

# 玻璃工艺学

赵永田 主编

中等专业学校试用教材

武汉工业大学出版社

中等专业学校试用教材

# 玻璃工艺学

赵永田 主编

武汉工业大学出版社

(鄂)新登字 13 号

## 内 容 简 介

全书共分三篇。第一篇玻璃的结构与性质, 主要介绍玻璃的结构及物理、化学性质; 第二篇玻璃工艺, 主要介绍玻璃的原料及加工、配合料的制备、玻璃的熔制、玻璃的成型、玻璃的退火等, 着重阐述了玻璃工艺与基本理论的内在联系; 第三篇玻璃制品的生产, 重点介绍平板玻璃的生产方法及深加工, 还简单介绍了其他玻璃的生产方法、性质及其应用。

本书为中等专业学校玻璃专业的试用教材, 也可供从事玻璃生产的技术人员参考。

武汉工业大学出版社出版发行

(武昌珞狮路 14 号 邮编 430070)

各地新华书店经销

武汉工业大学出版社核工业中南三〇九印刷厂印刷

(湖北省安陆市九号信号 邮编 432600)

\*

开本: 787×1092 1/16 印张: 21.5 字数: 482 千字

1993 年 7 月第 1 版 1996 年 8 月第 2 次印刷

印数: 3001—6000

ISBN 7—5629—0751—X/TQ·70

定价: 18.00 元

(如发现印装质量问题, 影响阅读, 请与印刷厂联系调换)

## 前 言

为解决中等专业学校玻璃专业多年来无教材之急，在有关领导和同志们的亲切关怀与大力支持下，编者经过三年的辛勤笔耘使得《玻璃工艺学》(中专教材)今天终于问世了。由于编者的水平有限和时间的仓促，书中存在缺点和错误在所难免，希望使用本教材的教师、学生及读者批评指正。

本教材根据国家建筑材料工业局1981年制定的中等专业学校玻璃专业《玻璃工艺学》教学大纲、建材中专教材编审委员会玻璃专业小组1989年秦皇岛会议讨论通过的《玻璃工艺学》教材编写提纲编写而成。

为贯彻国家教育委员会北戴河会议精神，本教材在制定编写提纲和编写过程中，注意突出实践、培养学生能力。因此，精减了基础理论，加强了应用理论知识和实践，从而突出了建材中专的特点，又兼顾了其他玻璃行业的要求。

本教材由长春建筑材料工业学校高级讲师赵永田主编，并编写第一、二、三章；长春建筑材料工业学校高级工程师刘殿林编写第四、五、六、七、八章；秦皇岛耀华玻璃厂职工大学副教授刘永淳编写第九、十章；邮电部武汉科研院工程师胡先志编写第十一、十二、十三章。全书最后由胡先志统一修改定稿。

本教材由上海建筑材料工业学院副教授袁澧荣主审，参加审稿的还有大连轻工业学院副教授陶瑛，秦皇岛耀华玻璃一厂高级工程师沈莉，洛阳建筑材料工业专科学校硅工系副主任、讲师顾申良和王晓峰讲师。根据参加审稿的各位专家提出的宝贵意见和建议，我们作了认真的修改。在此一并表示衷心感谢。

在编写过程中，我们得到了国家建筑材料工业局教材办公室范令惠处长、周功亚处长，建材中专教材编审委员会主任委员杨树森高级讲师、秦皇岛玻璃工业研究院唐慧卿高级工程师的大力支持和帮助，谨此一并致谢。

编 者

1992年5月

# 目 录

绪论	1
<b>第一篇 玻璃的结构与性质</b>	
第一章 玻璃与玻璃结构	4
§ 1-1 玻璃的通性	4
§ 1-2 玻璃的结构与组成	6
§ 1-3 玻璃的形成	13
第二章 玻璃的物理性质	20
§ 2-1 玻璃的粘度	20
§ 2-2 玻璃的析晶性能	27
§ 2-3 玻璃的表面张力	35
§ 2-4 玻璃的密度	41
§ 2-5 玻璃的机械性质	44
§ 2-6 玻璃的热学性质	52
§ 2-7 玻璃的电学性质	58
§ 2-8 玻璃的光学性质	62
第三章 玻璃的化学稳定性	69
§ 3-1 玻璃的表面形态、组成和结构	69
§ 3-2 玻璃表面的侵蚀机理	70
§ 3-3 影响玻璃化学稳定性的主要因素	74
<b>第二篇 玻璃工艺</b>	
第四章 玻璃原料及加工	77
§ 4-1 各种主要氧化物在玻璃中的作用	77
§ 4-2 主要原料	79
§ 4-3 辅助原料	88
§ 4-4 碎玻璃	95
§ 4-5 天然矿物原料、矿渣和尾矿的综合利用	96
§ 4-6 原料的选择	96
§ 4-7 玻璃原料的质量控制	98
§ 4-8 玻璃原料的加工	100
第五章 配合料的制备	107
§ 5-1 玻璃化学组成的设计	107
§ 5-2 配合料的质量要求	108
§ 5-3 配合料的计算	109

§ 5-4	配合料的制备工艺	119
§ 5-5	配合料的预处理	125
<b>第六章</b>	<b>玻璃的熔制</b>	<b>129</b>
§ 6-1	玻璃熔制过程	129
§ 6-2	玻璃熔制主要工艺制度与控制	140
§ 6-3	影响玻璃熔制过程的因素	149
§ 6-4	强化玻璃熔制的方法	150
§ 6-5	玻璃体的缺陷	156
<b>第七章</b>	<b>玻璃的成型</b>	<b>165</b>
§ 7-1	玻璃的主要成型性质	165
§ 7-2	玻璃成型制度	167
§ 7-3	玻璃的成型方法	172
<b>第八章</b>	<b>玻璃的退火</b>	<b>174</b>
§ 8-1	玻璃中的应力	174
§ 8-2	玻璃中应力的表示	176
§ 8-3	玻璃的退火	178
<b>第三篇 玻璃制品的生产</b>		
<b>第九章</b>	<b>平板玻璃的生产</b>	<b>185</b>
§ 9-1	概述	185
§ 9-2	平板玻璃的成型方法	188
<b>第十章</b>	<b>平板玻璃深加工</b>	<b>228</b>
§ 10-1	平板玻璃深加工的意义及其发展远景	228
§ 10-2	钢化玻璃	229
§ 10-3	夹层玻璃	239
§ 10-4	中空玻璃	242
§ 10-5	镀膜玻璃	245
§ 10-6	釉面玻璃	248
§ 10-7	喷砂玻璃	248
§ 10-8	胶花玻璃	249
<b>第十一章</b>	<b>其他建筑玻璃的生产</b>	<b>250</b>
§ 11-1	吸热玻璃的生产	250
§ 11-2	玻璃马赛克的生产	254
§ 11-3	泡沫玻璃的生产	257
§ 11-4	玻璃砖的生产	261
§ 11-5	异型玻璃的生产	264
<b>第十二章</b>	<b>玻璃纤维</b>	<b>268</b>
§ 12-1	概述	268
§ 12-2	玻璃纤维的分类	268

§ 12-3	玻璃纤维的制造方法	270
§ 12-4	玻璃纤维的性质	275
§ 12-5	玻璃纤维制品及其用途	277
<b>第十三章</b>	<b>其他玻璃的生产</b>	<b>278</b>
§ 13-1	瓶罐玻璃	278
§ 13-2	器皿玻璃	282
§ 13-3	仪器玻璃	287
§ 13-4	保温瓶玻璃	290
§ 13-5	光学玻璃	294
§ 13-6	石英玻璃	301
§ 13-7	电真空玻璃	306
§ 13-8	药用玻璃	311
§ 13-9	光导纤维	313
§ 13-10	光致变色玻璃	323
§ 13-11	玻璃微珠	326
§ 13-12	微晶玻璃	330
<b>参考文献</b>		<b>335</b>

## 绪 论

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而言。本书仅介绍由熔融物过冷硬化而获得的无机玻璃。因此，玻璃是由熔融物过冷硬化而得的非晶态固体。工业上大批量生产的是以二氧化硅为主要成分的硅酸盐玻璃。此外还有以 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $PbO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $TeO_2$ 、 $TiO_2$ 和 $V_2O_5$ 等为主要成分的氧化物玻璃，以硫化物（如 $As_2S_3$ ）或卤化合物（如 $B e F_2$ ）为主要成分的非氧化物玻璃，以及由某些合金形成金属玻璃如 $Au_4Si$ 。几乎在元素周期表中，除惰性气体元素外，其他所有的元素均可引入或掺入玻璃。玻璃具有良好的光学和电学性能；较好的化学稳定性；有一定的耐热性能；并且透明而质硬。它还可以用多种多样的成型方法和加工方法，制成形状多变大小不一的玻璃制品。而且可以通过调整玻璃的化学组成改变其性能，以满足不同使用条件的需要。特别是制造玻璃的原料：如石英砂、砂岩、石灰石、白云石、长石等分布极广，易于获得，而且价格低廉。因此，玻璃制品被广泛地应用到建筑、轻工、交通、医药、化工、电子、航天和原子能等国民经济的各个领域，并起着越来越重要的作用。

日用玻璃，包括瓶罐、器皿、保温瓶、工艺美术品等，已成为人们日常生活品的一部分。其中玻璃瓶罐，也是食品、化学、医药、文教用品等工业大量采用的包装容器。

窗玻璃、空心玻璃砖、饰面板和隔声、隔热的泡沫玻璃，在现代建筑中得到了普遍采用。钢化玻璃、磨光玻璃、夹层玻璃等高质量的平板玻璃，用于各种运输工具的风挡和门窗。各种颜色信号玻璃在海、陆、空交通中起着“指挥员”的作用。

电真空玻璃和照明玻璃，充分利用了玻璃的气密、透明、绝缘、易于密封和容易抽真空等特性，是制造电子管、电视机、灯泡等不可取代的材料。

光学玻璃是用于制造光学仪器的核心部件，广泛地应用于科研、国防、工业生产、测量等各部门。显微镜、望远镜、照相机、光谱仪和各种复杂的光学仪器，大大地改变了科学研究的条件和方法，使科学家作出了许多发现和发明。电影放映机、高质量的眼镜片都是用光学玻璃制造的。

各种玻璃化学仪器是化学、生物学、医学、物理学工作者必备的实验用具。玻璃大型设备及管道，是化学工业上耐蚀、耐温的优良器材。

玻璃纤维、玻璃棉及其制品，是电器绝缘、化工过滤和隔声、隔热、耐蚀的优良材料。它与各种树脂制成的玻璃钢，质量轻，强度高，耐蚀、耐热，被用以制造绝缘器件和各种壳体。光纤纤维也在现代光通讯方面起着极为重要的作用。

近几十年来，在其他科学领域技术革命的推动下，玻璃制品的生产技术获得了极其迅速的发展，新品种玻璃不断问世。例如感光照相和印刷制板玻璃；耐热性好、硬度大、强度高的微晶玻璃；高折射、低色散、或低折射、高色散的光学玻璃；透紫外线和透红外线玻璃等等。因此，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民经济中有着相当重要的地位。同时，玻璃工艺学这门科学的内容也不断在丰富和发展，越来越受到人们的



重视。

玻璃工业的发展有着极其悠久的历史，根据现有资料的考证，古埃及是玻璃生产的发源地。已知最古老的玻璃大概是在九千年前制造的，大约在五、六千年前，埃及已能生产玻璃。他们用泥罐熔融，以捏塑或压制方法制造饰物和简单器皿。

在三千五百年前，埃及的玻璃生产已达到兴盛时期。两千多年前，罗马帝国兴起，罗马也有了玻璃作坊。大约在一千多年前威尼斯成了玻璃制造中心，而且走向垄断黑暗时期，这时玻璃制品比黄金还贵。17世纪起法国揭示了玻璃生产的秘密，整个欧洲普遍有了玻璃工业，此后玻璃生产技术逐渐传播到世界各地。

公元前一世纪时，罗马人发明了用铁管吹制玻璃，这一发明对玻璃工业的发展建立了极其巨大的功勋。

11世纪到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、玻璃镜和其他装饰玻璃等，制品十分精美，具有高度艺术价值。由于垄断，工艺上没有大的突破。

16世纪以后，穆兰诺岛工人开始逃亡到国外，玻璃的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厂。英国人托鲁爱尔设计了新型的玻璃熔窑，以煤代替了木柴作燃料，是玻璃工业的一次革命。

1790年瑞士人狄南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的途径。

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，使玻璃的制造技术也得到了进一步提高。

19世纪中叶，法国人罗涅涅设计了一种玻璃机械吹管；德国人西门子设计了一种具有蓄热设备的熔窑，与此同时发生炉煤气问世。随后，出现了机械成型和加工。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到了重大的促进作用。19世纪末，德国人阿贝和肖特对光学玻璃进行了系统的研究，为建立玻璃的科学基础作出了杰出的贡献。

20世纪初，英国人欧文思发明了自动压瓶机，1902年比利时人弗克发明了有槽垂直引上法生产平板玻璃，1930年美国匹兹堡玻璃公司发明了无槽法，1971年日本旭玻璃公司发明了对辊法，美国人克拉克发明了平拉法，1902年美国希尔和希奇可克提出浮起法生产平板玻璃的设想，1959年英国皮尔金顿兄弟公司研究成功，并宣布了专利权，使平板玻璃生产工艺发展到了高峰。

玻璃在中国古代又作颇黎、颇梨或玻瓈，始见于《顾野王·玉篇》。唐朝的陈藏器说：玻璃，西国之宝也；玉石之类，生土中。明朝李时珍说：本作颇黎，颇黎，国名也，其莹如水，其坚如玉，故名水玉。又“玻璃”二字始见《汉西域传》写作“琉璃”常与玻璃混称。

关于中国古代玻璃的三种说法：

其一，中国古代只利用和加工过天然玻璃，在很大程度上可能受了印度的影响，“玻璃”二字可能来自梵文。

其二，根据出土文物考证，公元前五、六百年，我国已在玻璃制造中采用含有氧化钡，氧化铅等矿物，以改善玻璃的光泽，制品有珠子等。唐代以后，钠钙硅系和钠钙铅硅系的玻璃制品在我国已逐渐普及，后来工艺技术中断，直至18世纪，传教士才又将西方玻璃工艺传入中国。

其三，中国是世界上有名的“瓷国”，唐、宋两朝已能制做非常精美的瓷器。陶器的制造，那就更早了。玻璃起源于釉，但我国古代发展的方向趋于琉璃和景泰蓝，而没有专注于玻璃。因此，玻璃工艺基本来自国外。

以上三种说法，哪种说法比较切合实际情况，还须进一步深入调查研究，才能做出正确结论。

在殖民地半殖民地的旧中国，玻璃工业十分落后，设备简陋，技术水平也都很低。当时全国除了三个设备陈旧、年产量不足一百万重量箱的平板玻璃厂和两个小型的半机械制瓶厂以外，其余的玻璃生产多半是处于手工业状态。

我国第一座玻璃厂建于清乾隆年间，从德国引入设备，建在山东省博山市。

我国第一座大型机制窗玻璃厂建于1922年，由比利时引入设备和技术，厂址在河北省秦皇岛市。1925年日本在大连修建了一座用鲁伯氏法生产窗玻璃厂。1940年日本又在沈阳建立了一座具十字通路熔窑的窗玻璃厂，1947年秦皇岛耀华玻璃厂资本家在上海筹建了一座只有二台引上机的小型玻璃厂，但由于原料和燃料的缺乏，再加上设计不合理，直到解放还没有投入生产。

解放后，我国的玻璃工业生产技术、科研和设计力量都得到了飞跃的发展，取得了很大成绩。许多自行设计的大型玻璃工厂已经投入生产；玻璃的科研和设计单位，以及大学、中等专业学校的玻璃专业已建立起来；技术工人和工程技术人员的队伍不断壮大。特别是党的十一届三中全会以后，随着改革开放政策的进一步落实，建材工业在建设上和资金上得到了保证，因此发展是空前的。尤其是平板玻璃的生产一改几十年前的落后状态，自行研究、设计的洛阳浮法已投入生产，经过几次改造逐步完善，已成为具有中国特色的浮法生产线，使得我国平板玻璃的质量有了很大的提高。平板玻璃年产量截止1990年底已达到了8067万重量箱，位居世界第一位。可以说我国的平板玻璃生产技术开始进入世界先进行列。但与世界先进国家相比，我国平板玻璃的生产现状仍存在一定的差距，如品种少、质量差、装备水平低、热耗高等。这就需要玻璃技术工作者用自己的智慧和才能去扭转这种落后局面，以尽快赶超世界先进水平。

# 第一篇 玻璃的结构与性质

## 第一章 玻璃与玻璃结构

物质的宏观性质是由其微观结构决定的，玻璃态物质亦如此。因此玻璃的内部结构决定了玻璃的性质。只有认识玻璃的结构，掌握玻璃组成、结构、性质三者之间的内在联系，才有可能通过改变化学组成、热历史，或采用某些物理、化学处理等方法，制取符合预定物化性能要求的玻璃制品，从而开拓玻璃的新品种。

### § 1-1 玻璃的通性

玻璃是一种具有无规则网络结构的非晶态固体。其原子排列不同于晶体，而近似于液体，即远程无序，近程有序。其形态与固体相同，而不同于液体，即具有一定的外形，而不能在自身重力作用下流动。

玻璃一般通过熔体冷却方法，即熔融法而获得。但近代也可以通过非熔融法制备，如由气相沉积或气相水解而制取，或通过溶液低温合成，应用冲击波、中子辐射使晶态物质转化为非晶态物质等。但无论用何种方法生产的玻璃，其基本性质是相同的。可归纳如下：

#### 一、各向同性

玻璃态物质的质点排列是无规则的，统计均匀的。因此，它的物理化学性质在任何方向都是相同的，即玻璃态物质在各个方向的硬度、弹性模量、热膨胀系数、热导率、折射率、电导率等都是相同的。玻璃态物质的这一性质即为各向同性，而结晶态物质则为各向异性。玻璃的这一性质与液体类似。

应当指出的是，当玻璃中存在内应力时，玻璃结构的均匀性遭到破坏，这时玻璃会显示出各向异性，如出现明显的光程差。

#### 二、介稳性

熔体冷却转化为晶体时，释放出的能量等于该晶体熔化时的潜热，系统所含的内能处于最低值。而熔体冷却转化为玻璃时，由于在冷却过程中粘度急剧增大，质点来不及作形成晶体的有规则排列就固化了。释放出的能量小于该晶体的熔化潜热，系统所含内能尚未处于最低值（其值也不固定，随冷却速度而异），它还具有自发放热转变为内能较低的晶体的可能性。我们常见到的玻璃之所以不析晶，保持足够的稳定性，是由于粘度大，阻碍质点作有规则排列，因而不能很快转化为内能较低的晶体。所以，玻璃是处于介稳状态。

#### 三、无固定熔点

玻璃态物质由熔体转变为固体是在一定温度区间（软化温度范围）内进行的，它与结晶态物质不同，没有固定熔点。

当物质由熔体向固体转化时，如果是结晶过程，在系统中必有新相出现。在结晶温度时，

许多物化性质发生突变，其中凝固点是固定的。但当玻璃熔体向固态玻璃转化时，凝固过程在较宽的温度范围内完成。随着温度的逐渐下降，熔体的粘度越来越大，最后形成固态的玻璃，但始终没有新相出现。从熔体向固态玻璃过渡的温度范围决定于玻璃的化学组成，一般玻璃在几十至几百摄氏度内，因而玻璃没有固定的熔点，而只有一个软化温度范围。在此范围内，玻璃的物化性质的变化是连续的和渐变的。

#### 四、性质变化的可逆性

从熔融态冷却转化为玻璃态的过程中，其物化性质产生逐渐的连续的变化，而且是可逆的。

图 1-1 是物质从熔融态冷却，在冷却过程中体积与内能变化情况。从图 1-1 可以看出，在结晶过程中，从熔融态(液体)向固体转化过程中，体积与内能(或其他物化性质)在它的熔点发生突变(沿  $ABCD$  变化)。而冷却形成玻璃时，其体积和内能(或其他物化性质)的变化都是连续的、逐渐的(沿  $ABKFE$  变化)。 $KF$  区一般称“转变区”，是玻璃态物质所特有的。玻璃的某些性质(如密度、折射率、粘度等)随着这一区间(或其附近)的温度变化的快慢而变化。例如玻璃的比容  $V$ ，随玻璃熔体的降温速度加快而增大。如图 1-2 所示。从图 1-2 可以看

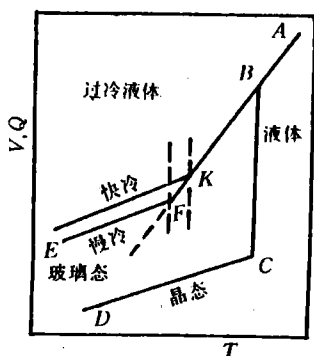


图 1-1 物质体积与内能随温度的变化

出，玻璃在温度  $T_0$  时的比容可能是  $V_1$ 、 $V_2$  或  $V_3$ ，它取决于玻璃的降温速度。还可以看出，玻璃的转变温度也随着降温速度的加快而增高。因此  $T_0$  温度与试验条件有关。

由上可知，玻璃在室温时的某些物化性质与转变区间的热历史有密切的关系，它对玻璃的物化性质有重要的意义。

#### 五、可变性

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，玻璃的化学组成在一定范围内，可以连续和逐渐的变化。与此相应，性质也随之发生连续和逐渐的变化。

图 1-3 为  $R_2O-SiO_2$  系玻璃分子体积的

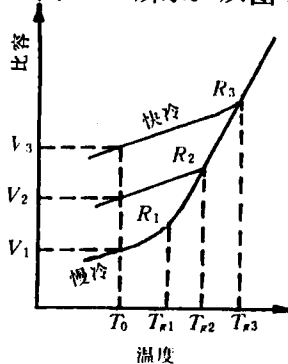


图 1-2 不同冷却速度下玻璃的比容与温度的关系

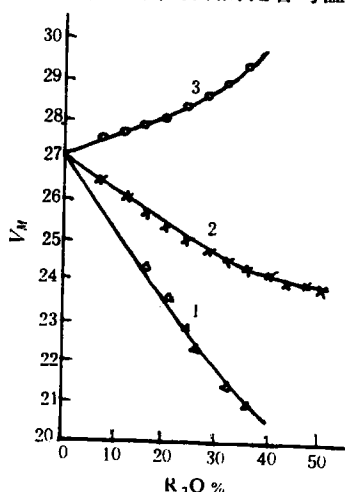


图 1-3  $R_2O-SiO_2$  系玻璃  $R_2O$  摩尔含量与分子体积的关系  
1-Li<sub>2</sub>O; 2-Na<sub>2</sub>O; 3-K<sub>2</sub>O

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)。

由于在一定范围内，玻璃的化学组成可以连续和逐渐的变化，与此相应，性质也随之发生连续和逐渐的变化。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由已知玻璃成分粗略计算该玻璃的性质。

综上所述，任何物质只要具有上述五个通性，不论它们的化学组成如何都可称之为玻璃。

## § 1-2 玻璃的结构与组成

### 一、玻璃的结构学说

人们对玻璃结构的认识是随着玻璃工业生产和科学研究实践而不断深入的。多年来，人们曾提出过各种有关玻璃结构的假说，但由于玻璃结构涉及的问题比较复杂，迄今为止还没有一个统一的、完整的、公认的理论。塔曼(G·Tammann)曾提出过冷液体假说。他认为玻璃是过冷的液体，玻璃从熔体凝固为固体的过程仅是一个物理过程，即随着温度的下降，组成玻璃的分子因动能减少而逐渐接近，同时相互作用力也逐渐增加使粘度上升，最后成为堆积紧密的无规则的固体物质。实际上，玻璃的形成过程要比单纯分子间距的改变复杂的多。随后杜尔(A·Q·Tool)和埃赫林(C·G·Eichlin)提出胶体假说，把玻璃与凝胶类比。凝胶是由两个相组成，分散相的粒度大于 $10^{-8}m$ 而玻璃却是一个均匀相。索斯曼(R·B·Sosman)和鲍特文金(O·K·Ботвинкин)认为玻璃的基本结构单元是由一定化学组成的分子聚合物或络合物所组成，这些聚合体的聚集程度决定于温度。以后还有阿本(A·A·Anneh)的离子配位假说，霍金斯(M·L·Huggins)的构子(Structon)假说等等。在众多假说中，影响较大，并能在一定范围内解释玻璃结构的是晶子学说和无规则网络学说。

#### (一) 晶子学说

1921年，列别捷夫(A·A·Лебедев)在研究光学玻璃退火中发现，在玻璃折射率随温度变化的曲线上，于 $520^{\circ}C$ 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。由图1-4可见，玻璃的折射率随温度的升高而增大，开始几乎是一条直线，在 $520\sim 590^{\circ}C$ 时发现突然变小。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 $573^{\circ}C$ 。在测定不同玻璃的折射率，所得的结果也表明，上述现象也具有一定的普遍性。

在较低温度范围内，测量玻璃折射率时也发现若干突变。将 $SiO_2$ 含量高于70%的 $Na_2O \cdot SiO_2$ 与 $K_2O \cdot SiO_2$ 系统的玻璃，在 $50\sim 300^{\circ}C$ 范围内加热并测定折射率时，观察到在 $85\sim 120^{\circ}C$ 、 $145\sim 165^{\circ}C$ 和 $180\sim 210^{\circ}C$ 温度范围内折射率有明显变化(图1-5)。这些温度恰巧与磷石英及方石英的多晶转变温度相符合。必须指出的是，折射率变化的幅度与玻璃中二氧化硅含量有关。根据这些实验数据，进一步证明在玻璃中含有多种“晶子”。

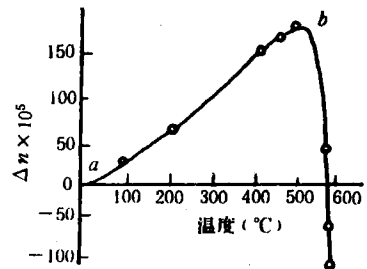


图1-4 玻璃折射率随温度变化的曲线

因此，列别捷夫认为：玻璃是由无数“晶子”所组成，所谓“晶子”不同于一般微晶，是带有点阵变形的有序区域，它们分散在无定形介质中；从“晶子”区到无定形区是逐步过渡的，两者之间并无明显界线。

其后，波拉依-柯希茨研究石英玻璃的X射线谱后，肯定玻璃内存在方石英的低温变体。

此外，还可能存在少量方石英的高温变体和鳞石英。

同时，发现在X射线谱上的衍射强度可以根据所用原料不同而有所改变。例如，以石英制得的玻璃产生的衍射强度较以方石英制得的玻璃产生的衍射强度小。由此得出结论：玻璃的结构与制备方法有关。这就进一步证明了在玻璃中确实有微小“晶子”存在。

这个学说正确地解释了玻璃中存在有规则排列区域，即有一定的有序区域，这构成了这个学说的合理部分。这对于玻璃的分相，晶化等本质的理解有重要价值。但初期的晶子学说机械地把这些有序区域当做微小晶体，并未指出相互之间的联系，因而对玻璃结构的理解是初级和不完善的。

在长期发展过程中，该学说将晶子的看法逐渐深化，目前倾向于晶子不同于具有正常晶格的微小晶体，而是晶格极度变形的较有规则排列的区域。在多组分玻璃中，晶子的化学组成也可能不同。晶子相互间由中间过渡层所隔离，距晶子愈远，不规则程度也愈显著。总的来说，晶子学说强调了玻璃结构的近程有序性。

## (二) 无规则网络学说

1932年，查哈里阿森(W·H·Zachariasen)提出了无规则网络学说。他是借助结晶化学原理，并参照玻璃的某些性能(如硬度、热传导等)与相应晶体的相似性而提出的。无规则网络学说认为像石英晶体一样，熔融石英玻璃的基本结构单元都是硅氧四面体，玻璃被看作是由硅氧四面体为结构单元的三维空间网络所组成，但其排列是无序的，缺乏对称性和周期重复，故不同于晶态石英结构。

查哈里阿森又采取了玻璃和其相应的晶体具有相似内能的假设，考虑了形成如图1-6(a)所示的无规则网络的条件，提出了形成氧化物玻璃的四条规则：

1. 每个氧离子应与不超过两个阳离子相联；
2. 在中心阳离子周围的氧离子配位数必须是小的，即为4或更小；
3. 氧多面体相互共角而不共棱或共面；
4. 每个多面体至少有三个顶角是共用的。

能满足上述四条规则形成玻璃的氧多面体是三角体和四面体，如： $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $As_2O_3$ 等。通常，把能形成这样配位多面体的阳离子称为“网络形成体”。碱金属硅酸盐容易形成玻璃，碱金属离子被认为是均匀而无序地分布在某些硅氧四面体之间的空隙中，以保持网络中局部地区的电中性，如图1-6(c)所示。因为它们的主要作用是提供额外的氧离子从而改变网络结构，故它们称为“网络修饰体”(或网络外体)。比碱金属和碱土金属化合价高而配位数小的阳离子可以部分地参加网络结构，故称为“中间体”，如： $BeO$ 、 $Al_2O_3$ 和

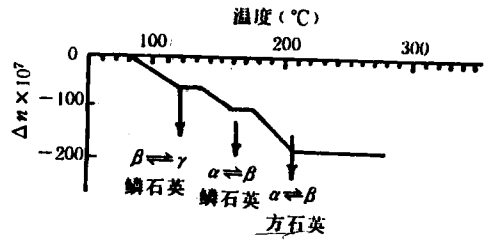


图1-5 一种钠硅酸盐玻璃( $SiO_2$ 含量76.4%)的折射率随温度的变化曲线

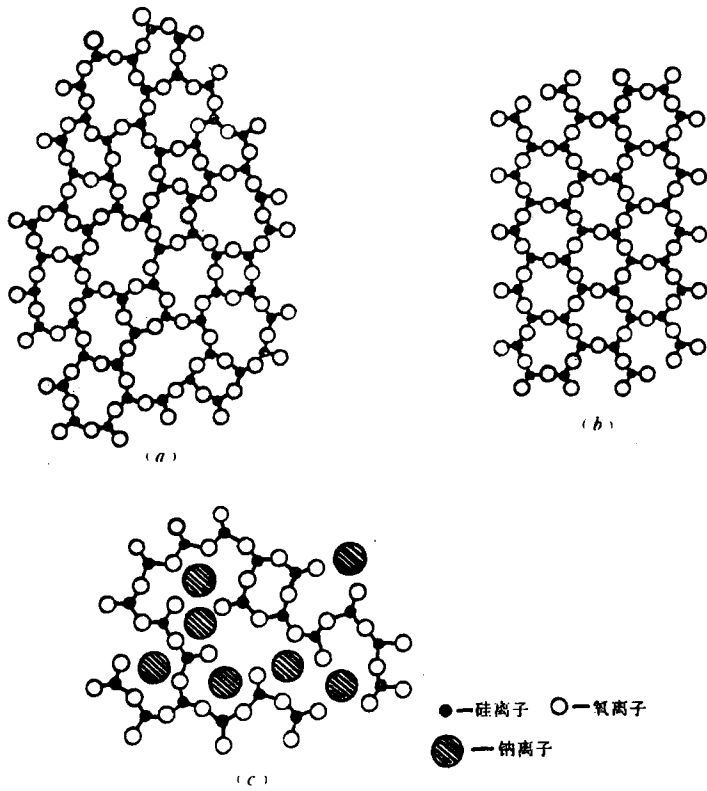


图 1-6 按无规则网络结构学说的玻璃结构模型示意图  
 (a) 石英玻璃结构模型; (b) 石英晶体结构模型; (c) 钠硅玻璃结构模型

ZrO<sub>2</sub> 等。

后来瓦伦(Warren)通过一系列的X射线结构分析数据证实了无规则网络学说的基本观点。

查哈里阿森主要是借助于离子晶体的结晶化学的一些原则,强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性以及无序性。这些理论可在玻璃的各向同性、内部性质的均匀性和随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性上得到证实。因此,无规则网络学说能够解释一系列性质变化,而在长时间内处于玻璃结构的学说的主要地位。近年来,关于玻璃结构的无规则网络学说得到了新发展。笛采尔提出了关于玻璃结构的化学理论,其中强调离子电场强度与配位数对玻璃形成及其性质变化的影响。孙观汉根据阳离子与氧离子结合的单链能的大小和是否能生成玻璃把氧化物分成玻璃生成体、中间体和网络外体等三类氧化物。阿本在硅酸盐结晶化学中阳离子配位原则的基础上,指出硅酸盐玻璃性质主要决定于硅氧网络的连接程度与阳离子的配位数。

(三) 两种学说的比较

晶子学说比较强调玻璃的微不均匀性、不连续性与有序性,而无规则网络学说着重说明了玻璃结构的连续性、统计均匀性与无序性。从表面上看,两种学说间存在着很大的矛盾,

但实际上它们分别反映了玻璃结构这个比较复杂问题的矛盾的两个方面。从目前有关玻璃性质及其玻璃结构的研究资料来看，可以认为短程有序和长程无序是玻璃态物质结构的特点。从宏观上看玻璃主要表现为无序、均匀和连续性，而从微观上看它又是有序、微不均匀和不连续性。即晶子学说从微观上解释了玻璃结构的本质，而无规则网络学说是从宏观上解释了玻璃结构的本质。两者结合就比较容易解释某些玻璃组成、结构、性质三者之间的内在联系。

当然，玻璃结构的基本概念还仅用于解释一些现象，尚未成为公认的理论，仍处于学说阶段，对玻璃态物质结构的探索尚需进一步深入开展。

## 二、玻璃的结构

### (一) 石英玻璃结构

石英玻璃结构主要是无序、均匀而连续的。有序范围大约只有 $0.7\sim 0.8\text{nm}$ ，这样小的有序区，实际上已失去了晶体的意义。

石英玻璃无明显的小角衍射；说明石英玻璃结构是连续的，不象硅胶含有独立的颗粒，因为后者有明显的小角衍射。

X射线衍射(结合一些新的实验技术和分析数据的手段)测定的熔融石英玻璃中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角的分布(见图1-7)。

图1-7说明，玻璃的键角分配是比较宽的，大约在 $120^\circ\sim 180^\circ$ ，中心点大约落在 $145^\circ$ 角上，键角的分配范围要比结晶态的方石英宽。可是 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 的距离在玻璃中与相应的晶体中是一致的。玻璃结构的无序性，主要是由于硅-硅距离(即 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角)的可变性而造成的。

X射线衍射分析证明，硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 之间的旋转角度完全是无序分布的。这充分说明在熔融石英玻璃中，硅氧四面体之间不可能以边相连，或以面相连，而只能顶角相连。

$\text{Si}-\text{O}$ 键是极性共价键，据估计共价性与离子性约各占50%。因此，硅原子周围四个氧的四面体分布，必须满足共价键的方向性和离子键所要求的阴阳离子的大小比。硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 是熔融石英玻璃和结晶态石英的基本结构单元。硅氧键强相当大(估计为 $443\text{ kJ/mol}$ )，整个硅氧四面体正负电荷重心重合，不带极性。硅氧四面体之间是以角相连，形成一种向三度空间发展的架状结构[见图1-6(a)、(b)]。所有这些都决定了熔融石英玻璃粘度大，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一系列优良性能。因此，一般硅酸盐玻璃 $\text{SiO}_2$ 含量愈大，上述各种性质就愈好。

根据X射线衍射分析，证明熔融石英玻璃与方石英具有类似的结构，结构比较开放，内部存在许多空隙(估计空隙直径平均 $0.24\text{nm}$ )。因此，在高温高压下，熔融石英玻璃具有明显

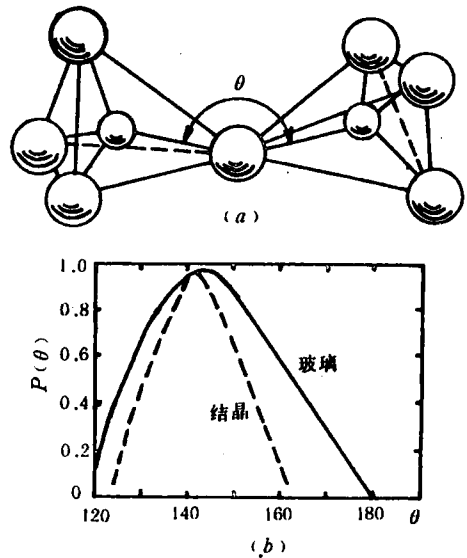


图1-7 (a) 相邻两硅氧四面体之间的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角示意图

(b) 石英玻璃和方石英晶体的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角分布曲线



的透气性，这在熔融石英玻璃作为功能材料时，是值得注意的问题。

### (二) 钠钙硅玻璃结构

熔融石英玻璃的结构，性能等都比较较好。熔融石英玻璃硅氧比值(1:2)与 $\text{SiO}_2$ 分子式相同，因此可以把它近似地看成是由硅氧网络形成的独立“大分子”。但石英玻璃的熔融温度太高，为降低熔融温度向石英玻璃中加入碱金属氧化物，这就使原有的(具有三度空间网络的)“大分子”发生解聚作用，主要是碱金属氧化物提供氧使硅氧比值发生改变所致。这时氧的比值已相对增大，玻璃中已不可能每个氧都为两个硅原子所共用(这种氧称为桥氧)，开始出现只与一个硅原子键合的氧(称为非桥氧)，使硅氧网络发生断裂。非桥氧的过剩电荷为碱金属离子所中和。碱金属离子处于非桥氧附近的网穴中[见图1-6(c)]，碱金属离子只带一个正电荷，与氧结合力较弱，故在玻璃结构中活性较大，在一定条件下，它能从一个网穴转移到另一个网穴。一般玻璃的析碱和玻璃的电导等，大都来源于碱金属离子的活性。图1-8是碱硅玻璃的结构示意图。

非桥氧的存在，使硅氧四面体失去原有的完整性和对称性。结果使玻璃结构减弱、疏松，并导致一系列物理、化学性能变坏，表现在玻璃粘度变小，热膨胀系数上升，机械强度、化学稳定性和透紫外线性能下降等。碱含量愈大，性能变坏愈严重。实践证明，二元碱硅玻璃，由于性能不好，一般没有实用价值。所以又向二元碱硅玻璃中加入了碱土金属氧化物，这样情况大为改观。例如向钠硅玻璃中加入 $\text{CaO}$ 时，使玻璃的结构(如图1-9)和性质发生明显的变化，主要表现在结构的加强，一系列物理化学性能变好，成为各种实用钠钙硅玻璃的基础。钙的这种特殊作用来源于它本身的特性及其在结构中的地位。(  $\text{Ca}^{2+}$ 的离子半径(0.099nm)与 $\text{Na}^+$ (0.095nm)近似，但 $\text{Ca}^{2+}$ 的电荷比 $\text{Na}^+$ 大一倍，它的场强比钠大的多，它具有强化玻璃结构和限制钠离子活动的作用。)

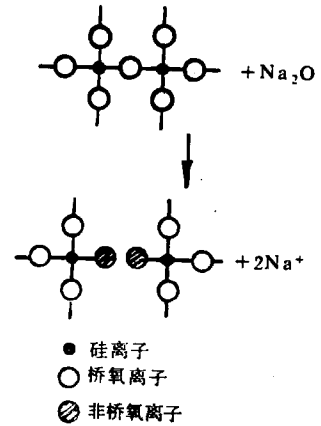


图1-8 氧化钠与硅氧四面体间作用示意图

目前大多数的实用玻璃(平板玻璃，瓶罐玻璃，器皿玻璃，保温瓶玻璃，灯泡(泡壳)玻璃等)，都属于钠钙硅为基础的玻璃。为了进一步改善玻璃的性能，在钠钙硅成分的基础上还须加入少量的 $\text{MgO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{MgO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在玻璃中作用见第四章§4-1)。它就形成了现在平板玻璃的主要成分。

### (三) 钠硼硅酸盐玻璃结构

以 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 为基本成分的玻璃，称为硼硅酸盐玻璃。“派来克斯”类玻璃是硼硅酸盐玻璃的典型代表。它的特点是热膨胀系数小，具有良好的热稳定性、化学稳定性和电学性质。

单纯含有 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 成分的熔体，由于它们的结构不同(前者是层状结构，后者是架状结构)，因此难于形成均匀一致的熔体，是不可混溶的。从高温冷却过程中，将各自富集成一个体系，形成互不溶解的两层玻璃(分相)。当加入 $\text{Na}_2\text{O}$ 后，氧化硼的结构发生变化。通过 $\text{Na}_2\text{O}$ 提供的游离氧，由硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 转变为硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ ，使硼的结构从层状向