石　英　玻　璃

王玉芬　刘连城　编著

化学工业出版社

·北　京·

需要全本请访问 www.ertongbook.com

由于具有一系列优越性能，石英玻璃被广泛用于光源、电子、光通讯、仪表、激光、航天、核技术和国防等领域。本书重点介绍石英玻璃的品种、原材料、制备与加工处理工艺、性能及应用。详细介绍了不同的天然、合成原料的加工工艺；电熔、气炼、合成、等离子、掺杂石英玻璃的不同熔制工艺；石英制品的热加工、冷加工及热处理方法；电弧法生产石英坩埚技术；石英玻璃纤维及石英玻璃棉生产技术；石英玻璃各种性能与测试方法及其在不同领域中的应用。

本书可供石英及相关行业生产、科研人员以及大专院校有关师生阅读。

图书在版编目（CIP）数据

石英玻璃/王玉芬，刘连城编著. —北京：化学工业出版社，2006.12

ISBN 978-7-5025-9751-1

Ⅰ.石… Ⅱ.①王…②刘… Ⅲ.石英玻璃 Ⅳ.TQ171.73

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2006）第 150946 号

责任编辑：窦 臻 冯国庆

责任校对：陈 静 装帧设计：关 飞

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：北京云浩印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 11½ 字数 212 千字 2007 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：29.00 元

版权所有 违者必究

前　言

石英玻璃是应用日益广泛的高新技术材料，如半导体工业用石英玻璃坩埚、新型电光源用石英玻璃玻壳、光通讯用石英光导纤维、宇航工业用耐辐照石英玻璃、高温环境下用耐高温低膨胀石英玻璃等。石英玻璃已成为近代科学技术和现代工业不可或缺的重要材料。新材料领域的专家们把石英玻璃称为“玻璃王”，无论从制造的高指标或工艺的复杂性，还是从其应用场合的技术难度和“挑剔”要求来看，石英玻璃堪称玻璃材料的“皇冠”。

石英玻璃技术是近半个世纪随着电子工业、光通讯技术和宇航技术的进步而发展起来的，现在已经成为高新技术材料的一个新学科领域。中国建筑材料科学研究总院石英与特种玻璃研究所在石英玻璃科学、制造工艺、应用技术等专业方向进行了三十余年的研究开发，为我国的工业现代化提供了该专业的技术和材料，石英玻璃的电熔工艺、气炼工艺、化学气相沉积工艺和等离子化学气相沉积工艺都在这里诞生。

石英玻璃制造业界的人士和石英玻璃使用者一直希望能有一本专著作为技术工具，我们应这个要求，集多年的积累编写了此书，愿能够对业内技术人员有所裨益。参加本书编写的还有王友军、苏英、向在奎、隋梅、欧阳葆华、吕艳萍、蔡承悌、金小宁、常宝茹、邓家贵。书中许多内容涉及学科前沿，由于作者水平所限，难免有不当之处，盼望读者的批评指正。

王玉芬

2006 年 11 月 15 日于北京管庄

第 1 章 概 述

石英玻璃是由二氧化硅（SiO_2）单一组分构成的特种工业技术玻璃。由于其具有其他材料不能取代的一系列特殊性能，使其在现代工业和高科技领域发挥了非常重要的作用。普通石英玻璃是用天然水晶或硅石作原料经高温熔制而成的，高纯优质石英玻璃则使用无机或有机含硅的液体化合物（如四氯化硅）经火焰水解合成工艺制成，称为合成石英玻璃（synthetic fused silica）。若在原料中加入微量元素，就可制成具有各种特殊性能的掺杂石英玻璃。石英玻璃制成品有各种规格的管材、棒材、板材和器皿等。除常用的透明石英玻璃以外，另外一个重要类别就是不透明石英玻璃，制成品有坩埚、钟罩等，在化工和半导体行业应用广泛。

自 20 世纪 80 年代以来，石英玻璃制造技术发展迅速。国际上各大石英玻璃公司纷纷开发新工艺和新技术。德国 Heraeus 石英玻璃公司开发了卧式热顶石英玻璃厚壁管技术，可以把气炼熔制的细长石英玻璃砣（ingot）不经冷加工直接在大功率电阻炉内用水冷石墨顶头和外成型器制造出长达 4m、外径 150mm、内径 80mm 的厚壁管（cylinder）。以其作为再拉制光导纤维专用外皮管或半导体用大管的坯料，具有很高的生产效率，并在此基础上建成了一条先进的光导纤维外皮管生产线。采用无接触拉管技术，成品管自动清洗、自动烘干、自动检验尺寸、自动包装。因此，当管子拉出后就不再接触人手，有效避免了污染。当时，该公司的此种管材几乎垄断了全世界的光纤管市场。近年来该公司大力发展合成石英玻璃新技术并开发出大直径光纤预制件，一次可拉制 3000～5000km 的光纤。法国 Saint-Gobain 石英玻璃公司开发的利用高频等离子火焰熔制石英玻璃技术，可制出优质低羟基石英玻璃。近年来开发的用氢氧火焰连续熔制石英玻璃砣的技术，效益很高，除圆形断面外还可熔制各种异形断面的石英玻璃砣，所生产的石英玻璃砣供不应求。美国 GE 石英玻璃公司开发的电熔制特大型砣的技术十分引人注目，其成品砣直径达 2m，重达 4t。目前尚无其他厂家能够制造。日本东芝陶瓷公司等在电弧法制造不透明石英玻璃坩埚方面，近来也出现很多新技术，如多层坩埚、环形电弧法等。最值得注意的是，近二十年来公开的石英玻璃方面的专利中有一半以上是关于用液体原料合成法制造高纯石英玻璃技术的，内容几乎涵盖了合成石英玻璃的全部技术。如：不含氯原料、特殊燃烧器、熔炉结构、炉材处理、炉气氛控制等。

我国的石英玻璃工业起始于中华人民共和国成立以后。当时，在十分困难的条件下为国家解决了一些急需解决的问题。但在改革开放以前发展缓慢，并逐渐与国际水平拉开了很大差距。近年来，这种现象才得以改变。通过引进技术和消化吸收，以及科研人员创新，一些新品种、新技术和新装备不断开发出来，如激光技术和特种光源用掺杂石英玻璃、光通信用石英玻璃管、医用光纤、光纤辐照计、立式气炼制砣工业装备、金属燃烧器、热顶成型厚壁管技术、石英玻璃纤维和纤维棉等。目前，我国透明石英玻璃及制品的年生产量已达五万余吨，不透明石英玻璃制品年生产量达两千余吨。

1.1 石英玻璃的品种

石英玻璃分为透明和不透明两大类。透明石英玻璃又可分为普通石英玻璃、高纯石英玻璃和掺杂石英玻璃。按照产品形状可分为：管材、棒材、板材、坩埚、钟罩和灯工制成品以及石英玻璃纤维石英棉等。从特殊功能方面还有低膨胀石英玻璃、耐辐照石英玻璃、透紫外线或红外线石英玻璃、滤紫外线石英玻璃等。

石英玻璃工业在近几十年发展特别迅速，国内外各大石英玻璃企业为适应不同领域的需要开发了许多新品种。表 1-1 给出国外著名石英玻璃制造商的一些典型产品。

表 1-1 国外著名石英玻璃制造商的一些典型产品

国家	公 司	产 品	特 性 及 用 途
德国	HERAEUS	HANAUER	标准产品，生产量大，用于电光源，红外线加热器
		HERALUX	无气泡，高质量管，用于作扩散管坩埚等
		HERALUX WG	无气泡，无条纹，尺寸精度高，用作光纤管
		SUPRASIL	高级合成石英玻璃
		INFRALUX	低羟基石英玻璃，红外线应用
		M235，M282	无臭氧石英玻璃，用于紫外线杀菌灯
		HERASIL	粉料光学级石英玻璃
		SUPRASIL	合成光学级石英玻璃
		ROTOSIL	不透明石英玻璃
美国	GE QUARTZ	214 管和棒	标准产品，尺寸范围宽，低羟基灯管，石英舟
		219 管	掺钛管，紫外线杀菌灯
		254 管	掺铈管，特种电光源
		021 管	超高纯宽紫外线透过能力，半导体和特种灯
法国	SAINT-GOBAIN	Vitreosil	粉料透明和不透明气炼连熔砣
		Spectrosil	合成石英玻璃砣
		ST10	电熔管和棒，尺寸范围宽，半导体电光源

需要全本请访问 www.ertongbook.com

国内方面，采用连续熔化工艺制造电光源用石英玻璃管已经形成规模，一些产品已经赶上国外先进水平，且由于成本低廉很具有竞争能力。在半导体工业用石英制品方面，特别是气炼电熔二步法制造的管材、棒材、板材和灯工制品近年来也有较大发展。虽然在尺寸规格和质量上较国外还有较大差距，但中低档品种也已供不应求。近年来，国内氢氧焰合成高性能石英玻璃也有了长足进步，中国建筑材料科学研究总院利用自主知识产权制备出具有国际先进水平、直径 500mm、光学均匀性达 10^{-6} 的合成石英玻璃。

1.2　石英玻璃的性能

石英玻璃突出的优越性是具有其他材料所没有的独特的综合性能，即非常低的热导率，极好的抗热振性，很高的变形温度和软化温度，很低的热传导能力，很低的介电损失和从紫外线到红外线的极宽的光谱范围内的光学透过能力。

1.2.1　力学性能

石英玻璃是脆硬材料，其抗拉强度很低而抗压强度很高，后者是前者的 20 倍。表 1-2 给出了石英玻璃的力学性能数据。应该指出，石英玻璃性能测试与试样的内在质量和表面状态关系密切，一些缺陷和表面粗糙度对测试结果都会有很大影响。图 1-1 示出石英玻璃弹性模量随温度变化的曲线。

表 1-2　石英玻璃的力学性能

项　　目	透明石英玻璃	合成石英玻璃	不透明石英玻璃
密度/(g/cm^3)	2.203	2.201	2.07～2.12
弹性模量/MPa	7.25×10^4	7×10^4	
泊松比	0.17	0.17	
抗压强度/MPa	1150	1150	约 500
抗拉强度/MPa	50	50	约 40
抗弯强度/MPa	67	67	约 67
莫氏硬度	5.5～6.5	5.5～6.5	
显微硬度	8000～9000	8000～9000	

1.2.2　热学性能

（1）线膨胀系数　石英玻璃的线膨胀系数比所有材料的线膨胀系数都低，经过掺杂的石英玻璃甚至可达到零膨胀，其值随温度的变化关系如图 1-2。而且透明石英玻璃与不透明石英玻璃的线膨胀系数相差很少，即使在制作大型制品时也可以相互进行焊接。

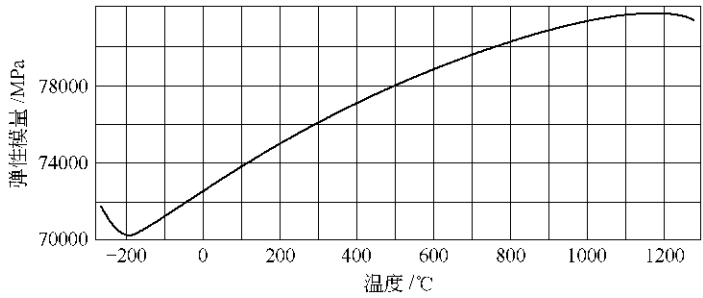


图 1-1　石英玻璃弹性模量与温度的关系

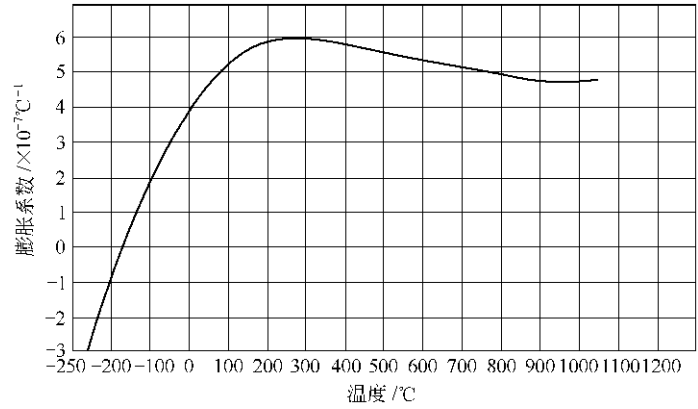


图 1-2　石英玻璃的线膨胀系数与温度的关系

（2）抗热振性　由于石英玻璃具有极低的线膨胀系数，故其有着非常好的抗热振性能。透明石英玻璃试样在加热到 1000℃再投入 20℃水中不会炸裂。通常用经多次加热淬水直到破碎的次数来衡量其抗热振能力。

（3）热导率　石英玻璃是热的不良导体。表 1-3 和表 1-4 给出石英玻璃和石英玻璃棉的热导率随温度的变化关系。

表 1-3　石英玻璃热导率随温度变化关系

温度/℃	透明石英玻璃/[W/(℃·m)]	不透明石英玻璃/[W/(℃·m)]
－263	0.10	—
－223	0.50	—
20	1.38	1.1
100	1.47	—
200	1.55	1.5
300	1.67	—
400	1.84	1.8
900	2.68	2.3
0～100		1.4

表 1-4　石英玻璃棉的热导率随温度变化关系

温度/℃	石英棉热导率(密度 0.04g/cm³)/[W/(℃·m)]	石英棉热导率(密度 0.1g/cm³)/[W/(℃·m)]
50	0.044	0.047
100	0.057	0.056
200	0.091	0.074
300	0.135	0.098
400	0.188	0.125
500	0.247	0.156
600	0.316	0.189
700	0.397	0.227
800	0.488	0.273

(4) **比热容**　图 1-3 给出石英玻璃的平均比热容随温度变化的关系。

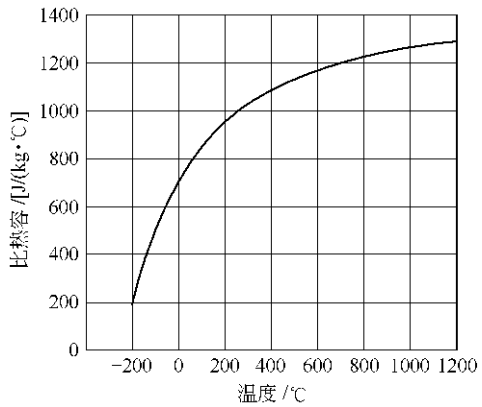


图 1-3　石英玻璃的平均比热容与温度的关系

(5) **黏度**　黏度是石英玻璃最重要的性能之一。α-方石英在 1723℃熔化为石英玻璃，而石英玻璃是非晶体材料，没有固定的熔点。一般用不同温度下的黏度值来表征其热加工性能和应用性能。在熔融状态下，石英玻璃的黏度为 $10^5 \sim 10^6$ dPa·s（或“泊”），而普通玻璃的黏度只有 10^2 dPa·s。图 1-4 是普通石英玻璃与合成石英玻璃的黏度随温度的变化曲线。

加热石英玻璃，当黏度达到 $10^{13} \sim 10^{14}$ dPa·s 时（约相当于温度 1200℃），石英玻璃开始发生变形。所以一般要求石英玻璃制品应在 1100℃以下工作。当加热到 1400～1500℃时，黏度达到 $10^9 \sim 10^{10}$ dPa·s，石英玻璃变形加快。再升温到 1700℃，黏度为 10^6 dPa·s，可以进行吹制、弯曲等热加工。但石英玻璃的热加工比普通玻璃困难得多，因为稍微离开热源立即变硬。

影响石英玻璃黏度的因素主要是温度、玻璃的热历史、羟基含量和杂质含量。

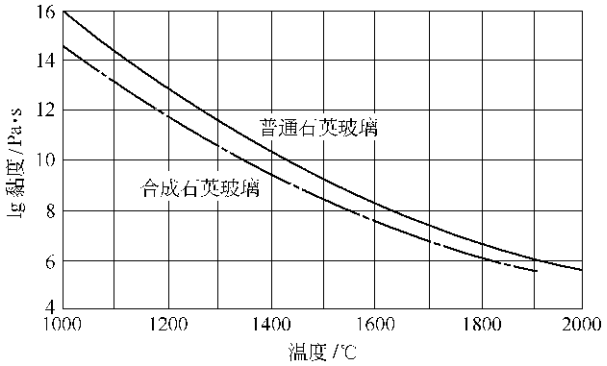


图 1-4　石英玻璃的黏度与温度的关系

事实上，任何杂质都会使石英玻璃黏度降低。它们渗入石英玻璃结构中，加热到高温时，就会削弱 O—Si—O 结合的键强，使玻璃黏度下降。不同工艺方法制造的石英玻璃羟基含量也不同，对其黏度影响很明显。图 1-5 给出电熔法、气炼法和合成法制造的石英玻璃黏度曲线。在合成石英玻璃熔制时一些掺杂元素对其黏度的影响示于图 1-6。

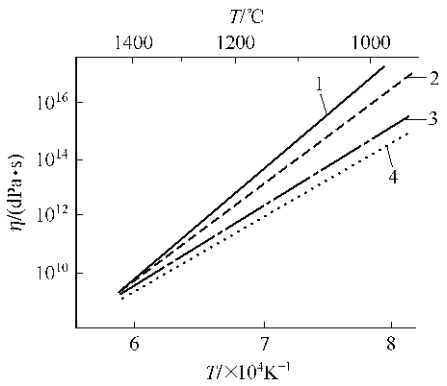


图 1-5　不同工艺制造的石英玻璃黏度

1—红外石英玻璃（羟基含量约 3×10^{-6}）；2—气炼石英玻璃（羟基含量约 270×10^{-6}）；3—气炼石英玻璃（羟基含量约 400×10^{-6}）；4—气相沉积合成石英玻璃（羟基含量约 1200×10^{-6}）

（6）析晶　另一项值得关注的热性质是石英玻璃的析晶。析晶是石英玻璃在高温下析出二氧化硅结晶相的过程，先是随机的产生晶核，在其周围开始生长不断结晶，直到整个玻璃体。温度越高结晶前沿的扩展速度就越快。然而玻璃内部或表面上的杂质和炉中气氛对晶核的出现与扩展影响很大。透明石英玻璃的纯度很高，在其内

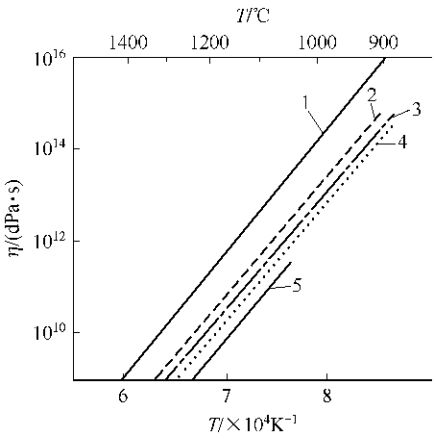


图 1-6　掺杂元素对其黏度的影响

1—Ⅲ类石英玻璃；2—0.12% TiO_2（质量分数）；3—约 0.1% B_2O_3（质量分数）；4—0.014% Cr_2O_3（质量分数）；5—0.67% TiO_2（质量分数）

部难以生成晶核，通常析晶总是由于表面上或多或少的污染点开始，再向内部扩展。高纯度透明石英玻璃的析晶温度为 1250℃。碱金属和碱土金属离子对析晶有极大影响，约可降低析晶开始温度 200～300℃。不透明石英玻璃的抗析晶能力较差。

已经产生析晶的石英玻璃制品当冷却到 275℃以下时会在析晶层产生裂纹。这些裂纹会向没有析晶的部分扩展，直到整个制品破碎。但若不降温到 300℃以下，这些析晶层仍然是透明的，所以只要总是保持在 300℃以上使用，析晶层就不会产生破坏，制品就可以使用相当长的时间。

1.2.3　光学性能

石英玻璃与普通玻璃的一个重要区别是它在整个光谱内的良好透过性，尤其在紫外线和深紫外线光谱内的透过性是一般光学玻璃所不具备的。但这种良好透过性在很大程度上取决于石英玻璃的化学纯度，即使 0.001%的杂质也会引起光学透过性能明显变坏，而这一点杂质对其机械性能、热学性能和电学性能却影响不大。不同原料和不同工艺方法制造的石英玻璃其光学透过性能也不同。在紫外线波段有不同的截止波长，羟基在红外波段会产生很深的吸收峰。因此，有的适宜工作在红外线波段，有的却适宜工作在紫外线波段。例如，集成电路光刻用的石英玻璃就需要能透过 200nm 以下的深紫外线。图 1-7 是主要透明石英玻璃品种的透过率曲线。

石英玻璃的折射率会随光波波长的变化而有所差别，并与温度有关。水晶原料

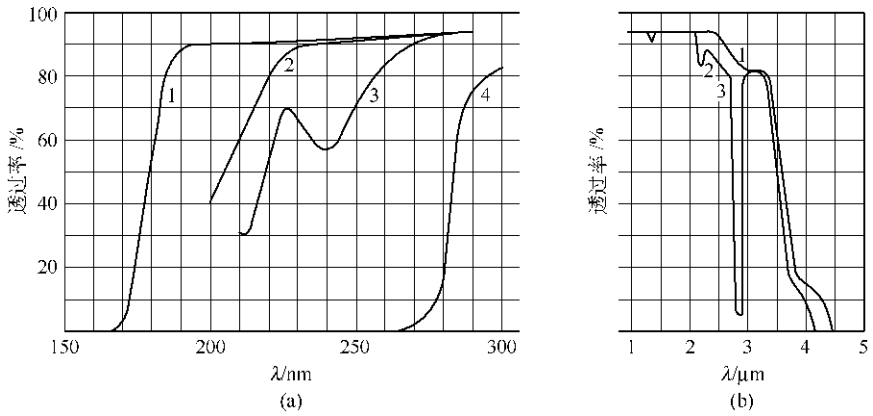


图 1-7　主要透明石英玻璃品种的透过率曲线

1—无水合成石英玻璃；2—普通合成石英玻璃；3—普通气炼石英玻璃；4—无臭氧石英玻璃

与合成法制造的玻璃也存在差别，见表 1-5。重要的光学元件特别关注元件整体折射率的均匀性，可高达 1×10^{-6}。

表 1-5　石英玻璃的折射率

光波波长/nm	粉料熔制的石英玻璃	合成法熔制的石英玻璃
202.54	1.54729	1.54717
253.70	1.50590	1.50555
361.17	1.47520	1.47513
589.60	1.45861	1.45841

石英玻璃内部机械应力还会引起双折射。退火消除应力可有效地改善双折射。精密加工后的工件经氢氟酸处理后还可消除边角处的应力。

石英玻璃在某些波长的光照射下会引发荧光。

1.2.4　电学性能

石英玻璃主要的电学特性是高的介电场强度，很低的介电损失和很低的导电性。所以广泛用于制造高频高压绝缘子，特别是在高温和承受较高机械应力的场合更为适用。表 1-6～表 1-9 分别给出石英玻璃电阻率、介电损失角正切、介电常数和介电场强度的参考数值。

表 1-6　石英玻璃电阻率　　单位：Ω·cm

品　种	温　度						
	20℃	100℃	400℃	600℃	800℃	1000℃	1200℃
透明	10^{18}	10^{16}	10^{10}	8×10^{7}	6.3×10^{6}	10^{6}	1.3×10^{5}
不透明	3.2×10^{15}	3.2×10^{14}	2×10^{9}	2×10^{7}	6.3×10^{5}	6.3×10^{4}	10^{4}

需要全本请访问 www.ertongbook.com

表 1-7　介电损失角 tanδ

品　种	频　率					
	1KHz	1MHz	10^7 Hz	10^8 Hz	10^9 Hz	3×10^{10} Hz
透明	$<5\times10^{-4}$	$<1\times10^{-4}$	$<1\times10^{-4}$	$<1\times10^{-4}$	$<1\times10^{-4}$	4×10^{-4}
不透明	$(6\sim20)\times10^{-4}$	$(5\sim15)\times10^{-4}$	$(4\sim12)\times10^{-4}$	$(4\sim12)\times10^{-4}$	$(4\sim12)\times10^{-4}$	—

表 1-8　介电常数

品　　种	频　　率	
	$0\sim10^6$ Hz	3×10^{10} Hz
透明	3.70	3.81
不透明	3.50	3.62

表 1-9　介电场强度　　单位：kV/cm

品　种	温　　度	
	20℃	500℃
透明	250～400	40～50
不透明	150～200	20～30

1.2.5　化学性能

石英玻璃是化学稳定性非常好的材料，与水、盐溶液和大多数的酸都不发生反应。相对于普通玻璃而言，石英玻璃不吸湿、不风化。只有氢氟酸可腐蚀石英玻璃。必须注意，石英玻璃对所有碱和碱土化合物都非常敏感。这些化合物极轻微的痕量也会促使石英玻璃在高温下产生析晶。因此在加热石英玻璃制品前，必须用乙醇仔细擦掉包括手指印等污痕。

化学元素中铝、碳、钙、铈、镁等在高温下可与石英玻璃发生反应，氟、锂、钠、磷、硫等在不高的温度下也可发生反应。氧化物中氧化铝、氧化钡、氧化钙和氧化镁等在高温下与石英玻璃可发生反应。

1.2.6　耐辐照性能

与普通玻璃相比，石英玻璃具有优异的耐辐照性能，其中合成石英玻璃耐辐照性能最好，几乎不产生色心。联邦德国宇宙射线模拟实验用 0.75MeV 电子（相当于在地球辐射带一年的负荷）照射合成石英玻璃基本不变色。普通石英玻璃受 X 射线、γ 射线等辐照后，在 215nm、300nm 和 550nm 附近出现典型吸收峰（示于图 1-8）。215nm 吸收峰由石英玻璃本质结构造成，300nm 吸收由金属杂质 Al、Ge 等引起，550nm 吸收则因玻璃结构缺氧造成。

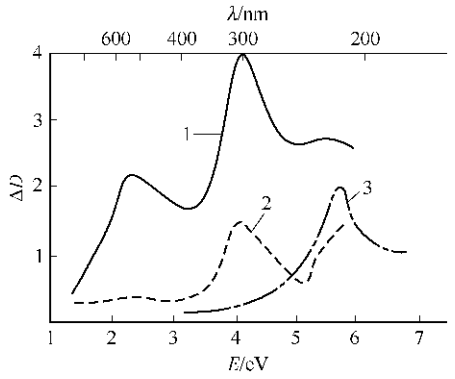


图 1-8　辐照后石英玻璃的吸收光谱

1—电熔石英玻璃；2—气炼石英玻璃；3—高纯合成石英玻璃

依据对辐照的响应情况不同，Bjurganovskaya 将石英玻璃分为三类：第一类（图 1-8 中曲线 1），玻璃金属杂质含量高（10^{-5}～10^{-4}），并含一定量的氧空位，通常采用石墨坩埚熔制，辐照后出现三个明显吸收峰；第二类（图 1-8 中曲线 2），以纯度不高的原料在 H_2-O_2 火焰中熔制，含一定量的金属杂质，辐照后 215nm 和 300nm 附近出现明显吸收峰，但氧空位含量低，550nm 处吸收少；第三类（图 1-8 中曲线 3），由高纯（合成）原料熔制，结构中金属杂质和氧空位含量皆低，辐照后仅 215nm 附近出现明显吸收峰，是典型的耐辐照石英玻璃。不同类型石英玻璃在 550nm 出现明显吸收峰的最小辐照剂量列于表 1-10。

表 1-10　不同石英玻璃在 550nm 出现明显吸收峰的最小辐照剂量

玻璃类型	最小辐照剂量/(C/kg)
第一类	2.58～12.9
第二类	129～1290
第三类	25800

1.3　石英玻璃的应用

石英玻璃应用所涉及的技术领域十分广泛。采用连续熔化工艺制造的小口径透明或不透明石英玻璃管大量用于电光源行业。此种管材工艺比较简单，且因连续生产成本低廉，售价相对便宜，1kg 一般在 10～60 元以内。但也有例外，如用于制造 2×10^7 Pa 超高压汞灯的管材，1kg 售价就高达 900 元。气炼电熔两步法工艺制造的大口径管材和板材是半导体行业中重要的装备材料，需求日益旺盛。精密优质透明石英玻璃管多用来作为制造光导纤维预制件的坯管。高质量的透明石英玻璃大

型材是光学工业最主要的原材料，特别是超大规模集成电路光刻技术用的光源投射系统和成像系统更是优质光学石英玻璃的主要应用领域；成像系统大口径石英玻璃光学镜头一只价格高达数百万美元。在激光武器的迅速发展的过程中特种石英玻璃也起了重要作用。近年来激光核聚变技术发展很快，其中使用大口径高性能石英玻璃透镜达数千只。航天工业也需要使用既能抗辐射又具有高分辨率的石英玻璃窗口和照相镜头。

拉制单晶硅必须使用高纯不透明石英玻璃坩埚，半导体工业还需要使用不透明石英玻璃大钟罩等制品。另外在机械、化工等行业也需要大量不透明石英玻璃制品。

本书将另辟单独章节讲述石英玻璃的应用。

第 2 章　石英玻璃用的原料

2.1　天然水晶和硅石矿产资源分布

2.1.1　天然水晶原料的矿产资源概况

水晶的矿物学名为石英，化学成分 SiO_2，是透明的石英晶体。按照水晶的生产过程，可分为天然水晶和人造水晶。按其特性和用途，又可分为压电水晶、光学水晶、熔炼水晶和工艺水晶。

根据有关资料，全世界水晶资源稀少，分布极不平衡。主要分布在南美洲和亚洲，其中南美洲的巴西水晶资源比较丰富，近几十年的出口量占世界总量的 90%；其次是马达加斯加和危地马拉。美国、加拿大、前苏联、法国、意大利、澳大利亚、土耳其等 30 多个国家和地区有少量资源。亚洲主要分布在中国和印度，目前我国探明的水晶资源矿藏分布情况显示：海南、青海、四川、黑龙江、广西、广东和江苏等省市均有水晶资源。已探明的水晶资源特点是富矿少，贫矿多；高品级少，低品级多；共生矿及伴生矿多，开采条件不好，有相当一部分资源难以正规开采。相对而言，以江苏省水晶资源比较丰富，江苏省的水晶资源主要集中分布在东海县，产量占全国首位，水晶资源储量占全国的 1/2。所以东海县不仅是江苏省而且也是我国的水晶主要生产地，是我国的“水晶之都”。

熔炼水晶有四种矿床类型：①伟晶岩型水晶矿；②热液石英脉型水晶矿；③层控型水晶矿；④水晶砂矿。其中以伟晶岩型水晶矿和热液石英脉型水晶矿最为普遍。东海县水晶矿藏的赋存类型主要为热液石英脉型，水晶的储量和开采量与脉石英、石英碎石有着密切关系。水晶主要生长于石英脉中，含水晶的石英脉仅占其总数的 2%～10%，而脉石英则是水晶的“母液”，有水晶必有脉石英。水晶生长在脉石英的洞中（称晶洞），含水晶石英脉常常为“一脉一洞”，称单晶洞或单式脉。晶洞的形态就是水晶矿体的形态，大小不等呈透镜状、扁豆状、鸡窝状。水晶矿体经常生长在脉的膨胀部位下盘、多脉交叉处、脉底盘脉下盘蛭石岩中。单晶一般重 100～500g，大者数千克到数吨。如 1958 年在东海房山乡柘塘村采获的长 2m，高 1m 多，厚 1m，重达 3.5t 的大水晶，现陈列在北京的中国地质博物馆，堪称“稀世之宝”。东海水晶矿分布特点是广而散、规模小，但埋藏浅，适合民采，不宜进

行大规模地质勘探和开采。

2.1.2 硅石原料的矿产资源概况

硅质原料是在自然界广泛分布的一种重要的矿产资源，是以 SiO_2 为主要化学组分和以石英为主要矿物组分的矿物原料的统称。工业上把块状硅质原料统称为硅石。硅石的岩石种类有石英岩、石英砂岩、燧石岩、石英片岩脉石英和石英砂等，我国硅石资源十分丰富，主要特点是类型齐全，分布广泛。但中低质量矿多，优质硅石资源少。硅石按其形成的温度、所含杂质、晶形、气液包裹体含量等各种物理化学性质差异分为四大类：岩浆型、变质型、水热生长型及沉积型。

岩浆岩型花岗岩中的石英晶粒、变质岩型石英中的元古代石英、水热生长型石英中早期形成的伟晶岩型石英等纯度高，含气液包裹体少。这些石英经提纯加工后有可能代替水晶。

岩浆岩石英由高温岩浆缓慢结晶而成（700～1000℃）。由于岩浆温度高，冷却缓慢，石英体系内的杂质易于析出，因此石英石纯度高，气-液包裹体也少，形成高品质石英，但在花岗岩中石英含量仅占 5%～25%。

变质岩型石英是岩浆岩或沉积岩后期受到温度、压力、溶液等环境条件的变化，矿物成分和结构在固相条件下发生变化的岩石。变质岩型石英含量一般在 85%以上。

水热生长型石英分两种，伟晶岩石英和脉石英。伟晶岩石英形成温度 500～700℃，脉石英形成温度为 50～500℃。早期形成的伟晶岩石英结晶速度快时呈小颗粒结构晶体，其挥发成分少，品质较高。在高温（400～500℃）条件下形成的脉石英透明度高，含气液包裹体相对较少，低温形成的脉石英为乳白色，内含大量气液包裹体，不可能做透明石英玻璃原料。水热生长型石英含量一般在 50%～100%之间。

沉积型石英岩是由松散矿物固结而形成，由于沉积物来源较复杂，形成的温度低（0～50℃），因此石英内含有多种杂质和大量气液包裹体。这种类型的石英不可能代替水晶，只能作为平板玻璃等产品原料。石英砂岩矿石英含量一般都在 95%以上。

通过工艺处理能做一般石英玻璃原料的高品质硅石矿主要有变质岩型石英中的元古代石英和水热生长型中伟晶岩石英和在高温条件下形成的脉石英矿床。主要分布在我国北方，如辽宁本溪、河北灵寿和滦县、安徽凤阳、江苏东海、湖北圻春和新疆的尾垭等地。

2.2　天然水晶和硅石的特性及用途

2.2.1　天然水晶和硅石的特性

2.2.1.1　石英晶体的物理、化学性能

石英晶体（水晶）SiO_2 含量大于 99.9％以上，属于三方晶系，其内部质点在三度空间呈有规律排列，由三方双锥体与三方偏方面体组成结晶体，具有玻璃光泽，贝壳状断口，无解理。石英集合体通常呈粒状、致密块状、晶簇状或隐晶质的钟乳状、结核状等。水晶的摩氏硬度是 7，且具有方向性；相对密度 2.65～2.66，常压下温度每升高一度，相对密度约减小 0.0001；折射率 1.544～1.553，具有双折射和旋光性；透光范围约在 200～2500nm，说明水晶除了能透过全部可见光外，对红外线和紫外线约有 70％的透过能力；抗压性能好，在垂直光轴方向能承受的最大压力为 2.8MPa，在平行光轴方向上能承受最大压力为 2.9MPa；水晶的导热性差，而且具有方向性；水晶的线膨胀系数小，同时也具有方向性；水晶受压或施加电压能产生压电效应并有弹性；耐酸、碱性好，除氢氟酸外，不溶于其他酸，在高温、高压下碱对水晶才能有作用。

2.2.1.2　石英晶体晶型转变

石英的晶型有其形成的温度、压力条件和稳定范围，能形成多种变体，其中常见的有 α-石英和 β-石英，它们是在不同的温度下形成的两种变体，α-石英属低温型，β-石英属高温型，它们的化学成分均为 SiO_2，但因它们的结构单元 Si—O 四面体连接的角度不同而引起结构的变化，伴随着体积的明显变化，在一定的温度和压力条件下，它们之间存在着互变的关系。天然 SiO_2 的主要同质多相变体属于三种构造形式：石英（α）、鳞石英（α）、方石英（α）。它们互相转变过程中有相当大的能量变化。这三种主要构型各自又都有其高温（β）-低温（α）亚型。在常压下，同质多相之间转变过程如下。

α-石英←573℃→β-石英←870℃→β-鳞石英←1470℃→β-方石英←1713℃→熔融

在通常情况下，β-石英都已转变成 α-石英，仅保留其外形而已，α-石英在自然界分布广泛，就是人们通常所说的石英或硅石，是重要的造岩矿物，也是石英玻璃的主要原料来源。

2.2.2　天然水晶和硅石的用途

2.2.2.1　天然水晶的用途

根据水晶的外观和物理特性分为：压电水晶、光学水晶、工艺水晶和熔炼水晶

需要全本请访问 www.ertongbook.com