

玻璃成分设计与调整

BOLI CHENG FEN

王承遇 陶 瑛 等编著

SHEJI YU TIAOZHENG



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

玻璃成分设计与调整

王承遇 陶 瑛 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

玻璃成分设计与调整/王承遇, 陶瑛等编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 11
ISBN 7-5025-7919-2

I. 玻… II. ①王…②陶… III. 玻璃-化学成分 IV. TQ171.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 138852 号

玻璃成分设计与调整

王承遇 陶 瑛 等编著

责任编辑: 窦 臻

责任校对: 陈 静 于志岩

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(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

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 32¼ 字数 803 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7919-2

定 价: 75.00 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

玻璃成分对玻璃材料或制品的性质、功能、制备、应用均起关键作用，国内外科技人员对玻璃成分的设计和调整均比较重视，有鉴于此，笔者曾于 1958 年编写了《玻璃成分》一书，由科学技术出版社出版，1960 年又由中国轻工业出版社出版了《仪器玻璃成分和原料处理》一书。半个世纪以来，玻璃科学技术发展迅速，特别是我国改革开放以来，玻璃成分设计已由摸索阶段、经验阶段向实验阶段和理论阶段发展，从 20 世纪 80 年代就开始应用计算机辅助设计，以后又建立了数据库、专家系统，应用了人工神经网络、类比学习等方法。笔者也有幸经历了这些发展阶段，1955 年笔者在华东化工学院任教时，开始进行玻璃成分的研究，1979 年起在大连轻工业学院指导研究生有关玻璃成分的论文。1988 年笔者与合作者完成了国家有关部委下达的轻量瓶玻璃成分的计算机优化设计，1998 年又完成了投影管玻璃成分设计的科研项目，经鉴定后，在实际生产中应用取得较好效果。同时笔者还担任一些工厂的技术顾问，对玻璃成分的改进提出了一些有益的建议。2002 年起应《玻璃与搪瓷》杂志编辑部的邀请，在该刊《讲座》的专栏内连续发表了“玻璃成分设计与调整”的文章，此外，我们还在国内外进行了玻璃成分方面的讲学。根据读者的要求，我们将这些科研报告、论文、技术报告加以整理，编写成《玻璃成分设计与调整》一书。

由于实用玻璃成分比较复杂，其结构还需深入探讨，根据性质和功能要求进行玻璃成分的理论设计还存在困难，所以目前仍都停留在经验和实验设计阶段，特别是中小型企业大都是用经验配方。为提高玻璃成分设计人员的技术水平，本书从玻璃成分与结构、性质之间关系出发，从玻璃成分计算玻璃性质入手，阐述玻璃成分设计和调整原理，既介绍经验方法、实验方法，又介绍了计算机辅助设计、数据库和专家系统，并以轻量瓶玻璃成分优化设计为例，详述计算和实验相结合的设计过程，以便于读者理解。根据科学发展观的要求，我们强调了设计玻璃成分时要做到节约资源和能源、保护环境，将环境指标结合产品功能、质量和成本作为设计成分的主导思想。对玻璃主要性质的计算均辅有例题，使读者易于掌握。书中还用大量篇幅叙述了平板玻璃、瓶罐玻璃、器皿玻璃、仪器玻璃、眼镜玻璃、有色玻璃、乳浊玻璃、医药用玻璃、电真空和电子玻璃等国内外文献上和工厂中实际应用的成分。本书不是单纯地罗列成分而是从玻璃性质和功能的要求出发，讲述如何根据玻璃的性质和功能要求来设

计和选择玻璃成分，对所列举的国内外成分尽可能介绍其性质和工艺性能，供选择应用。考虑到国内各地区发展的不平衡以及各企业之间技术水平的差异，对各类型玻璃成分采用兼收并蓄的方针，既有国际上最新的成分，也有长期应用的传统成分，读者可各取所需。

参加本书编写的还有大连轻工业学院汤华娟、柳鸣，辽宁省进出口检验检疫局卢琪，大连民族学院齐济，东华大学材料学院潘玉昆，中国硅酸盐学会展览公司郑菊芳，以及美国的王波 (Bo Wang)、陈芳 (Fan Chen)。汤华娟计算了全部例题，齐济进行了复核并校对了第 1 章至第 5 章。俄罗斯圣彼得堡大学 Г. Лепнев 博士为本书提供了一些宝贵资料，我们深表感谢，并祝贺我们的科研合作者 Г. Лепнев 博士获得我国政府颁发的友谊奖章和证书。

通常设计的玻璃成分为 100%，而玻璃样品的分析成分不一定是 100%，有的添加剂是在 100% 以外另加的，因此书中介绍的成分有时可能不足 100%，有时可能超过 100%。由于玻璃成分发展迅速，国外数据库中玻璃成分早已超过一百万个以上并以很快速度递增，本书难免挂一漏万，同时受水平和时间限制，书中不足和错误之处在所难免，希望读者惠于批评指正。

编著者

2005 年 10 月于大连轻工业学院

目 录

1 概论	1
1.1 玻璃成分的内涵	1
1.1.1 玻璃成分表示方式及其相互换算	1
1.1.2 玻璃成分的牌号与命名	6
1.2 形成玻璃的条件	7
1.2.1 玻璃结构的基本概念	7
1.2.2 元素和化合物形成玻璃的条件	10
1.2.3 玻璃形成范围	20
1.3 玻璃成分的分类	23
1.3.1 硅酸盐玻璃成分	24
1.3.2 硼酸盐玻璃成分	25
1.3.3 硼硅酸盐玻璃成分	25
1.3.4 铝酸盐玻璃成分	26
1.3.5 铝硅酸盐玻璃成分	26
1.3.6 铝硼硅酸盐玻璃成分	26
1.3.7 磷酸盐玻璃成分	26
1.3.8 硼磷酸盐玻璃成分	27
1.3.9 铝磷酸盐玻璃成分	27
1.3.10 钛酸盐玻璃成分	27
1.3.11 钛硅酸盐玻璃成分	27
1.3.12 碲酸盐玻璃成分	27
1.3.13 锗酸盐玻璃成分	28
1.3.14 钒酸盐玻璃成分	28
1.3.15 铋酸盐玻璃成分	28
1.3.16 砷酸盐玻璃成分	28
1.3.17 氧氮化合物玻璃成分	29
1.3.18 氟化物玻璃成分	29
1.3.19 氯化物、溴化物、碘化物玻璃成分	30
1.3.20 硫族化合物玻璃成分	31
1.3.21 卤素硫族化合物玻璃成分	31
1.3.22 硝酸盐、硫酸盐和醋酸盐玻璃成分	32
1.4 玻璃成分的发展	32
1.4.1 玻璃成分的沿革	32
1.4.2 玻璃成分的发展方向	34
2 玻璃成分与性质的关系及其计算	37
2.1 玻璃成分与性质关系	37
2.1.1 结构的键合度与结构键的强度	38
2.1.2 阳离子的价数、半径和配位数	39
2.1.3 离子极化程度	40
2.1.4 离子的堆积与排列	41
2.1.5 亚稳分相和分相形貌	41
2.2 根据玻璃成分计算性质的方法	42
2.2.1 阿本 (Аппен) 法	42
2.2.2 干福熹法	47
2.2.3 捷姆金娜 (Демкина) 法	51
2.2.4 抛物线方程法	55
2.2.5 置量换算法 (取代法)	57
3 根据玻璃成分计算玻璃主要性质	62
3.1 玻璃密度的计算	62
3.2 玻璃热学性质的计算	65
3.2.1 玻璃热膨胀系数的计算	65
3.2.2 玻璃热容的计算	74
3.2.3 玻璃热导率的计算	75
3.2.4 玻璃热稳定性的计算	78
3.3 玻璃光学性质的计算	80
3.3.1 玻璃光学常数的计算	80
3.3.2 玻璃吸收 X 射线和 γ 射线性质的计算	85
3.3.3 玻璃吸收中子性质的计算	90
3.4 玻璃机械性质的计算	95
3.4.1 玻璃强度的计算	95
3.4.2 玻璃脆性的计算	98
3.4.3 玻璃弹性模量、切变模量和泊松比的计算	99

3.4.4 玻璃硬度的计算	104	3.7 玻璃熔体性质的计算	115
3.5 玻璃电学性质的计算	107	3.7.1 玻璃黏度的计算	115
3.5.1 玻璃电阻率的计算	107	3.7.2 玻璃表面张力的计算	125
3.5.2 玻璃介电常数的计算	109	3.7.3 玻璃熔化温度的计算	127
3.5.3 玻璃介质损耗的计算	110	3.8 玻璃析晶性能的计算	136
3.5.4 玻璃 T_{K-100} 值的计算	111	3.9 用计算机进行玻璃性质的计算	142
3.6 玻璃化学稳定性的计算	112		
4 玻璃成分的设计方法	148		
4.1 玻璃成分设计原则	148	4.2.2 玻璃成分的计算机模拟设计	157
4.1.1 玻璃成分设计的重要性	148	4.2.3 玻璃成分的计算机优化设计	158
4.1.2 玻璃成分设计的原则	149	4.2.4 利用数据库进行玻璃成分设计	168
4.2 玻璃成分的设计方法	153	4.2.5 利用专家系统进行玻璃成分设计	170
4.2.1 玻璃成分的经验设计	154		
5 玻璃成分的调整方法	172		
5.1 玻璃成分调整的依据	172	成分调整	185
5.1.1 提高玻璃的性质	172	5.2.3 按碎玻璃用量进行玻璃成分调整	188
5.1.2 改善玻璃的工艺性能	172	5.2.4 按脱色要求进行玻璃成分调整	193
5.1.3 调整玻璃色泽, 减少色差	172	5.2.5 按耐火材料的侵蚀量进行玻璃成分调整	201
5.1.4 降低成本的要求	172	5.2.6 按氧化还原指数进行玻璃成分的调整	203
5.1.5 符合绿色生产要求	173		
5.2 玻璃成分调整方法	173		
5.2.1 按玻璃性能变化进行成分调整	174		
5.2.2 按玻璃成分中有关组分挥发量进行			
6 平板玻璃成分	207		
6.1 浮法玻璃成分	208	6.4.1 薄平板、超薄平板和极超薄平板玻璃的性能和制备	222
6.1.1 浮法玻璃对成分的要求	208	6.4.2 薄玻璃和超薄玻璃成分	224
6.1.2 浮法玻璃成分的类型	209	6.5 有色贴层平板玻璃成分	227
6.2 拉制法玻璃成分	215	6.5.1 有色贴层平板玻璃的特点	227
6.2.1 垂直有槽引上法玻璃成分	215	6.5.2 有色贴层平板玻璃成分	227
6.2.2 垂直无槽引上法玻璃成分	218	6.6 整体着色吸热平板玻璃成分	228
6.2.3 水平拉制玻璃成分	219	6.6.1 整体着色平板玻璃的特点	229
6.3 压延玻璃成分	220	6.6.2 整体着色平板玻璃成分	231
6.3.1 压延玻璃的特点	220	6.7 透过或吸收紫外线平板玻璃成分	234
6.3.2 压延法玻璃成分	221	6.8 防火平板玻璃成分	236
6.4 薄平板、超薄平板和极超薄平板玻璃成分	222	6.9 超白平板玻璃成分	238
7 瓶罐玻璃成分	240		
7.1 瓶罐玻璃的品种和分类	240	7.3 各种瓶罐玻璃成分	245
7.2 瓶罐玻璃成分要求	241	7.3.1 钠钙瓶罐玻璃成分	246

7.3.2 高钙瓶罐玻璃成分	251	7.3.3 高铝瓶罐玻璃成分	257
----------------------	-----	----------------------	-----

8 器皿玻璃成分 260

8.1 器皿玻璃品种	260	8.3.4 无铅晶质玻璃成分	274
8.1.1 按用途分类	260	8.4 耐热餐具、炊具玻璃成分	279
8.1.2 按功能分类	260	8.4.1 耐热餐具、炊具分类	279
8.1.3 按制造方法分类	261	8.4.2 耐热餐具、炊具玻璃的性能要求	279
8.2 普通器皿玻璃成分	261	8.4.3 高硼硅酸盐玻璃成分	281
8.2.1 对普通器皿玻璃成分的要求	261	8.4.4 着色高硼硅酸盐玻璃成分	283
8.2.2 普通器皿玻璃成分	263	8.4.5 耐热乳白玻璃成分	284
8.3 晶质玻璃成分	267	8.4.6 耐热高强叠层玻璃成分	286
8.3.1 铅晶质玻璃成分的特点和分类	268	8.4.7 耐热微晶玻璃成分	288
8.3.2 高铅晶质玻璃成分	269		
8.3.3 低铅和中铅晶质玻璃成分	271		

9 仪器玻璃成分 293

9.1 对仪器玻璃的要求和分类	293	9.4.2 无硼仪器玻璃成分	320
9.1.1 对仪器玻璃的要求	293	9.5 灯工玻璃与厚壁制品玻璃成分	321
9.1.2 仪器玻璃的分类	296	9.5.1 硬质灯工玻璃成分	322
9.2 特硬质玻璃成分	298	9.5.2 软质灯工玻璃成分	323
9.2.1 硼硅酸盐仪器玻璃成分	298	9.5.3 厚壁制品玻璃成分	323
9.2.2 高铝无碱硼硅酸盐玻璃成分	311	9.6 温度计玻璃成分	323
9.3 硬质玻璃的成分与性能	313	9.6.1 温度计玻璃的型号、种类与要求	324
9.3.1 高硼硬质玻璃成分	313	9.6.2 温度计玻璃成分	325
9.3.2 少硼硬质玻璃成分	315	9.7 特殊仪器玻璃成分	330
9.3.3 无碱玻璃与低碱玻璃成分	316	9.7.1 耐碱仪器玻璃成分	330
9.4 一般仪器玻璃成分与性能	318	9.7.2 耐氢氟酸玻璃成分	333
9.4.1 低硼仪器玻璃成分	318		

10 眼镜玻璃成分 335

10.1 眼镜玻璃的性能与分类	335	10.5.2 光色玻璃的特性和成分	343
10.1.1 眼镜玻璃的性能	335	10.6 有色眼镜玻璃成分	346
10.1.2 眼镜玻璃的品种	336	10.6.1 遮阳眼镜玻璃成分	347
10.2 白托眼镜玻璃成分	336	10.6.2 工业护目镜玻璃成分	349
10.3 克罗克斯和克罗赛脱眼镜玻璃成分	338	10.6.3 激光护目镜玻璃成分	350
10.4 高折射率、低密度眼镜玻璃成分	340	10.6.4 电影看光镜玻璃成分	350
10.5 光致变色眼镜玻璃成分	342	10.6.5 彩电防疲劳高折射率低密度眼镜玻璃成分	352
10.5.1 光致变色原理	342		

11 有色玻璃成分 354

11.1 有色玻璃的颜色表示方法	354	11.1.2 CIE 色度图与色坐标	355
11.1.1 颜色三属性	354	11.1.3 孟塞尔 (Munsell) 色系	359

11.1.4	CIE Lab 颜色空间与色差	361	11.4.3	绿色玻璃成分	384
11.2	有色玻璃着色机理及影响因素	363	11.4.4	黄色、琥珀色玻璃成分	387
11.2.1	离子着色机理及影响因素	366	11.4.5	茶、褐色玻璃成分	392
11.2.2	半导体化合物微晶着色机理及 影响因素	372	11.4.6	橙色、红色玻璃成分	393
11.2.3	胶体着色机理及影响因素	375	11.4.7	黑色玻璃成分	399
11.3	有色玻璃的分类	377	11.4.8	灰色玻璃成分	400
11.4	有色玻璃成分	377	11.5	金星玻璃成分	402
11.4.1	紫色玻璃成分	378	11.5.1	铬金星玻璃成分	402
11.4.2	蓝色玻璃成分	381	11.5.2	铜金星玻璃成分	404
			11.5.3	铁金星玻璃成分	405
12	乳浊玻璃成分	407			
12.1	乳浊玻璃的分类	407	12.2.2	分相乳浊	415
12.1.1	按乳浊的机理分类	407	12.2.3	微小气泡乳浊	415
12.1.2	按乳浊的程度分类	407	12.3	乳浊玻璃的成分	416
12.1.3	按透明度分类	407	12.3.1	氟化物乳浊玻璃成分	417
12.1.4	按颜色分类	407	12.3.2	磷酸盐乳浊玻璃成分	423
12.1.5	按晶粒大小分类	407	12.3.3	氧化物乳浊玻璃与混合乳浊 玻璃成分	427
12.1.6	按乳浊剂的种类分类	409	12.3.4	分相乳浊玻璃成分	429
12.1.7	按应用范围分类	409	12.3.5	未熔颗粒乳浊玻璃成分	431
12.2	玻璃乳浊的机理	410	12.3.6	彩色乳浊玻璃成分	432
12.2.1	晶粒乳浊	413			
13	医药用玻璃成分	437			
13.1	对医药用玻璃的要求和分类	437	13.2.3	钡硼硅酸盐系统安瓿玻璃 成分	444
13.1.1	对医药用玻璃性质的要求	437	13.2.4	锌硼硅酸盐系统安瓿玻璃 成分	446
13.1.2	医药用玻璃的工艺特点和 要求	440	13.2.5	锆硼硅酸盐系统安瓿玻璃 成分	447
13.1.3	医药用玻璃的分类	441	13.2.6	有色安瓿玻璃成分	447
13.2	安瓿玻璃成分	441	13.3	中性玻璃成分	448
13.2.1	安瓿的脱片和晕环	442			
13.2.2	钙硼硅酸盐系统安瓿玻璃 成分	443			
14	电真空玻璃和电子玻璃成分	452			
14.1	对电真空玻璃和电子玻璃成分的 要求	452	14.1.5	保持高的气密性和在器件工作 时玻璃不放出气体	453
14.1.1	良好的封接和热加工性能	452	14.1.6	达到要求的红外、紫外与 可见光选择性吸收	453
14.1.2	高的电绝缘性和低的介质 损耗	452	14.2	封接玻璃成分	453
14.1.3	较高的机械强度和热冲击性	452	14.2.1	封接玻璃的封接方式	453
14.1.4	良好的化学稳定性和耐填充气体 与蒸气侵蚀	453	14.2.2	钨组玻璃成分	456
			14.2.3	钼组封接玻璃成分	458

14.2.4 铂组封接玻璃成分	460	14.4.1 对阴极射线管玻璃成分的要求	477
14.2.5 铁和铁合金封接玻璃成分	462	14.4.2 黑白显像管玻璃成分	480
14.2.6 中间过渡封接玻璃成分	463	14.4.3 彩色显像管玻璃成分	482
14.3 电光源玻璃成分	466	14.4.4 投影管玻璃成分	486
14.3.1 白炽灯玻璃成分	467	14.5 焊料玻璃成分	488
14.3.2 荧光灯玻璃成分	470	14.5.1 非结晶焊料玻璃	489
14.3.3 特灯玻璃成分	473	14.5.2 结晶性焊料玻璃	495
14.4 阴极射线管 (CRT) 玻璃成分	477		

参考文献	500
------------	-----

1 概论

玻璃是具有玻璃化转变温度 (T_g) 的非晶态固体 (non-crystalline solids), 包括无机玻璃、有机玻璃和金属玻璃 3 大类型。由于金属玻璃属于金属学科与冶金类, 有机玻璃属于高分子科学与工程, 金属玻璃和有机玻璃的性质、功能与制备方法与无机玻璃有较大区别, 而无机玻璃有悠久的历史, 在理论研究和工业制造方面均已形成独立的体系, 为有别于金属玻璃和有机玻璃, 将其界定为无机非金属材料, 本书即按此范围阐述。

传统的玻璃是指熔融体在冷却过程中黏度逐渐增大并硬化而不结晶的一类无机非金属材料, 它们是在熔融时能形成网络结构的氧化物, 如氧化硅、氧化硼、氧化磷等。随着高新技术的发展, 要求具有特殊性质和功能的先进材料, 于是新玻璃就应运而生。新玻璃在性质和功能上比传统玻璃有了突破, 组成已不限于氧化物, 而是采用了非氧化物, 如硫族化合物、卤化物、氮化物等, 结构也不完全是网络, 制备上不仅用了熔融急冷法, 而且还采用蒸发、溅射、反应沉积、高能辐射损伤、强冲击波作用、缓慢机械作用、溶胶-凝胶和电化学等非传统方法。本书以传统玻璃为主。

1.1 玻璃成分的内涵

玻璃成分是指玻璃中所含元素和化合物的种类与比例, 严格地讲, 应称为化学组成更合适, 通常简称为成分或组成。玻璃成分为玻璃科学与工程 4 大要素 (成分/结构、性质、功能/使用效能、合成/制备) 之首, 成分是本质的, 是影响玻璃结构、性质和功能的内因, 成分对结构、性质和功能起决定性作用, 合成和制备方法也要根据成分来确定, 当然也不应否定其他 3 要素对成分的影响, 但这些应属于外因。玻璃成分应保证通过合适的制备方法, 以破坏晶体的有序结构而进行无序化, 得到非晶态固体。

1.1.1 玻璃成分表示方式及其相互换算

有关文献上对玻璃成分的表示方式并不统一, 有多种表示方式, 各种表示方式之间关系和相互换算虽然是最基本的知识, 但能否正确表示和换算, 对玻璃科研和生产都是十分重要的, 故在此加以介绍。

1.1.1.1 玻璃成分的表示方式

制造传统玻璃的古老作坊, 通常用原料的配比作为玻璃成分来进行生产, 如钠钙玻璃器皿所用原料配合量为: 石英砂 100、纯碱 35、碳酸钾 10、硝酸钾 3、亚砷酸 0.5, 此种原料配比就称为配方, 一般以石英砂 (或硅石粉) 为 100, 得出其他组成的相对数量, 用质量分

数表示, 不加质量单位, 配料时可用克、千克、吨, 也可用斤、两或磅、盎司, 任意选取。有了此种配方, 即可“按方抓药”, 进行玻璃生产, 使用方便, 对工人的技术水平要求不高, 目前国内小厂和国外一些作坊中仍在应用。一般国外原料成分是很稳定的, 这种“按方抓药”形式是可行的, 因为国外的原料基地可提供成分和含水率都很稳定的各种原料。但在原料成分和含水率均经常波动的我国工厂, 用这样的配方作为玻璃生产的原料用量是明显不合理的, 也是不科学的, 因为同一种矿物原料由于产地不同、选矿方法不同, 含有的成分相差就比较大, 特别如长石, 有的产地含 Al_2O_3 18%、 $\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\cdots)$ 13%, 也有产地含 Al_2O_3 22%、 R_2O 15% 的, 所以同一用量, 不同产地的长石, 引入的 Al_2O_3 和 R_2O 就不相同。再如天然石英砂自然堆放储存, 不同季节的含水率相差较大, 这样同一用量的石英砂, 不同季节引入的 SiO_2 量就有差异, 实际上就引起了玻璃成分的波动。此外矿渣、尾矿等本身的成分波动就更大。

近代玻璃成分采用下列几种表示方式。

(1) 质量分数 (mass fraction) 是最常用的成分表示方法, 我国过去称其为重量百分率 (wt%), 如式 (1-1) 所示

$$p_i = \frac{w_i}{\sum p_i} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中 p_i ——玻璃中成分 i 的质量分数 (%) ;

w_i ——玻璃中成分 i 的质量含量 ;

$\sum p_i$ ——玻璃中所有成分质量含量的总和。

在研究玻璃成分与性质之间的关系时, 如采用质量分数, 往往混乱了成分和性质的规律, 因为性质和质量分数之间并不呈线性关系。

(2) 摩尔分数 (mole fraction) 以往玻璃文献上常用克分子百分率, 因为法定计量单位已不用克分子而改用摩尔 (mol), 故也不能用克分子百分率了。摩尔分数也可采用克分子百分率的计算公式

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中 N_i ——玻璃中成分 i 的摩尔分数 (%) ;

n_i ——成分 i 的摩尔数 ;

$\sum n_i$ ——玻璃中所有成分摩尔数总和。

学者们在研究玻璃成分与性质关系时, 参考了物理化学的基本理论, 任何一种处于相同条件下的纯物质, 其容量性质都具有加和性; 对于理想的混合物, 它们的质量、体积、内能和焓也等于各纯物质相应容量性质的代数和。对于非理想的多组分均相体系的容量性质则等于各组分该性质的偏摩尔量与其物质的量之积的代数和, 即

$$X = X_1 N_1 + X_2 N_2 + X_3 N_3 + X_4 N_4 + \cdots + X_k N_k \quad (1-3)$$

式中 X ——混合体系任一容量性质 ;

$X_1, X_2, X_3, \cdots, X_k$ ——体系各组分 1、2、3、 $\cdots$ 、 k 的偏摩尔量 ;

$N_1, N_2, N_3, \cdots, N_k$ ——体系各组分 1、2、3、 $\cdots$ 、 k 的摩尔分数。

上式中引入偏摩尔量 (partial molar quantity), 是指在保持体系温度、压力及组成不变的情况下, 每增加 dN_B mol 的物质 B 所引起体系容量性质 X 的变化, 可用式 (1-4)、式 (1-5) 表示

$$\left(\frac{\partial X}{\partial N_B}\right)_{T,P,\Sigma N_i} = X_B \quad (1-4)$$

$$dX = \sum_{B=1}^k X_B dN_B \quad (1-5)$$

式中 X_B ——温度 T 、压力 P 、组成 (N_1 、 N_2 、 $\dots$ 、 N_i) 时, 物质 B 的某种容量性质 X 的偏摩尔量;

X ——体系的任一容量性质;

N_B ——体系中物质 B 的摩尔分数。

玻璃不是均相体系, 其结构比较复杂, 应用式 (1-3) 的偏差比较大, 但学者们根据实验求出各性质的偏摩尔体积, 实际上只是一个实验系数, 可以得出玻璃性质与成分的摩尔分数呈线性关系, 采用成分的摩尔分数计算玻璃性质比较精确。虽然成分的摩尔分数计算不能直接进行配方计算, 需要换算成质量分数, 就要多一道计算手续, 但摩尔分数与玻璃性质依从关系更具有规律性, 所以仍经常应用。

(3) 摩尔比 (mole ratio) 化学中摩尔比是指溶质 B 物质的量与溶剂物质的量之比, 用 γ_B 表示。玻璃成分的摩尔比与此概念不同, 它是将各成分的量换算成摩尔数, 再列出相互之间摩尔数的比例, 此种表示方法与陶瓷釉的釉式 (赛格尔式) 相似, 如有一种玻璃各成分的摩尔数为 $0.209\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.209\text{CaO} \cdot 1.254\text{SiO}_2$, 将碱金属氧化物为基准, 令其为 1, 将其其他成分的摩尔数除以碱金属氧化物的摩尔数, 就得到 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 的摩尔比表达式。有的学者曾称其为分子式, 由于玻璃不是化合物, 用摩尔比作为分子式是不确切的。与釉式也不完全相同, 赛格尔将釉中相关数量不同的氧化物排列在一起, 根据它们在釉中的作用分为 3 组: 第 1 组为碱性氧化物包括碱金属氧化物 (如 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 等) 和碱土金属氧化物 (如 CaO 、 MgO 、 SrO 、 PbO 、 BaO 、 ZnO 等), 主要起软熔剂和硬熔剂作用; 第 2 组为中性氧化物 R_2O_3 (如 Al_2O_3); 第 3 组为酸性氧化物 RO_2 (主要指 SiO_2), 并规定将第 1 组氧化物之和为基准, 令其为 1, 将其他氧化物的摩尔数除以碱性氧化物的摩尔数, 即得到釉式为 $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 。众所周知, 釉也是玻璃态, 用釉式来表示玻璃成分, 理论上是可以的。当然, 将成分划分为碱性、中性和酸性不是十分确切的, 有些氧化物在玻璃中的作用比较复杂, 很难将其简单分组。

用摩尔比来表示玻璃成分有其优点, 既可预测玻璃的性质, 也可便于各种玻璃之间对比, 特别是有利于比较不同玻璃成分之间的性质, 因为对比的成分中的碱金属氧化物已保持不变, 从其他成分的变化, 就可估计出玻璃性能的变化。如 $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 和 $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot 2.8\text{SiO}_2$ 相比, 很明显看出, 前者比后者难熔, 黏度、软化点、转变温度、退火温度、化学稳定性、热稳定性均高, 而膨胀系数低。

在探讨加入不同成分对玻璃性质影响时, 常用摩尔比这种表示方法。如研究卤化铜含量变化对玻璃离子导电率和结构影响时, 所用的成分为 $z\text{CuX} \cdot (50 - z/2)\text{Cu}_2\text{MoO}_4 \cdot (50 - z/2)\text{Cu}_3\text{PO}_4$, 式中 X 代表 I 、 Br 、 Cl , z 代表不同含量, 也就是用不同数量 z 的卤化铜 (CuI 、 CuBr 、 CuCl) 代替 $z/2\text{Cu}_2\text{MoO}_4$ 和 $z/2\text{Cu}_3\text{PO}_4$ 时玻璃离子导电率 $\sigma(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ 的变化。

(4) 原子分数 (atomic fraction) 也称原子百分率, 指组成玻璃的原子分数, 主要用于特种玻璃, 如 $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ 和 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 的红外夜视玻璃、 $\text{Se}_{18}\text{Te}_{40}\text{As}_{35}\text{Ge}_7$ 的电子阈值开关玻璃; 又如超导体玻璃成分为 $\text{Y}_{10.5}\text{Si}_{17.6}\text{Al}_{11.7}\text{O}_{54}\text{N}_{6.5}$, 这些都是原子分数, 当然也可写成 $\text{Y } 10.5\%$ 、 $\text{Si } 17.6\%$ 、 $\text{Al } 11.7\%$ 、 $\text{O } 54\%$ 、 $\text{N } 6.5\%$ (原子分数)。其他玻璃用电子探

针 (EMPA) 或能谱仪 (EDAX) 进行成分分析, 如 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 玻璃, 用 SEM 附带 EDAX 分析后其原子分数为 P 38.24%、O 52.28%、K 5.64%、Al 3.74%。

(5) 阳离子相对分数 (阳离子分数) 美国一些文献上用阳离子分数 f_{Me} 表示玻璃成分。 f_{Me} 为每种阳离子 Me 与氧离子的原子比, 即

$$f_{\text{Me}} = \frac{\text{Me}}{\text{O}} \quad (1-6)$$

如钠钙硅酸盐玻璃成分 (阳离子分数) $\text{Na}_{0.25}$ 、 $\text{Ca}_{0.125}$ 、 $\text{Si}_{0.375}$ 、O。

当采用 f_{Si} 为硅原子与氧原子之比, 即 $f_{\text{Si}} = \text{Si}/\text{O}$, 反映了结构中硅氧骨架的键合度, 同一 f_{Si} 值的玻璃, 结构上是相同的, 因而有其理论价值。

(6) 硅酸盐摩尔分数 以玻璃中形成的各种硅酸盐所占的摩尔分数表示, 如玻璃成分为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (摩尔比), 可形成 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 与 CaSiO_3 的硅酸盐, 则其硅酸盐摩尔分数为 $0.5\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{CaSiO}_3$ 。此种成分表示法, 只能用于硅酸盐玻璃, 而且局限于简单的成分系统, 如含有很多组分, 就难确定形成何种硅酸盐, 因此不常应用。

同一成分不同的表示方法对照如下:

质量分数	Na_2O 20.62% CaO 18.66% SiO_2 60.72%
摩尔比	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
摩尔分数	Na_2O 20% CaO 20% SiO_2 60%
原子分数	$\text{Na}_{0.143}$ $\text{Ca}_{0.071}$ $\text{Si}_{0.214}$ $\text{O}_{0.572}$
阳离子分数	$\text{Na}_{0.25}$ $\text{Ca}_{0.125}$ $\text{Si}_{0.375}$ O
硅酸盐摩尔分数	$0.5\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{CaSiO}_3$

除了上述 6 种成分表示方法以外, 还有硅酸盐质量分数、容积分数等方式, 由于这些表示方法有一定的局限性, 应用不广泛, 故在本书中不加阐述。

1.1.1.2 不同成分表示方式之间的换算

在玻璃科学和工程中常常遇到不同成分表示方式之间的互换问题, 如生产中一般采用质量分数, 而一些性质计算中往往采用摩尔分数, 下面介绍常用的质量分数、摩尔分数、原子分数之间的互换。

(1) 由质量分数换算为摩尔分数 为了将玻璃成分从质量分数换算成摩尔分数, 首先要计算出玻璃中所有组分的摩尔数, 例如对于组分 i 的摩尔数为

$$n_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (1-7)$$

式中 n_i ——组分 i 的摩尔数;

p_i ——组分 i 的质量分数;

m_i ——组分 i 的相对分子质量。

然后按式 (1-8) 计算摩尔分数 N_i

$$N_i = \frac{n_i \times 100}{\sum n_i} \% \quad (1-8)$$

式中 N_i ——组分 i 的摩尔分数 (%);

$\sum n_i$ ——玻璃中所有组分的摩尔总数。

以几种实用玻璃为例, 将质量分数换算为摩尔分数的计算过程与结果列于表 1-1。

表 1-1 实用玻璃成分的质量分数换算为摩尔分数的计算过程与结果

玻璃种类	成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	Sb ₂ O ₃	SO ₃	总和
	相对分子质量	60	102	69.6	56	40.3	153.3	81.37	61.98	94.2	291.5	80	
浮法平板玻璃	质量分数/%	71.41	0.60		9.62	4.01			14.02	0.03		0.31	100
	摩尔数	1.1902	0.0059		0.1718	0.0992			0.2262	0.0003		0.0039	1.6975
	摩尔分数/%	70.11	0.35		10.12	5.85			13.32	0.02		0.23	100
硼硅酸盐玻璃	质量分数/%	80.00	3.00	10.00	1.00	1.00			5.00				100
	摩尔数	1.3333	0.0294	0.1437	0.0178	0.0248			0.0807				1.6297
	摩尔分数/%	81.81	1.80	8.82	1.10	1.52			4.95				100
光学玻璃	质量分数/%	69.00	2.52		8.00		2.00	3.5	8.00	9.00	0.5		100
	摩尔数	1.150	0.0247		0.1429		0.0131	0.0430	0.1291	0.0955	0.0017		1.5752
	摩尔分数/%	73.00	1.50		9.07		0.83	2.73	8.19	6.07	0.11		100
钠钙硅玻璃	质量分数/%	73.33			11.10				12.27	0.78			100
	摩尔数	1.2222			0.1982				0.1979	0.0083			1.6513
	摩尔分数/%	74.01			12.00				11.99	0.50			100

(2) 由摩尔分数换算为质量分数 由于计算配方时需要质量分数, 故由摩尔分数换算为质量分数也很有必要。首先计算出已知玻璃的各组分的质量含量, 分别将每个组分的摩尔分数乘以该组分的相对分子质量, 即

$$p_i = N_i m_i \quad (1-9)$$

式中 p_i ——组分 i 的质量含量;

N_i ——组分 i 的摩尔分数;

m_i ——组分 i 的相对分子质量。

有了各组分的质量含量, 然后按式 (1-1) $p_i = \frac{P_i}{\sum P_i} \times 100\%$, 可分别计算出各组分的质量分数。

$$p_i = \frac{N_i m_i \times 100}{\sum N_i m_i} \% \quad (1-10)$$

玻璃成分由摩尔分数换算为质量分数的具体计算见表 1-2。

(3) 由摩尔分数换算为摩尔比 如摩尔分数为 Na₂O 20%、CaO 20%、SiO₂ 60% 的玻

表 1-2 玻璃成分由摩尔分数换算为质量分数的计算过程和结果

玻璃种类	成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	Sb ₂ O ₃	SO ₃	总和
	相对分子质量	60	102	69.6	56	40.3	153.3	81.37	61.98	94.2	291.5	80	
浮法平板玻璃	摩尔分数/%	70.11	0.35		10.12	5.85			13.32	0.02		0.23	100
	质量含量	4206.6	35.7		566.72	235.755			825.57	1.884		18.4	5890.63
	质量分数/%	71.41	0.60		9.62	4.00			14.02	0.03		0.31	100
硼硅酸盐玻璃	摩尔分数/%	81.81	1.80	8.82	1.10	1.52			4.95				100
	质量含量	4908.6	183.6	613.872	61.6	61.256			306.801				6135.73
	质量分数/%	80.00	3.00	10.00	1.00	1.00			5.00				100
光学玻璃	摩尔分数/%	73.00			9.07		0.83	2.73	8.19	6.07	0.11		100
	质量含量	4380			507.92		127.239	222.14	507.616	571.794	32.065		6348.77
	质量分数/%	69.00			8.00		2.00	3.5	8.00	9.00	0.5		100
钠钙硅玻璃	摩尔分数/%	74.01	1.50		12.00				11.99	0.5			100
	质量含量	4440.6	153		672				743.14	47.1			6055.84
	质量分数/%	73.33	2.52		11.10				12.27	0.78			100

璃,也就直接可以写成摩尔比为 $0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 0.6\text{SiO}_2$,各成分都除以 0.2,即表示摩尔比为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 的玻璃。

(4) 由摩尔比换算为原子分数 根据成分的摩尔比,先计算出原子数,将各原子数相加,得出总原子数,然后各成分的原子数除以总原子数,即可求出原子分数。如 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 的成分,其中 Na 原子数为 2, Ca 原子数为 1, Si 原子数为 3, O 原子数为 $1+1+6=8$,总原子数为 $2+1+3+8=14$ 。Na 的原子分数为 $2/14=0.143$, Ca 的原子分数为 $1/14=0.071$, Si 的原子分数为 $3/14=0.214$, O 的原子分数为 $8/14=0.572$,从而得出玻璃成分以原子分数表示为 $\text{Na}_{0.143}\text{Ca}_{0.071}\text{Si}_{0.214}\text{O}_{0.572}$ 或 $\text{Na}_{14.3}\text{Ca}_{7.1}\text{Si}_{21.4}\text{O}_{57.2}$ 。

如果是质量分数要换算为原子分数,就要先将质量分数换算为摩尔分数,再换算为摩尔比,进而由摩尔比换算成原子分数。反之,从原子分数换算为质量分数,也先换算为摩尔比,再换算为摩尔分数,进而换算为质量分数。

随着电脑的普及,20 世纪 80 年代国内已出现了玻璃成分质量分数和摩尔分数间的相互换算软件;上述换算用 Excel 来计算也是非常快捷而准确的;就是用计算器计算,在运算过程中,小数点后取 4 位数,最终结果则取小数点后 2 位数的准确性也很好。表 1-2 实际就是表 1-1 的还原,极个别的小数后 2 位数略有差异,基本还原一致。

1.1.2 玻璃成分的牌号与命名

为了研究、生产和应用的方便,玻璃研制者或所在单位将某品种玻璃加以命名为某牌号,该牌号常常包括玻璃成分、性质与功能。玻璃牌号的命名方法有多种形式:有以行政单位或行业进行系统命名的,作为标准颁布;有以公司名称加数字命名的;有单纯以牌号命名的;有以研制日期命名的;有以研制的次数或试样编号命名的;也有综合命名的。

以标准形式命名并颁布进行推广的,当数我国原第四机械工业部所制定的电真空玻璃牌号和电光源玻璃牌号的命名方法,至今仍在应用。SJ 666~688—73 为电真空玻璃牌号的部标准,此牌号命名方式由 4 部分组成:第 1 部分为电真空玻璃的代表符号,第 2 部分为分组名称与代表符号,第 3 部分为间隔横线(每种牌号都有),第 4 部分为玻璃序号。举例如下:①DW-211 玻璃, D 为第 1 部分是电真空玻璃代号, W 为第 2 部分是钨组玻璃代号,之后是间隔线“-”, 211 为第 4 部分是钨组玻璃中的序号;②DB-401 玻璃, D 为电真空玻璃, B 为铂组玻璃, 401 是铂组玻璃中的序号。采用此种命名方法,在标准 SJ 666~688—73 中,立即可以迅速、准确地找到某牌号玻璃的成分和理化性能指标,这是很有系统性、科学性和实用性的命名方法。同样 ZB K70 008.1—89(至 ZB K70 008.11—89)的电光源玻璃牌号的行业标准,基本类似,例如牌号为 DGB-431 玻璃,是电光源铂组玻璃中序号为 431 的玻璃, DG 为电光源玻璃代号, B 为铂组玻璃代号, 431 是铂组玻璃中的序号,在此行业标准中,可以方便地找到某牌号电光源玻璃的成分和理化性能指标。

采用性能命名的玻璃,如 BOROFLOAT 33 玻璃、BG 32 玻璃、Ultraviol 玻璃、Sunlit 玻璃、Pyrostop 玻璃等。BOROFLOAT 33 为线膨胀系数 $33 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的硼硅酸盐浮法平板玻璃成分;BG 32 为北京玻璃仪器厂线膨胀系数 $32 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的硼硅酸盐玻璃成分;Ultraviol 是紫外线 ultraviolet 的缩写, Ultraviol 玻璃即透紫外线玻璃成分;Sunlit 是日光 sunlight 的缩写, Sunlit 玻璃即透紫外线玻璃成分;Pyrostop 玻璃为耐高温或防火玻璃成分。

以地区或城市名字命名的玻璃,如 Thüringen 玻璃、Bohemia 玻璃、Murano 玻璃等。Thüringen (Thuringia) 译为图林根,是德国北方历史地区名称,此玻璃为钠钙玻璃成分。

Bohemia 译为波希米亚,是捷克历史地区名称,指钾-钙硅酸盐晶质玻璃成分。Murano 译为穆拉诺,是意大利威尼斯市北部威尼塔泻湖上的小岛,古代玻璃器皿很出名,Murano 玻璃包括一系列成分,如 Murano 22 为含 B_2O_3 、 ZnO 的硅酸盐玻璃成分。

以公司或工厂名称加上数字命名,也是很常见的,如美国康宁公司的一系列玻璃的命名,是由公司名称 Corning 加上 4 位数字组成的编码,第 1 位数从 0 到 9,即分为 10 个序列,0×××、1×××、2×××、3×××、4×××、5×××、6×××、7×××、8×××、9×××,各序列中玻璃成分的数量不等,其中玻璃成分数量最多的为 7××× 序列,如 Corning 7050、Corning 7052、Corning 7207、Corning 7330、Corning 7510、Corning 7720、Corning 7740、Corning 7900 等,每个序列中均有很多编码空缺,容后补充。在序列以后还有实验编号、牌号等,如著名的 Corning 7740,牌号为 Pyrex,实验室编号 G-726-MX。又如德国耶那玻璃厂将玻璃命名为 Jena 16Ⅲ、Jena 59Ⅲ、Jena 1477Ⅲ等,其中Ⅲ为化学稳定性等级;有的再加牌号,如 Jena Duran 2956Ⅲ、Jena Durax 3817Ⅲ、Jena Supremax 2950Ⅲ等,Duran、Durax、Supremax 均为牌号;还有的加以品种名称,如 Jena Geräte 20,Geräte 为德文烧杯之意;也有的加以科学家的名字,如 Jena Schott,Schott 为化学家、光学玻璃专家 Otto Schott 的姓。

此外还有以研制日期和研制次数命名的,如我国的 632 器皿玻璃成分为某厂 1963 年 2 月研制成功,至今在东北地区广为应用;九五料为实验编号,为我国某研究所研制成功,至今已有半个世纪,仍在全国仪器玻璃厂普遍使用。

至于有些牌号如 Nonex、Simax、Corex、Supermax、Hysil 等的意义,不易解释,命名者或有所指,此处不宜妄加评论。

1.2 形成玻璃的条件

通常采用化学元素或化合物为玻璃成分,设计或选择的玻璃成分必须能形成玻璃结构,而且形成过程中要避免析晶。玻璃形成条件是根据玻璃结构得来的,因此必须对玻璃结构有所了解。

1.2.1 玻璃结构的基本概念

工业上大量生产的为硅酸盐玻璃,而且是由熔融法制备的传统玻璃,玻璃结构学说和模型都是以此为出发点的。首先出现了微晶结构学说(以 Randell 与 Лебелев 为代表)和无规则网络学说(以 Zachariasen 为代表)等两大学说,并由此派生了多种学说,也引起两大派之间的争鸣。随着 X 射线散射、中子散射、电子散射、X 射线吸收、振动分光学、高分辨率透射电镜技术(HRTEM)、核磁共振(NMR)等测试手段的进步,以及模型化技术的发展,特别分子动力学(MD)模拟的应用,先后建立了无规则网络结构模型(Warren 模型)、多面体无规则堆积模型(曹元、干福熹模型)、无序密堆球模型(Berner 模型)、简单微晶模型(Yasui & Imaoka 模型)、准晶态模型(Leadbetter & Wright 模型)、次晶态模型(Phillips & Hosemann 模型)、曲面空间模型(Sadoc & Mosseri 模型)、多重四面体模型(Tilton & Robinson 模型)等,加上非氧化物玻璃结构和性能的研究,还有非熔融法玻璃制备的进展,说明玻璃结构不能用一种学说或模型来概括,各派学说之间应求同存异,以逐步建立和完善具有普遍性又有特殊性能的玻璃结构学说与模型。