



再/生/资/源/科/学/与/工/程/技/术/丛/书

废玻璃和废陶瓷 再生利用技术

刘明华 主编

FEIBOLI HE
FEITAO CI ZAISHENG
LIYONG JISHU



化学工业出版社

X781.5
03

014035400

再生资源科学与工程 技术丛书

废玻璃和废陶瓷 再生利用技术



刘明华 主编

责任编辑：刘明华
封面设计：刘明华

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

印 刷：大厂宝鑫印务有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张18 字数282千字 2014年8月北京第1版第1次印刷



化学工业出版社

· 北 京 ·



北航

C1715334

X781.5
03

本书全面、系统地介绍了废玻璃和废陶瓷的来源、分类及国内外综合利用技术现状，还从废玻璃和废陶瓷的分类和选用、制备原理、制备工艺、配方的掺杂改性以及制品的性能测试和表征等方面进行了详细论述，重点介绍了利用玻璃和陶瓷废料制备各种制品的工艺过程、产品性能及用途，如在建筑工程中的应用。

书中内容全面、丰富，实用性强，既可供再生资源科学与技术、无机化学、材料化学等相关专业的研究生、本科生选作教学用书或教学参考书，也可供环境工程、材料化工等相关专业的研究人员、工程技术人员、管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

废玻璃和废陶瓷再生利用技术/刘明华主编. —北京:
化学工业出版社, 2013. 11

(再生资源科学与工程丛书)

ISBN 978-7-122-18576-1

I. ①废… II. ①刘… III. ①玻璃-工业废物-废物综合利用②陶瓷工业-工业废物-废物综合利用 IV. ①X781.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 237615 号

责任编辑: 刘兴春

装帧设计: 史利平

责任校对: 顾淑云

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: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16¼ 字数 383 千字 2014 年 3 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: 68.00 元

版权所有 违者必究

随着科学技术的迅速发展和人民生活水平的日益提高,玻璃和陶瓷不但广泛应用于房屋建筑和人们的日常生活之中,而且发展成为科研生产以及尖端技术所不可缺少的新材料。与此同时,不可避免地产生了大量的玻璃和陶瓷废弃物,形成大量的废玻璃和废陶瓷。废玻璃很难通过自然循环和一般的物理化学方法加以分解和处理,其存在既给人们的生产和生活带来了不便,又对环境造成了污染,占用了宝贵的土地资源,增加环境负荷。据统计,全国陶瓷废料的年产量估计在 1000 万吨,如此大量的废陶瓷已不是简单填埋可以解决的问题,且废陶瓷的堆积挤占土地,影响当地空气的粉尘含量。对废玻璃和废陶瓷回收再利用,不仅可以循环利用玻璃和陶瓷材质,节约资源和能源,还可以减少垃圾填埋处置量和填埋占地,提高垃圾堆肥产品的质量等。因此,废玻璃和废陶瓷的合理再利用,是我们需要认真对待和解决的问题。

本书通过整理国内外废玻璃和废陶瓷回收利用方法和工艺的相关文献、著作编写而成,共 7 章,包括绪论、废玻璃的预处理、废玻璃生产玻璃制品、废玻璃在建筑工程中的应用、废玻璃的其他应用、废陶瓷再生陶瓷、废陶瓷的其他应用。本书内容全面、丰富,实用性强,既可供再生资源科学与技术、无机化学、材料化学等相关专业的研究生、本科生选作教学用书或教学参考书,也可供环境工程、材料化工等相关专业的研究人员、工程技术人员、管理人员阅读和参考。

本书由刘明华主编,刘敏威、卞琼、林晓杰、刘丹慧、林秋燕、陈怡悦参与了部分图书内容的编写工作;全书最后由刘明华统稿、定稿。

本书在编写过程中参考了大量资料和许多学者的研究成果,在此表示真诚的谢意。

由于编者的专业水平和知识范围有限,疏漏和不足之处在所难免,恳请广大读者不吝指正。

编者

2013 年 11 月

第1章 绪论	1
1.1 玻璃概述	1
1.1.1 玻璃的定义	1
1.1.2 玻璃的分类	2
1.1.3 玻璃的结构和形成	4
1.1.4 玻璃的性质	5
1.2 废玻璃概述	9
1.2.1 废玻璃的产生	10
1.2.2 废玻璃的回收的作用	10
1.2.3 废玻璃的应用状况	11
1.3 陶瓷概述	13
1.3.1 陶瓷的概念	13
1.3.2 陶瓷的种类	13
1.4 废陶瓷的来源与分类	14
参考文献	15
第2章 废玻璃的预处理	16
2.1 废玻璃自身循环再利用	16
2.2 废玻璃的破碎	17
2.2.1 破碎的方法、破碎比和破碎流程	17
2.2.2 破碎机	18
2.2.3 废玻璃的破碎	25
2.2.4 碎玻璃的作用	26
2.3 废玻璃的分离	27
2.3.1 固体废物的机械分选	27
2.3.2 金属与碎玻璃的分离	56
2.3.3 石块、陶瓷等与碎玻璃的分离	56
2.3.4 不同颜色碎玻璃的分离	57

参考文献	57
------------	----

第3章 废玻璃生产玻璃制品 58

3.1 玻璃熔制与成形	58
3.1.1 玻璃熔制	58
3.1.2 玻璃成形	62
3.2 生产玻璃容器	62
3.2.1 瓶罐玻璃	62
3.2.2 器皿玻璃	65
3.2.3 保温瓶玻璃	69
3.3 生产玻璃纤维	70
3.3.1 连续纤维	72
3.3.2 定长纤维	73
3.3.3 玻璃棉	75
3.3.4 玻璃纤维的表面处理	77
3.4 生产平板玻璃	81
3.4.1 浮法玻璃	83
3.4.2 平板玻璃其他生产工艺	93
参考文献	94

第4章 废玻璃在建筑工程中的应用 96

4.1 废玻璃在混凝土中的应用	96
4.1.1 生产轻混凝土	97
4.1.2 水泥混凝土	102
4.2 生产建筑饰面材料	104
4.2.1 微晶玻璃仿大理石板	104
4.2.2 建筑面砖	105
4.2.3 玻璃马赛克	106
4.3 生产保温隔热、隔声材料	107
4.3.1 泡沫玻璃	107
4.3.2 玻璃棉	114
4.4 制造建筑微晶玻璃	116
4.4.1 微晶玻璃	116
4.4.2 建筑微晶玻璃	116
4.4.3 生产工艺	117
4.4.4 国内研究现状	119
4.5 废玻璃沥青混合料	120

4.5.1	概况	120
4.5.2	生产原材料	120
4.5.3	碎玻璃沥青混合料水稳定性的改善措施	121
4.6	废玻璃转化成多孔轻质建材	121
4.6.1	现状	121
4.6.2	生产技术	122
4.7	利用废玻璃生产通用建筑材料	122
4.7.1	废玻璃生产陶瓷质建筑材料	122
4.7.2	废玻璃生产砌块、砖材	123
4.7.3	废玻璃生产水磨石	123
4.7.4	废玻璃生产玻璃马赛克	123
4.7.5	废玻璃生产人造大理石	123
4.7.6	废玻璃生产人造花岗岩	126
4.7.7	废玻璃粉用于水泥的增强	126
	参考文献	127

第5章 废玻璃的其他应用 128

5.1	生产吸附材料	128
5.1.1	用牡蛎壳和废玻璃粉制备废水除磷吸附材料	128
5.1.2	多孔玻璃吸附材料	130
5.2	生产变色玻璃	137
5.2.1	玻璃弹子	137
5.2.2	变色玻璃	138
5.3	生产玻璃肥料	141
5.3.1	玻璃肥料的发展	142
5.3.2	玻璃肥料的特性与分类	142
5.3.3	玻璃肥料的成分与制备	145
5.3.4	玻璃肥料的应用与发展	151
5.4	生产高温黏合剂	153
5.4.1	黏合剂的组分与分类	154
5.4.2	黏合剂生产的一般过程与设备	155
5.4.3	黏合剂的配方设计	155
5.4.4	黏合剂的选用	157
5.4.5	无机黏合剂	157
5.4.6	高温黏合剂的应用和发展	161
	参考文献	163

第6章 废陶瓷再生陶瓷 165

6.1 用于生产陶瓷砖	165
6.1.1 生产瓷砖坯料	165
6.1.2 生产仿古砖	166
6.1.3 生产免烧砖	167
6.1.4 制备劈开砖	167
6.2 生产多孔砖	170
6.2.1 生产多孔陶瓷	171
6.2.2 生产多孔陶瓷透水砖	171
6.2.3 生产轻质超大规格陶瓷板材	173
6.2.4 制备轻质多孔保温陶瓷砖	175
6.2.5 制备多孔陶瓷过滤材料	186
6.2.6 冷加工废渣生产多孔砖	191
6.3 生产陶粒	192
6.3.1 陶粒的概念	192
6.3.2 陶粒的分类	192
6.3.3 陶粒的性能	193
6.3.4 陶粒的用途	194
6.3.5 陶粒的生产工艺	195
6.3.6 制备烧胀陶粒	196
6.3.7 制备免烧陶粒	197
6.4 生产陶瓷釉料	201
6.4.1 生产高光泽度日用釉	201
6.4.2 制备透明釉料	203
6.4.3 制备复合无光乳浊釉	205
6.4.4 制备钛奶黄瓷釉	207
6.5 生产卫生陶瓷	209
6.5.1 废瓷的主要性能	210
6.5.2 原料选择及坯釉配方	211
6.5.3 利用陶瓷废料生产卫生陶瓷	213
6.5.4 原料及其性质	213
6.5.5 陶瓷废料的活性及放射性	214
6.6 陶瓷装饰品	215
参考文献	215

第7章 废陶瓷的其他应用 217

7.1 废弃陶瓷再生砂	217
-------------------	-----

7.1.1	废弃陶瓷再生砂配制砂浆、混凝土的研究	217
7.1.2	废弃陶瓷再生砂对砂浆性能影响的研究	220
7.2	耐磨防滑材料	223
7.2.1	废陶瓷用于生产陶瓷耐磨介质	223
7.2.2	陶瓷辊棒废料制备耐磨介质	223
7.2.3	刚玉质耐火材料废料制备中铝瓷球	225
7.3	吸附材料	225
7.3.1	废陶瓷的表面改性及其吸附性能研究	225
7.3.2	废陶瓷表面改性制作污水处理吸附材料	228
7.3.3	废陶瓷在水处理中的资源化	230
7.4	用于制备水泥	234
7.4.1	替代黏土生产硅酸盐水泥熟料	234
7.4.2	陶瓷抛光砖废料作为水泥混合材	237
7.5	用于开发固体混凝土材料	239
7.5.1	工业废料作混凝土掺合料的研究现状	239
7.5.2	陶瓷抛光砖废料对混凝土性能的影响	242
7.5.3	制备耐酸混凝土	245
7.5.4	制备固体废弃物混凝土材料	246
7.6	用于阻尼减振材料	248
7.6.1	制备氯化丁基橡胶阻尼减振材料	249
7.6.2	制备沥青基复合阻尼减振材料	250
	参考文献	251

第 1 章

绪论

1.1 玻璃概述

玻璃透明而质硬，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。可以用多种方法成型，通过改变玻璃的化学组成可以改变玻璃的性能，从而满足不同的用途；能加工制成多种多样的形状和大小、造型美观、经久耐用的玻璃制品；制造玻璃的原料丰富，价格低廉。因此，玻璃制品被广泛应用于建筑、轻工、交通、医药、卫生、食品、化工、电子、航天等各个领域。

玻璃制造业是最古老的工业之一，它已有五千年以上的历史。20 世纪以来，玻璃的生产技术获得了极其迅速的发展，生产方法有多种，如：平玻璃生产包括有槽法、无槽法、平拉法、对辊法和格拉威伯尔法。1957 年，英国人匹尔金顿发明了浮法工艺，并获得了专利权。瓶罐玻璃生产自欧文斯发明了第一台自动瓶罐成型机，20 世纪中期又出现了行列式制瓶机，近年来又出现了更为先进的成型设备，使玻璃制品的生产大多数已从手工变为半自动化或自动化控制生产。

我国的玻璃工业历史悠久，但在新中国成立前一直处于落后的状态，设备简陋，技术水平低。自新中国成立以来，我国的玻璃工业的布局有了根本的变化，生产技术、科研和设计能力飞速发展。1971 年，在洛阳建成了第一条浮法生产试验线，标志着我国浮法生产技术的开始；1985 年 9 月窑熔化能力增加到 400t/d，实现了我国浮法玻璃生产技术从小到大的突破，工艺水平和设备水平进一步改进和改善，玻璃质量大幅度提高，目前，我国自行设计的浮法生产线熔化能力已达到 900t/d。

我国的玻璃原料和能源都很丰富，玻璃工业的发展有着广阔的前景，但科技水平和发达国家相比还有一定的差距，玻璃生产的很多指标均低于国际先进水平，因此，我国应进一步调整技术、产品、企业结构，大力发展高档优质玻璃制品，进一步开发加工玻璃产品，努力发展玻璃工业原料基地、优质耐火材料、新技术开发、生产设备的改进和制造等，充分发挥出我国的原料和能源的优势，使玻璃工业能更好地为国民经济服务。

1.1.1 玻璃的定义

玻璃的定义应包括玻璃态、玻璃材料和玻璃制品的内涵和特征。随着人们的认识的深

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。

狭义的玻璃定义在美国材料试验学会 (ASTM)、德国工业标准 (DIN) 以及《中国大百科全书 (轻工卷和化工卷)》、《辞海》(新版) 等都有记载。这些定义基本类似,以《中国大百科全书 (轻工卷)》为代表,对玻璃的定义为“由于熔融物的过冷却黏度增加所得具有机械固体性质的非晶态固体”,而《中国大百科全书 (化工卷)》对玻璃的定义更具体化为“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”。

广义的玻璃定义,如《材料科学技术百科全书》认为“玻璃是一类非晶态材料”,日本《新版玻璃手册》指出,玻璃为“表现出玻璃转变现象的非晶态物质”,扎齐斯基 (Zarzycki) 主编的《玻璃与非晶态材料》提出“玻璃只能指那些表现出玻璃转变现象的非晶态固体,除此以外的其他非晶态可以称为无定形材料”。

将以上狭义的玻璃定义与广义的玻璃定义相比,两者之间有共同之处,即玻璃不是晶体而是非晶态固体或无定形物体,两者也有不同之处,即狭义定义中对玻璃的组成和制备做了限定,即在组成方面,只指无机物质,甚至局限于硅酸盐;在制备方面限于熔体冷却法。

为了给玻璃一个确切的定义,首先要给非晶态固体 (Non-crystalline solids) 和无定形 (Amorphous) 下一个定义。非晶态是否就是无定形态,学术界也有不同的看法,有人认为非晶态就是无定形态或玻璃态,三者是等同的,如《中国大百科全书 (物理卷)》就认为非晶态材料也叫无定形或玻璃材料。有的学者则认为三者应该是有所区别的。

非晶态固体的范围比较广,包括:玻璃、凝胶、硅胶、硅矾土;非晶态半导体 (非晶态化合物半导体、非晶元素半导体);非晶态超导体;无定形碳 (玻璃碳、炭黑、碳膜);非晶态金属-类金属合金等。

玻璃只是非晶态固体的一种,换言之玻璃是非晶态固体的一个分支,此种非晶态固体在加热或冷却时表现出玻璃转变或玻璃转变可能的物质即为玻璃。玻璃转变现象,是指将玻璃加热或将能形成玻璃的熔体冷却时,在以绝对温度表示的熔点或液相温度的 $1/2 \sim 2/3$ 时,热膨胀系数和比热容发生突变,此温度即为玻璃的转变温度。玻璃转变温度是玻璃的特性,也是玻璃的其他非晶态固体如凝胶、无定形碳的区别。由此观点出发,无论组成是无机物或有机物或金属,无论其制备方法是熔体冷却法或气相急冷法或溶胶-凝胶法,只要结构上市非晶态固态而且具有玻璃转变现象的均应称为玻璃,此种表述既指明了物质玻璃态的内涵,也覆盖了玻璃材料和玻璃制品的特征。因此广义的玻璃包括三大类型:无机玻璃、有机玻璃、金属玻璃。

1.1.2 玻璃的分类

玻璃制品种类繁多,其分类方法也很多,随着科学技术的不断进步,新的玻璃品种也不断出现,常见的玻璃制品有以下几种。

(1) 玻璃马赛克

玻璃马赛克是建筑材料中用量较大的内、外墙装饰材料,它色彩鲜艳、化学稳定性好,具有较高的强度、价格低廉、施工方便、且对阳光具有漫反射作用而使色泽更加优雅。

玻璃马赛克所用的原料主要有四类:主要原料、着色原料、乳浊原料及废玻璃马赛克。

生产方法有熔融法（池窑连续熔化和坩埚窑间歇熔化法）及烧结法等，目前普遍使用的是熔融法。

（2）微晶玻璃

微晶玻璃就是把加有晶核剂（个别不加晶核剂）的特定组成的玻璃在一定温度下进行晶化热处理，使原单一的玻璃相形成微晶相和玻璃相均匀分布的复合材料。

微晶玻璃具有很多优良性能，如膨胀系数变化范围大、机械强度高、化学稳定性及热稳定性好、使用温度高、坚硬耐磨等。

微晶玻璃的性能由析出晶相的种类、微晶体尺寸与数量、残余玻璃相的性质与数量等因素决定。调整上述因素，可以生产出各种预定性能的微晶玻璃，微晶玻璃目前的品种已有数千种。

（3）钢化玻璃

钢化玻璃是普通平板玻璃二次加工后的产品，具有强度高、热稳定性好，碎裂以后的断裂面多为圆形，对人的伤害小等特点。表 1-1 为钢化玻璃与退火玻璃部分性能的对比。

表 1-1 钢化玻璃与退火玻璃部分性能对比表

品 种	厚度/mm	抗弯强度/Pa	耐冲击(钢球高度/m)	耐热温度/℃
退火玻璃	5	4.9×10^7	<0.5	60
钢化玻璃	5	1.48×10^8	>2.5	250

（4）夹层玻璃

夹层玻璃是由两片或两片以上的玻璃用合成树脂胶片（主要是聚乙烯醇缩丁醛薄膜）黏结在一起而制成的一种安全玻璃，可以有遮阳、电信、加热等功能。多用于汽车、船舶、电视屏保护罩等。安全技术要求高的夹层玻璃常用于防盗、防弹、飞机、银行窗口、水下建筑物等。

（5）中空玻璃

中空玻璃是在两片玻璃周围镶有垫条，从而构成一个充满干燥空气的整体，它是一种节能玻璃，有隔热、隔声及防结露等性能，主要用于采暖和空调的建筑中。

（6）镀膜玻璃

在平板玻璃表面采用一定的工艺方法镀一层薄膜（金属膜、氧化物膜、有机膜等），使玻璃具有新的性质和新的用途，这样的玻璃称为镀膜玻璃。

（7）保温瓶玻璃

保温瓶主要由瓶胆和外壳组成，瓶胆是一种双层或多层结构的薄壁玻璃容器，其内外瓶口熔封，夹层为真空状态，夹层的壁面镀以反射系数很高的银膜。

保温瓶玻璃具有良好的热稳定性和化学稳定性，能耐沸水的冲击而不破裂，能长期盛放热水不产生明显的脱片，并具有一定的机械强度。

（8）仪器玻璃

仪器玻璃具有良好的抗化学侵蚀性、抗热冲击性和机械强度，并且具有较高的使用温度和良好的加工性能。

（9）光学玻璃

光学玻璃是光学仪器中使用最多的一种光学材料。用光学玻璃制成的透镜、棱镜、放射

镜等是光学仪器中的主要器件,在光学系统对光产生透射、折射和反射,具有高度的透明性、高度的物理化学均匀性、最小的内应力、一定的化学稳定性、较高的机械强度和耐热性能,并且具有特定的光学常数和同一批玻璃光学常数的一致性。

(10) 石英玻璃

石英玻璃是二氧化硅单一成分的玻璃,通常分为透明石英玻璃和不透明石英玻璃两大类。

石英玻璃结构紧密,所以具有很多优异的性能,它的机械强度很高,抗冲击强度较低,脆性较大;热膨胀系数很小,仅为普通玻璃的 $1/20 \sim 1/10$;化学稳定性很高,但抗碱性差。石英玻璃还具有很高的介电强度、很低的电导率与介电损失。

(11) 电真空玻璃

电真空玻璃是制造电真空器件的主要材料。在电真空器件中,玻璃主要用来制造玻壳、芯柱、排气管及连接件等。

电真空玻璃具有良好的电绝缘性能,可以承受很高的工作电压;其介电损耗很小;因电子管一般都在高温、高频、高压下使用,因而电真空玻璃应具有较高的软化温度,很小的电导率;因其使用过程中要与金属封接,所以热膨胀系数要与封接件尽量接近,热稳定性要好。

(12) 玻璃纤维

玻璃纤维是玻璃在熔融状态下,以外力控制、喷吹或离心力甩成极细的纤维状材料,它的基本性能是:不燃、不腐、耐高温、吸声、隔声、吸湿性小、伸长小、电绝缘性能好、质量轻、强度高化学稳定性好,可用作增强材料或制成各种复合材料。

1.1.3 玻璃的结构和形成

玻璃态物质一般指狭义的无机玻璃。除了少数金属元素以外,几乎所有元素和化合物都可以通过熔融态淬火的方法形成玻璃态。例如,当某些液体贵金属合金急剧冷却时,可以获得一种被称为“金属玻璃”的非晶态合金。非晶态合金在原子结构上呈现典型的玻璃态。而作为塑料使用的聚合物,当温度升高到发生玻璃化转变时会失去塑性变成橡胶;作为橡胶使用的材料,当温度降低到发生玻璃化转变时会丧失橡胶的高弹性变成硬而脆的材料。可以设想,进一步提高冷却速率,将可能导致所有的物质都可以制备成玻璃态。实际上,广义的玻璃包括整个固体非晶态物质,在很多情况下,人们将非晶态与玻璃态等同。

作为玻璃材料的研究者和生产者,通过学习和认识玻璃的本质和结构,较好地掌握玻璃的形成规律及化学组成、结构、性能之间的内在联系,就能够很好地通过改变化学组成、热历史,利用物理、化学处理,或采用新的生产技术,制备满足不同要求的玻璃材料和制品。

玻璃结构是指离子或原子在空间的几何配置以及它们在玻璃中形成的结构形成体。人们对玻璃结构的认识是一个从认识到实践不断深化的过程,在近百年的玻璃研究史中,先后提出了晶子学说、无规则网络学说、凝胶学说、五角形对称学说以及高分子学说等,但是由于玻璃结构的复杂性,至今没有一致的结论。目前能较好地解释玻璃性质,同时也被人们普遍接受的玻璃结构假说是晶子学说和无规则网络学说。

(1) 晶子学说

晶子学说是苏联学者列别捷夫于1921年提出的,他在研究光学玻璃退火时发现,在玻璃折射率随着温度变化的曲线上,于 570°C 附近出现突然地变化,由于 β -石英与 α -石英的晶型转变温度为 573°C ,因此他认为这种突然地变化是玻璃中的石英微晶发生晶形转变所致,玻璃是由无数的“晶子”组成,是高分散晶体(晶子)的集合体。

晶体学说认为,玻璃是由无数“晶子”组成;晶子不同于一般的微晶,而是带有晶格变形的有序区域;晶子分散在无形介质中,从晶子部分到无定形部分的过渡是逐步完成的,两者之间无明显的界限。晶子学说的成功之处在于,它揭开了玻璃的微不均匀性和近程有序性的结构特征。晶子学说为X射线衍射分析所证实。玻璃的X射线衍射谱一般为宽而弥散的衍射峰,与相应晶体强烈尖锐的衍射峰有明显的不同,但两者峰值所处的位置基本是相同的。同时实验也证明,当把晶体磨细到颗粒粒度小于 $0.1\mu\text{m}$ 时,其X射线图与玻璃类似,也是一种宽广的衍射峰,而且颗粒度越小,峰值宽度越大。但晶体学说也还有很多重要的原则问题未能解决,包括晶子的大小、晶子的化学组成、晶子的含量等都未能得到合理的确定。

(2) 无规则网络学说

1932年,德国学者查哈里阿森(W. H. Zachariasen)提出了无规则网络学说。无规则网络学说认为,熔融石英玻璃的结构与石英晶体结构类似,也是以硅氧四面体为结构单元,由氧离子多面体以顶角相连的形式在三维空间形成网络,无规则性的引入使Si-O-Si键角可以对平均值产生偏离,键长也可以相应地予以伸缩。晶体结构网络是由多面体规律性的周期排列而成,而玻璃体结构网络中多面体的排列是拓扑无序的。无规则网络学说强调了玻璃体中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面,其结构特征可以在玻璃体的各向同性、内部性质均匀性以及性质变化的连续性等方面得以体现,能够解释一系列玻璃体性质的变化。因此,无规则网络学说一直占据玻璃结构学说的主流。

玻璃结构的晶子学说和无规则网络学说分别反映了玻璃结构的两个方面。晶子学说以玻璃结构的近程有序性为出发点,而无规则网络学说则强调了玻璃的连续性、统计均匀性与无序性。随着实验技术的发展和玻璃结构与性质的深入研究,各种玻璃结构学说也在相互借鉴和不断完善中。近程有序和远程无序作为玻璃体的结构特征,从宏观上看玻璃表现为无序、均匀和连续性,而从微观上看则表现出有序、微不均匀和不连续性,这一点是各种学说均认可的。

1.1.4 玻璃的性质

玻璃的性质分为两大类:第一类性质,如黏度、电导率、断裂强度、介质损耗、离子扩散速率等,这类性质在转变区温度范围内是逐渐变化的,在转变区温度以下它们主要决定于结构网络的弛豫过程和网络外离子的迁移性。在温度和其他外界条件的影响下,在“组成-性质”的关系中往往会出现极大值或极小值以及所谓中和效应等。这类性质和玻璃组成间缺乏简单的加和关系,它们可以用黏滞活化能、扩散活化能、电导激活能等势能来标志。第二类性质,如密度、膨胀系数、折射率、弹性模量等,这类性质在转变温度区有突变,在突变

温度以下与温度的依从性往往成直线关系，并受外界影响较小，它们主要决定于构成玻璃各组分的本性、堆积密度、配位状态以及相邻间的作用力，它们的变化规律也可以从各元素在周期表中的位置加以判断。在常温下，这类性质和组成间的关系可以用特定的加和原则进行计算。

1.1.4.1 玻璃的黏度

黏度实际上表示流体的内摩擦力，是由流体的结构本质所决定的，因而是流体内部结构的外在表现。一般说来，聚合程度高的流体往往有较高的黏度。玻璃的黏度随温度下降而增大。从玻璃液到固态玻璃的转变，黏度是连续变化的，期间没有数值上的突变。这一点不同于晶体，后者加热至熔化温度时，黏度是突然改变的。

黏度是玻璃的重要物理性质之一，它贯穿于玻璃生产的各个阶段，从熔制、澄清、均化、成形、加工，直到退火都与黏度密切相关。在生产中，有时应用少量助熔剂，降低熔融玻璃的黏度，以达到澄清和均化的目的。在成形和退火方面黏度起着控制性的作用，可以根据需要来调整玻璃黏度的大小。玻璃的黏度与多个因素是有关系的。

(1) 黏度与温度的关系

玻璃熔体与晶体（如金属、盐类）的黏度随温度的变化有显著的差别。熔融金属和盐类在高于熔点时黏度变化很小，当达到凝固点时，由于熔融态转变成晶态的原因，黏度呈直线上升。玻璃液在高温时，黏度变化也不大，随着温度降低，黏度增加，黏度的变化慢慢增大，待到低温时，黏度就急剧地增加。整个玻璃黏度-温度曲线上没有晶体类在凝固点那样的黏度突变。

(2) 黏度与熔体结构的关系

玻璃的黏度与熔体结构密切相关，而熔体结构又决定于玻璃的化学组成和温度。熔体结构较为复杂，目前有不同的解释。

(3) 玻璃组成对黏度的作用

玻璃成分与黏度之间存在复杂的关系，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。

(4) 黏度参考点

常用黏度参考点见表 1-2。

表 1-2 玻璃黏度-温度曲线上黏度参考点

名 称	特征黏度/Pa·s	说 明
应变点	1013.5	内部质点应力松弛已停止，即应力能在几小时内消除，可以作为退火下限
转变点	1012.5	又称转变温度。玻璃的许多物理性质在该黏度范围发生急剧变化，原因是玻璃的结构发生了变化
退火点	1012	应力能在几分钟内消除的温度，可作为退火上限
变形点	1011~1011.5	热膨胀曲线上最高点
软化温度	$3\times10^6\sim1.5\times10^7$	用 Littleten 法测量。该法规定加热悬挂密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 左右、直径 $0.55\sim0.75\text{mm}$ 、长度为 229mm 玻璃丝时，以 $1\text{mm}/\text{min}$ 的速度延长时的温度称为软化温度
操作范围	$10^2\sim10^8$	相当于成形时玻璃液表面的温度范围
熔化温度	10	此温度下玻璃能以一般要求的速度熔化
自动供料机供料的黏度	$10^2\sim10^8$	

(5) 黏度的测定

不同的玻璃黏度提供不同的设备进行测定。高温熔融态黏度为 $10 \sim 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时, 常用测定熔体内摩擦力的转球(转筒)法和利用斯托克斯定律的落球法。振动阻滞法用得很少, 它只适用于测定很小的黏度。测定黏度为 $10^8 \sim 10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时, 可用拉丝法和弯杆法。

1.1.4.2 玻璃的表面张力

玻璃的表面张力系指玻璃与另一相接触的相分界面上(一般指空气), 在恒温、恒容下增加一个单位表面积时所作的功。它的国际单位是 N/m 或 J/m^2 。表面的原子较内部的原子能力高, 原子从内部转移到表面就需要一定的能量。硅酸盐玻璃的表面张力一般为 $(220 \sim 380) \times 10^{-3} \text{ N/m}$, 比水的表面张力大 $3 \sim 4$ 倍, 也比熔融的盐类大, 而与熔融金属数值相近。

玻璃的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、成形、玻璃液与耐火材料互相作用等过程中起着重大的作用。表面张力在一定程度上决定了气泡的成长和溶解以及从玻璃液中排出气泡的速度。

1.1.4.3 玻璃的密度

玻璃的密度表示玻璃单位体积的质量, 与其摩尔体积成反比, 所以它主要决定于构成玻璃的原子的质量, 也与原子的堆积紧密程度、配位数有关, 是表征玻璃结构的一个标志。

目前测定玻璃密度的方法有比重瓶法、阿基米德法、悬浮法等。为了快速测定玻璃的密度, 在工业上一般应用悬浮法。这种方法是选择两种具有不同密度的有机试液(如 β -溴代萘、四溴乙炔等)进行配比, 将玻璃样品悬浮在混合试液上部, 随着温度的变化, 试液的密度作相应的变化。当试液的密度与玻璃试样一致时, 玻璃开始下沉, 根据下沉速度和试液的温度系数, 就可测出玻璃的密度。这种方法简易快速, 已广泛作为控制玻璃生产和玻璃组成恒定性的有效手段。玻璃的密度的大小与多个因素是有关系的。

(1) 玻璃密度与成分的关系

玻璃的密度与成分关系密切。各种玻璃的密度相差较大。石英玻璃的密度最小, 仅 2.21 g/cm^3 , 含有 PbO 、 Bi_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 的玻璃密度可达 6 g/cm^3 左右。某些防辐射玻璃的密度高达 8 g/cm^3 。一般医用玻璃、瓶罐玻璃、平板玻璃等的密度均在 2.5 g/cm^3 左右。

(2) 玻璃密度与温度关系

随着温度的升高, 玻璃密度下降, 面比容(即密度倒数)就会相应地增高。对于一般的工业玻璃, 当温度从室温升高到 1300°C 时, 密度下降约 $6\% \sim 12\%$ 。在弹性形变范围内密度的下降与玻璃的热膨胀系数有关。

(3) 玻璃密度与压力的关系

玻璃承受高压甚至超过高压后, 性质和结构都有变化, 密度的变化幅度与加压的方法、玻璃的组成、压力的大小和加压的时间有关。

在高压下, 不同的玻璃组成其密度有很大差别, 对于这个问题正在进行大量的研究。一般认为, 含网络形成离子多的玻璃具有较大的空隙, 因而在加压下密度增加较大。但是含网络外离子多的玻璃, 由于它们已填充着网络空隙, 因此加压下密度变化很小。从玻璃在不同压力下的折射率变化可以看出密度的变化。一般说来, 加压时折射率增加, 玻璃的密度也增加。

(4) 玻璃密度与热历史的关系

玻璃从高温状态冷却时, 淬火(急冷)玻璃比退火(缓冷)玻璃的密度低; 在一定退火温度下, 保温一定时间后, 玻璃的密度趋向平衡, 而淬火玻璃处于较大的不平衡状态; 冷却速度越快, 偏离平衡密度的温度越高。

1.1.4.4 玻璃的力学性质

(1) 玻璃的机械强度

玻璃是一种脆性材料, 它的机械强度一般用耐压、抗压、抗折、抗张、抗冲击强度等指标表示。从力学性能的角度来看, 玻璃之所以得到广泛应用, 原因之一就是它的耐压强度高, 硬度也高。然而, 由于它的抗折和抗张强度不高, 并且脆性较大, 使玻璃的应用受到了一定的限制。为了改善玻璃的机械性质, 可采用多种方法, 例如退火、钢化(淬火)、表面处理与涂层、微晶化、与其他材料制成复合材料等。这些方法都是行之有效的, 有的可能使得玻璃的抗折强度成倍增加, 有的甚至增强十几倍以上。

玻璃的强度与玻璃组成、表面和内部的状态、温度、热处理条件等因素有关。

一般认为, 随着温度的升高, 热起伏现象增加, 使缺陷处积聚了更多的应变能, 增加了破裂的概率。当温度高于 200°C 时, 由于玻璃黏滞性流动增加, 使微裂纹的裂口钝化, 缓和了应力作用, 从而使玻璃强度增加。玻璃的使用温度范围较广, 温度对玻璃强度影响的机理目前还未探明。根据 $-200\sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围内的测试, 强度最低点位于 200°C 左右。可见, 最初随着温度的升高, 热起伏现象有了增加, 使缺陷处积聚了更多的应变能, 增加被破裂的概率。当温度高于 200°C , 强度的递升可归因于裂口的钝化, 从而缓和了应力的集中。对于玻璃纤维, 因表面积大, 当使用温度较高时, 可引起表面微裂纹的增加和析晶。

不同组成的玻璃, 其结构间的键力也不相同, 从而影响玻璃的机械强度。石英玻璃的强度最高。同样玻璃中的缺陷也会影响到玻璃的强度, 如气态夹杂物、化学不均匀、局部析晶等, 由于化学组成与主体玻璃不一致造成内应力或导致玻璃产生微裂纹, 严重影响玻璃的强度。

玻璃中的残余应力, 特别是分布不均匀的残余应力, 使强度大为降低。然而, 玻璃进行钢化后, 表面存在压应力, 内部存在张应力, 而且是有规则地均匀分布, 所以玻璃强度得以提高。

材料在远低于拉伸强度的应力下, 随着时间的延迟或应力交变一定次数后, 突然断裂, 此现象称为疲劳现象。另外, 疲劳现象与玻璃本身缺陷的发展, 特别与微裂纹的深化有关。在真空中极少有疲劳现象。另外, 疲劳现象在低温时很轻微, 在 0°C 左右迅速增加, 直到 300°C 后迅速减少。这些结果表明疲劳现象与水分相关联。一般说, 渗透到玻璃或玻璃纤维中的水分加速了微裂纹的发展, 从而影响了玻璃的强度, 所以玻璃的疲劳现象实质上是一个应力腐蚀过程。

(2) 玻璃的硬度和脆性

硬度是表示物体抵抗其他物体侵入的能力。硬度的表示方法很多, 有莫氏硬度、显微硬度、研磨硬度和刻划硬度, 玻璃的莫氏硬度为 $5\sim 7$ 。

玻璃的硬度决定于组成原子的半径、电荷大小, 并与堆积密度有关, 玻璃的硬度随着温度的升高而降低。

玻璃的脆性是指当负荷超过玻璃的极限强度时立即破裂的特性。玻璃没有屈服延伸阶