

玻璃的配料与熔制

BOLI DE PEILIAO
YU RONGZHI

● 陈国平 主编



化学工业出版社
教材出版中心

玻璃的配料与熔制

陈国平 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

玻璃的配料与熔制/陈国平主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 3
ISBN 7-5025-8347-5

I. 玻… II. 陈… III. ①玻璃-配料②玻璃-熔制 IV. TQ171.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 015429 号

玻璃的配料与熔制

陈国平 主编

责任编辑: 程树珍 陈 丽

文字编辑: 郭燕春

责任校对: 周梦华

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社
教材出版中心

(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

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14¼ 字数 333 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8347-5

定 价: 30.00 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

玻璃的制造已有五千年以上的历史，发展至今拥有大量的品种并得到广泛的应用。今天人们常用的窗玻璃、玻璃杯、酒瓶、饮料瓶、眼镜片、电视显像管以及汽车挡风玻璃等产品都来自于玻璃。近几十年来玻璃在信息、通讯、原子能、电子技术和生物化学等新领域也发挥着重要的作用。

中国是一个玻璃生产大国，玻璃产品种类与品种相当多，产量也很大，如平板玻璃的产量居世界第一位。玻璃在生产制造过程中均须经过配料与熔制这两大工艺。配料的主要任务是制备合格的玻璃配合料，而玻璃的熔制是将配合料经过高温加热形成均匀、无气泡的，并符合成形要求的玻璃液。玻璃配料是保证熔融玻璃质量的先决条件，而玻璃熔制是玻璃生产中的最重要的阶段，玻璃制品的许多缺陷都与配料和熔制工艺相关，因此玻璃的配料与熔制的控制水平直接关系到玻璃产品的生产合格率、质量以及燃料消耗，影响企业的经济效益。

当前国内较为全面系统地专门论述玻璃配料与熔制的教材与书籍较少，紧密联系实际，实用性、操作性较强的玻璃专业书籍更是为许多从事玻璃技术的工厂技术人员和学习无机非金属材料专业的学生所渴望。为此，编者在搜集近年来玻璃行业的最新技术专著、论文的基础上，汇集了大量实用的技术信息，整理出最有价值的玻璃配料与熔制方面的资料，编撰成此书，以满足广大玻璃技术人员学习最新专业知识的需要。

本书第1章介绍了玻璃的特性与主要性质，论述了玻璃组成的设计要素，并举例介绍了许多最新的典型玻璃化学组成。第2章对玻璃原料的种类与作用作了详细的介绍，列举出多种玻璃配方设计方法。第3章详细叙述了玻璃熔制过程中的各种物理—化学变化，并介绍了一些玻璃熔窑设备及熔制操作方面的知识。第4章论述了玻璃缺陷的产生原因及克服方法。

本书内容丰富，文字简练，技术信息量大，实用性强，特别适合于从事玻璃工艺工作的技术人员与玻璃车间管理人员使用，同时还可作为高等学校、中等专业学校无机非金属材料专业学生的教材。本书由陈国平主编，陈福同志撰写本书的第3.1、3.2、4.4节。

本书编写过程中，李启甲教授提供了许多翔实的资料，殷海荣教授对全书进行了审阅并提出了修改意见，在此表示衷心的感谢。

由于玻璃生产技术的不断发展，加之编者水平所限，书中许多不妥之处希望读者批评指正。

编者

2005年12月

目 录

1 玻璃的性质和玻璃组成设计	1
1.1 玻璃态特性和玻璃的主要性质	1
1.1.1 玻璃态特性	1
1.1.2 玻璃的主要性质	3
1.2 玻璃组成设计步骤	17
1.2.1 玻璃组成设计要素	18
1.2.2 玻璃组成的设计	20
1.2.3 玻璃组成的调整	25
1.3 典型玻璃的化学组成	30
1.3.1 浮法玻璃	30
1.3.2 玻璃器皿	31
1.3.3 玻璃瓶罐	41
1.3.4 保温瓶玻璃	44
1.3.5 仪器玻璃	44
1.3.6 光学玻璃	46
1.3.7 电真空玻璃	57
1.3.8 微晶玻璃	61
1.3.9 玻璃纤维	65
思考题	66
参考文献	67
2 玻璃原料和玻璃配方计算	68
2.1 原料的种类和性质	68
2.1.1 概述	68
2.1.2 主要原料	68
2.1.3 辅助原料	74
2.1.4 碎玻璃	81
2.2 玻璃配方计算及要求	83
2.2.1 配方计算	83
2.2.2 配合料质量要求	98
2.2.3 玻璃配方举例	99
2.3 玻璃配合料制备工艺及控制	105
2.3.1 配合料制备工艺	105
2.3.2 配合料制备工艺控制	108

思考题	111
参考文献	111

3 熔制工艺与控制 112

3.1 玻璃的熔制过程 112

3.1.1 概述 112

3.1.2 硅酸盐形成和玻璃形成过程 116

3.1.3 玻璃液的澄清过程 118

3.1.4 玻璃液的澄清方法 122

3.1.5 澄清剂的选用 124

3.1.6 氧化-还原平衡在澄清中的作用 125

3.1.7 影响玻璃氧化还原状态的因素 128

3.1.8 玻璃液的均化 129

3.1.9 玻璃液的强制均化技术 130

3.1.10 玻璃液的冷却 135

3.2 影响玻璃熔制的主要工艺因素 136

3.2.1 配合料的化学组成 136

3.2.2 原料的性质 138

3.2.3 配合料的调制 139

3.2.4 玻璃的熔制温度 140

3.2.5 熔窑气氛制度和压力制度 140

3.2.6 助熔剂（加速剂）的影响 141

3.2.7 耐火材料的性质 142

3.2.8 玻璃液流及液面波动的影响 144

3.3 玻璃熔窑 145

3.3.1 熔窑类型 145

3.3.2 窑型的选择 146

3.3.3 玻璃池窑结构设计与计算 147

3.3.4 坩埚窑设计 156

3.3.5 电熔窑设计 158

3.3.6 熔窑的操作及维修 165

3.3.7 仪表控制系统 176

思考题 181

参考文献 181

4 玻璃缺陷的分析 183

4.1 澄清机理及产生气泡的原因 183

4.1.1 澄清机理 183

4.1.2 产生气泡的原因 190

4.2 产生条纹的原因 195

4.2.1 概述	195
4.2.2 玻璃液均匀性故障	196
4.2.3 耐火材料造成的条纹	202
4.2.4 熔窑上部结构造成的条纹	204
4.2.5 对流及变形对条纹消散的作用	205
4.2.6 条纹对熔制及成型的影响	206
4.3 结石的种类及产生的原因	208
4.3.1 结石种类	208
4.3.2 产生原因	208
4.4 玻璃质量的控制	213
4.4.1 浮法玻璃质量的控制	213
4.4.2 泡沫玻璃质量的控制	214
4.4.3 中空玻璃质量的控制	216
4.4.4 瓶罐玻璃质量的控制	217
思考题	218
参考文献	218

1 玻璃的性质和玻璃组成设计

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）无机物。玻璃的物理化学性质不仅决定于其化学组成，而且与玻璃结构有密切的联系。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、化学处理，制取符合预定要求的物理化学性能的玻璃材料或制品。

1.1 玻璃态特性和玻璃的主要性质

1.1.1 玻璃态特性

材料的性能归根结底是由其微观结构决定的，而微观结构又依赖于组成材料的各元素原子的电子状态和分布。原子中的电子运动状态确定原子间结合的类型和强弱。通常人们按照结合类型把晶体区分为金属、离子晶体、共价晶体、分子晶体等。这些结合的性质很大程度上影响着晶体的结构。例如一些纯金属常有面心立方、密排六方等密堆积结构；硅、锗等四价元素或Ⅲ～Ⅴ族化合物常结合成为金刚石结构和闪锌矿结构等。当这些元素组成玻璃态物质时，现有的实验事实和理论都表明，各元素原子之间的结合一般未发生本质的变化。除了原子间结合这个内因外，影响结构的一个重要外界因素是温度。多数晶体在常压下，当温度足够高时会转变成液态，这时原子的热运动可以挣脱结合力的束缚而比较自由地在液体中运动，晶体结构就瓦解了而形成熔体。因此，不少人认为玻璃就是过冷的液体，但是这种比较粗糙的说法还不足以描述玻璃态物质结构的许多重要特点。

(1) 玻璃态物质的主要特征

晶体结构的基本特点是其具有周期性，即通过点阵平移操作可以与自身重合。但在玻璃态中周期性消失了，因而如“格点”、“晶格常数”这些概念在玻璃态中也失去了意义。这种结构特征称为玻璃态的远程无序性。在液体中，这种无序是质点可以比较自由地运动的自然结果。在玻璃态物质中，质点的运动主要是平衡位置附近的热振动。它的结构无序性可以用原子径向分布函数 $J(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ ； $G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0]$ ； $g(r) = \rho(r) / \rho_0$ 表示。式中 $\rho(r)$ 是数密度，它表示以某个原子中心为原点时，距离原点 r 处单位体积中的原子数。对于玻璃态物质，当取不同的原子中心为原点时，得到的 $\rho(r)$ 可能有所不同，所以 $\rho(r)$ 是取其统计平均值。 ρ_0 是平均数密度，即 r 从 $0 \sim \infty$ 范围内， $\rho(r)$ 的平均值。对于完全无序的分布，当原子间距离大于原子直径时，应有 $g(r) = 1$ 。而对于玻璃态物质的衍射实验结果表明，一般玻璃态物质当 r 大于几个原子间距时，确有 $g(r) \rightarrow 1$ ，或者说在原子径向分布函数曲线图上， $J(r)$ 曲线沿着 $4\pi r^2 \rho_0$ 重合（见图 1-1）。由此可见，远程无序性是玻璃态物质的最主要的特征。

其次，玻璃态物质（或液态）的密度一般与同成分的晶体相差不大。因而，原子间的平均距离在液体、晶体和玻璃体中都是相近的。如果两原子间的相互作用主要是它们之间

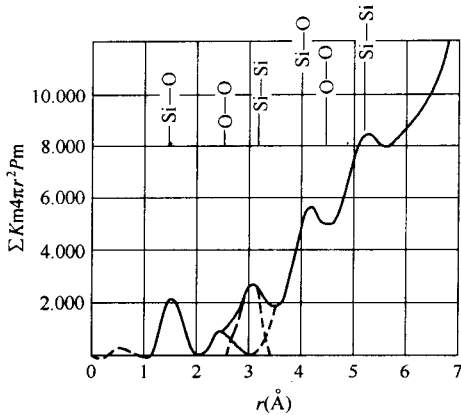


图 1-1 熔石英玻璃的原子径向分布函数

距离的函数，而结合成凝聚态时的总结合能可近似看作是对原子结合能的叠加，因此可以得出，各原子的电子运动状态在三种状态下一般不会有太大的突变。如金属玻璃常表现金属性，玻璃态半导体多数仍保持半导体性质，绝缘晶体制成的玻璃仍然是绝缘体等。这说明玻璃态物质中各原子与其最近邻原子之间的关系就与晶态相类似，即存在一定的有序结构，这就是人们常常称的近程有序性。从图 1-1 中也可看出，当 r 在几个原子间距时，分布曲线中极大值逐渐模糊，而在近程范围内起伏很大，与平均数密度产生显著的偏离。此近程有序在最近邻关系上一般与晶体相类似。例如石英玻璃中硅氧四面体中的 Si—O 键长和 O—O 键长近似于晶态石英中的相应键长，分别为 0.162nm 和 0.265nm。不过，在玻璃中四面体与四面体之间结构上等同的键的角度 (Si—O—Si) 则不像晶体中那样为常数，而是在某一范围内随机取值。键角的这种不规则性引起原子间距离的经常变动，使晶态物质失去对称性而成为玻璃态的远程无序性。又如金属玻璃中最近邻原子间距与晶体的差别很小，配位数也相近，但玻璃态与晶态在次近邻原子之间的关系上就开始产生差别。如硅、锗等半导体晶体材料在常温、常压下有四面体的结构单元，各单元间作相掩 (eclipsed) 型或错列 (staggered) 型排列，但在玻璃态半导体中这些四面体就可能取各种中间位置。近程有序区的范围通常是取 $g(r)$ 为 1，有可观察到的差别的范围为限。当然，这并不是说在近程有序区内原子排列与晶体结构完全相同。

再者，液体在温度接近熔点时也会有近程有序结构，但它与玻璃态的近程有序仍有一定差别。例如，一些玻璃态物质的 $J(r)$ 或 $g(r)$ 曲线上的第二个峰分裂成两个次峰，但液体的不会发生分裂。一般液体的近程有序范围约为 4 个原子间距，而玻璃的近程有序范围为 5~6 个原子间距或更大些。本来液体与玻璃态物质之间的界限不是很分明的，习惯上按黏度 η 以某个人为的数值 (约 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$) 作为分界。但是从原子的微观运动情况看是有明显差异的，液体中质点容易产生大于其质点间距的扩散迁移，而玻璃态物质中质点主要作运动距离远远小于质点间距的热运动。因此，液态与玻璃态应被视为不同的物质形态，它们的结构是有质的差别的。

玻璃态结构常被看作是均匀的、各向同性的，这与晶体有显著的各向异性又有根本的差别，这里所说的均匀是指宏观而言的，任何物质在小到原子尺寸时都不均匀。各向异性也是宏观的，而且主要是对原子的相对排列而言。实际的一块玻璃样品在生产过程中受到各种外界作用后，有可能表现出可观察到的不均匀性或各向异性。也有人认为玻璃态物质必然有数十个原子范围的密度不均匀或不同方向上排列情况的差异，但多数人仍以均匀性和各向同性来讨论玻璃态的本质。

玻璃态结构的另一个重要特点是亚稳性。熔点以下晶态总是自由能最低的状态，玻璃态总有向晶态转化的趋势。有的玻璃，如有些氧化物玻璃很难晶化，是由于玻璃结构中共价键形成的五重环、七重环很牢固，在低温下难于拆散重排成晶态所需的六重环。玻璃态

物质结构的亚稳性不仅在理论上有一定的重要性，对玻璃态物质的实际应用更是关键性问题。一般认为，玻璃态向晶态转化的过程常常是很复杂的，有时要经过若干个中间阶段。

(2) 玻璃态物质的结构分析

研究玻璃态结构，主要是沿用研究晶体结构的手段和方法。目前应用最多的仍是 X 射线、电子或中子的相干散射现象，测出散射强度的空间分布，再计算出原子的径向分布函数。由径向分布函数很容易得出最近邻原子数，最近邻原子间距等结构参数。近年来，测试仪器发展很快，不少实验方法对研究玻璃态结构是有帮助的。表 1-1 列出玻璃结构的研究结构及其应用范围。需要指出的是，至今尚不能通过一种方法就可以得出关于玻璃态结构的全部参数，我们对于玻璃态结构的认识是靠各种实验方法的结果以及模型化的研究综合得到的。以下是几种比较主要的结构分析方法。

表 1-1 玻璃结构的研究方法及其应用范围

方 法	已研究的玻璃系统和对象	应 用
穆斯堡尔效应谱	硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐凝聚溶液，元素玻璃	配位数、位置对称性、价态、微细相互作用扩散动力学，玻璃转化温度
X 射线发射谱和扩展的 X 射线吸收精细结构	硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、硒、锗、 GeO_2 等玻璃	配位数、键、有效电荷，局部有序化程度，径向分布函数
紫外光谱	硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、硒、锗、 GeO_2 元素玻璃、薄膜	桥氧、非桥氧，杂质离子的氧化态带阈值、玻璃的碱性、玻璃转化温度
可见光谱	硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐玻璃态盐类和凝聚为溶液(辐射产生的缺陷和色心)	配位数、掺杂离子或缺陷的位置对称、价态平衡，氧化物离子活性、玻璃的碱性
红外、远红外、喇曼光谱	硅酸盐、硼酸盐、锗酸盐、磷酸盐、砷化物、元素玻璃，盐类、薄膜	振动动力学、键、配位数、红外透过性能，化学成分、热历史
顺磁共振谱	顺磁杂质和辐射产生的缺陷(硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐和元素玻璃)	局部结构和顺磁离子的配位数，玻璃化和反玻璃化产生的缺陷
核磁共振谱	主要是硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、元素玻璃、 BeF_2	四极耦合常数，硼配位数、修饰阳离子对阴离子网络的键、阳离子扩散运动
松弛谱	玻璃的黏性液相	平衡时的结构状态，电阻和介电损失剪切刚性，格子单元的相对可动性、热历史
电子显微镜、扫描电子显微镜	硅酸盐、硼酸盐、硼硅酸盐、磷酸盐、元素玻璃、薄膜等	显微结构及表面显微结构、晶粒大小形状等

1.1.2 玻璃的主要性质

玻璃具有多种物理化学性质。以下列出的是对玻璃制品质量影响较大，对生产过程有较大实际意义的一些性质。

(1) 黏度

黏度是玻璃最主要的物理性质之一。在整个玻璃生产的工艺过程(熔融、澄清、冷却、成形、退火)所制定的一系列温度制度往往是以此为依据的。

黏度是液体或熔体内部的分子在移动时相互之间的内摩擦力。内摩擦力愈大，则分子移动愈困难，也就是黏度愈大。黏度的实用单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

玻璃的黏度和温度有着密切的关系，温度升高时，黏度随之下降，但这种变化并没有一定的比例关系。通常是在高温阶段，黏度的降低速率缓慢，而在低温阶段则急剧增加。玻璃的黏度随温度变化的曲线见图 1-2。

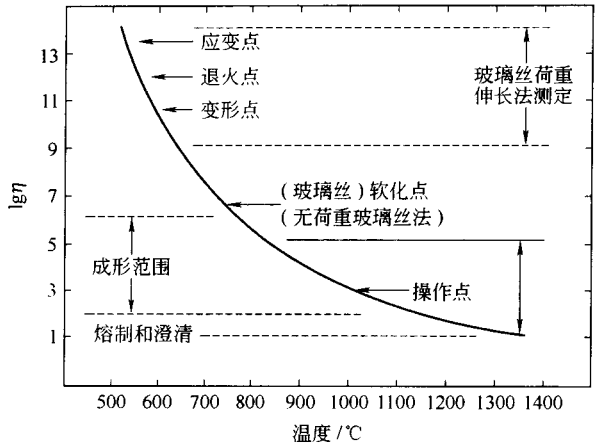


图 1-2 玻璃的黏度随温度变化的曲线

玻璃的化学组成对黏度的影响很复杂。一般来说，玻璃内的 SiO_2 、 Al_2O_3 含量愈高，它的黏度也就愈高。玻璃内含碱性氧化物（如 Na_2O 、 K_2O ）较多时，黏度就明显下降。

黏度不仅与玻璃化学组成及温度有关，而且受到结构平衡与松弛以及热历史方面的影响，因此根据组成来进行黏度计算也是比较复杂的。黏度和玻璃化学组成间的关系式，常见的是 Охотин 式、Fucher 式。Охотин 式只限于 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO - Na_2O 系统成分，比较简单。原始的 Fucher 式用于计算时还缺少一些具体过程。张秀凤将 Fucher 计算式具体化，便于实践。

干大川将 Охотин 式和 Fucher 计算式编制成计算机程序，使计算过程更快捷。美国先进材料公司开发的 GLS-PROP 软件可迅速地计算硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃（ SiO_2 50%~80%， B_2O_3 0%~15%）的黏度和黏度对应的温度，如退火点、滴料温度等，此外还可计算热膨胀系数、密度以及折射率。

Бraginskii 将 Охотин 计算式简化为：

$$T = a_0 + a_n P_N + a_c P_C + a_m P_M + a_A P_A \quad (1-1)$$

式中， T 为不同黏度时计算出的对应温度值； a_0 为不同黏度时对应系数，见表 1-2 所示； a_n 、 a_c 、 a_m 、 a_A 分别为 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 在不同黏度时对应的计算系数； P_N 、 P_C 、 P_M 、 P_A 分别为 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 含量（质量分数）。

表 1-2 Braginskii 黏度计算系数

$\lg \eta / \text{Pa} \cdot \text{s}$	a_0	a_n	a_c	a_m	a_A
2	1659.2	-22.70	-15.68	-7.13	6.46
4	1178.4	-14.79	-6.47	-1.33	5.26
6	900.6	-10.67	-0.89	1.55	4.33
8	757.5	-8.88	1.98	2.15	3.72
10	682.2	-7.89	3.06	1.14	3.49
12	606.0	-6.31	3.27	-0.83	3.72

按式 (1-1) 就可直接计算出某个成分如含 MgO 在一定黏度时的对应温度，比 Охотин 式计算简单得多，而不必再对 MgO 进行校正，但此式与 Охотин 式相似，也仅限

于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$ 系统成分。

以上几种计算式所用组分均为钠钙或铝镁硅酸盐系统, 不适用含 PbO 的玻璃, Славянский 对 SiO_2 60%~80%、 PbO 10%~35%、 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 3%~10% (摩尔分数) 系统的玻璃进行试验, 得到黏度与组分经验式如下

$$T_1 = 27.4A - 510 \quad (1-2)$$

$$T_2 = 16.0A - 196 \quad (1-3)$$

式中 T_1 ——黏度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度, $^{\circ}\text{C}$;

T_2 ——黏度为 $10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度, $^{\circ}\text{C}$;

A —— SiO_2 含量, 摩尔分数。

用式 (1-2) 和式 (1-3) 可测定均方根误差, T_1 为 16°C , T_2 为 12°C 。

Славянский 计算式虽然简便, 但只适用于指定组分范围, 且只能计算黏度为 $10\sim 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的对应温度。

Herbert 通过实验得出含有 8 种组分的玻璃黏度计算式

$$\lg \eta = -A + B/(T - T_0) \quad (1-4)$$

$$A = 1.4550 + \sum a_i p_i \quad (1-5)$$

$$B = 5736.4 + \sum b_i p_i \quad (1-6)$$

$$T_0 = 198.1 + \sum t_i p_i \quad (1-7)$$

式中, a_i 、 b_i 、 t_i 为经验系数, 见表 1-3; p_i 为各组分相对含量 (SiO_2 的摩尔数为 1 时各组分相对物质的量, 即 $p_i = R_m O_n / \text{SiO}_2$)。

表 1-3 Herbert 计算系数

氧 化 物	a_i	b_i	t_i
Na_2O	-1.4788	-6039.7	-25.07
K_2O	-0.8350	-1439.6	-321.0
MgO	5.4936	6285.3	-384.0
CaO	1.6030	-3919.3	544.3
B_2O_3	15.88	7273.1	521.4
Al_2O_3	-1.5183	2253.4	294.4
PbO	-1.3058	-5880.0	-275.5

如组分为 SiO_2 71.72%、 Al_2O_3 1.23%、 CaO 6.73%、 MgO 4.18%、 K_2O 0.38%、 Na_2O 14.95%、 Fe_2O_3 0.19%、 TiO_2 0.14%、 SO_3 0.44% 的玻璃, 实际测定时, 543.3°C 的 $\lg \eta (\text{Pa}\cdot\text{s})$ 为 12, 719.1°C 的 $\lg \eta$ 为 6.6, 而 1193.6°C 的 $\lg \eta$ 为 2.00; 用 Herbert 计算式计算, 在上述温度时的黏度 $\lg \eta$ 分别为 11.59、6.56、2.02, 由此可见在高温时, 其误差极小, 低温时的计算黏度值与实测误差稍大。

(2) 析晶性能

玻璃是一种非晶态物质, 但在一定的条件下, 玻璃具有向晶态转化的倾向。在玻璃生产中一般不希望玻璃析晶, 因为析晶会造成制品外观上的缺陷, 失去玻璃原有的性质, 不能加工成型。析晶是玻璃的缺陷。

析晶性能可用最高和最低析晶温度 (析晶上限和下限)、析晶范围、析晶速度、析晶等级和析晶相来表示, 用梯温炉测定法可快速、准确地测定玻璃的析晶性能。用玻璃组成

计算析晶性能有一定困难。20 世纪 50 年代 АКОЕНОН 根据 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 系统中成分在相图中的特殊投影法来计算不同玻璃组分的析晶能力，由于采用的组分为碱硅酸盐系统，此系统很少用于工业生产，而且其结果仅为定性的，所以缺乏实用价值。

在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$ 系统中结晶一般为石英、 β -硅灰石、透辉石、失透石，这些结晶相对应的结晶上限温度可采用下列经验公式计算：

$$T_{C\text{石英}} = 2895 - 48P_1 - 56P_2 - 93P_3 - 54P_4 \tag{1-8}$$

$$T_{C\beta\text{-硅灰石}} = 839 + 37P_1 + 17P_2 - 17P_3 + 22P_4 \tag{1-9}$$

$$T_{C\text{透灰石}} = 875 + 22P_1 + 51P_2 - 21P_3 + 15P_4 \tag{1-10}$$

$$T_{C\text{失透石}} = 831 + 17P_1 \tag{1-11}$$

式中， T_C 为各结晶相对应的结晶上限温度， $^{\circ}\text{C}$ ； P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 分别为玻璃中 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 Al_2O_3 各组分的质量分数。

采用式 (1-8)~式 (1-11) 的计算结果与实际测定比较见表 1-4。可看出计算结果与实际测定数据很接近。

表 1-4 计算的结晶上限温度与实测的比较 单位： $^{\circ}\text{C}$

样品编号	石 英		β -硅灰石		透 辉 石		失 透 石	
	实测	计算	实测	计算	实测	计算	实测	计算
I-3	—	870	—	991	1016	1017	—	952
II-7	929	954	1006	998	—	938	980	980
III-2	935	946	982	978	978	967	970	963
IV-3	919	938	—	958	993	996	—	946
VII-2	858	853	967	972	942	952	965	969

析晶性质不仅要看析晶温度，而且也要考虑晶体生长速度。由于玻璃中晶体生长速度随成分变化很大，难以用公式计算，然而可通过间接计算，从实验求出以 i 成分代替 j 成分，求出晶体最大生长速度计算式

$$G_{\text{max}}/G_{\text{max}}^0 = (\alpha_{ij})^{ij} \tag{1-12}$$

式中 G_{max} ——成分置换前最大晶体生长速度；
 G_{max}^0 ——成分置换后最大晶体生长速度；
 α_{ij} ——因素， $\alpha_{ij} < 1$ 表示置换后晶体生长速度增加， $\alpha_{ij} > 1$ 表示置换后晶体生长速度降低，不同成分置换后的 α_{ij} 的数值见表 1-5 所示。

表 1-5 不同成分置换后的 α_{ij} 的数值

1%质量置换($i \rightarrow j$)		石 英	失 透 石	β -硅灰石	透 辉 石
SiO_2	CaO	0.37	2.1	2.2	1.5
SiO_2	MgO	0.25	1.0	1.8	1.4
SiO_2	Na_2O	0.23	1.8	1.1	0.8
SiO_2	Al_2O_3	0.13	0.75	1.5	1.7
CaO	MgO	0.68	0.50	0.8	3.0
CaO	Na_2O	0.62	0.90	0.5	0.53

根据表 1-5 中的 α_{ij} 的数值，如已知 G_{max} 值，即可计算出 G_{max}^0 值，对应最大晶体生长速度时的对应温度为 $T_{G\text{max}}$ ，也可由求出的 T_C 值进行计算。对不同结晶相 $T_C - T_{G\text{max}}$ 之

差值见表 1-6。

表 1-6 不同结晶相的 $T_C - T_{Gmax}$ 数值

结 晶 相	$T_C - T_{Gmax}$ 值/℃	结 晶 相	$T_C - T_{Gmax}$ 值/℃
β -硅灰石	50~60	失透石	60
透辉石	40~50		

石英结晶相的生长速度是平坦的, 所以 T_{Gmax} 和 T_C 关系也不明显了。

当成分比较复杂时, 就不能采用以上的方法进行计算, 此时可间接地估计其析晶能力, 采用一些定性的计算公式, 如以析晶指数 D 来表示:

$$D = (S - A) - 163 \quad (1-13)$$

式中 D ——析晶指数, D 为正值时玻璃不易析晶, D 为负值时玻璃有可能析晶;

S ——软化温度;

A ——退火温度。

在已知晶化温度 T_x 和 T_g 条件下, 可用玻璃稳定性 ΔT 来表示析晶能力, 即:

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (1-14)$$

对一般玻璃, $\Delta T \geq 50^\circ\text{C}$, ΔT 愈大, 玻璃愈不易析晶。

在式 (1-14) 基础上 Sadd 提出权重稳定参数, 即

$$H' = (T_x - T_g) / T_g \quad (1-15)$$

权重稳定参数 H' 愈高, 玻璃愈不易析晶。

(3) 光学性能

玻璃对辐射的透射率取决于玻璃中杂质的含量。

不含氧化铁的透明玻璃大约能透过 90% 以上的可见辐射 (玻璃厚度为 0.3mm 时), 仅有小部分辐射被玻璃真正吸收, 大部分为玻璃两个表面的反射所损失。

玻璃对近红外线的透射不是很好, 对小于 $5\mu\text{m}$ 的近红外线, 钠钙玻璃的透射率约为 60%。

玻璃对紫外线的透射率在很大程度上取决于 Fe_2O_3 的含量, 钠钙玻璃 (一般窗玻璃) 对 $0.31\mu\text{m}$ 以下的紫外线是不透明的, 而硼硅酸盐有很好的透紫外辐射力, 可透过 $0.24 \sim 0.28\mu\text{m}$ 以上的紫外线。

在玻璃中加入着色剂, 使玻璃对可见光有选择性的吸收, 就可以获得不同颜色的彩色玻璃。

a. 折射率 在光学玻璃中常用折射率与阿贝数的 $n-\nu$ 图, 可得出玻璃的折射率 n 在 1.3~2.1 范围, 阿贝数 ν 为 15~100。一般情况下, 密度为常数时测得的折射率与温度成线性关系。在玻璃凝固区与密度相类似, 折射率随玻璃结构的转变而改变, 有些玻璃的折射率增大而另一些则减少。折射率与黏度及电导率相同会随时间的变化而变化, 见图 1-3。

关于折射率与温度的关系, 所观察的温度总系数 $\frac{dn}{dT}$ 为密度不变时的纯温度系数 (分系数) $\frac{\partial n}{\partial T}$ 及同时出现的密度变化 $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ (导致的折射率变化) 相加而成

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\partial n}{\partial T} + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) = \frac{\partial n}{\partial T} - 32 \frac{\partial n}{\partial \rho} \quad (1-16)$$

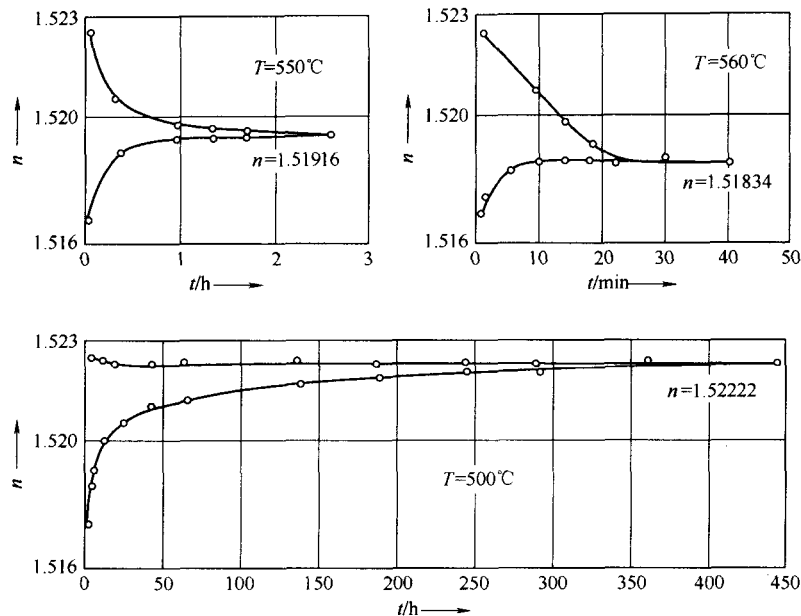


图 1-3 在凝固区及退火温度范围内等温条件下
玻璃的折射率与时间的关系

因为 $\frac{\partial n}{\partial T}$ 及 $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ 都是正数，而式中的两项大致在一个数量级内，温度总系数可能为正，也可能为负，实际测得的数值也是这样。

与黏度相似，折射率 n 也可按玻璃组成进行计算。

折射率小同时色散（阿贝数 ν ）也小的玻璃大部分含有氟。表 1-7 列举了一些对玻璃的 n 及 ν 值有明显影响的氧化物。从表中可知， TiO_2 和 PbO 给玻璃的 n 及 ν 以较高的数值。由于 TiO_2 具有较强的析晶倾向，从而限制了其使用。

表 1-7 各种氧化物及氟化物对玻璃的折射率及色散的影响

添 加 物	n	色 散	添 加 物	n	色 散
BaO	高	微小	Ta_2O_3	很高	大
CdO	很高	中等	Nb_2O_5	很高	大
WO_3	高	中等	La_2O_3	很高	小
TiO_2	很高	特大	ThO_2	很高	小
PbO	很高	很大	F_2	低	特小
Li_2O	低	小			

玻璃中 OH 含量对折射率也有明显的影响，一般 OH 含量增大时 n 值也增大，而石英玻璃的 n 值随 OH 含量增大而减小。

折射率的均匀程度不仅对光学玻璃，而且对平板玻璃和瓶罐玻璃也具有重要的意义，局部波动要求 Δn 约为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 。玻璃熔池大砖的溶解或残留的未熔化物质使玻璃产生很大的非均一性， $\Delta n \approx 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ ，相当于化学组成的偏差最大为 0.5%，平均为 0.1%。

b. 反射 按表面的粗糙程度，反射原则上可分为镜面反射及散光反射两种，后者又

称为漫射。粗糙度小于光波波长时为镜面反射,粗糙度大于光波波长时为散光反射。

由于入射角的不同,部分光线变成直线偏振光,反射光与折射光成 90° 夹角或 $n = \tan \alpha$ (布留斯特定律) 时偏振度达到最高值,偏振面与光的投射面垂直。

反射光强度与投射光强度的比值称为反射率, $I_R/I_0 = R$ 。光线垂直入射时反射率 R 为

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (1-17)$$

其他的入射方向可用角函数作为校正因数。折射率增大时, R 值增大。例如 $n=1.53$ (冕玻璃) 时 $R=4.3\%$, $n=1.65$ (重火石玻璃) 时 $R=6.1\%$ 。

玻璃表面涂上蒸汽沉积薄层可以在很大程度上减小反射率。对单层薄膜有下列规律:大折射率的 $\lambda/4$ 涂层一般会增大反射率,折射率小的则减小反射率。例如,在高折射率光学介质之间加上低折射率的 $\lambda/4$ 涂层却会增大反射率,这对粘接面很重要。如不希望粘接面上发生反射,就要求 $nd=\lambda_0/2$ 而不是等于 $\lambda_0/4$ 。

正常情况下,薄层 n_s 是比较小的,若能同时达到下列两个要求

$$n_s = (n_G)^{0.5} \text{ 及 } n_s d = \lambda_0/4 \quad (1-18)$$

则对波长为 λ_0 的光的反射率 $R=0$,而在 λ_0 邻近的光波区域 R 也很小。式中角标 s 为薄层, G 为玻璃, d 为薄层的厚度。

上述反射率的减小也就提高了透镜质量 (增大了光的强度以达到较好的反差)。用 SiO_2 、 MgF_2 、 CaF_2 等制成的薄膜层厚度约为 135nm 。还可采用多层薄膜组合,如 $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{ThO}_2$ 以进一步减小反射,在可见光谱范围内从 $4\% \sim 5\%$ 减小到 $0.3\% \sim 0.7\%$ 。

提高反射率也有与上述类似的情况,例如通过多层薄膜可达到在可见光范围内的反射接近于零,而在紫外及红外范围则几乎达到 100% 。对双层薄膜 ($n_s d = \lambda_0/4$) 适用的一般规律是:第一层 (从光入射一侧计算) 的折射率最大时增大反射率,第一层折射率最小时减小反射率。

薄层增大或减小反射的作用是由于光的干涉。薄层表面的反射光与薄层及主体玻璃间的交接面上的反射光发生干涉现象,按照光程 nd 的大小可使反射光的强度加强或减弱。

c. 吸收率及透过率 玻璃对可见光高度的透过率是其主要的价值性能。有时人们还要求玻璃对近紫外、红外、X射线具有一定的透过率。 $100 - D(\text{透过率}) = A(\text{吸收率})$ 。这些数值与光波波长、透过层厚度以及玻璃的组成有关。对一定波长的光,透过率与玻璃的化学组成、厚度 d 的关系可按兰伯特-贝尔法则计算

$$I = I_0 \exp(-\epsilon d C) \text{ 或 } \lg(I_0/I) = \lg(1/D) = 2.3 \epsilon d C \quad (1-19)$$

式中 D ——透过率, $D=I/I_0$;

C ——浓度, mol/L ;

ϵ ——消光系数, L/mol ;

d ——玻璃层厚度, cm 。

ϵ 由各着色组分的部分吸收率组合而成,因而可从 ϵ 的变化得出相应的化学组成变化,如化合价、配位数等。

SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等的透过率很大,由这些氧化物组成的玻璃其厚度在几个毫米时还能透过 $0.18\mu\text{m}$ 以及 $2 \sim 4\mu\text{m}$ 的光线。 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 ZnO 等只是稍微降低紫外及

红外区的透过率。CaO 及 MgO 在紫外区的吸收率较大，而在红外区较小。Al₂O₃ 提高红外区的透过率，但降低紫外区的透过率。PbO 及 Sb₂O₃ 严重降低紫外的透过率而不影响红外区。

颜色玻璃或带有某种“色调”的玻璃则多少不等而有选择性地影响透过率。玻璃的着色剂按颗粒大小有以下几种分类。

① 分子大小范围，0.1~0.5nm，如 Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、Gr⁶⁺、U⁶⁺、Nd³⁺、Pr³⁺ 等过渡元素及稀土元素。这些阳离子周围的情况（配位数及配位类型）对玻璃的透过率也有影响。

② 胶体颗粒大小，1~100nm，为 Au、Ag、Cu 等金属或 Cd、Cu 的硫化物、硒化物、硫硒化物所形成的胶体粒子，其形状、数量以及聚合程度可通过热处理（“发色”）加以控制。光敏玻璃也属于这一类型。

③ 显微镜可分辨的大小范围，0.1~10μm。如乳浊玻璃及珐琅等。

这种颗粒的大小已能将光线散射而呈现浑浊。例如 TiO₂、NaF、CaF₂ 导致白色乳浊。混合着色剂 Cr₂O₃+CoO+CuO 或 NiO+Fe₂O₃+MnO 可形成尖晶石型的固溶体而导致黑色乳浊。

绝大部分的颜色玻璃是在无色玻璃中加入金属氧化物制成，显示的颜色与基础玻璃的组成有关。在一般的钠钙玻璃的组成范围内颜色的变化并不大，但是在组成极端不同的玻璃中产生的色调也可能完全不同，原因是分子间相互作用的改变，化合价、配位数的不同以及多面体的扭曲等。与在水溶液中相同，玻璃中不同的氧化程度也会显示出不同的颜色。

d. 光散射 光散射是由于玻璃表面不平整而造成，也可能是由于表面有尘土沉积或被风化（形成硫酸钠、碳酸钠等）、将表面加工成花纹、毛面（机械处理或化学腐蚀）、或玻璃中含有折射率不相同的微粒（乳浊玻璃）等造成。光散射一般包含在微小颗粒上或粗糙表面上的衍射、折射、反射等，要准确描述不均匀表面的光散射或漫射的特点，必须了解散射特征曲线。这种曲线示出了平面从 0°~180°角的全部范围内发射的光强度变化。如果散射范围小于光波波长的 1/10，则主要是衍射，服从瑞利（Rayleigh）定律。

(4) 密度

玻璃的密度主要决定于玻璃的化学组成，分子量愈大的氧化物含量愈高时，玻璃的密度也愈大。如石英玻璃是由 SiO₂ 所组成，它的密度最小，约为 2.2g/cm³；而含大量氧化铅的重火石玻璃密度可达 6.5g/cm³；普通钠钙硅玻璃的密度约为 2.5~2.6g/cm³。

玻璃密度是一个比较敏感的性质。只要成分上发生微小的变化，密度就会立即反映出来，可以利用密度变化控制生产工艺。例如，石英砂的含水量容易变化，如在 3%~10% 内波动可导致玻璃密度产生 100×10⁻⁴g/cm³ 的变化。配料称量不准，料方计算错误，原料成分改变或粒度不好，错用其他碎玻璃，料仓存在漏洞，配合料在输送过程中分层及其他以外因素等，都可能引起密度的变化。

一般的普通硅酸盐玻璃以及工业上大量生产的玻璃品种都可从氧化物组成和一些特定因数 x_i 估算出密度及其他一系列玻璃性质。

$$x = \frac{1}{100} \sum x_i p_i \quad (1-20)$$

式中 p_i ——某种氧化物的质量分数；