓶机。19世纪末出现了把玻璃拉成空心圆筒的机器，筒子拉成后，切成小段，再剪成薄板。后来，比利时发明家弗克设计出一种拉板机，经过几十年的改进，发展成为引上机，平板玻璃才开始大量生产。经过英国皮尔金顿公司近30年的研究，于1959年开始采用浮法进行平板玻璃的工业生产。浮法的出现，是世界玻璃生产发展史上的又一次重大变革，并且正在不断地取代其他的生产方法。

近半个世纪以来，国际上玻璃的科学技术有了很大的发展。由于吸引了许多物理和化学方面的科学家，应用了各种新的结构分析方法，对玻璃态物质的微观和亚微观结构的了解日趋深入，形成玻璃态物质的系统不断扩大，从这些新的系统中发现了许多新的物理和化学特性，从而扩大了玻璃态物质的应用范围；此外，人们还采用各种新的制备技术和工艺。因此新的玻璃制品和玻璃工艺不断兴起。可以讲，当前玻璃科学是固体物理和固体化学的前沿，玻璃态物质是高技术发展中的重要材料。

0.3 玻璃工艺研究发展展望

在各个领域中，玻璃必须与其他材料（例如塑料、铝）相竞争，在低成本、质轻、较高强度及其他性质方面不断地改进和提高。玻璃制造者必须不断提供比其他材料更为适用的优质玻璃制品，这些新的玻璃制品要求减少生产成本和提高所希望的性能。因此，需要发展新颖的工艺技术，这样才能使玻璃不仅保证占有原有市场，而且不断地向新的市场扩展。

1997年，美国若干家公司的技术专家聚集在一起对未来玻璃工艺的发展对策进行了探讨，提出了一系列看法：玻璃工业发展将取决于生产效率、能耗、环保和再循环问题以及玻璃的新用途四个方面。

(1) 生产效率

改进玻璃的生产效率包括改进制造工艺和发展使玻璃的强度和质量优化的新技术。改进玻璃的生产效率有一些难点和关键技术。最重要的因素是模拟技术、设计、控制和材料特性以及成本，其他还包括热性质、基础研究、技术资料、教育和研究经费。其中最重要的难点在于工艺中应用的传感器和诊断、控制系统。发展工艺中的检测传感器和诊断、控制系统，将能使目前的熔窑和生产线获得最佳条件，且为发展更精确的工艺模型和系统设计提供基础资料。在这一领域中最优化研究和发展的技术是生产和制造工艺的智能控制。这也要求改进传感器，包括耐用的接触和非接触温度传感器、与气体燃烧有关的传感器、流速传感器和自动校准新式传感器。

改进模拟能力方面需要模拟玻璃工艺和加深对燃烧动力学和玻璃熔化的了解，特别是应当优先研究和同时模拟玻璃熔化和燃烧空间的能力。在材料方面，需要开发更好的耐火材料，要求耐火材料既要耐高温下的侵蚀和腐蚀，又不影响玻璃的质量。为提高生产效率，还需改进工艺设计。近期的研究包括配合料和碎玻璃的预热，这在增加产量方面是一个重要途径。从较长远来看，研究重点是氧气-燃料熔制技术的系统改进、最佳性能窑炉的设计以及玻璃制造新方法的基础研究。

(2) 能耗

玻璃生产中主要的能耗（能量利用效率）发生在熔化和澄清工艺过程中，能量利用效率的改进可以在四个方面中予以考虑，即原材料、熔炉技术、熔化后工艺和工艺改进。与能量利用效率有关的工艺包括五个方面：玻璃制造工艺的改进、模拟和验证、传感器和测量技术。在能量利用方面最主要的研究项目是开发能量效应更好的、新的或者替代型玻璃熔化工艺。非传统的澄清技术也是研究重点之一。在模拟和验证方面，非常希望建立精确或经验的熔窑模型，包括熔窑中配合料熔化、燃料和气体流动状况。从能量利用效率角度看，耐火材料的改进也是一个需要考虑的问题。玻璃制造工艺和材料的基础研究将有助于开发传感器、测量技术和工艺改进，从而使原料和能源的利用达到最佳效果。

(3) 环保和玻璃废料的再循环问题

环保和玻璃废料的再循环问题主要是关于减少三废排放量和玻璃工业废料的回收问题，即玻璃废料的再循环问题。人们日益关心环保问题，因此玻璃制造者不断研究低成本防污染问题、排放物的控制和增加碎玻璃的再循环，以减少废料和控制排放量。

玻璃工业环保目标的实现在很大程度上取决于玻璃熔化工艺的改进以及排放物的特性和控制，在玻璃生产中为尽可能减少或不采用有害原料，研究采用替代材料。此外对用户返还的废玻璃，研究采用更好的分离和分类方法。

目前玻璃熔化和澄清技术是相当老的，因而很需要包含优质传感器、测量装置、仪器和控制技术的新工艺，为使生产过程中废料和排放物尽可能地少，一个基本要求是改进生产工艺过程中的监测和控制。对减少 NO_x 排放量最有效的方法是氧气-燃料燃烧熔窑替代目前常用的大型高温熔窑。采用氧气-燃料燃烧熔窑的主要缺点是氧的高成本，因此，优先的工作是开发低成本制氧的方法。此外，氧气-燃料燃烧熔窑还要求改进耐火材料，以耐受这种熔窑的高腐蚀环境。在熔窑大修时，耐火材料不应成为有害废料并可再利用。为了减少排放物，需要加深对目前熔化和澄清的排放物的形成和最终状况的了解。当开发研制出更好的传感器时，工艺就能得到监测，从而能研究排放物形成和有害物产生的影响因素，这些资料可用于开发、预测排放物的模拟工具和工艺控制系统，包括对排放物的控制在内的连续生产操作系统的设计。

材料研究工作有助于鉴别哪些材料可以替代玻璃制造中有害和有毒的材料。发展能耐久使用的模具涂层和材料，可以减少擦修次数和伴随产生的颗粒物质及挥发性有害物。另一个研究重点是改进低成本排放物控制技术。例如，在烟气流中使颗粒凝结，集中清除和处理的技术；有害气体反应形成非有害气体或者形成可清除的废料。

(4) 玻璃的新用途

玻璃得到广泛应用的重要原因在于玻璃的特殊性质和丰富的原材料资源。但具有某些特性的其他材料，如塑料和铝，在某些应用领域中与玻璃材料形成竞争的态势，而这种竞争有日益增加的趋势。各国之间因劳动力价格、金融条件不同，也存在玻璃制品的销售竞争。因此，玻璃工业在考虑对现有市场的占领情况的同时，应当支持开发玻璃的全新应用。此外，还要研究新的玻璃组成，并更好地了解玻璃性质和相互作用以及玻璃制造工艺的修正和改进。

在发展新产品方面最大的技术难点是对下述问题缺乏了解：从分子水平上了解玻璃的性质与其他材料的相互作用以及这些作用的物理现象；在熔化、澄清和形成玻璃时的化学变化。另一个技术难点是缺乏资料和成形工艺的控制。克服有关难点，要从下述三个方面开展研究工作，即产品、工艺和分析研究。可开展产品研究领域包括：光学/量子学、电工/电子学、太阳能复合材料、建筑材料、高强度和优良的其他性质的材料、农用以及环保/废料处理。工艺研究则应注重发展广泛适用于各种产品的通用工艺。分析研究着重了解玻璃性质及其与此相关的测量和模拟技术。

总之，玻璃工业中优先研究的重点是玻璃熔化和澄清工艺的改进，这就要求发展更为有效的测量和控制各种工艺参数的传感器（如温度、黏度、 NO_x 、氧化还原反应、气体速度、着色剂、原料分离）。玻璃的新应用还将取决于敏感监测和控制玻璃制品的外形和规格，包括微波和超声波技术应用。耐火材料也被考虑作为一个重要的研究领域。对于降低生产成本和制造新产品来说，需要性能更好、价格更便宜、在熔制过程中不引起玻璃缺陷的耐火材料。要成功开发新的玻璃制品，对玻璃的物理、化学性能的分析是关键，这里最重要的是关于对玻璃表面现象的认识，包括表面修饰、表面相互作用、表面化学和玻璃与其他材料之间界面所产生的反应。与此相关的一项要求是在玻璃制造期间增加测量和感知玻璃性质的能力。这里强调实时综合敏感能力。新奇的技术如在加工期间测量玻璃性质的光源以及采用模型、传感器和反馈回路等工艺。

第1章 玻璃的结构与组成

玻璃的物理化学性质不仅取决于其化学组成，而且与其结构有着密切的关系。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组成、热历史，或利用某些物理的、化学的处理方法，制取符合预定物理化学性能的玻璃材料或制品。

1.1 玻璃的定义与通性

1.1.1 玻璃的定义

玻璃是非晶态固体的一个分支，按照《辞海》的定义，玻璃由熔体过冷所得，并因黏度逐渐增大而具有固体机械性质的无定形物体。习惯上常称为“过冷的液体”。按照《硅酸盐词典》的定义，玻璃是由熔融物而得的非晶态固体。因此，玻璃的定义也可理解为：玻璃是熔融、冷却、固化的非结晶（在特定条件下也可能成为晶态）的无机物，是过冷的液体。

随着科学技术的进步以及人们认识水平的提高，人们对玻璃（态）物质的结构、性质认识有了更进一步的理解。形成玻璃（态）物质的范围扩大，玻璃的定义也进行了扩充，分为广义玻璃和狭义玻璃。广义的玻璃包括单质玻璃、有机玻璃和无机玻璃。狭义的玻璃仅指无机玻璃。现今较公认的广义玻璃的定义为：结构上完全表现为长程无序的、性能上具有玻璃转变特性的非晶态固体。也可理解为：无论是有机、无机、金属，还是何种制备技术，只要具备上述特性的均可称为玻璃。

1.1.2 玻璃的通性

在自然界中固体物质存在着晶态和非晶态两种状态。所谓非晶态是以不同方法获得的以结构无序为主要特征的固体物质状态。玻璃态是非晶态固体的一种，玻璃中的原子不像晶体那样在空间中做远程有序排列，而是近似于液体，具有近程有序排列。玻璃像固体一样能保持一定的外形，而不像液体那样在自重作用下流动。玻璃态物质具有下述主要特征。

(1) 各向同性

玻璃态物质的质点排列是无规则的，是统计均匀的，所以，当玻璃中不存在内应力时，其物理化学性质（如硬度、弹性模量、热膨胀系数、热导率、折射率、电导率等）在各方向上都是相同的。但当玻璃中存在应力时，结构均匀性就遭到了破坏，玻璃就会显示各向异性，如出现明显的光程差等。

(2) 介稳性（亚稳性）

所谓玻璃处于介稳状态，是因为玻璃是由熔体急剧冷却而得。由于在冷却过程中黏度急剧增大，质点来不及形成晶体的有规则排列，系统的内能不是处于最低值，而是处于介稳状态（热力学因素）；尽管玻璃处于较高能态，但由于常温下黏度很大，转变成晶体的速率极小，因而实际上不能自发地转化为晶体（动力学因素）。只有在一定的外界条件下，即必须