

高等学校教材

玻璃制造技术基础

张 锐 陈德良 杨道媛 等编著



化学工业出版社

高等学校教材

玻璃制造技术基础

张 锐 陈德良 杨道媛 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书简要介绍了玻璃的定义与结构、性质、用途、制备技术的发展,在此基础上详细介绍了玻璃制造用原材料及配合料制备,玻璃熔制过程及其影响因素,玻璃制造设备及主要性能参数。结合不同的玻璃产品类型,分别详细介绍了玻璃制品成型原理、成型设备、加工工艺、功能特点及应用领域。既包括平板玻璃、瓶罐玻璃、管状和棒状玻璃、玻璃纤维等普通玻璃制品,又包括玻璃砖、太阳能玻璃、中空玻璃、夹层玻璃等新型特种玻璃。

本书可作为高等院校无机非金属材料专业的本科生教材,也可供从事玻璃制品研究开发的技术人员以及玻璃制造企业生产技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

玻璃制造技术基础/张锐,陈德良,杨道媛等编著. —北京:
化学工业出版社, 2009. 1

高等学校教材

ISBN 978-7-122-03941-5

I. 玻… II. ①张…②陈…③杨… 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(2008)第 165695 号

责任编辑:彭喜英 杨 菁

文字编辑:林 媛

责任校对:徐贞珍

装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:北京白帆印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 283 千字 2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

前 言

玻璃是目前功能越来越多样化、用途越来越广泛的重要材料之一，是传统汽车工业、建筑行业等领域的装饰、改性支柱材料。随着科学技术的发展和人类生活水平的提高，更主要的是人类面临越来越严峻的能源短缺、环境污染等威胁与挑战，因此，革新传统玻璃制造技术，开发新型功能玻璃成为材料科学与工程工作者关注和研究的重点。

本书围绕玻璃制造过程中的基本技术，介绍了玻璃制造的发展历史，通过玻璃制造工艺过程系统介绍了原材料及其处理方法、成分设计、玻璃熔融过程及其影响因素、玻璃熔制设备；结合不同的玻璃产品类型，分别介绍了玻璃成型及加工过程，同时介绍了玻璃制造设备及主要性能参数。在传统玻璃制造技术的基础上，融入了相关新型玻璃制品及其制造新技术，包括新型玻璃的制造方法、成型原理、成型设备、主要功能特点及新的应用领域，内容涉及新能源玻璃、高强防护玻璃、特种玻璃等领域，从而使本教材既注重系统的基础知识，又包含玻璃制造领域前沿的信息及先进的制备方法与技术。

本书可以作为高等学校无机非金属材料专业教材，也可以作为玻璃制造企业技术指导参考书。

参与本书编写人员主要有：郑州大学材料科学与工程学院张锐、陈德良、杨道媛、卢红霞、许红亮、王海龙、陈永等教师，河南工业大学毕晓勤老师，郑州轻工业学院胡卉老师以及研究生范冰冰、关莉。

由于作者知识面和水平有限，书中难免存在不足之处，敬请各位读者和专家批评指正。

编 者

2008 年 8 月于郑州大学

目 录

第1章 绪论	1	2.4 仪器玻璃的熔制	72
1.1 玻璃的定义与结构	1	2.4.1 仪器玻璃熔化的特点	73
1.1.1 玻璃的定义	1	2.4.2 仪器玻璃熔化工艺	75
1.1.2 玻璃的结构	1	参考文献	78
1.2 玻璃的性质	5	第3章 普通玻璃制品成型加工技术	79
1.2.1 玻璃的光学性质	5	3.1 平板玻璃制品成型加工技术	79
1.2.2 玻璃的力学性质	7	3.1.1 浮法玻璃生产	79
1.2.3 玻璃的热学性质	8	3.1.2 引上玻璃生产	83
1.2.4 玻璃的电学性质	8	3.1.3 平拉玻璃生产	84
1.2.5 玻璃的化学性质	8	3.1.4 压延玻璃生产	84
1.2.6 玻璃的黏度与表面张力	9	3.1.5 超薄玻璃生产	85
1.3 玻璃的用途	13	3.1.6 超厚玻璃生产	90
1.3.1 建筑、汽车行业应用	13	3.1.7 玻璃的钢化	92
1.3.2 光学应用	13	3.2 瓶罐玻璃成型加工技术	102
1.3.3 电学应用	14	3.2.1 压制法	102
1.3.4 磁学应用	14	3.2.2 吹制法	103
1.3.5 热功能玻璃	15	3.2.3 吹-吹法	104
1.3.6 生物功能玻璃	15	3.2.4 压-吹法	105
1.3.7 化学功能玻璃	15	3.2.5 转吹法	106
1.4 玻璃制备技术的发展	15	3.2.6 带式吹制法	106
1.4.1 玻璃制备技术的发展简史	15	3.2.7 瓶罐玻璃的退火	107
1.4.2 当今玻璃制备技术及其发展趋势	16	3.2.8 瓶罐玻璃的爆口、磨口和烧口	108
1.4.3 我国玻璃制造技术简史	18	3.2.9 瓶罐玻璃的表面强化	110
参考文献	19	3.2.10 瓶罐玻璃的表面修饰	111
第2章 玻璃制备基本工艺	20	3.3 管状和棒状玻璃制品成型加工技术	113
2.1 玻璃原料及配合料制备	20	3.3.1 手工拉制	114
2.1.1 玻璃成分设计	20	3.3.2 水平拉管	114
2.1.2 玻璃原料	25	3.3.3 垂直拉管	115
2.1.3 玻璃配方计算	36	3.3.4 玻璃的灯工	115
2.1.4 玻璃配合料制备工艺及控制	40	3.4 玻璃纤维及其制品生产工艺	116
2.1.5 玻璃的缺陷及检测方法	46	3.4.1 玻璃纤维的制造工艺	117
2.2 平板玻璃熔制过程	54	3.4.2 玻璃纤维的表面处理	121
2.2.1 玻璃高温物理化学变化过程	54	3.4.3 光导纤维制备工艺	124
2.2.2 影响玻璃熔制的主要工艺因素	57	3.5 玻璃制品镀膜工艺	127
2.2.3 熔制过程中玻璃的流态变化特点	61	3.5.1 化学还原法	127
2.3 玻璃制造设备	62	3.5.2 化学气相沉积法	128
2.3.1 瓶罐玻璃的制造设备	62	3.5.3 喷涂法	128
2.3.2 器皿玻璃的熔制窑	65	3.5.4 溶胶-凝胶法	130
		3.5.5 电浮法	130
		3.5.6 真空蒸镀法	131

3.5.7 阴极溅射法	132	4.4 夹层玻璃及其制造技术	151
3.5.8 磁控阴极溅射法	132	4.4.1 夹层玻璃的概念	151
3.5.9 离子镀膜法	133	4.4.2 夹层玻璃的分类	152
参考文献	133	4.4.3 夹层玻璃的制造技术	152
第4章 新型玻璃制品及制造新技术 ...	135	4.4.4 干法夹层玻璃的制造技术	155
4.1 玻璃砖及其制造技术	135	4.4.5 湿法夹层玻璃的制造技术	156
4.1.1 玻璃砖的概念	135	4.4.6 夹层玻璃的使用性能	157
4.1.2 玻璃砖发展历程	136	4.5 新型特种玻璃制品及其制造技术	159
4.1.3 玻璃砖的制造技术	137	4.5.1 半导体玻璃	159
4.2 太阳能玻璃及其制造技术	141	4.5.2 超导玻璃	160
4.2.1 太阳能玻璃的概念	141	4.5.3 防弹、防盗玻璃	161
4.2.2 太阳能玻璃的应用领域	143	4.5.4 微晶玻璃	162
4.2.3 太阳能玻璃的发展状况	143	4.5.5 低辐射 (LOW-E) 玻璃	165
4.2.4 太阳能玻璃的制造技术	144	4.5.6 激光玻璃	167
4.3 中空玻璃及其制造技术	146	4.5.7 光控制玻璃	168
4.3.1 中空玻璃的概念	146	4.5.8 感光及光调节玻璃	170
4.3.2 中空玻璃制品的规格	147	参考文献	173
4.3.3 中空玻璃的制造技术	148		

第 1 章 绪 论

1.1 玻璃的定义与结构

1.1.1 玻璃的定义

玻璃这一名词包括了玻璃态、玻璃材料和玻璃制品等方面的含义，随着人们认识的深化，玻璃的定义也在不断地修改和补充，有狭义和广义的玻璃定义类型。狭义的玻璃定义为“在熔融时能形成连续网络结构的氧化物，如氧化硅、氧化硼、氧化磷等，其熔融体在冷却过程中黏度逐渐增大并硬化而不结晶的硅酸盐无机非金属材料”。狭义的玻璃为无机玻璃，属于无机非金属材料学科，而广义的玻璃除了无机玻璃之外，还包括有机玻璃、金属玻璃等非晶材料。

1.1.2 玻璃的结构

玻璃结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度及它们彼此间的结合状态。与晶体内部原子或离子的排列有规则性，且具有长程有序性的特点相比，玻璃内质点排列的有序性只局限于一定的范围内，而缺乏长程的规则性。玻璃这种结构上的长程无序再加上影响玻璃结构的因素的多种多样，使得对玻璃结构的研究比较困难，与晶体结构相比，玻璃结构理论发展缓慢。到目前为止，人们对玻璃微观结构的认识并不是直接观察得到的，而是通过特定条件对玻璃某种性质的测量、研究从而找出其与玻璃结构的联系，继而间接推测出玻璃结构的特点。显然，这种方法有很大的局限性：往往用一种研究方法根据一种性质只能从一个方面得到玻璃结构的局部认识，而且很难把这些局部认识相互联系起来。这一通过局部推测整体的方法对晶体结构研究十分有效，但在玻璃结构研究中则存在很大的局限性。

尽管如此，玻璃结构的研究一直很活跃。人们对玻璃的结构提出了许多假说，如晶子学说、无规则网络学说、高分子学说、凝胶学说、核前群理论、离子配位学说等。这些学说各自有自己的依据支撑，但是由于玻璃结构的复杂性，还没有一种学说能把玻璃的结构完整严密地揭示清楚。其中，晶子学说和无规则网络学说是众多学说之中最有影响力、最为流行的玻璃结构学说。

1.1.2.1 晶子学说

1921 年，列别捷夫研究硅酸盐玻璃折射率时发现，玻璃无论是加热还是冷却过程，到 573℃ 左右，其折射率发生急剧变化，如图 1.1 所示。联系到石英正好在 573℃ 发生 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 晶型的转变，为了解释这种现象，他提出：玻璃是高分散的石英晶体（晶子）的集合体，从而开创了玻璃结构的晶子学说。晶子学说的基本观点是：玻璃是一种不连续的原子集合体——“晶子”高度分散在无定形介质中的固体；或玻璃是由无定形物质连接无数“晶子”所组成，“晶子”不同于一般微晶，它是带有晶格畸变的有序排列区域，在“晶子”中心质点排列较有规律，越远离中心则变形程度越大；晶子与无定形介质之间无明显界线，它们间的过渡是逐步完成的。

晶子学说提出后，得到了实验数据的支持和完善，如 X 射线衍射（XRD）、反射光谱等。瓦连可夫和波拉依-柯希茨研究钠硅二元玻璃（ $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃）的 X 射线散射强度时

(图 1.2 所示), 发现如下特点:

- ① 第一峰, 是石英玻璃衍射的主峰与晶体石英特征峰一致;
- ② 第二峰, 是 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃的衍射主峰与偏硅酸钠晶体的特征峰一致;
- ③ 在钠硅玻璃中, 上述两个峰均同时出现;
- ④ SiO_2 的含量增加, 第一峰明显, 第二峰减弱;
- ⑤ Na_2O 含量增加, 第二峰强度增加。

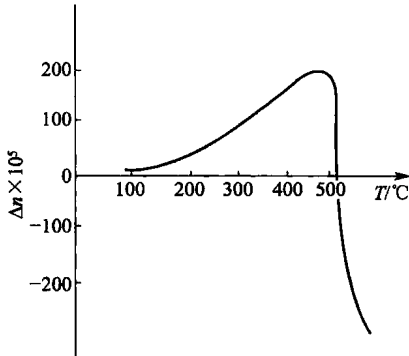


图 1.1 硅酸盐玻璃折射率随温度变化曲线

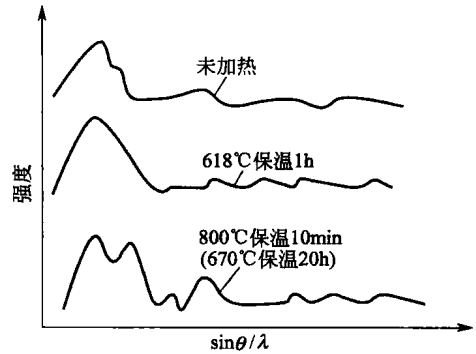


图 1.2 $27\text{Na}_2\text{O}-73\text{SiO}_2$ 的 X 射线散射强度曲线

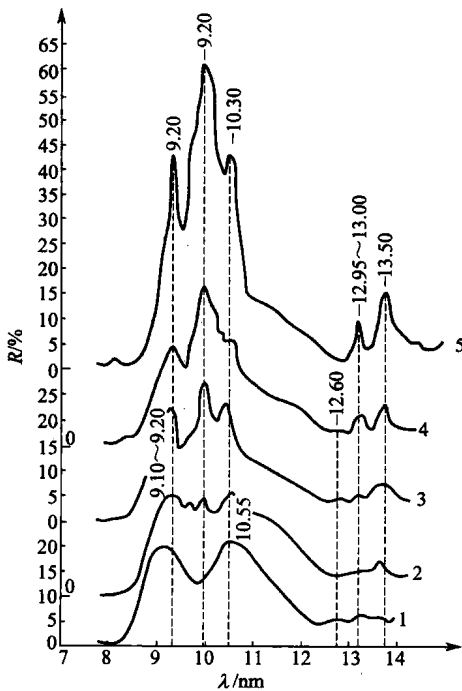


图 1.3 $33.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ 玻璃的反射光谱

- 1—原始玻璃; 2—表面部分, 620°C 保温 1h;
- 3—表面有间断薄雾析晶, 保温 3h; 4—连续薄雾析晶, 保温 3h; 5—析晶玻璃, 保温 5h

经过分析, 他们认为钠硅玻璃中同时存在方石英晶子和偏硅酸钠晶子, 这是 X 射线强度曲线上有两个极大值的原因。随后他们又对不同工艺条件下制备的玻璃的 X 射线图谱进行分析, 发现玻璃 X 射线衍射图不仅与成分有关, 而且与玻璃制备条件有关。提高温度, 延长加热时间, 主峰陡度增加, 衍射图也愈清晰 (图 1.2), 他们认为这是晶子长大所造成的。

对玻璃的光谱研究表明, 在许多情况下, 观察到玻璃和析晶时以初晶析出的晶体的红外反射和吸收光谱极大值是一致的。这就是说, 玻璃中有局部不均匀区, 该区原子排列与相应晶体的原子排列大体一致。图 1.3 比较了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统在原始玻璃态和析晶态的反射光谱。由研究结果得出结论: 结构的不均匀性和有序性是所有硅酸盐玻璃的共性。

晶子学说第一次揭示了玻璃的微观不均匀性, 描述了玻璃结构近程有序的特点。对很多实验现象也能很好的解释。但是, 还是存在不足之处: 晶子尺寸太小, 无法用 X 射线检测, 晶子的含量、组成也无法得知。

1.1.2.2 无规则网络学说

1932 年德国学者查哈里阿生基于玻璃与同组成晶体的机械强度的相似性, 应用晶体化学知识, 提出了无规则网络学说。他认为, 玻璃的结构与相应的晶体结构相似, 同样形成连

续的三维空间网络结构。这种网络是由离子多面体（四面体或三角体）所构成的，玻璃结构中的这种多面体在三维空间中重复排列与相应的晶体结构网络 [图 1.4(a)] 不同，它的重复是没有规律性的，缺乏对称性和重复性 [图 1.4(b)]。网络中一个氧离子最多同两个形成网络的正离子（以 A 表示），如 B、Si、P 等连接。正离子的配位数是 3~4。正离子在氧多面体——三角体 (AO_3) 或四面体 (AO_4) 的中央，这些氧多面体通过顶角上的公共氧依照不规则方向相连，但不能以氧多面体的边或面相连，这些公共氧将两个网络形成离子相连形成“氧桥”，通过“氧桥”搭成向三维空间发展的无规则连续网络。

如果玻璃中存在碱金属（如 Na^+ 、 K^+ 等）和碱土金属（如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等）离子氧化物，它们引入一定量的氧离子，从而打断 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网络中的氧桥，形成如图 1.4(c) 所示的结构。根据熔体不同组成（不同 O/Si、O/P、O/B 比值等），玻璃中离子团的聚合程度也不相同。而玻璃结构对熔体结构又有继承性，故玻璃中的无规则网络也随玻璃的不同组成和网络被切断的不同程度而异，可以是三维骨架，也可以是二维层状结构或一维链状结构，甚至是大小不等的环状结构，也可能多种不同结构共存。

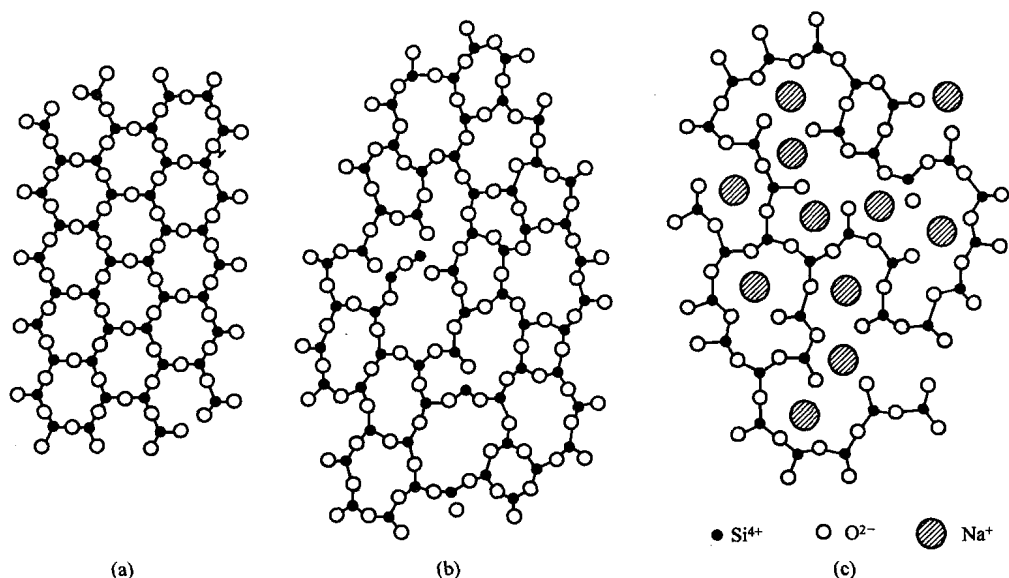


图 1.4 无规网络学说的玻璃结构示意图

(a) 石英晶体模型；(b) 石英玻璃结构模型；(c) 钠硅玻璃结构模型

查哈里阿生提出氧化物 (A_nO_m) 要形成玻璃。应具备如下 4 个条件：

- ① 网络中每个氧离子最多与两个阳离子相连接；
- ② 氧多面体中，阳离子的配位数为 4 或更小，即包围中心阳离子的氧离子数目是 3~4；
- ③ 氧多面体只能共顶面不能共棱或共面连接；
- ④ 每个氧多面体至少有 3 个顶角与相邻多面体共有以形成连续的无规则空间结构网络。

无规则网络学说得到了瓦伦等人大量工作的支持。图 1.5 为瓦伦的石英玻璃、方石英和硅胶的 X 射线图。玻璃的衍射峰与方石英的特征衍射峰重合。晶子学说的支持者把石英玻璃联想为含有极小的方石英晶体，同时将漫射归结于晶体的微小尺寸。然而瓦伦认为这只能说明石英玻璃和方石英中原子间的距离大体上是一致的。他按曲线半高宽计算出石英玻璃内如有晶体，其大小也有 0.77nm，这与方石英单位晶胞尺寸 0.70nm 不同。晶体必须是由晶胞在空间有规则地重复排列，因此“晶体”此名称在石英玻璃中失去其意义。此外，由图

1.5 还可看到, 硅胶有显著的小角度散射面而玻璃中没有。这是由于硅胶是由尺寸为 $1.0 \sim 10.0\text{nm}$ 不连续粒子组成的。粒子间有间距和空隙, 强烈的散射是由于物质具有不均匀性的缘故。但石英玻璃小角度没有散射, 这说明玻璃是一种密实体, 其中不连续的粒子或粒子之间没有很大空隙。这个结果与晶子学说的微观不均匀性又有矛盾。

除了指出晶子学说的不足, 瓦伦经过研究, 给出了石英玻璃径向分布函数如图 1.6 所示, 并通过径向分布函数来描述玻璃的内部结构, 解释原子近邻的配位数。根据图中的 A—O (网络形成原子和邻近氧原子) 间的距离 (原子径向分布曲线上第一个极大值对应的原子核间距离 r 值), 以及该原子 A 的配位数 (极大值曲线下的面积), 可推算出第一个极大值对应的 Si—O 的间距为 0.162nm ($1.62\text{\AA}$), 与结晶硅酸盐中发现的 SiO_2 平均间距 (0.160nm) 非常符合。从峰下面积得出每个 Si 原子平均被 4 个氧原子包围。类似方法可算出 O—O 间距是 0.265nm ($2.65\text{\AA}$)。利用傅里叶法, 瓦伦继续研究了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, 发现随着原子径向距离的增加, 分布曲线中极大值逐渐模糊, 推算出玻璃中近程有序部分约 $10 \sim 12\text{\AA}$, 接近晶胞大小。

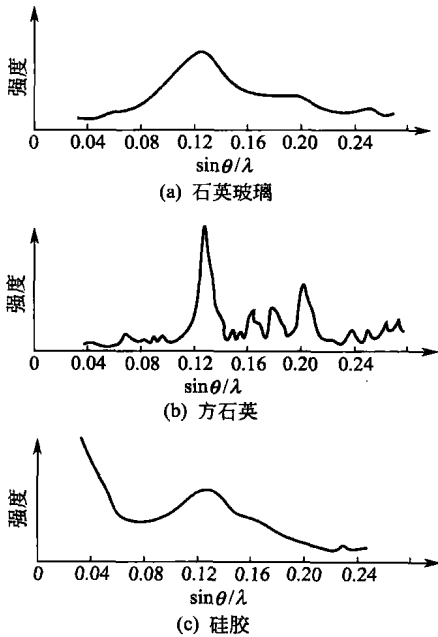


图 1.5 石英玻璃、方石英和硅胶的 X 射线图

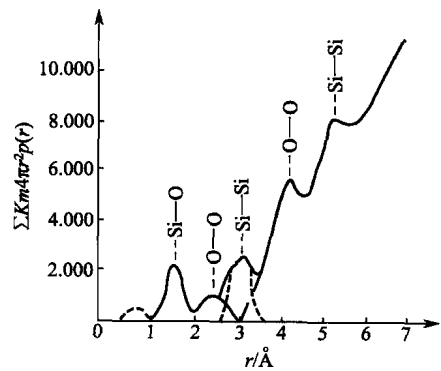


图 1.6 石英玻璃的径向分布函数
 $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$

无规则网络学说说明玻璃结构宏观上是均匀的。解释了结构上是远程无序的, 揭示了玻璃各向同性等性质。但对分相研究不利, 不能完满解释玻璃的微观不均匀性和分相现象。

无规则网络学说与晶子学说在各自提出的初期, 都比较强调玻璃结构的某一方面。例如, 无规则网络学说着重于玻璃结构的无序、连续、均匀和统计性; 晶子学说则强调玻璃结构的微观不均匀和有序性。随着研究进展, 无规则网络学说将离子配位方式和相应的晶体比较, 指出了近程范围离子堆积的有序性; 晶子学说也注意了微晶之间的中间过渡层在玻璃中的作用。两者比较统一的观点是: 玻璃具备近程有序, 远程无序的结构特点。但在有序、无序的比例和结构上还有争论。

1.1.2.3 玻璃结构学说的新发展

近几年, 关于实际玻璃结构的表述又有新的进展, 对于什么是有序、无序及点阵变形到

什么程度是有序这些问题的定量研究还没有完全做到,近代玻璃结构的阐述只停留在定性基础上。近代实际玻璃结构是由一个远程无序、近程有序的骨架构成。这个骨架根据玻璃组成可能是三维空间网络(如 SiO_2),也可能是层环或链状,甚至是无序金属离子和岛屿结构(逆性玻璃)。网络微观区域范围内是不均匀的,有可能存在两种或两种以上骨架。对于结构的近程有序部分,有的称为晶子、构子等,在玻璃中也同时存在 $(\text{Roi})^-$ 阴离子和 R^{n+} 阳离子积聚,但它们不是统计分布,而有一定规律。这些不均匀性随着热处理而增加,处于化学积聚与微观区域扩散的平衡过程中,随着条件改变会破坏这一平衡,所以有序和无序、连续和不连续、均匀和不均匀是构成玻璃结构矛盾的两方面,同时存在于玻璃统一体中。

近代由于使用了电子显微镜等一些新的结构分析仪器,发现了液相分离(分相)是玻璃形成系统中的普遍存在现象之后,玻璃结构理论进入了一个崭新的阶段。分相是指玻璃在冷却和热处理过程中,内部形成两个互补相容的液相(玻璃相)。玻璃中分相大都发生在相平衡图中液相线以下,在热力学上也处于亚稳态,可称为亚稳相。

玻璃结构涉及的问题比较复杂,迄今为止还没有一个完整、统一、公认的理论。

1.2 玻璃的性质

所谓玻璃的性质,是指玻璃受外部作用后,所表现出的一系列变化或响应。如力学性质(强度、硬度、弹性模量等),电学性质(电阻率、介电常数等),热学性质(热胀系数、热导率等),磁学性质(磁化率、反顺磁性等),光学性质(折射率、反射率、透光率等),玻璃密度等,这些统称为玻璃的物理性质。玻璃的耐化学侵蚀性、玻璃的发霉等现象,由于伴随着化学变化的产生,应该归属于玻璃的化学性质。从微观上讲,玻璃的物理性质是玻璃受外部作用后,玻璃中的原子或电子所做出响应的集中统计性平均表现,因此受构成玻璃的原子种类、原子的排列方式、网络结构或化学键的形式的影响,这是影响玻璃性质的内部因素。玻璃的熔化、退火为影响玻璃性质的外部因素。玻璃的物理和化学性质在很大程度上决定于玻璃的化学组成,随成分的改变而改变,且其性质的改变基本上是连续的。

1.2.1 玻璃的光学性质

1.2.1.1 折射率

当光从一种介质进入到另一种介质时,在两种介质的界面处,一部分光进入到另一种介质中,并且改变了原来的传播方向,这种现象叫做光的折射。真空中折射率的定义为

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (1.1)$$

式中, α 和 β 分别为空气中和玻璃中光束行进的方向与法线方向的夹角,如图1.7所示。折射率为物质光学性质中最基本的性质。对透明玻璃,特别是光学玻璃,折射率是玻璃使用过程中最重要的物理性质。

具体到玻璃介质中,玻璃质点对光的折射可以表示为:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m \quad (1.2)$$

式中, R 为分子折射度; n 为折射率; V_m 为分子体积。

从公式可知玻璃的折射率决定于分子体积 V_m 与分子折射度 R 。玻璃的分子体积标志着结构紧密程度,而它又与构成玻璃的各种阳离子半径的大小有

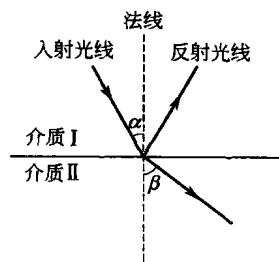


图1.7 折射、反射示意图

关。对原子价相同的氧化物来说，其阳离子半径愈大，玻璃分子体积愈大，折射率变小。玻璃的分子折射度是各组成离子极化程度的总和。阳离子极化率决定于离子半径及其外电子层的结构。原子价相同的阳离子其半径越大，则离子极化率越高。而外层具有惰性电子对（如 Pb^{2+} ， Bi^{3+} 等）或 18 电子结构（如 Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} 等）的阳离子比惰性气体电子层结构的离子有较大的极化率。此外离子极化率还受其周围离子极化的影响，如氧离子与周围阳离子之间键力愈大，则氧离子的外电子层被固定得愈牢固，其极化率也愈小。氧离子与阳离子间键力随阳离子半径的增加而减弱。所以当阳离子半径增加时不仅其本身极化率上升而且也提高了氧离子的极化率，因而促使玻璃分子折射度迅速上升。由于当原子价相同的阳离子半径增加时，分子体积与分子折射度同时上升，前者降低玻璃折射率，而后者使之增高，故玻璃折射率与离子半径大小之间不存在直线关系。

1.2.1.2 色散率

多列波在媒质中传播，它们的频率不同，传播速度亦不同，这种现象叫色散。对于光波，复合光通过三棱镜等分光器被分解为各种单色光的现象，叫做光的色散。不同波长的光线玻璃具有不同的折射率。将折射率对波长作图，可得玻璃的色散曲线，如图 1.8 所示。

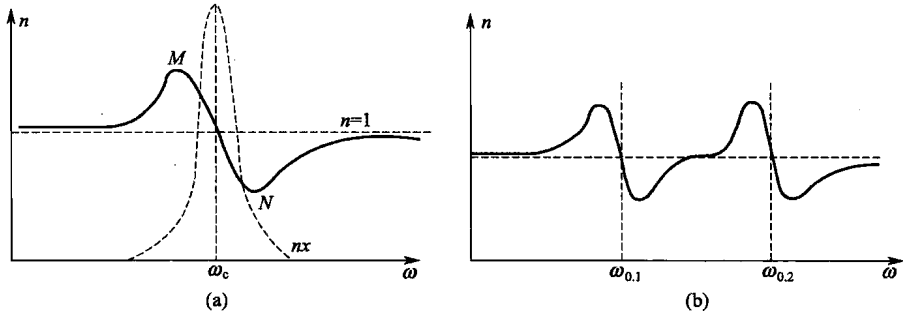


图 1.8 色散曲线

(a) 在一个吸收带附近（虚线为吸收曲线）的色散曲线；(b) 有两个吸收带的色散曲线

在可见光区域，玻璃的色散曲线主要决定于在紫外区域电子跃迁的本征吸收和在红外区域玻璃结构网络振动的共振吸收，可用下式表达：

$$n_w - 1 = \frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{f_2}{\omega_2^2 - \omega^2} \quad (1.3)$$

式中， n_w 表示可见光区色散； ω_1 与 ω_2 为紫外和红外共振吸收频率； f_1 与 f_2 为共振吸收有关的振子力。

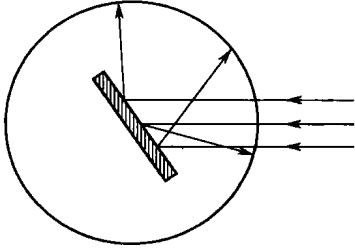


图 1.9 光线漫反射示意图

1.2.1.3 反射率

当光从一种介质射入另一种介质时，在两种介质的界面上，一部分光被反射回原来的介质中，这种现象叫做光的反射。反射又分为镜面反射和漫反射，镜面反射率 R 取决于反射光线的介质的折射率及入射角。当一束平行的入射光线射到粗糙的表面时，因面上凹凸不平，所以入射线虽然互相平行，由于各点的法线方向不一致，造成反射光线向不同的方向无规则地反射，这种反射称为“漫反射”或“漫射”。

这种反射的光称为漫射光。如图 1.9 所示。

漫反射光是指从光源发出的光进入样品内部，经过多次反射、折射、散射及吸收后返回

样品表面的光。漫反射光是分析与样品内部分子发生作用以后的光,携带丰富的样品结构和组织信息。与漫透射光相比,虽然透射光中也负载有样品的结构和组织信息,但是透射光的强度受样品的厚度及透射过程光路的不规则性影响,因此,漫反射(diffuse reflection)测量在提取样品组成和结构信息方面更为直接可靠。

积分球是漫反射测量中的常用附件之一。入射光进入样品后,其中部分漫反射光回到积分球内部,在积分球内经过多次漫反射后到达检测器。由于信号光从散射层面发出后,经过积分球的空间积分,因此可以克服漫反射测量中随机因素的影响,提高数据稳定性和重复性。

1.2.1.4 透过率

强度为 I_0 的光束通过玻璃,强度降为 I ,按照兰伯特-比尔定律:

$$\lg(I_0/I) = \epsilon cd \quad (1.4)$$

式中, d 为玻璃厚度, cm; c 为玻璃中吸光的组分浓度, mol/L; ϵ 为消光系数, L/(mol·cm)。对一定波长, ϵ 为常数。比值 I_0/I 又称为透过率 D , 常用百分比表示。比值 I_0/I 可以用光电管、热电元件及类似仪器进行摄影测量。大量的商品分光计便可以直接记录各种波长的透过率。

1.2.2 玻璃的力学性质

1.2.2.1 弹性

玻璃的弹性主要是以它的弹性模量 E (单位为 Pa)、剪切模量 G (单位为 Pa)、体积压缩模量 K (单位为 Pa) 和泊松比 μ 来表征的。对于玻璃来说它们之间存在下面关系:

$$\frac{E}{G} = 2(1+\mu); \frac{E}{K} = 3(1-2\mu) \quad (1.5)$$

弹性模量代表了玻璃对变形的抵抗力。在低温和常温下玻璃的应力和应变关系基本上是虎克定律的理想弹性体。所以在 T_g (转变温度) 以下, 玻璃的弹性模量可以表示成:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.6)$$

式中, σ 为应力, Pa; ϵ 为对应的应变。

一般玻璃的弹性模量为 45~90 GPa, 而泊松比在 0.1~0.3 范围内变化。各种常见玻璃的弹性模量见表 1.1 所示。

表 1.1 常见玻璃的 E 、 μ 、 G 值

类 型	E/GPa	μ	G/GPa	类 型	E/GPa	μ	G/GPa
硼硅酸盐玻璃	73	0.21	30	低碳玻璃	61	0.2	25
锆玻璃	71	0.18	—	透明玻璃	70	—	—
铅玻璃	61	0.2	25				

玻璃的弹性模量与玻璃的成分有关。在常温下弹性模量是原子序数的周期函数, 在同一周期中, 弹性模量 E 随着元素的原子序数一起增大。在同一族中的元素中, 随原子序数的递增, 弹性模量降低; 玻璃的弹性模量还与温度有关, 一般来说, 玻璃的弹性模量随温度的升高而降低, 这是由于温度升高, 离子间距离增大, 相互作用降低, 从而使弹性模量下降。

1.2.2.2 机械强度

根据玻璃的结构状态, 玻璃的理论强度可以表示为

$$\sigma_t = \left(\frac{ET}{r_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

式中, σ_t 为理论强度, Pa; E 为弹性模量, Pa; T 为表面能, J/m²; r_0 为玻璃质点原子相互作用的平均距离, m。

按此公式算得玻璃的理论强度约为 30GPa。但是, 实际上测得玻璃的强度还不到理论强度的 1%, 如大块平板玻璃的强度只有 50MPa。这主要是表面微裂纹、内部不均匀和缺陷的存在以及微观结构的各种因素造成的。为了提高玻璃的实际强度, 人们已采用了各种方法, 诸如退火、物理和化学钢化、表面处理与涂层、微晶化、与其它材料制成复合增强材料等。这些方法能使玻璃的强度提高几到十几倍。因此提高玻璃强度的潜力是很大的。

1.2.2.3 断裂韧性

一般玻璃在常温下是脆性断裂, 只有在温度超过 T_g (转变温度) 时才显示出黏滞断裂。脆性断裂与材料性质和应力状态有关。张应力时, 玻璃的断裂主要是拉断; 压应力时, 则主要是剪断。玻璃的耐压强度要比抗张强度大 10 倍左右。

1.2.2.4 硬度

常温下玻璃是刚性体, 硬度高。其中, 微晶玻璃的硬度特别高, 即在玻璃基体中析出细小微晶。普通玻璃中, 石英玻璃和硼硅酸盐玻璃的硬度最大, 含碱性氧化物的玻璃硬度较小, 高铅硅酸盐玻璃硬度最小。玻璃具有脆性, 耐压强度高而抗张强度低。玻璃被加热至变形温度以上时, 会出现塑性变形, 温度更高时即呈黏滞流动状态。

1.2.3 玻璃的热学性质

一般来讲, 材料的热学性质主要包括: 热容、热膨胀、导热性、热稳定性等。玻璃的热容随温度上升而增加。在转变温度 (T_g) 以下, 热容的增加不显著; 温度升至 T_g 以上时, 热容迅速增加; 熔融态玻璃的热容随着温度的上升而急剧增加。玻璃的热胀系数主要由玻璃的化学组成决定, Na_2O 和 K_2O 显著地提高热胀系数; 石英玻璃的热胀系数最小; 增加 SiO_2 的含量可获得低热胀系数的玻璃。玻璃是热的不良导体, 当玻璃突然遇冷时, 常常因收缩差异引起的体积效应造成局部或表面张应力, 致使玻璃破裂。能经受急剧的温度变化而不破裂的性能称为玻璃的热稳定性, 它主要取决于玻璃的热胀系数、弹性模量和强度。钠钙玻璃热胀系数大, 耐急冷急热能力差; 硼硅酸盐玻璃热胀系数小, 耐急冷急热能力强, 称为耐热玻璃; 热胀系数最低的石英玻璃, 热稳定性最好。

1.2.4 玻璃的电学性质

玻璃的电学性质主要是玻璃的导电能力, 用电导率衡量。温度和化学组成是决定玻璃电导率的主要因素。常温下玻璃的电导率很小, 是电的绝缘体。玻璃的电导率随温度的升高而急剧上升, 至熔融状态一般成为导电体。石英玻璃的绝缘性能最好, 玻璃中碱金属氧化物会使电导率显著增加。

1.2.5 玻璃的化学性质

玻璃制品在使用过程中会受到水、酸、碱、盐类、气体及其周围介质的侵蚀, 玻璃对这些侵蚀的抵抗能力叫做化学稳定性。玻璃的抗侵蚀能力越强, 则它的化学稳定性越好。各种用途的玻璃, 均要求具有一定的化学稳定性。例如化学稳定性不好的平板玻璃, 在存放、运输中往往会受潮、发霉、粘片, 造成损失。作为水泥增强材料的耐碱纤维, 如果纤维的耐碱性能差, 势必降低水泥制品的强度。特别是医用玻璃, 如盐水瓶等, 在蒸压灭菌和各种气候条件下, 长期与药液接触, 如果它的化学稳定性能不好, 造成脱片, 影响药液的质量, 损害人们的健康。因此各种玻璃制品都必须具有它所规定的化学稳定性指标。

1.2.6 玻璃的黏度与表面张力

1.2.6.1 玻璃的黏度

(1) 黏度及其对玻璃工艺过程的影响

黏度 (viscosity) 是度量流体黏性大小的物理量, 一般用黏度系数 η 来表示其大小。根据流体力学知识, 黏度系数与流体内部摩擦力 f 有以下关系:

$$f = \eta A \frac{dv}{dy} \quad (1.8)$$

式中, f 为两液层间的内摩擦力, N; η 为液体的黏度或黏度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; A 为两平行液层间的接触面积, m^2 ; $\frac{dv}{dy}$ 为沿液体流动法线方向的速度梯度, s^{-1} 。

当 $A=1$, $\frac{dv}{dy}=1$ 时, 黏度 η 的值等于两液层间的内摩擦力, 可见黏度实际上是表征流体内部摩擦力的参数。

黏度的单位是帕·秒 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), 它是流体流动性的度量, η 值越大, 流体越黏稠, 流动性越差。黏度是流体结构本质所决定的, 是流体内部结构的外在表现。一般来说, 聚合度高的流体, 由于相互间的玻璃工艺作用力较强, 因此往往具有较高的黏度。流体的黏度受压力的影响很小, 随温度而变化较大: 液体的黏度随温度升高而减小, 原因是液体分子间的距离很小, 分子间的引力即内聚力是构成黏性的主要因素, 温度升高, 分子间距离增大, 内聚力减小, 黏度随之减小。

黏度是贯穿整个玻璃工艺过程的最重要的参数之一。玻璃的熔制、成型、退火均与其黏度有密切的关系。

① 黏度在玻璃熔制过程的作用 玻璃形成过程中, 为加速石英砂粒的熔解速度, 可适当提高熔制温度。如在 $1150 \sim 1450^\circ\text{C}$ 的温度区间, 熔化温度提高 50°C , 石英砂的熔解速度就提高 50% 。这是因为温度提高, 玻璃液黏度降低, SiO_2 的扩散速度加快, 从而加速了玻璃的形成。

玻璃澄清过程中, 气泡在玻璃液中的上升速度 v 与玻璃液的黏度 η 成反比, 如果降低玻璃液的黏度, 譬如加入卤化物等澄清剂, 就可以加速气泡的排除, 从而加速了澄清过程。

玻璃液的均化过程中, 熔液内部不均质体的扩散速度也与玻璃熔体的黏度成反比关系, 所以降低黏度, 可以加速不均物质和气泡的扩散, 加快玻璃液的均化过程。

② 黏度在玻璃成型过程的作用 玻璃成型过程就是玻璃液随着温度的下降, 黏度渐渐增加, 由黏性液态变为可塑态, 然后再转变为脆性固态的过程。黏度过低时, 玻璃液过于流动, 成型操作难以进行; 黏度过高时, 玻璃成型需要消耗过大的能量。一般来说, 玻璃液的黏度为 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的时候适宜于开始制品成型操作。当玻璃液的黏度大于 $10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时, 可以认为玻璃成型过程的终结。

不同的成型方法要求不同的黏度相配合。如浇铸成型时, 一般待玻璃液的黏度约在 $10^2 \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时, 可进行浇铸; 压延成型时, 对压延玻璃的成分有如下要求: 在压延前玻璃熔液应有较低的黏度以保持良好的可塑性, 在压延后, 玻璃的黏度应迅速增加, 以保证固型。

另外, 由于玻璃液的温度和成分不均引起的黏度不均, 在成型过程中会给制品带来负面影响, 如产生玻筋等。

③ 黏度在玻璃退火过程的作用 在玻璃的退火过程中, 制品中内应力的产生、消除和退火速度都跟黏度密切相关。退火降温时, 玻璃表层和内层存在的温度差引起表层和内层的

黏度不同，外层黏度大，内层黏度小，因此两者的收缩程度不一样，内层降温收缩，受到表层阻碍产生张应力，同时使表层产生压应力。通过一定的方法减小玻璃表层和内层的黏度差，可以降低内应力。高黏度的玻璃具有较高的退火温度，短料性的玻璃退火温度一般较窄，退火速度较快。

(2) 玻璃的黏度与温度的关系

所有实用硅酸盐玻璃，其黏度随温度的变化规律都属于同一类型，只是黏度随温度变化的速度以及对应某给定温度的有所不同。以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃为例，如图 1.10 所示，

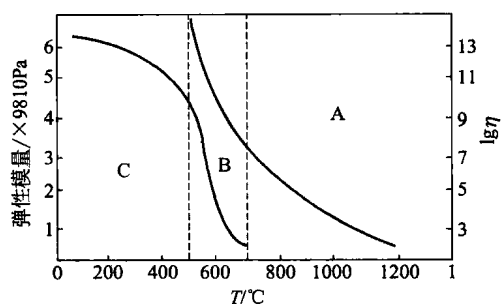


图 1.10 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃的弹性模量、黏度与温度的关系

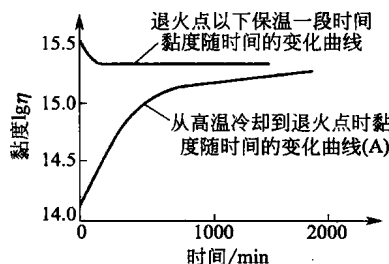


图 1.11 典型的玻璃黏度随时间变化的关系图

根据黏度的特点，可以分为 A、B、C 三个区。A 为高温区，玻璃液表现出典型的黏性，而弹性性质几乎消失。这一区中黏度只决定于玻璃的组成和温度，与时间无关。B 区，随着温度的降低，黏度和弹性模量均迅速增大，表现出类似于聚合物的黏弹性。这一区的黏度除决定于组成和温度外，还与时间有关。图 1.11 是玻璃从高温冷却到退火点（曲线 A）和在退火温度下保温一段时间，黏度随时间的变化图。可以看出这个阶段黏度并不是一个定值，而是随时间的变化而变化。温度达到 C 区时，温度和弹性模量继续下降，黏滞流动性变得很小。这一区黏度又只决定于玻璃的组成和温度，而与时间无关。

(3) 黏度与熔体组成、结构的关系

玻璃成分与玻璃黏度之间存在着复杂的关系，一般可以从氧硅比、离子的极化、键强、结构对称性以及配位数等方面来说明。

① 氧硅比 当氧硅比增大（例如熔体中碱含量增大），使大型四面体群分成为小型四面体群，自由体空间随之增大，导致熔体黏度下降。在硅酸盐玻璃中，黏度首先取决于硅氧四面体的连接程度。当引入碱金属氧化物（如 Li_2O 、 Na_2O 等）时，可以向熔体提供“游离氧”，O/Si 增大，使原来复杂的硅氧阴离子团分解，大型四面体群分解为小型四面体群，自由体积（空隙）随之增大，导致熔体黏度下降。

② 化学键的强度 在其它条件相同的前提下，黏度随阳离子与氧的键力增大而增大。在二元体系（ $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ）玻璃中，当 O/Si 比值很高时（即 R_2O 含量较高），硅氧四面体间连接较少，已接近于岛状结构，四面体很大程度上依靠键力 R—O 相联接，因此键力里的 Li^+ 具有最高的黏度，黏度按 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 顺序递减。但当 O/Si 比值很低时，它们的黏度大小顺序与此相反。在加入配位数相同的阳离子情况下，各氧化物取代 SiO_2 后黏度的变化取决于 R—O 键力的大小， $\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} > \eta_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ ， $\eta_{\text{SiO}_2} > \eta_{\text{GeO}_2}$ 。

③ 离子的极化 离子间的相互极化对黏度也有显著的影响。阳离子的极化能力强，对氧离子极化、变形大，减弱 Si—O 键，表现为黏度下降。一般来说，非惰性气体型阳离子

的极化力大于惰性气体型阳离子,故前者减弱硅氧键的作用较大,具有较低的黏度。例如,对于含 Sr 氧化物玻璃,以 Pb^{2+} 取代电荷相同、大小相近的 Sr^{2+} 时,玻璃的黏度下降;而同时是惰性气体型阳离子时,具有 18 个电子层结构的二价副族元素离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等比含 8 个电子层结构的碱土金属离子更能降低黏度。

④ 阳离子配位数 熔体中阳离子的配位状态也对黏度有重要的影响。如当 B_2O_3 含量较少时,玻璃结构中“游离”氧充足, B^{3+} 处于 $[\text{BO}_4]$ 四面体状态加入到 $[\text{SiO}_4]$ 四面体网络,使结构紧密,黏度随含量升高而增加;当 B_2O_3 含量和 Na_2O 含量的比例约为 1 时 (B_2O_3 含量约为 15%), B^{3+} 形成 $[\text{BO}_4]$ 四面体最多,黏度达到最高点。随着 B_2O_3 含量继续增加,黏度又逐步下降,这是由于较多量的 B_2O_3 引入使部分 $[\text{BO}_4]$ 变成 $[\text{BO}_3]$ 三角体,结构趋于松散,黏度下降。上述现象称为“硼反常”现象。

此外, Al_2O_3 配位数的变化也会造成玻璃熔体黏度的改变。一般 Al_2O_3 是以 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 的形式存在的,而当碱金属或碱土金属存在下, Al_2O_3 可能呈 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 的配位,并与 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 交联成复杂的铝硅氧阴离子团,从而造成玻璃熔体的黏度迅速增加。

⑤ 结构的对称性 如果结构不对称就可能在结构中存在缺陷或弱点,因此使黏度下降。例如,硅氧键 ($\text{Si}-\text{O}$) 和硼氧键 ($\text{B}-\text{O}$) 的键强属于同一数量级,然而石英玻璃的黏度却比硼氧 (B_2O_3) 玻璃大得多,这正是由于二者结构的对称程度不同所致。又如磷氧 ($\text{P}-\text{O}$) 键与硅氧键键强也属于同一数量级,但磷氧 (P_2O_5) 玻璃的黏度比石英玻璃小得多。主要是磷氧四面体中有一带双键氧、结构不对称的缘故。

1.2.6.2 玻璃的表面张力

(1) 玻璃的表面张力

表面张力是指玻璃与另一相接触的界面上(一般指空气),在恒温恒容下增加一个单位表面积时所做的功。它的国际单位是 N/m 或 J/m^2 。硅酸盐玻璃的表面张力一般为 $220 \sim 380 \text{ mN/m}$,比水的表面张力大 3~4 倍,也比熔融的盐类大,而与熔融金属数值相近。

表面张力在玻璃制品的生产过程中有重要意义,特别是在玻璃的澄清、均化、成型、玻璃液与耐火材料相互作用等过程中起着重大的作用。

在熔制过程中,表面张力在一定程度上决定了气泡的成长和熔解以及从玻璃液中排出气泡的速度。配料随温度的增高,其熔解速度的快慢受到配料熔化成初熔体的表面张力大小和对砂粒的润湿情况的强烈影响。如果初熔体表面张力不大,能很好地润湿砂粒,使熔解反应可以在低温下很快完成;如果初熔体表面张力很大,对砂粒润湿性不好,即必须大幅提高温度才能使砂粒与初熔体进行熔解反应。

在成型过程中,人工挑料、吹小泡和滴料供料都要借助表面张力使之达到一定的形状。拉制玻璃管、玻璃棒、玻璃丝时,由于表面张力的作用才能获得完美的圆形;玻璃制品的烘口、火抛光也需借助于表面张力作用。近代浮法制玻璃的生产原理也是基于玻璃和熔融的锡液表面张力的相互作用和重力作用,从而获得可以和抛光玻璃表面质量相媲美的优质平板玻璃。此外,由表面张力决定的润湿性的好坏,对玻璃与金属和其它材料的封接有重要的影响,如玻璃熔体的表面张力的的大小会影响液、固表面润湿程度和影响陶瓷材料坯、釉结合程度。

但表面张力有时也会为玻璃生产带来副作用。如生产玻璃薄膜时,表面张力会使薄膜蜷曲,必须克服表面张力的作用。在浮法生产平板薄玻璃的过程中,要用拉边器等措施来克服由于表面张力而引起的收缩。

由于表面张力是由于玻璃熔体表面分子受力不均匀而引起的,表面分子之间的作用力越