

参 见 条

B

玻璃陶瓷	见微晶玻璃
薄层色谱	见分析方法
不饱和醇	见乙炔衍生物
不饱和聚酯	见聚酯

C

测量仪表	见过程检测和控制
茶碱类药	见平喘药
掺混肥料	见复合肥料
超纯物质	见高纯物质
超级合金	见高温合金
超滤	见膜技术
沉降	见液固分离
赤铜矿	见铜
虫胶	见紫胶片
除漆剂	见涂料

传热介质	见热交换技术
垂体激素	见激素
纯碱	见碳酸钠
醇醛缩合	见醛;酮
瓷	见陶瓷
磁泡存储器	见外部存储器
磁选	见颗粒物分选
粗陶	见陶瓷
促排卵药物	见计划生育药物
醋酯纤维和三醋酯纤维	见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维
催干剂	见金属皂
催泪剂	见军用化学品

D

单糖	见碳水化合物
蛋氨酸	见氨基酸
氮肥	见肥料;铵化合物;尿素;氰胺

目 录

主 词 条

B

玻璃	1
玻璃层压材料	45
玻璃态金属	51
铂族金属	65
铂族金属化合物	83
薄膜沉积技术	105
钐和钐化合物	129

C

材料可靠性	147
蚕丝	183
草酸	193
层压和增强塑料	213
茶	225
柴油	247
产品标准化	257
产品责任	277
厂址选择	287
超导材料	295
超临界流体	325
超声	341
超细粉末	361
称重和配料	373
重氮化合物	393
稠环芳烃	405
臭氧	421

除草剂	439
传递过程	521
醇	535
醇燃料	559
醇酸树脂	585
磁带	599
磁盘	611
磁性材料 1. 综论	627
磁性材料 2. 薄膜磁性材料	637
磁性材料 3. 非晶态磁性材料	651
磁性材料 4. 块状磁性材料	661
醋	693
醋酐	701
醋酸及其衍生物	713
醋酸乙烯	747
催化和催化剂	761
萃取 1. 固-液萃取	793
萃取 2. 液-液萃取	807

D

大气污染与防治	833
单元操作	869
胆碱	877
胆碱酯酶抑制剂	883
蛋白质	889
蛋和蛋制品	929
氮	941
氮化物	951

目 录

主 词 条

B

玻璃	1
玻璃层压材料	45
玻璃态金属	51
铂族金属	65
铂族金属化合物	83
薄膜沉积技术	105
钷和钷化合物	129

C

材料可靠性	147
蚕丝	183
草酸	193
层压和增强塑料	213
茶	225
柴油	247
产品标准化	257
产品责任	277
厂址选择	287
超导材料	295
超临界流体	325
超声	341
超细粉末	361
称重和配料	373
重氮化合物	393
稠环芳烃	405
臭氧	421

除草剂	439
传递过程	521
醇	535
醇燃料	559
醇酸树脂	585
磁带	599
磁盘	611
磁性材料 1. 综论	627
磁性材料 2. 薄膜磁性材料	637
磁性材料 3. 非晶态磁性材料	651
磁性材料 4. 块状磁性材料	661
醋	693
醋酐	701
醋酸及其衍生物	713
醋酸乙烯	747
催化和催化剂	761
萃取 1. 固-液萃取	793
萃取 2. 液-液萃取	807

D

大气污染与防治	833
单元操作	869
胆碱	877
胆碱酯酶抑制剂	883
蛋白质	889
蛋和蛋制品	929
氮	941
氮化物	951

参 见 条

B

玻璃陶瓷	见微晶玻璃
薄层色谱	见分析方法
不饱和醇	见乙炔衍生物
不饱和聚酯	见聚酯

C

测量仪表	见过程检测和控制
茶碱类药	见平喘药
掺混肥料	见复合肥料
超纯物质	见高纯物质
超级合金	见高温合金
超滤	见膜技术
沉降	见液固分离
赤铜矿	见铜
虫胶	见紫胶片
除漆剂	见涂料

传热介质	见热交换技术
垂体激素	见激素
纯碱	见碳酸钠
醇醛缩合	见醛;酮
瓷	见陶瓷
磁泡存储器	见外部存储器
磁选	见颗粒物分选
粗陶	见陶瓷
促排卵药物	见计划生育药物
醋酯纤维和三醋酯纤维	见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维
催干剂	见金属皂
催泪剂	见军用化学品

D

单糖	见碳水化合物
蛋氨酸	见氨基酸
氮肥	见肥料;铵化合物;尿素;氰胺

boli
玻 璃 Glass

夏宗范 国家建筑材料工业局蚌埠玻璃工业设计研究院
刘绪安 国家建筑材料工业局蚌埠玻璃工业设计研究院
何成 华东化工学院

1. 概述.....	2	4.2.6. 热导率	11
1.1. 定义.....	2	4.2.7. 比热容	11
1.2. 形成.....	2	4.3. 力学性能	12
1.3. 通性.....	3	4.3.1. 表面张力	12
1.4. 分类.....	3	4.3.2. 机械强度	12
1.4.1. 按组成分类.....	3	4.3.3. 硬度	12
1.4.2. 按形状和用途分类.....	3	4.3.4. 弹性	13
1.5. 简史.....	3	4.3.5. 密度	13
2. 结 构.....	4	4.3.6. 透气性	13
2.1. 近程结构.....	4	4.4. 化学稳定性	13
2.2. 远程结构.....	4	4.5. 电学性能	14
2.2.1. 晶子学说.....	5	4.5.1. 电阻率	14
2.2.2. 无规网络学说（不规则网络学说）	5	4.5.2. 介电常数	14
2.3. 织构.....	5	4.5.3. 介质损耗	14
3. 组成与品种.....	6	4.5.4. 介电强度	15
3.1. 概述.....	6	4.6. 光学性能	15
3.2. 氧化物玻璃.....	6	4.6.1. 反射	15
3.2.1. 硅酸盐玻璃.....	6	4.6.2. 折射	15
3.2.2. 硼酸盐玻璃.....	8	4.6.3. 吸收	16
3.2.3. 磷酸盐玻璃.....	8	4.6.4. 透射	16
3.2.4. 其它氧化物玻璃.....	8	4.6.5. 双折射	16
3.3. 非氧化物玻璃与金属玻璃.....	8	4.6.6. 辐射效应	16
3.3.1. 硫族化物玻璃.....	8	4.6.7. 着色	17
3.3.2. 卤化物玻璃.....	8	4.7. 加和性	17
3.3.3. 金属玻璃.....	9	5. 配合料制备与熔融	18
4. 性 能.....	9	5.1. 配合料制备	18
4.1. 粘度.....	9	5.1.1. 原料	18
4.2. 热性能	10	5.1.2. 配合料制备	19
4.2.1. 液相温度	10	5.2. 熔融	20
4.2.2. 反玻璃化	10	5.2.1. 熔融过程	20
4.2.3. 分相	10	5.2.2. 熔窑	20
4.2.4. 热膨胀	11	5.2.3. 熔窑耐火材料	21
4.2.5. 热稳定性	11	6. 成形与加工	22

6.1.	概述	22	8.3.2.	改进燃烧技术	32
6.2.	平板玻璃的成形与加工	22	8.3.3.	改进熔窑结构	32
6.2.1.	成形(包括退火)	22	8.3.4.	增设熔窑辅助设备	32
6.2.2.	平板玻璃的加工(二次加工)	24	8.3.5.	改进投料方法	32
6.3.	玻璃瓶罐和其它制品的成型与加工	25	8.3.6.	熔窑保温和余热利用	32
6.3.1.	成形方法	25	8.4.	生产自动化和计算机化	32
6.3.2.	加工	29	9.	经济概况	32
7.	环境问题	31	10.	应用	33
8.	能耗概况	31	10.1.	平板玻璃	33
8.1.	熔窑规模大型化	31	10.2.	容器玻璃	34
8.2.	原、燃材料优质化	31	10.3.	电气、电子、光电器件玻璃	34
8.2.1.	原料	31	10.4.	激光玻璃	34
8.2.2.	燃料	31	10.5.	快离子导体玻璃	34
8.2.3.	耐火材料	32	10.6.	生物玻璃	34
8.3.	改进工艺、设备和窑炉结构	32	参考文献		35
8.3.1.	推广浮法工艺	32	基本参考文献		42

1. 概述

1.1. 定义^[1~23]

玻璃,通常指由熔体冷却而形成的非晶态固体无机物质。具有无序结构。除最常见的硅酸盐玻璃等无机玻璃外,天然玻璃也属于这一定义的范畴。

凡具有玻璃转变温度即具有热膨胀系数和比热容等发生突变的温度的非晶态材料,如,除熔融以外的真空蒸镀、火焰喷射、凝胶加热等新方法形成的非晶态固体,也统称为玻璃。氟化物玻璃、硫族化物玻璃、金属玻璃(由某些合金形成的)等,都属于这一类范畴。

玻璃属于非晶态物质。而非晶态物质只有具有玻璃转变温度 T_g 。这种特殊性质才能称为玻璃。转变温度是鉴别非晶态固体是不是玻璃的重要标志。

1.2. 形成^[24~79]

硅酸盐等传统玻璃由熔体冷却而形成,其过程可从图1温度-体积曲线上进行描述。图中曲线 $ABCD$ 是液体冷却至熔点 T_m 而结晶为晶体的过程。曲线 $ABEFG$ 和 $ABEKHIJ$ 则是液体通过急冷和徐冷形成玻璃的过程。在急冷过程中, BE 、 EF 和 FG 分别为液体过冷段、过渡段和玻璃冷却段。徐冷过程的液体过冷段、过渡段和玻璃冷却段则为 $BEKII$ 、 III 和 IJ 。过冷段和玻璃冷却段都呈直线,它们的延长线的交点处于过渡段的下方,图中为 K 和 L ,该处的温度即为玻璃转变点 T_{g1} 和 T_{g2} ,即由过冷液体转变为玻璃的温度。液体形成玻璃的冷却速度有其最高值和最低值,并分别对应于最高转变温度和最

低转变温度,在此之间就是玻璃转变范围。当图1中的曲线 $ABEFG$ 和 $ABEKHIJ$ 分别对应于最高和最低冷却速度时, T_{g1} 和 T_{g2} 之间就是玻璃转变温度范围。在此范围内,冷却速度越快,玻璃转变温度也越高。

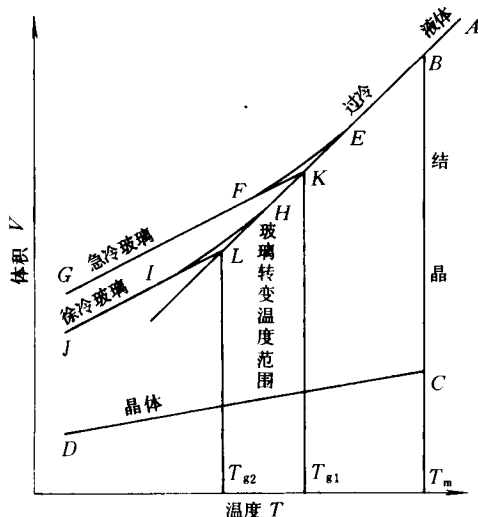


图1 晶体与玻璃形成过程的温度-体积曲线

玻璃之所以成为玻璃而不是结晶,在于由液态快速冷却时粘度增加得很快,内部质点的运动受到严重阻碍而无法按晶体结构进行重新排列,因此仍然保持着类似于液体的近程有序而远程无序的状态。这种由液态不形成结晶地冷却为固态的玻璃形成方式,是传统的、常见

的玻璃形成方式。此外,陆续涌现了许多新的玻璃形成方式,例如:各种超速冷却法、液相析出法、气相凝聚法、固相热解法、晶体能量泵入法等等。表1是一些新方法的举例。近年来,一种被称为低温化学合成法的溶胶-凝胶法获得了很快的发展和多方面的实际应用,并具有十分诱人的前景^[72~79]。

表1 新的玻璃形成法举例

玻璃形成方法	形成玻璃的种类		
	无机氧化物等	硫化化合物	金属
由液相	熔体冷却 极端骤冷 液相反应 (水解) 所有玻璃 多数玻璃 ^[53~55] SiO ₂ Na ₂ O-B ₂ O ₃ - SiO ₂ ^[57,58]	多数 多数 As ₂ S ₃ ^[59]	多数 ^[56]
由气相	热态蒸发 阴极溅射 辉光放电 水解 SiO ₂ ^[60,61] 多数 ^[65] SiO ₂ ^[67,68] SiO ₂ ^[69]	Se, As ₂ S ₃ ^[62] 多数 ^[66]	Fe, Ni ^[63,64]
由固相	热分解 中子照射 冲击 SiO ₂ ^[70] SiO ₂ ^[71] SiO ₂ ^[49]		

1.3. 通性^[80]

玻璃通常具有以下共性。

(1) 和液体一样各向同性。例如折射率、介电常数、弹性系数和硬度等,都是各向相同。

(2) 常温下绝缘性好,可用作电介质;高温下电阻率变得很小,可用作电导体。

(3) 常压下密封性能好,气体和液体都不能透过。

(4) 对水汽和弱酸的耐腐蚀性较好。

(5) 耐热性能好,加热到几百摄氏度不发生变化;但耐热冲击性较差。

(6) 质硬而脆,受力较大时易碎。可以根据需要采用不同的强化措施。

(7) 一般无色透明;可根据需要着色,成为半透明或不透明制品。

(8) 可进行研磨、蚀刻等冷加工和弯曲、熔封等热加工。

(9) 内能比相应晶体的稍高,属亚稳性;可以长期保持非晶态,但又有放出多余能量而转变为晶态的倾向,在一定温度等条件下会产生结晶化或反玻璃化;可以通过受控结晶、获得特殊用途的玻璃,如乳白玻璃、微晶玻璃(亦称玻璃陶瓷,见微晶玻璃)等等。

(10) 由熔体到固态的粘度变化过程是可逆的;可按照同一温度曲线反复进行冷却和加热,允许采用多种方

法加工成不同的形状(如板状、管状、纤维)和制品(各种形状的瓶罐等)。

(11) 不同组成的玻璃的温度过程曲线,其总体形状大同小异,而具体数值则有较大变化。

(12) 物理化学性能一般随组成的渐变而呈连续性变化;可以通过改变组成得到所需性能的玻璃。

(13) 玻璃形成或热处理时的温度过程,在很大程度上决定着玻璃的结构和性能;可以通过温度控制获得所需的结构性能。

1.4. 分类

玻璃品种繁多,应用广泛,分类方法也是多种多样。一般按其组成、形状和用途等进行分类。

1.4.1. 按组成分类

(1) 氧化物玻璃:①硅酸盐玻璃;②硼酸盐玻璃;③磷酸盐玻璃;④其它氧化物玻璃。

(2) 非氧化物玻璃:①硫化物玻璃;②卤化物玻璃;③金属玻璃。

(3) 混合型玻璃:如氟-氧化物,氯-氧化物,溴-氧化物,碘-氧化物等。

(4) 氢键玻璃:如玻璃态水,偏磷酸和正磷酸,用稀HCl水解正硅酸乙酯制得的正硅酸等。

(5) 元素玻璃:如熔凝的硫、硒和As、Se、S、Te混合元素玻璃。

1.4.2. 按形状和用途分类

(1) 平板玻璃:①薄玻璃,如透明及不透明窗玻璃;②厚玻璃,如普通厚板、花纹板、夹丝板;③安全玻璃,如夹层玻璃、钢化玻璃。

(2) 空心玻璃:①日用玻璃,如瓶罐、器皿等;②照明玻璃,如灯管、灯罩等;③电真空玻璃,如真空管、射线管等;④理化仪器玻璃;⑤医疗用品玻璃;⑥其它容器或包装物玻璃。

(3) 光学仪器玻璃。

(4) 纤维玻璃,如玻璃纤维、玻璃棉。

(5) 新品种玻璃^[81~107],如光色玻璃,激光玻璃,光纤玻璃;强电介质玻璃,快离子导体玻璃;生物玻璃,固定化酶玻璃;水合玻璃,氮氧玻璃;其它特种玻璃和特种微晶玻璃。

另外,还有按某项特定性能的命名和分类,如耐热、耐酸、隔热、电绝缘、防射线等玻璃。

1.5. 简史^[108~130]

人类从原始时期发现利用天然玻璃黑曜石开始,逐渐学会了制取人造玻璃,其技术发展过程,大体经历了三个时期。

(1) 萌芽时期(吹管技术发明以前) 一般认为,古埃及人是最早的玻璃制造者。他们用泥罐熔融玻璃料,而在泥芯外表涂抹玻璃液,或者通过捏塑或压制,获得玻璃饰物或者简单器具。约在公元前12世纪开始使用以开式模压制玻璃制品的技术,产品多是有色而不透明的珠宝式的装饰品,组成主要是 SiO_2 、 CaO 、 Na_2O ,其中,还分别含有少量的 Al_2O_3 、 MgO 或 K_2O 。

(2) 发展时期(从发明吹管到19世纪末) 约在公元前300年到公元前20年,发现了较好的坩埚材料,可以把玻璃料加热到较高温度而熔化良好。同时,罗马人发明了用铁管一端蘸取玻璃液而后吹制成形的吹管技术,引起了玻璃技术史上的第一次革命。这时出现了透明玻璃,产品也由过去的装饰品转向了日用器皿。公元7世纪,开始使用圆球制板法生产窗玻璃。公元12世纪前后,威尼斯成为著名的玻璃中心,生产彩绘玻璃、玻璃锦砖、酒杯、装饰性玻璃器皿、窗玻璃,还有玻璃瓶、镜和其他制品,充斥欧洲市场。16世纪出现了光学玻璃和玻璃仪器。17世纪,一些欧洲国家陆续出现了玻璃工厂,同时,开始用煤炭代替木柴来熔制玻璃,技术上有了较大进步。18世纪末,发明了用搅拌法制取质量较好的光学玻璃。到19世纪,出现了玻璃灯泡,由于发生炉煤气和蓄热室技术得到开发,西门子池窑在比利时获得成功,取得了连续生产平板玻璃的重大成功。同时,出现压吹法广口瓶半自动生产工艺和吹-吹法细颈瓶半自动生产工艺,从而为近代玻璃工业的大规模生产揭开了序幕。

(3) 现代化时期(20世纪以来) 进入20世纪,第一台电动制瓶机问世。Lubber发明机械吹制圆筒制板法。真空吸料全自动制瓶机、平板玻璃的Fourcault法(有槽引上法)、平拉法、无槽引上法、浮法生产工艺相继出现。各种玻璃新产品也不断涌现。如光电显像管、氧化物半导体玻璃、微晶玻璃、激光玻璃、多孔玻璃、金属玻璃、生物玻璃、玻璃光纤、光敏玻璃等玻璃已成为现代科技、工业和民用等方面必需的重要材料。

根据中国有关古代玻璃的史料和出土文物的测试研究,中国古玻璃技术萌芽于西周,到了战国已有自己独特成分的玻璃,西周战国期间,出土的主要有珠、管、剑饰等玻璃制品,其化学组成属于高 SiO_2 且含大量晶态石英的烧结粘合物。严格地说,这些制品还不能称为“玻璃”,但其中剑饰是透明的玻璃,基本是钙硅酸盐玻璃($\text{X}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$)或钾钙硅酸盐玻璃。战国以后,隋、唐、宋、元时期已有各种形状的玻璃器皿。元末明初博山玻璃作坊遗址的实物说明,中国在公元14世纪已在玻璃制造中使用焦煤,掌握玻璃吹拉薄管,模压成型以及各种炉前加工技术。中国1924年已开始采用机械化方法生产平板玻璃。Fourcault法第一条生产线在秦皇岛投产,1925年Lubber法直径1m的圆筒制板机在大连问世。1940年

又出现了有槽引上法。1959年中国自行设计、自制设备和自己施工安装的9机平板玻璃厂在株洲建成。1971年在洛阳自行设计制造的第一条浮法生产线投产。此后相继建成了几条浮法生产线和若干新玻璃厂,并开发出一些新品种玻璃,如激光玻璃、微晶玻璃、光敏玻璃、半导体玻璃等高科技玻璃已达到或接近国际水平。

2. 结 构

玻璃结构,处于液体结构和晶体结构之间。玻璃中原子的排列是不规则的,其结构可分为近程结构、远程结构和织构三个层次。

2.1. 近程结构

近程结构论述原子在数埃以内微小范围内的原子排列,亦即结构单元内部的结构。它反映化学键的特性。

硅酸盐玻璃是传统玻璃的代表,它的基本结构单元是硅氧四面体 SiO_4 :一个硅原子处于中心,四周围绕着四个氧原子,形成一个四面体(图2)。其中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键是离子共价混合键。硅酸盐晶体的基本结构单元也是硅氧四面体,四面体的氧硅氧键角为 $109^\circ28'$,硅氧距为 0.160nm ,氧氧距为 0.262nm 。而硅酸盐玻璃四面体的硅氧距却是 0.162nm ,氧氧距则为 0.265nm 。硅氧四面体形状和大小的变化对于硅酸盐玻璃的某些性质(如密度、折射率等)有很大影响。硼酸盐玻璃,例如透明 B_2O_3 ,形成三角配位的近程结构。磷酸盐玻璃的结构单元是磷氧四面体。 BeF_4 、 As_2S_2 、 As_2S_3 的结构单元分别为 BeF_4 四面体、 AsS_3 平面三角体、 AsS_4 四面体。金属玻璃则由紧密堆积的正四面体组成。

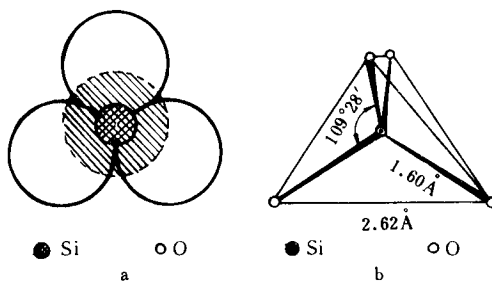


图2 $[\text{SiO}_4]$ 四面体模型

a—由氧离子和硅离子构成的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,单阴影线绘出的氧离子位于画面之上或画面之下;b— $[\text{SiO}_4]$ 四面体(离子只标注出它的电荷重心)的键角和离子间距

2.2. 远程结构

远程结构指数埃到数十埃范围内的结构,这个范围的结构,关系到结构单元之间的连接方式。它与玻璃的

本性密切相关，因而十分重要。关于玻璃远程结构的理论，有不同的甚至是对立的观点之争，至今仍未得到统一，尚在继续研讨之中。较有代表性的理论，先是晶子学说，后为不规则网络学说，但它们各有不足之处，都只能称为假说。现代玻璃结构的研究，正朝着综合理论的方向发展。

2.2.1. 晶子学说

这一学说，1921 年由 A. A. Лебедев^[131]提出的玻璃结构学说，后来为一些人的研究结果^[132,133]所支持和充实。

晶子学说的主要论点是：1. 玻璃由无数极微细的、带有点阵变形的有序区域即晶子所构成；2. 晶子分布在无序即无定形的区域中；3. 由晶子区到无序区是逐步过渡的，其间没有明显的界限。这一学说着重于玻璃结构的微观不均匀性和短程有序性，可以解释玻璃某些性质的不连续性。但是，随着后来研究工作的进展，晶子有序区的直径不得不改小到不能再称之为晶子的程度，于是，对这一学说也就不得不进行修改了^[134,135]。1940 年，A. A. Лебедев 放弃了关于晶子的概念，改称玻璃中既有固定化合物的无序区，也有固定化合物的有序区；并且认为，这种微观不均匀状态，与无规则网络学说之间，已经不是不可调和的矛盾了^[134~136]。

2.2.2. 无规网络学说（不规则网络学说）

1932 年，W. H. Zachariasen^[137]在 V. M. Goldschmidt^[138]理论的基础上，提出了无规网络学说；此后，B. E. Warren 等人又证明、充实和发展了这一学说^[139~146]。

无规网络学说的要点如下。

1. 玻璃具有三维无规则网络结构，即由原子多面体通过共有顶角相互连接，构成三维不规则网络，其中的原子多面体没有周期性的序列，但拥有与相应晶体原子多面体相近而稍高的能量。

2. 形成氧化物玻璃，应符合以下四条结构规则：

- (1) 每个氧原子与不多于两个阳离子连结；
- (2) 每个阳离子的配位数应为 3 或 4；
- (3) 氧多面体结合成三维网络的相连方式是共角，

而不是共棱或共面；

(4) 多面体的顶角，至少要有 3 个是与其它多面体共有。

3. 原子的配位数，决定其在网络中的作用，可以分为三类：

(1) 配位数为 3 或 4，如 Si、B、P、Ge、As 等，可以单独形成网络骨架，称为网络形成物；

(2) 配位数为 6 或更大，如 Na、K、Ca、Ba 等，不能形成网络骨架，只能在多组分玻璃中处于网络骨架间的空隙中，故有网络外体之称，它们能使网络断裂，从而改变玻璃的性能，故一般常称为网络修改物；

(3) 配位数在 4~6 之间的 Al、Mg、Zn、Pb 等，一般是网络修改物，但在多组分系统中可能发生配位数由高到低的变化，从而成为网络形成物。这类元素的氧化物，通常称为中间氧化物。

无规则网络学说着重于玻璃结构的宏观均匀性和远程无序性，能较好地解释玻璃某些性质如密度、折射率等随其组成发生连续性变化的原因，还能用来根据成分判断和预测玻璃的性质，因而成为较占主要地位的理论。但它也与有些现象存在矛盾^[147~150]，有必要进一步发展和完善。

2.3. 织 构

织构是指大于数十埃范围的组织结构，主要研究是否存在两个以上的相，其形状、组成和特性如何等等。图 3 是几种织构的示意图。

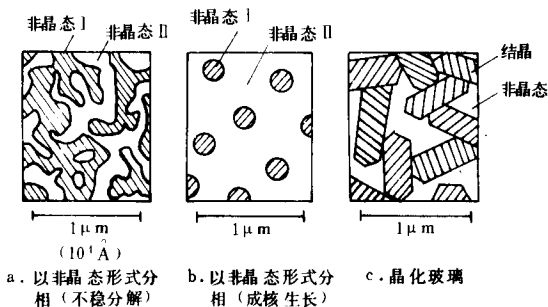


图 3 非晶态固体及微晶玻璃的织构

表 2 几类玻璃的成分变化情况

玻璃类型	玻璃成分,% (重量)									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
钠钙硅酸盐玻璃(软质玻璃):用作平板玻璃、瓶罐玻璃、器皿玻璃	69~75		0~2.5	5~10	1~4.5	13~15	0~2			
钙铝硅酸盐玻璃(耐热玻璃)	5~55	0~7	20~40	5~50						
硼硅酸盐玻璃:用作仪器、封接玻璃	60~80	10~25	1~4			2~10	2~10			
低铅玻璃:用作铅晶质、电真空玻璃	55~62		0~1			10~20	10~20	20~35		
高铅玻璃:用作高折射、高色散光学玻璃	30~50					5~10	5~10	35~69	0~5	

表 3 一些硅酸盐玻璃的典型组成,% (重量)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	B ₂ O ₃	其它成分
无色瓶罐玻璃	73.0	1.65	0.05	10.4	1.2	13.2	0.4	0.1		F ₂ 0.24
琥珀瓶罐玻璃	71.63	2.6	0.3	9.9	1.6	13.3	0.4	0.03		
无色餐具玻璃	74.56	1.2	0.04	5.3	3.8	14.6	0.3	0.2		
绿色窗玻璃	72.2	0.2	0.1	9.6	4.4	13.1		0.4		
窗玻璃	72.1	1.3		8.2	3.5	14.3	0.3	0.3		F ₂ 5.0, ZnO 12.0, PbO 3.0 CuO 0.05, F ₂ , 痕量
乳白照明玻璃	57.5	8.7		4.5	2.0	7.3				
铜红宝石玻璃	72.11	2.0	0.04	9.0		16.6	0.2			
硼硅耐热玻璃	76.2	3.7		0.8		5.4	0.4		13.5	
灯泡玻璃	72.6	2.2		4.7	3.6	16.3	0.2	0.2	0.2	PbO 15.5, BaO 0.5
铅晶餐具玻璃	66.3	0.9		0.7		6.0	9.5		0.6	
电视机壳玻璃	56.3	1.3		0.4		4.7	7.2		0.6	PbO 29.5
纤维玻璃	54.36	14.5	0.04	15.9	4.4	0.5			10.0	F ₂ 0.3

见的有 SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、GeO₂、As₂O₃ 等。网络修改物是不能单独形成玻璃网络,但能使网络发生改变的氧化物,能对玻璃起着调整性能的作用。常见的有 LiO₂、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、BaO、SrO 等。网络中间体,是性能介于网络形成物和网络修改物之间的氧化物,又称中间剂。常见的有 Al₂O₃、Sb₂O₃、ZrO₃、TiO₂、PbO、BeO、ZnO 等。在玻璃形成剂、中间剂和调整剂之间实际上也没有明显的分界线。有些中间剂在某些玻璃组成中可起玻璃形成剂的作用,而在另一些组成中又可起调整剂的作用。

玻璃中氧化物的另一种分类法,尤其在硅酸盐玻璃中分成:玻璃形成剂、稳定剂和助熔剂。玻璃形成剂与前一分类中的形成剂相同,不过把 SiO₂ 视为主要的一种。助熔剂是降低玻璃熔化温度的氧化物,在生产中常用 Na₂O、K₂O 等碱金属氧化物。稳定剂是提高玻璃化学稳定性的氧化物,常用碱土金属氧化物,如 CaO、MgO、BaO、Al₂O₃ 等。

3.2. 氧化物玻璃

以氧化物为主要成分的玻璃。一般能单独形成玻璃的氧化物有 SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、As₂O₃、GeO₂。加入另一种氧化物后才能形成玻璃的氧化物有 Al₂O₃、Bi₂O₃、Ga₂O₃、WO₃、V₂O₅、TiO₂、Sb₂O₃、MoO₃、TeO₂、SeO₂ 等。有二种或二种以上氧化物加入而形成二元系统或多元系统玻璃。由此而分成硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、铝酸盐玻璃、铅酸盐玻璃等。还有硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃等。实际应用的大多数是氧化物玻璃,其中以硅酸盐玻璃最为重要,其典型组成示于表 3,其它氧化物玻璃的组成见表 4。

3.2.1. 硅酸盐玻璃

以 SiO₂ 为主要成分、SiO₂ 与第二种氧化物如 Li₂O、

3. 组成与品种

3.1. 概述^[151~156]

组成玻璃的元素范围十分广泛,周期表中,除惰性气体外,绝大部分元素都可参入玻璃组成之中;实际生产的玻璃,其组成也是各种各样。但是,玻璃的组成又有很大的局限性:实用玻璃主要含有大量 Si、B、P 等很少几种元素中的至少一种;只有在玻璃化范围内的组成,才能由熔体冷却制得玻璃而不产生析晶。图 4 是最常见的工业玻璃 Na₂O-CaO-SiO₂ 三元素玻璃化范围的示意。实用玻璃中往往含有多种氧化物,表 2 是常见玻璃的成分变化情况。

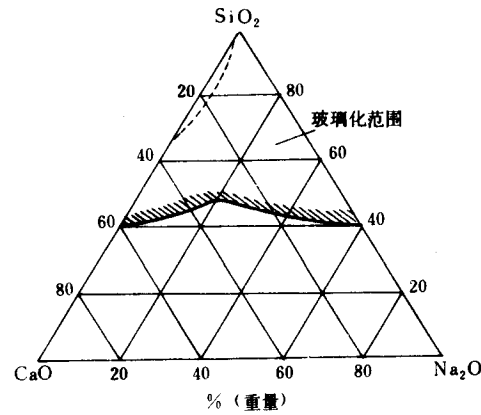


图 4 Na₂O-CaO-SiO₂ 系的玻璃化范围

不同氧化物对玻璃的结构性能起着不同的作用。通常按照无规则网络学说,把氧化物分为网络形成物、网络修改物和网络中间体或中间氧化物。网络形成物,能单独形成网络结构,又称玻璃形成物或玻璃形成剂。常

表4 一些非硅酸盐的氧化物玻璃的组成,% (重量)

组成	钠玻璃		钠蒸气灯玻璃	硼酸盐光学玻璃		吸红 外线 玻璃	耐氢 氟酸 玻璃
	1	2		1	2		
GeO ₂	61.81	81.48					
B ₂ O ₃	2.34	0.17	36	12	40	4.0	
Na ₂ O		10.11					
K ₂ O	6.15					10.0	
CaO		6.59					
ZnO	7.14					1.0	10.0
BaO	22.20		27		20		
Sb ₂ O ₃		1.32					
As ₂ O ₃	0.36	0.33					
Al ₂ O ₃			27			10.0	18.0
MgO			10			4.0	
Ta ₂ O ₅				28			
TiO ₂				12			
ZrO ₂				6			
La ₂ O ₃				42	20		
ThO ₂					20		
P ₂ O ₅						68.5	72.0
FeO						2.5	

Na₂O、K₂O、MgO、CaO、B₂O₃、Al₂O₃、PbO等形成的二元以上系统玻璃。除单组分SiO₂的石英玻璃外,最常见的有钠钙硅酸盐玻璃、钠铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、铅硅酸盐玻璃等。建筑玻璃、日用玻璃、部分光学玻璃、技术玻璃及纤维玻璃等的成分属硅酸盐玻璃。硅酸盐玻璃具有一定的化学稳定性、热稳定性、机械强度和硬度,但可溶解于氢氟酸。它是航天器窗户、风洞窗户、超声延时线、超净硅或锗晶培育坩埚和分光设备光系统等处使用的理想玻璃。

3.2.1.1. 石英玻璃^[157~160]是最重要的SiO₂单组分玻璃,它由共角四面体SiO₄组成,硅氧键角是122~170°,最通常值为147°。由于它具有较一般玻璃特殊的物理、化学性能,常称作“玻璃王”。首先是它的纯度很高,化学稳定性很好。一般石英玻璃中SiO₂含量均在99.9%以上,能耐有机酸和无机酸(除氢氟酸和热磷酸外)。其次是它耐高温性好,热膨胀系数低、耐地震性和电绝缘性能好,并能透过紫外线和红外线,声学性能也很好。广泛用于半导体工业、电光源、光导通讯、激光技术、超声技术、光学仪器、实验室仪器等方面。

石英玻璃可用水晶、硅石、硅化物为原料,经高温熔化或化学气相沉积而成,也可用SiCl₄人工合成。熔制方法有电熔法、气炼法等。按透明度分为透明和不透明两大类。按纯度分为高纯、普通和掺杂三类。可制成管、棒、板、块和纤维;可以加工成各种形状的仪器、器皿;也可切割、研磨、抛光成棱镜、透镜等光学零件。是航天器窗户、风洞窗户、超声延时线、培育超净硅或锗晶的坩埚等的理想材料。

石英玻璃在1723℃以下进行长热处理,可以引起结晶化。二氧化硅在常压下的稳定晶态是:1723~1470℃

时为方石英,1470~867℃时为鳞石英,低于867℃时则为石英。

3.2.1.2. 碱金属与碱土金属硅酸盐玻璃^[161~164]

向二氧化硅网络添加Na₂O等碱金属氧化物,可使Si—O—Si键断裂,产生非桥氧,碱金属便处在其附近,以成Si—O—Na形式的连结,硅氧四面体被分开。这样,玻璃网络减弱而得到稀释,粘度与熔点大为降低,因而适于采用通常的熔化和成形方法制成。碱金属氧化物的这种助熔效果,随其阳离子尺寸、极化性和场强的增大而提高:大离子如铯,易于极化从而更易放出其所结合的氧来断裂Si—O—Si键,因此助熔性较强;而锂离子相当小,较难极化和放氧,助熔能力也就小了。助熔剂还能降低电阻率,增大热膨胀系数和化学耐久性。

碱土金属氧化物的作用类似于碱金属氧化物,但助熔能力相对小些;同时,它们是二价离子,活性低于一价的碱金属离子,因此,碱土金属玻璃的电阻率通常都比较高。碱土金属氧化物能提高碱金属玻璃的电阻率。

SiO₂与碱金属氧化物之比为0.5~3.4的碱金属硅酸盐玻璃,是可溶性硅酸盐玻璃工业的基础^[197];而以Na₂O、CaO和SiO₂为主要成分的苏打石灰玻璃即钠钙硅酸盐玻璃,则是其中最主要的代表,其产量约占玻璃总产量的90%。这种玻璃中除钠、钙、硅以外,还包含更多的成分,例如增加化学稳定性的Al₂O₃,防止反玻璃化的MgO,还可能有不同的着色剂等等。它们广泛地用于包装、建筑、制瓶罐和灯具以及其它对耐化学性和耐热性无特殊要求的方面。

碱金属与碱土金属硅酸盐玻璃中存在不易极化的氧化物(如Li₂O、MgO)时,容易在热处理中发生分相现象^[162]。

SiO₂与碱金属氧化物(如Li₂O、Na₂O、K₂O等)的分子比小于1的碱金属硅酸盐玻璃,含有很多的非桥氧,因此缺乏三维连续网络结构而与无规则网络学说不符,这种玻璃,通常称为逆向玻璃。

3.2.1.3. 硼硅酸盐玻璃 向硅酸盐玻璃系统中添加一定量的三氧化二硼,可以得到易熔、热膨胀系数小、化学稳定性好的硼硅酸盐玻璃。它可以用作仪器玻璃、光学玻璃、耐热玻璃以及交通工具的密封探照前灯等等。

硼在硼硅酸盐玻璃中起着助熔作用,随着硼含量的增加,玻璃粘度相应减小。它以二维三配位硼出现而使玻璃网络变弱、粘度降低。硼硅酸盐玻璃经过热处理,可以产生分相的结构变化:硅酸盐和硼酸盐各自分别富聚而成为两相,呈现出液态不混溶性。

3.2.1.4. 铝硅酸盐玻璃 以SiO₂和Al₂O₃为主要成分的玻璃,其中Al₂O₃的含量可高达20%以上。硅酸盐玻璃熔体中如有4%(摩尔)以下的铝,会产生氧原子连结着一个铝原子和两个硅原子的所谓三元团,玻璃密度因而增大。随着铝代入量的增加,玻璃粘度会相应大减,

从而加速熔化。

铝硅酸盐玻璃能经受高温,并可通过添加碱金属或碱土金属氧化物进行化学增强。在硅酸盐玻璃系统中,铝和碱金属氧化物的摩尔比值大于1时,铝离子呈四配位状态形成四配位结构的 NaAlO_2 四面体单元而进入 SiO_2 网络;碱金属氧化物与 Al_2O_3 的摩尔比值为1时,所有氧原子都是桥氧,网络结构紧密,粘度出现最大值;比值小于1时,部分铝离子的配位数变为6。

铝硅酸盐玻璃可用做飞机或航天器的窗户、易卸包装物、炉盖、灯罩和厨房器具等。

3.2.1.5. 铅硅酸盐玻璃 除 SiO_2 、 B_2O_3 等玻璃形成物外,还含有多量 PbO 的玻璃,在氧化物玻璃中, $\text{PbO} \sim \text{SiO}_2$ 系统具有最大的玻璃形成范围,也使玻璃易于熔化。中国古代特产铅玻璃能用于制造珠宝式的饰品。

铅在玻璃中通常是网络修改物,配位数为4;有时则是配位数为2的网络形成物。而在 Pb_2SiO_4 中,氧有三种连结型式: $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 为桥氧; $\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$ 为非桥氧; $\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}$ 则是非键氧。非键氧是以四面体配位的方式与铅原子连结而形成四元团^[165,166]。

铅玻璃表面张力小,折射率高,能吸收X、 γ 射线,用于光学玻璃、电真空玻璃、艺术器皿玻璃、防辐射玻璃(荧光灯罩和电视机显像管等)或者制取铅晶。此外,低熔点焊接玻璃和搪瓷(见搪瓷)用的玻璃料,都是以低熔铅成分作为基础。

3.2.2. 硼酸盐玻璃

包括透明 B_2O_3 在内以 B_2O_3 为主要成分的硼酸盐玻璃,是硅酸盐之外的重要玻璃系统。 B_2O_3 能与一些氧化物、氟化物(与 SiO_2 不能形成玻璃者)形成玻璃,透明 B_2O_3 具有三配位结构,由二维硼氧6元环组成,每环包含两两相间的硼原子和氧原子各三个。硼酸盐玻璃的这种三角配位结构的聚集程度较低,故其粘度显著地低于硅酸盐玻璃^[167,168]。向硼酸盐系统中引入碱金属氧化物,可使三配位硼变为四配位;随着引入量的增加,四配位硼在结构中所占比例会出现极值,同时玻璃的许多物理性质也相应地出现最小或最大值,这就是所谓的硼变态或者硼反常^[169~172]。

硼酸盐玻璃结构弱,化学稳定性差,使用上受到限制。但它有其特殊用途。Lindemann玻璃的分子式为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{BeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$,分子量小,用作X射线传播玻璃;稀土硼酸盐玻璃折射率高,散射率却低,因而用于光学^[173];在电性能方面比相应的硅酸盐玻璃优越,而且易熔,广泛用作玻璃焊剂和玻璃粘结剂。

3.2.3. 磷酸盐玻璃

以 P_2O_5 为主要成分的玻璃。它以 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 磷氧四面体相互连接形成网络。但这些 PO_4 单元之间的连结,一

般都不是硅酸盐玻璃中 SiO_4 之间的那种方式。只有 ZnP_2O_6 、 AlPO_4 等特殊的磷酸盐玻璃,才呈现类似于透明石英的四配位连结。碱金属磷酸盐玻璃,也与碱金属硅酸盐玻璃很不相同:它们溶于水溶液时,不重新聚合或者只有极少部分重新聚合,从而磷酸盐的链长保持不变。在碱金属磷酸盐玻璃中,氧有三种连接类型:桥氧连结两个磷原子;非桥氧连结磷原子和碱金属原子各一个;双键氧只连接一个磷原子。

磷酸盐玻璃化学稳定性差,熔制时对耐水坩埚侵蚀较大。但具有吸收红外线、透紫外线、低色散等特点,有着重要用途。与硅酸盐玻璃相比,含铁的磷酸盐玻璃,强烈地吸收红外线并能几乎透过全部的可见光。以磷酸盐为基础的玻璃比硅酸盐玻璃能抵抗氟化物的侵蚀。用于制造光学玻璃或其它特种玻璃。如氟磷酸盐玻璃,光的散射率非常低,阿贝(Abbe)数分别为70.4和81.5。

3.2.4. 其它氧化物玻璃

锗、砷、锑和硒的氧化物,都能形成玻璃。锗酸盐玻璃在结构上很象硅酸盐玻璃,它的红外线透射率比硅酸盐玻璃的大,易吸收X射线。锗酸盐玻璃易熔,但化学稳定性差,表4中载有锗酸盐玻璃组成的例子。 $\text{GeO}_2 \sim \text{SiO}_2$ 玻璃可用于光波传导。向锗酸盐熔体中加入碱金属,可使锗的氧配位由四面体变为八面体,这就是所谓的锗变态或者锗反常; GeO_2 熔点为1389K,1673K时的粘度为 $633\text{Pa} \cdot \text{s}$,比熔融石英同温度下的粘度 $8.17 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 小得多。当向锗玻璃中添加碱金属时,其粘度将随加入量的增加而降低。

3.3. 非氧化物玻璃与金属玻璃

3.3.1. 硫族化物玻璃

以硫、硒、碲为基础的硫族化物玻璃,包括硫族三元素的非晶态固体,以及它们与P、Si、Ge、Sb、Bi、Sn、Ag、Pb、Ga、In、Ti、Zn、Cd、Hg、Cu、Au等元素的混合物熔体所形成的非晶态固体。它们不象氧化物玻璃那样,却类似于有机聚合物。组分不是用化合物单位而是以元素单位来考虑。其性质与氧化物玻璃有许多不同的之处,因而成为新型玻璃材料。

硫族化物玻璃通常不透过可见光,却比氧化物玻璃更能通过长波段的红外线;它们的光学性能好,可用作光贮存材料和声光调制材料,透红外玻璃。许多硫族化物玻璃还是半导体。其特点为电阻低,具有开关和记忆特性。易于发生光致结构变化和光电导变化,用于阈值开关与记忆开关器件,熔化及软化温度都低,可用作低熔点玻璃。耐酸性介质甚至氢氟酸的侵蚀。

3.3.2. 卤化物玻璃

以 BeF_2 、 PbF_4 为主要成分的玻璃。化学稳定性差,易

潮解，易失透。BeF₂ 含有四面体配位的 Be^[174]，其连结方式类似于石英玻璃。透明 BeF₂ 很能吸湿，但若添加 AlF₃ 或其它氟化物，例如碱金属或碱土金属氟化物，便可增加其化学稳定性。选好卤化物玻璃的成分，还可抵制玻璃失透，并获得氧化物玻璃所没有的光学性质。透明氟化铍是很好的光波传导玻璃，光谱性质非常独特：透过波长范围为<160~5550nm，透光范围广、折射率低、散射率很小，因而用作低折射率、低色散光学玻璃。可用作高功率激光器的窗口、激光器工作物质、以及特种光学玻璃。还可用作超低损耗通信光纤材料。但是，对它的吸湿性应加以抑制，而且，铍对人体有毒害，需要采取添加铝、碱金属或碱土金属氟化物等替代措施来降低其含量。

近年来，开发了用于光学纤维的重金属氟化物玻璃 ZBL 和 ZBLA，前者含有铅、钡和镧，后者含有 ZrF₄57%（摩尔）、BaF₂34%（摩尔）、LaF₃5%（摩尔）以及 AlF₃4%（摩尔）^[175,176]。这种玻璃还有些应用问题尚待解决，主要两个是：机械强度太差；由于含有过渡金属离子和晶粒而产生漏损。

3.3.3. 金属玻璃

某些金属和合金，也可形成为玻璃。基本方法是：在高度专业化的条件下，抑制金属晶体结构的生成。可以做成金属玻璃的是：过渡金属合金（如镍-钴合金），过渡金属或贵金属与准金属或玻璃元素的混合物（如钯与硅的合金，或者铁、磷和碳的合金）。金属玻璃的组成，几乎都在 T₈₀M₂₀附近，其中，T 代表 Pd、Fe、Ni、Co、Cr、Mn、Pb 等过渡金属或贵金属，M 代表准金属或 B、P、C、Si 等玻璃元素。

采用真空蒸镀或溅射技术，可以制成扩展得很薄的非晶态合金膜片^[177]。速度大于 10⁶K/s 的液体淬冷，可用来制取含有准金属的非晶态合金^[178]。低温共熔用于高熔点金属系统，也常能得到金属玻璃^[179,180]（见玻璃态金属）。金属玻璃的产品有纤维状和带状的。首获成功的是在液态氮中淬冷而得的 Au₄Si 合金玻璃。

金属玻璃耐腐蚀、硬度高、软磁特性好、强度大大高于晶态金属；但其热稳定性差，在较低温度下会产生结晶化。与晶态合金相比，金属玻璃的制造工艺较为简单经济，只要适当处理，其性能不亚于甚至更优于相应的晶态合金。多种现代化结构分析方法曾用来研究金属玻璃^[181,182]，随着生产技术的日益发展，金属玻璃很有希望成为玻璃科学技术的一个重要领域。

4. 性 能

粘度、热性能、力学性能、化学稳定性、电学性能、光学性能等直接关系到玻璃的使用、制造和加工等。

玻璃的主要物理性质的数值范围见表 5。

表 5 玻璃的主要物理性能

性 质	符号	单 位	数 值 范 围
密度	ρ	kg/m ³	(2.2~6.33)×10 ³
比容	v	m ³ /kg	(4.5~1.6)×10 ⁻⁴
弹性模量	E	Pa	(4.9~8.4)×10 ¹⁰
切变模量	G	Pa	~2.35×10 ¹⁰
泊松比	μ		0.182~0.320
机械强度			
抗张强度	σ_b	Pa	(3.4~7.8)×10 ⁷
抗压强度	σ_{bc}	Pa	(5.9~12.3)×10 ⁸
抗弯强度	σ_{bb}	Pa	(2.45~4.9)×10 ⁷
定压比热容	C_p	J/(kg·K)	335~2095
热导率	λ	W/(m·K)	0.45~1.13
线膨胀系数	α_l	K ⁻¹	(32~110)×10 ⁻⁷
体积膨胀系数	α_v	K ⁻¹	(110~337)×10 ⁻⁷
折射率			
普通钙玻璃	n_D		~1.52
铅玻璃	n_D		~1.60
Abbe 数(平均色散系数的倒数)	v		10~70
电导率			
在室温下	ν	S/m	2×10 ⁻¹¹ 200~500
在熔融状态下			
体积电阻率(在室温下)	ρ	Ω·m	10 ⁸ ~10 ¹⁵
相对介电常数	ϵ_r		3.75~16.5
介电强度(击穿强度)	E	kV/cm	100~5000
介质损耗(工业玻璃)	tg ϕ		0.01~0.05

4.1. 粘 度^[183~200]

粘度是玻璃熔体性质中的首要一项，它决定玻璃熔体、成形、退火、加工的操作温度，以及产品使用的最高温度。玻璃熔体的粘度，随组成和温度不同而变化^[198~200]，也和玻璃熔体的结构有关。粘度通常在 10¹³~10Pa·s (10¹⁴~100P)之间，在室温下大于 10¹⁹Pa·s(10²⁰P)。粘度随温度快速而平滑地变化，见图 5 中几种玻璃的粘度-温度曲线。在粘度-温度曲线上标出成形、软化、退火和应变点，以表征各种玻璃的性质并便于比较类似的玻璃。在玻璃生产中，为避免发生结晶或反玻璃化，要求粘度快速而平滑地从 10Pa·s 升至 10¹³Pa·s，其间通过成形(作业)点、软化点、退火点和应变点这四个粘度点。这些点的定义已由 ASTM 规定，成形点为粘度 10³Pa·s(10⁴P)时的温度，此时的玻璃熔体可以适应大多数常用的成形方法。软化点为粘度约在 10^{6.6}Pa·s(10^{7.6}P)(按玻璃密度为 2.5g/cm³、表面张力为 0.3N/m)时的温度，具体数值取决于玻璃的密度和表面张力等性能。退火点为粘度约在 10¹²Pa·s 或(10¹³P)的温度，此时退火 15min，玻璃的内应力即可降至允许值 1.7MPa。应变点为粘度约在 10^{13.5}Pa·s(10^{14.5}P)的温度，此时大约退火 4h 才能使玻璃内应力降到 1.7MPa 的水平。应变点的温度接近于玻璃的转变温度，相当于玻璃从粘弹性变为脆性的转变点。当生产不变形的大玻璃体时，必须以精心设定的缓慢冷却速

度通过由退火点到应变点的温度区间。在生产操作中,通常把软化点温度高的玻璃叫做硬玻璃,低的叫做软玻璃。又把软化点和应变点之间的温度范围大的玻璃叫做长玻璃,温度范围小的则叫做短玻璃。也就是说,长玻璃随温度降低而固化得较慢,短玻璃则较快。另外,这种硬、软和长、短还可互相结合,故有硬长玻璃等等称谓。玻璃的粘度可以实测^[187~197],也可按照经验公式进行计算。

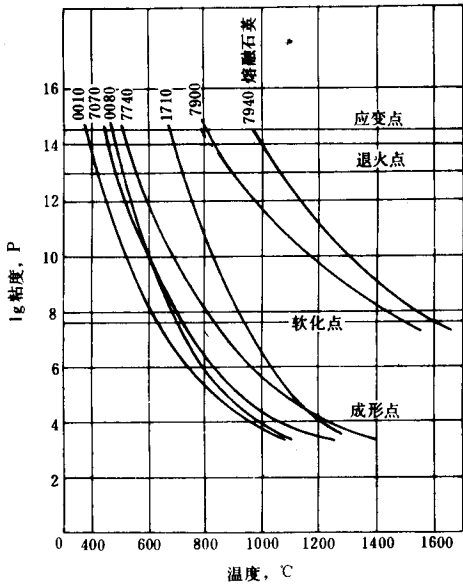


图 5 美国 Corning 公司几种牌号玻璃的粘度-温度曲线
 $1P=10^{-1}Pa \cdot s$

4. 2. 热性能^[201~211]

4. 2. 1. 液相温度

将玻璃熔体足够缓慢地冷却时,在一定温度下会开始结晶,这一温度是液、固二相共存的最高温度,称为玻璃的液相温度。玻璃组成不同,则液相温度也不同。

液相温度是玻璃的一项重要性能,与其形成、晶化和加工等密切相关。采用引上法成形时,要求较低的液相温度。小件玻璃工艺品的压制等操作则允许高得多的液相温度。许多光学玻璃液相温度高达 1100℃(粘度 20~30Pa·s),比其转变温度高数百度。成形时必须快速冷却地通过这一温度区,以免产生析晶。

4. 2. 2. 反玻璃化

玻璃在熔化、成形或者再加热时产生失控的结晶,称为反玻璃化。它使玻璃失去透明性。通常也叫做玻璃失透。失透既影响玻璃的强度,也会降低其化学稳定性。因此,一般应该防止。失透决定于玻璃的结晶速度。 $16Na_2O$

· $10CaO \cdot 74SiO_2$ 玻璃的成长速度见图 6。图中 T_L 为液

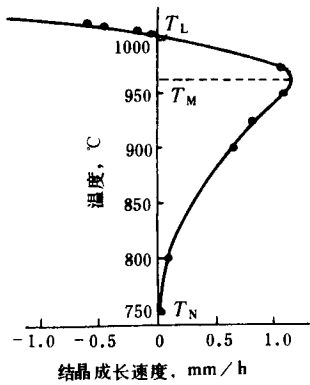


图 6 钠玻璃失透时之晶体成长速度

相温度,高于此温度不会结晶; T_N 是结晶的下限温度,低于此温度则粘度太大而无法结晶。 T_L 到 T_N 之间是玻璃的失透温度范围,其中 T_M 时结晶速度最大,此温度一般比 T_L 约低 50~100℃。通常玻璃成形、加工时,应以较快冷却速度通过失透温度区;所需的最低冷却速度,称为临界冷却速度,它与玻璃的组成有关。玻璃中网络修改物含量的增加,会提高反玻璃化的本领(表 6)。

表 6 Na_2O-SiO_2 系统玻璃的析晶本领

玻璃成分	SiO_2	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	$Na_2O \cdot SiO_2$	$2Na_2O \cdot SiO_2$
$f_{Si} = \frac{Si}{O}$	0.5	0.4	0.333	0.25
相应组成晶体的结骨架结构状态		层状结构	链状结构	岛状结构
结晶本领	很难结晶	易析晶,保温 1h 表面结晶	极易析晶,保温 1h 全结晶	不成玻璃

对于钠硅酸盐玻璃,可以通过添加 K_2O 、 MgO 与 Al_2O_3 来降低液相温度,缩短失透温度范围,从而避免玻璃析晶。

玻璃的失透现象,也可加以利用。例如,制取乳白玻璃,就是通过添加氟化物作为乳浊剂,有控制地使玻璃中产生 NaF 、 CaF_2 等微晶,从而实现乳白化。

4. 2. 3. 分相

玻璃通常只是一个均匀的单相,但在一定温度和组成范围内,也可分成互不溶解或者部分溶解的两个玻璃相。这种分相现象,对于玻璃的结构和性能,有着重大的影响。可以控制使玻璃分相的析晶种类、大小和数量,从而制得低膨胀或无膨胀的微晶玻璃、电光微晶玻璃、乳浊釉玻璃以及其它性能的微晶玻璃(另见微晶玻璃)。可以

利用分相的化学不均匀性,经过化学侵蚀,制取雕花玻璃、多孔玻璃、分子筛、高硅氧玻璃等等。透明或不透明的乳白玻璃、滤红玻璃、光致变色玻璃、发光玻璃和磁性玻璃等,也都是分相玻璃的产品。

4.2.4. 热膨胀

热膨胀性质在玻璃的成形、退火、热强化处理等操作中,对工艺条件起很大作用。

热膨胀一般用线膨胀系数表示。玻璃的线膨胀系数因组成不同而在 $30 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 之间变化。通常还以 $60 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 作为分界点,把线膨胀系数低于和高于此值的玻璃分别称为硬玻璃和软玻璃。这样以膨胀性的低、高来划分玻璃的硬、软,与以玻璃软化点的高、低来划分硬、软,其结果是互不矛盾的。

玻璃在转变温度 T_g 以下的线膨胀曲线几乎是一直线。高于转变温度则分子热振动的振幅大增,热膨胀曲线变陡,热膨胀系数可提高 3~4 倍。再升高到熔化温度 T_m 以后,又会出现下降的变化(图 7)。玻璃的热膨胀性能,与热处理的冷却速度有关。图 7 中的徐冷曲线和急冷曲线,分别为退火玻璃和钢化玻璃的热膨胀曲线。

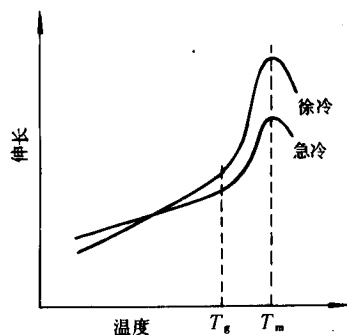


图 7 玻璃的热膨胀曲线

热膨胀系数是玻璃应用上的一项重要性质。其值越小,则制品抗热冲击和耐温度循环的能力越强。热膨胀系数对玻璃的钢化、退火、加工、封接以及光学玻璃、化学仪器玻璃都很重要。还是决定玻璃热稳定性的一项重要因素。此外,计算玻璃在不同温度下的密度,也要用到热膨胀系数。

4.2.5. 热稳定性

又称抗热震性或耐热冲击强度,指玻璃承受温度剧变所致的热应力而不炸裂的能力。热应力起因于玻璃中存在的温度梯度和随之而来的不同胀缩。因此,常用玻璃所能承受的最大温度差来表示。热稳定性与玻璃的种类、规格、形状和所受热冲击的情况有关,是玻璃一系列性质

(热膨胀系数、弹性模量、导热系数、密度、抗张强度等)的综合表现。骤冷比骤热更加危险。水冷比空气和油剂的冷却更有破坏力。钢化玻璃比退火玻璃具有更高的热稳定性。

常用的计算热稳定性的公式为

$$K = \frac{R}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{cd}} = B(Q_1 - Q_2)$$

式中 K ——热稳定性系数, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}/\text{s}^{\frac{1}{2}}$;

λ ——热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

α ——热膨胀系数, K^{-1} ;

d ——玻璃的密度, g/cm^3 ;

E ——弹性模量, kgf/mm^2 ;

($1 \text{kgf}/\text{mm}^2 = 9.81 \times 10^6 \text{Pa}$);

R ——抗张强度, kgf/mm^2 ;

c ——比热容, $\text{cal}/(\text{g} \cdot \text{K})$

[$1 \text{cal}/(\text{g} \cdot \text{K}) = 4.187 \text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$];

B ——常数,随制品的尺寸和成分而变;

Q_1, Q_2 ——导致破裂的最小急变温度。

4.2.6. 热导率

在室温下,玻璃热导率 λ 的变化范围为 $0.67 \sim 1.21 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;钠钙硅酸盐、钾铅硅酸盐和高铅硅酸盐玻璃分别约为 $0.91, 0.82$ 和 $0.71 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。微晶玻璃的 λ 值最高,可达 $1.7 \sim 3.8 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,熔凝石英也高达 $1.38 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

玻璃的热导率一般随温度升高而升高。

4.2.7. 比热容

普通玻璃室温下的定压比热容 C_p 为 $837 \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。含较大原子量的元素时,玻璃的比热容就较小,例如,当硅酸盐玻璃中 PbO 的重量占 50% , C_p 只有 $500 \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。 C_p 随温度升高而平稳地增大,例如,熔凝石英 25°C 时 C_p 为 $730 \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 460°C 、 1000°C 时却是 $1120, 1210 \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。一些商品玻璃的平均比热容见表 7。

表 7 一些商品玻璃的平均比热容 $\bar{C}_p, \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

温度范围	40~800 $^{\circ}\text{C}$	40~1000 $^{\circ}\text{C}$
灯泡用铅玻璃	883	938
牛奶瓶玻璃	1110	1227
灯泡玻璃	1122	1214
标准硼硅玻璃	1135	1202
板玻璃	1147	1210
瓶玻璃	1168	1177
标准高钠钙玻璃	1172	1223

表 8 不同组成的玻璃的表面张力 (1300℃时)

玻璃序号	表面张力 N/m	组 成,% (重量)						
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	R ₂ O ₃	其 它
1	0.413	57.0				27.0		Al ₂ O ₃ 16.0
2	0.321	75.95		13.8		8.9	1.35	
3	0.302	72.95	3.0	13.8		8.9	1.35	
4	0.278	65.85	10.0	13.9		8.9	1.35	
5	0.264	58.8	3.4	3.2	10.3			BaO 19.9, ZnO 4.1, As ₂ O 0.3
6	0.225	33.66	0.86		4.15			PbO 60.93, As ₂ O 0.5

4. 3. 力学性能^[212~226]

4. 3. 1. 表面张力^[227~235]

表面张力对于玻璃的成形有着重要作用^[227]。玻璃液滴成为球形, 玻璃棒、管和纤维容易拉成圆形, 玻璃的自然表面平整光滑, 都是表面力所致。拉制玻璃板时, 表面张力使得两个侧边自动倒圆而不致锋利伤人, 但同时又力图缩小玻璃的板宽而增加其板厚, 因此生产上要采取拉边等措施。

影响。玻璃配合料初熔体表面张力较小时, 未熔砂粒可以得到较好的润湿和溶解, 熔化速度就会提高; 反之, 熔化速度就会较低, 熔体中的气泡也不易逸出, 故应采取降低表面张力的措施^[228~234]。此外, 熔体表面张力不均匀时, 容易产生条纹而难以消除^[235]。

钠钙硅玻璃表面张力的温度曲线如图 8 所示。玻璃的组成不同, 表面张力也会各异 (见表 8)。

4. 3. 2. 机械强度

玻璃的理论强度可用不同方法推算^[236~238], 其值约为 $(0.7\sim3)\times10^{10}\text{Pa}$ 。但实际值比之小得多。一般玻璃的抗张和抗弯强度约为 $(5\sim20)\times10^7\text{Pa}$, 抗压强度则约大 10 倍。实际强度所以低, 是受玻璃裂纹、杂质以及其它缺陷的影响。同一品种同一规格的玻璃, 其强度也在很大范围内变化。风化腐蚀可使玻璃强度降低 30%。采取酸洗、表面抛光、退火、淬火、离子交换或局部结晶等措施, 可以提高玻璃的使用强度。此外, 为保证玻璃的使用强度, 其工作温度应低于应变点温度才行。

4. 3. 3. 硬 度

玻璃的硬度^[239~243], 与切割、研磨、雕刻等加工有关, 同时也是影响其使用强度和寿命的重要因素。当玻璃被金刚石、玛瑙、砂子、碳化硅、刚玉或者较硬的其它玻璃划伤时, 破损的危险性就会大大增加。表 9 是多组分硅酸盐玻璃硬度的一些数据。

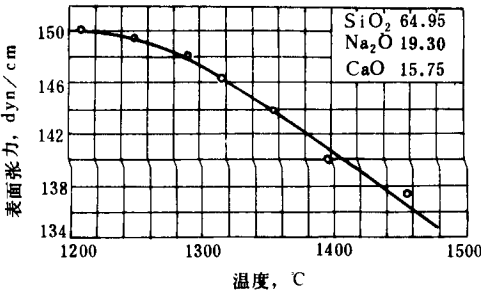


图 8 玻璃表面张力的温度曲线
1dyn/cm=10⁻³N/m

对于玻璃的熔化、澄清和均化, 表面张力也有重大

表 9 多组分硅酸盐玻璃的硬度, 10⁹Pa

组 成	R _m O _n					
	MgO	CaO	BaO	PbO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
16Na ₂ O • 20R _m O _n • 64SiO ₂	4.81	4.81	4.41	3.83		
16Na ₂ O • 20R _m O _n • 10Al ₂ O ₃ • 54SiO ₂	5.00	4.81	4.56	4.12		
16Na ₂ O • 20R _m O _n • 10TiO ₂ • 54SiO ₂	5.05	4.91	4.41	4.07		
25Na ₂ O • 8R _m O _n • 67SiO ₂					5.27	5.10

4.3.4. 弹性

玻璃象其它脆性材料一样,在受到外力断裂之前呈弹性变形,并同其他弹性体一样,其弹性模量(杨氏模量)可用下式计算。

$$E = 3K(1 - 2\mu) = 2G(1 + \mu)$$

式中 E ——(杨氏)弹性模量, Pa;

K ——体积模量, Pa;

G ——剪切模量, Pa;

μ ——泊松比。

典型玻璃的 E 、 K 、 G 、 μ 分别为 70GPa、42GPa、29GPa、0.22。一些硅酸盐玻璃的弹性数据见表 10。

一般玻璃的 E 值随温度升高而降低。但熔凝石英、Pyrex 等低膨胀性的玻璃则随温度升高而增大。

表 10 一些硅酸盐玻璃的弹性数据

组成, % (体积)	E , GPa	G , GPa	K , GPa	μ
20Li ₂ O · 80SiO ₂	76.99	31.40	46.81	0.226
20Na ₂ O · 80SiO ₂	61.08	25.18	35.46	0.213
20K ₂ O · 80SiO ₂	49.04	19.75	31.62	0.242
20Cs ₂ O · 80SiO ₂	37.67	14.86	27.02	0.274
20Na ₂ O · 20Al ₂ O ₃ · 60SiO ₂	73.2	30.6	40.13	0.196
30PbO · 70SiO ₂	50.13	21.35	25.63	0.174
25MgO · 25CaO · 50SiO ₂	99.14	38.81	74.11	0.277
25MgO · 25BaO · 50SiO ₂	79.52	30.97	61.24	0.284

4.3.5. 密度^[244~249]

密度是玻璃的一项基本性质,也是生产中质量控制的基本内容之一,其单位为 g/cm³。通过密度检测,可以了解产品是否偏离了规定的质量标准。计算玻璃的一些物性参数时,也要用到密度数据。

玻璃的密度,可根据其组成按加和法进行计算^[249]。

钠钙硅酸盐玻璃的密度为 2.50~2.52g/cm³,含重金属氧化物者略增大些。硼硅酸盐玻璃密度为 2.2~2.3g/cm³。含 BaO、PbO 的封接硬质硅酸盐玻璃的密度更大一些。

4.3.6. 透气性^[250]

玻璃在通常情况下,既不透水,也不泄气。但在用于密封壳体而内外压差较大时,玻璃的透气性就很值得注意。例如,高亮度钨卤灯罩玻璃,要在高温下长时间保持加压卤蒸汽的压力,就应具有阻挡气体透泄的优良

性能。玻璃的这种性能,可用透泄常数表示。

透泄常数与玻璃的种类和组成、气体的种类以及温度有关。氦是最易透泄的气体;石英玻璃是最易透泄气体的玻璃;白玻璃中添加网络修改物,可以堵塞网络骨架中的空隙,从而降低其透泄常数值。

4.4. 化学稳定性^[251~264]

指玻璃对水、酸、碱、气或各种化学试剂的抵抗能力。通常情况下,除对氢氟酸或氟化物外,玻璃均有良好的化学稳定性,因而获得了广泛的应用。玻璃的化学稳定性主要分为耐碱性、耐酸性和耐水性三种。化学稳定性不仅对于玻璃的应用,而且对玻璃的加工,如磨光、镀银、酸蚀等也有重要意义。

玻璃的化学稳定性主要决定于它的组成和溶剂情况。化学稳定性一般根据玻璃重量损失、表面品质的变化或与玻璃接触的溶剂的分析来判断。硅酸盐玻璃的腐蚀浸出量远比硼酸盐和磷酸盐玻璃的为低,而且可以达到一定的平衡限度。根据试验数据,玻璃的水溶性,按其中网络修改物的种类以如下的次序递增: Li₂O < Na₂O < K₂O < Cs₂O; BeO < (MgO) < CaO < SrO < BaO, 其中磷酸盐玻璃有些例外。

钠硅酸盐玻璃的主要溶解成分是 Na₂O, 当用不同氧化物部分取代 Na₂O 时,各氧化物按其提高玻璃的耐水性、耐酸性和耐碱性的作用,以从大到小的顺序排列如下:

耐水性——ZrO₂ > Al₂O₃ > TiO₂ > ZnO > MgO > PbO > CaO > BaO;

耐酸性——ZrO₂ > Al₂O₃ > ZnO > CaO > TiO₂ > PbO > MgO > CaO;

耐 NaOH ——ZrO₂ > CaO > (Al₂O₃, MgO, PbO, ZnO) > BaO > TiO₂;

耐 Na₂CO₃ ——ZrO₂ (Al₂O₃, TiO₂, ZnO) > PbO > CaO > MgO > BaO。

其中,括号中的顺序会因替换量的不同而前后变动。低碱、高铝或硼硅酸盐玻璃一般对水有较高的耐久性。

大气环境下水雾、CO₂ 和 SO₂ 等酸性介质的侵蚀,可使玻璃风化而表层变质,使用性能降低。水起初被玻璃吸收并置换形成碱金属盐溶液中的碱。风化腐蚀一般都在水的参与下发生,而温度每升高 10℃,将使玻璃表层物质浸出或溶解的速度加快 0.5~1.5 倍。

在高温下使用的电光管等硅酸盐玻璃制品,其中金属或金属卤化物的侵蚀作用也值得注意^[264]。LiCl、NaCl、SnCl₂、NaBr 和 KBr 可在 1200℃ 以下与石英玻璃发生反应; RbCl、CsCl、NaI、KI、MgCl₂、CaCl₂、BaCl₂ 和 AlCl₃ 则在 1200~1400℃ 时使玻璃损坏。碱金属可在 300℃ 以下的较低温度使玻璃变形,而在大约 900℃ 的较高温度下诱发严重的反玻璃化。石英管在 1000℃ 以下与钠接触