

玻璃製造中的缺欠

— 怎样克服失透缺陷 —

馬丁·赫潑許 著

輕工業出版社

城市土地利用中的地租

——城市土地利用的模型——

【日】 藤田 隆 著

浙江人民出版社

玻璃制造中的缺点

——怎样克服失透缺陷——

馬丁·赫潑許 著

北京市玻璃厂刘淑民 李燦茂 陈善章 译
彭金安 楊紹猷 賈循德 审校

輕工業出版社

1959年·北京

內容介紹

本書系民主德國“玻璃製造中的缺點”叢書中的一輯，它專講述失透的產生原因，類別及其如何克服等問題，進行了較詳細的介紹。並講述了玻璃缺點的檢驗方法，在書末還附上玻璃失透的圖片說明。

這本書着重介紹原作者的實際經驗也涉及理論的分析，所以對我國玻璃生產的技術人員和研究人員對如何提高玻璃品質，以及從理論上懂得怎樣克服製造過程中的缺點是有很大幫助。

因而這本書適合於玻璃廠中的技術人員以及有關研究單位及專業學校中的廣大研究人員和教學人員閱讀。

Hübscher

Glasfabrikationsbehrler

(本書根據民主德國來比錫專業書籍出版社1954年版譯出)

玻璃製造中的缺點
怎樣克服失透缺陷

馬丁·赫潑許 著

北京市玻璃廠劉澈民、李燦茂、陳善章 譯

彭金安、楊紹猷、賈循德 審核

*

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099號

北京市印刷一廠印刷

新華書店發行

*

787×1092 公厘·32 號印張·12 萬字·50,000 字

1959年4月第1版

1959年4月北京第1次印刷

印數：1—4,000 定價：(10)0.68元

統一書號：15042·621

目 录

第一章 玻璃的失透	4
失透的条件	5
结晶能力和结晶速度	8
第二章 钠钙玻璃失透的结晶类型	15
方石英	15
鳞石英	16
β -矽灰石	17
α -矽灰石	17
钠矽钙石	18
第三章 工艺过程中产生玻璃失透的可能性	19
第四章 玻璃成份对失透的影响	25
几种构成玻璃的氧化物对失透的影响	29
第五章 玻璃缺点的检验	40
检验前的准备工作	40
用简单光学仪器进行检验	53
用显微镜测定结晶体的光折射	62
偏光下的简单检验	67
图样	75

第一章

玻璃的失透

在玻璃的定义中有一条是这样說的：“玻璃是一种非結晶的脆性物質”。

但是玻璃工艺家也知道，如果有結晶状态所需要的条件，玻璃就会轉化成結晶状态。玻璃結晶时就是失透。玻璃結晶現象严重地妨碍生产过程，而且各按其产生的形式，对企業会造成或多或少經濟上的損失。

奧托·曉脫第一次把玻璃工艺家所厭惡的失透說成是玻璃成份的結晶。早在1739年，巴黎科学院的刊物上就登載了洛米尔怎样將玻璃变成“瓷”的文章。洛米尔把他制造的产品描述如下，并把这些产品叫做“洛米尔瓷”。

“火焰保持的时间要一会儿長，一会儿短。第一批試驗的結果要做个詳尽說明似乎太長，也沒有必要。如果能知道有几塊玻璃已变得完全不能辨認，但仍然保持它們外表的形态，这就足够了。在这几塊玻璃的断口上，我見到一种明显的变化。它們是白色的，現出許多排列很規則的紋絲。要把这种物質認出来是玻璃，或者推测出这种物質原先是玻璃，这恐怕都不可能。”

当时洛米尔恐怕也沒有看出，他自己發現的玻璃变成“瓷”的这种現象是玻璃成份的結晶，所以后来他在作試驗时才知道并不是所有玻璃都同样好地适合于一种良好的变化，

于是后来他接着写道：

“首先必須選擇那種用來進行工作的材料，但是為了能夠作好這一選擇工作，我把玻璃分成四等：第一等是最透明、最白、最軟的，也是最易熔化的玻璃，這種玻璃就是我們稱之為結晶玻璃的那一種。屬於第二等玻璃的是窗玻璃、鏡子玻璃、以及其他多少有點白而發軟的玻璃。一切具有天然顏色的玻璃都屬於第三等，例如酒瓶玻璃、花園里使用的盆以及許多燒瓶和曲頸甌所用的玻璃。最後第四等是所有夾有金屬物質的玻璃，因而花樣繁多，此中首推釉質玻璃。

我們在对各種不同玻璃所進行的試驗中就能得出一條規律，那就是最硬的玻璃最容易轉化。我曾經設法將那種所謂結晶玻璃和所有釉質玻璃轉化為瓷，但結果毫無成效。只有十分細致，才能把烤花玻璃、燒制玻璃和鏡子玻璃轉化成為瓷。”

失透的條件

絕大多數玻璃專業人員都認定玻璃是一種過冷的液體。在做這種研究時，要把失透的各個過程通俗地加以闡明。1922年泰曼在他所著一書“聚集狀態”中有這樣一句話：“玻璃是過冷的液體”。泰曼現在卻只把某些最小分子已經排列成為格子結晶形狀的物質認為是固體的。由此說來，恐怕只有結晶很完美的玻璃才能嚴格地說是一種固體。濃厚液體的玻璃料從高溫冷卻到低溫的時候，最小的分子趨向於排列，也即是趨向於結晶。

玻璃的結晶趨向隨著冷卻的增加而增長，但是粘度也大大地隨著冷卻而增大。這種粘度阻礙最小分子的運動，因而也就阻礙結晶趨向。在正常情況下，在玻璃加工時粘度隨著

冷却而增大到这种程度：最小的分子不再有机会排列成结晶格子结构，而这一排列不规则的状态几乎就凝固了。

通过X光照片检验证明在玻璃中至少存在着最小分子的某一种排列。这种排列状态称之为类似结晶。

玻璃技术人员对于生成玻璃结晶和影响玻璃结晶的各个因素十分关心。对这些因素有了深入的研究，玻璃技术人员才能够防止其发生，并在玻璃成份上、加工方式上以及在熔炉结构和操作上对这些因素加以注意。

在平衡温度以上不可能有结晶形成。在平衡温度的时候，才开始形成结晶，而且固态的结晶胚和液态的结晶熔融物处于平衡状态。

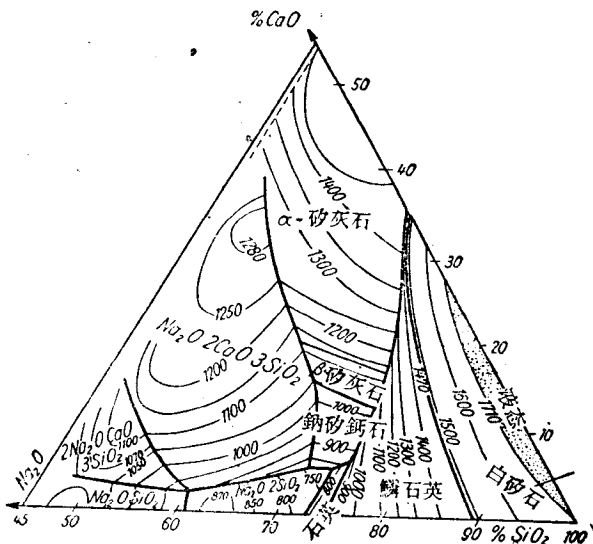


圖 1 莫勒 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃状态圖表

莫勒和波文在三成份坐标系統里說明了能形成鈉鈣玻璃結晶結構的平衡溫度（圖 1）。迪茨尔从三成份坐标系統中抽出那些对实际运用很重要的部分，并表示在一目了然的直角坐标系統里（圖 2）。从这圖解可以很容易地讀取各个結晶区的界限及其平衡溫度。例如某一玻璃成份为：

-	69.5%	SiO ₂	•
	15.0%	Na ₂ O	
	15.5%	CaO	

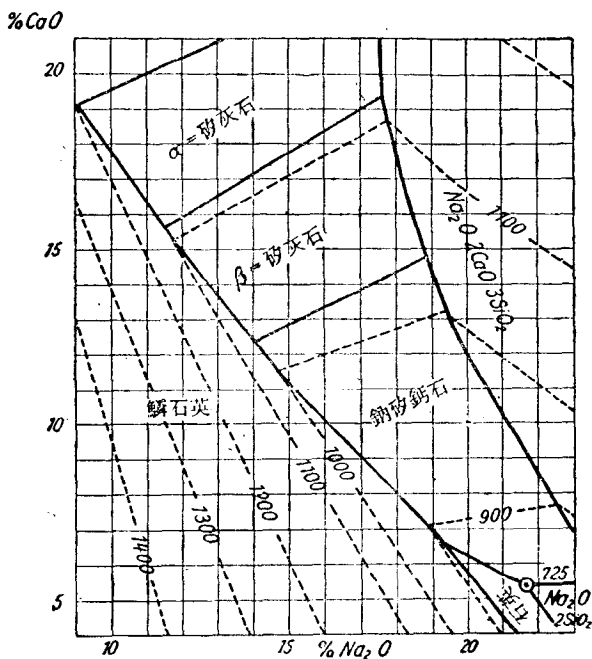


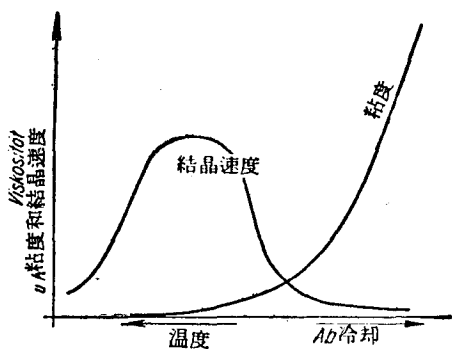
圖 2 莫勒圖解情况与直角坐标

溫度為 1070° 左右；這就可以產生 β -矽灰石。

根據圖解情況可能形成的結晶狀態不一定經常與實際的相符合。與圖解情況顯著的矛盾在於：結晶往往是平衡受到擾亂的結果，或者產生一種分隔的，就是分層的結晶。如果析出的結晶狀態與圖表情況相符，那麼，剩餘下來的玻璃在化學成份上就會與原來的玻璃大不相同，並且會進入另一個結晶範圍。這一結晶範圍的結晶也仍然能夠析出來。許多圖解情況的範圍可以通過這種分離的結晶情況。特別在下列情況更是這樣：當玻璃由於其化學成份的關係而接近一種結晶範圍的臨界時。在實際工作中，我們往往可以觀察到：兩種結晶結構同時出現，這種現象就叫做共生。

結晶能力和結晶速度

一定時間內在玻璃單位體積中形成的結晶胚數，就是結



晶核數。結晶核數高的玻璃都有着一種較大的結晶能力。

已經形成的結晶胚各按其存在的條件，分別生成各種較大的結晶，或者呈輻射向各個方向生成球狀體（圖 3）。玻璃技術人

圖 3 在增加冷卻時玻璃粘度過程和結晶速度

員必須知道，在各種不同溫度範圍內結晶生長的速度。

從（圖 3）可以看出，結晶的生長因溫度減低而粘度增加

受到很大妨碍。(圖 4) 說明在平板玻璃里可能形成的結晶类型的結晶速度与温度的相互关系。

每一种結晶类型的結晶速度在一定温度时可以达到一种最大值。最大結晶速度的温度必須与平衡温度一样，在玻璃加工时，要特別快地通过，以使最小的分子

沒有足够的时间排列而生成結晶。齐墨和迪茨尔用鈣鈉玻璃做过实验，其目的就是要按照玻璃成份、温度和時間而求得

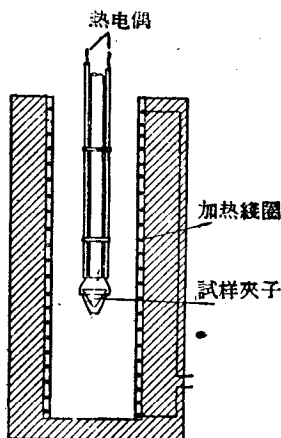


圖 5 迪茨尔的失透爐

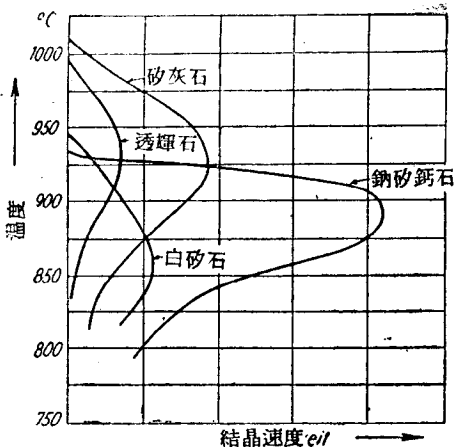


圖 4 平板玻璃的結晶速度

玻璃失透的情况。这实际是用这样一个方法进行的：这种方法能够使实验結果直接用在玻璃厂实际生产中。在一个温度調节的玻璃失透爐中(圖 5)，一个鉛銻錐体掛在一条鉛綫和鉛銻綫上。这两条綫同时形成了热电偶。在鉛—銻錐体中还有第二个鉛—鉄片錐，这是用取玻璃試样的。

玻璃試样的温度处理如下：

首先求得結晶之熔液的平衡溫度，為了達到這個目的，必須將玻璃試樣加熱到比莫勒和波文所求得的平衡溫度還要低 50°C 。一旦有 100 微米長的結晶析出，就要將溫度提高，一次提高 10°C ，每次保持 10 分鐘的時間。在每次溫度提高的時候，要用顯微鏡來觀察此結晶狀態。當結晶體的輪廓融合的時候，那麼，平衡溫度就剛剛經過。

如果平衡溫度要測定得更準確的話，那麼，在下一動作試驗時，提高溫度不要一次提高 10°C ，而是每次提高 2 度。測量結晶速度時，試驗物在各種不同溫度下要加熱一定長的時間。結晶速度就是從結晶體長度的增加和加熱時間中計算出來的。

在(圖 6)中，迪茨爾氏將這種測量做了圖解說明，這一圖解對玻璃廠實際生產工作有着極大的價值。

Na_2O 和 CaO 含量以及結晶速度和溫度這四個變量同時說明在一個平面上。這種說明可以使人們讀取某種玻璃在各種溫度範圍內的結晶速度。但這一玻璃的 CaO 和 Na_2O 的含量必須是明確的。

由此也可以知道，含 Na_2O 很多的各種玻璃中，小量的 CaO 含量都會對結晶速度有所妨礙。在含 Na_2O 很少的玻璃中，情況恰恰相反。此外關於迪茨爾的研究怎樣在玻璃廠中實際使用，這個問題以後還要深入論述。

另外還有一種檢驗玻璃失透狀況的方法，就是普魯馬特氏改良過的那一方法。

根據(圖 7)來使用一個爐子，但這個爐子在構造上必須有從下而上的逐漸均勻升高溫度的特點。在爐子的頂蓋中，有 12 個直徑約為 10 厘米的硬小瓷管排成一個圓圈。這些小管子的長度都不一樣，所以它們伸在爐里的那一端就形成一

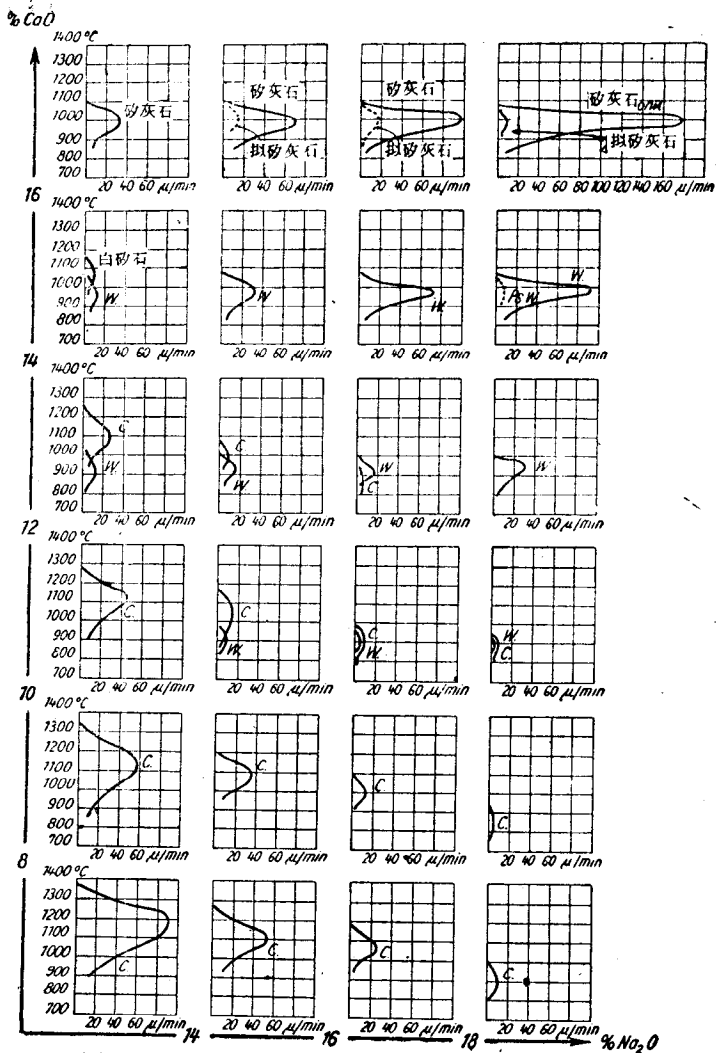


圖 6 根据迪茨尔 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃的結晶速度四因次圖解

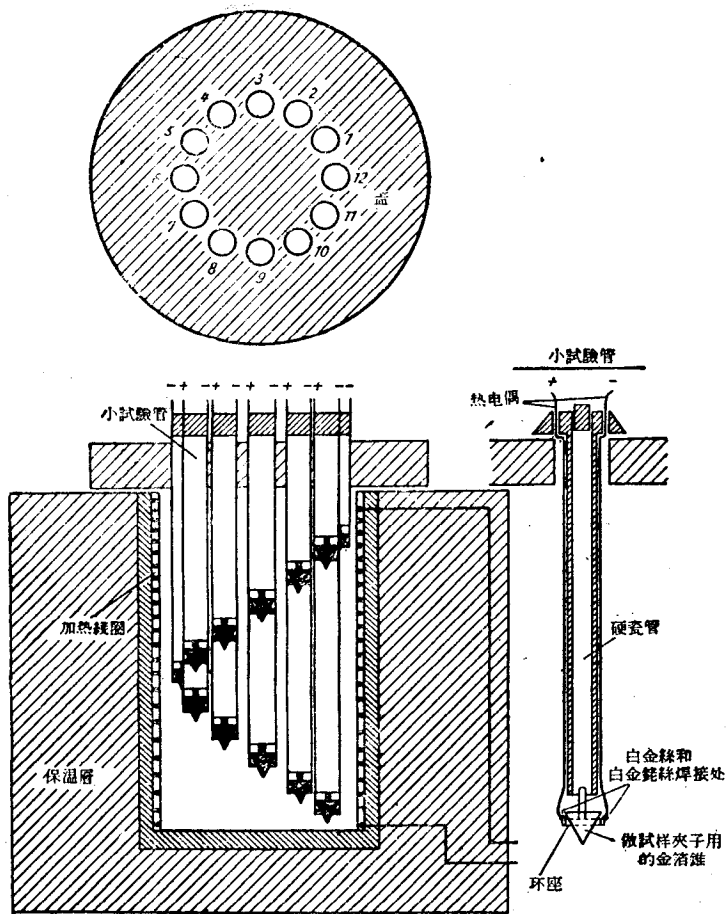


Bild 7. Entglasungs-ofen nach Pfumat

圖.7 普魯馬特失透爐

个螺旋形曲线，每一管端所得到的温度因而也互不相同。在每个小管的端上装着一个白金圈，这个白金圈可以支住沾料锥体，同时在白金圈焊有热电偶，一个用白金箔卷成的空心锥体就作为沾取试样的容器。在做试验的时候，把空心的白金锥体插入白金圈里，并将小管子置入炉内。炉子加热后，应有的温度用一温度调节器保持稳定。因为最短的小管的尽头在炉子最热的部分，所以此温度调节器就从这根最短的小管的热电偶上获得电冲。其它小管端的温度下降率就得依此决定，并加以记录。炉子的填料必须十分迅速地进行，在每一小管里放进一个约一粒米那么大的玻璃试样，此玻璃试样就落在白金锥体里面。因为玻璃试样很小，所以只要加热几秒钟就够了。试样放在炉子里，一直放到在显微镜观察下形成清楚可以测定的结晶体为止。由于时间和温度往往与玻璃成份有密切关系，所以最好作一次预试以求得所需的时间和温度。普通的钠钙玻璃约五分钟就够了。当试样在炉子里的时期，必须记录 12 个热电偶所指示的温度。（图 7）

在失透时间结束时，将玻璃试样很快从炉里取出，并从白金锥体里捲出。玻璃试样经过软化而变成了锥体的状态。将这种锥体状态的玻璃试样放入有试样体大小的锥形孔的玻璃板里（图 8），为了更好地在显微镜下进行观察和测量，应在试样体上面放一滴一氯化苯，用一支接目千分尺来测定所形成的结晶体的大小。检验的结果用图解来表示（图 9）。这样，就可得到玻璃表面的失

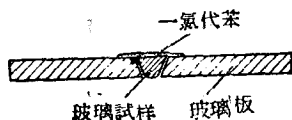


图 8 普鲁马特试验板

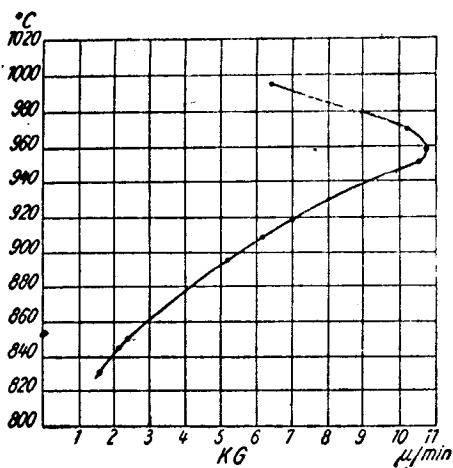


圖 9 普魯馬特測定計算圖表

透溫度、結晶速度和最大結晶速度的溫度。這種方法與其它方法比較具有12個試樣能夠同時檢驗的優點。

第二章

鈉鈣玻璃失透的結晶类型

在鈉鈣玻璃里最常發生的結晶类型是方石英、磷石英、 β -矽灰石、 α -矽灰石和鈉矽鈣石。

方石英 (SiO_2)

方石英是矽酸失透中最常見的結晶形式。

方石英根据莫勒氏和波文氏的圖解情况来看，在鈉鈣玻璃成份(14-15% Na_2O , 10-12% CaO)均匀时，磷石英必然会作为矽酸析出来。但迪茨尔氏的圖解和实际工作却与上述情况有显著矛盾，而說明磷石英是失透。磷石英并不立刻形成稳定的結晶形态，而首先形成在高温时稳定的方石英。在玻璃加工过程中，方石英大半不再轉变成成为磷石英。方石英就固定下来了。因此，作矽酸失透的磷石英在实际工作中很少作为方石英的。方石英的結晶形狀是齿形枪状，即所謂羊齿形(圖样 19)。 SiO_2 也經常以羊齿状的結晶形式析出来，此类結晶在最有利的条件下能長成漂亮的星状(圖样 34)。 SiO_2 結晶的变化部分作为磷石英，部分做为方石英的变态来說明。这一点对于实际工作沒有多大意义。因为，在任何情况下，都只是关于 SiO_2 析出的問題。这种結晶体經常現出裂紋(圖样 35)，这是由玻璃料的收縮所引起的。这种收縮現象所以产生，是由于排列不規則的玻璃分子在結晶阶段