

玻璃译丛

第十輯

上海市硅酸盐学会編

上海市科学技术編译館

玻 璃 译 丛
第 十 輯

上海市硅酸盐学会編

*

上海市科学技术編譯館出版
(上海南昌路59号)

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 4 字数 130,000
1966年2月第1版 1966年2月第1次印刷
印数 1—2,350

編号：15·365 定价：(科七) 0.55 元

81.58083
115
:10

目 录

新型玻璃	1
玻璃池窑单位耗热量的近似计算	11
延长玻璃熔炉使用寿命的设备	13
用液化气体加热圆炉式坩埚炉	15
圆炉式 10 坩埚炉的油加热	20
加高流液洞池窑蓄热室的格子体	24
在无成型部火焰窑内熔制中性硼硅酸盐玻璃	26
熔制玻璃的一种熔炉结构	27
调节窑压的新系统	29
玻璃供料机的改进	30
供料机上的新剪料机构	33
卷边玻璃脚架的压制设备	34
用玻璃管制造灯泡壳	36
玻璃模具的清洗(續)	39
玻璃化学分析的最近发展动向	45
搪瓷熔块的组成及其制备与应用方法	48
制造感光陶瓷的新工艺	50
文摘	53
119 用流量计直接测定通过窑炉壁的热损耗	
120 流液洞池窑采用电辅助加热的实际效果	
121 往复式搪瓷烧成窑	
122 发光珐琅及其应用	
附:《玻璃译丛》第 1~10 辑总目录	55

新 型 玻 璃

作花济夫

本文将着重介绍新发展起来的各种玻璃。表 1 列出了这些新型玻璃，并按它们的制造原理进行了分类。表中还包括一般玻璃随着新技术的发展而获得的新用途。表中下加线者表示最近研究成功的新型玻璃。

表 1 新型玻璃的种类

类别	制造原理	实 例
I 改变玻璃结构	高硅氧玻璃	拜科*玻璃
		多孔性高硅氧玻璃
		玻璃电阻
		高硅氧玻璃纤维
		微晶玻璃
	微晶玻璃	透明微晶玻璃
		新钢化玻璃
		钢化玻璃陶瓷
		强介电性、强磁性微晶玻璃
II 添加特殊成分	着色玻璃	感光玻璃
		透射率可变玻璃
	发光玻璃	闪烁玻璃
		玻璃莱塞
	其他	防辐射玻璃
III 新成分	光学用	新型光学玻璃
		透红外綫玻璃
	电学磁用	半导体玻璃
		低熔点玻璃
IV 利用成形性		玻璃纤维
		泡沫玻璃
		玻璃細珠
V 新用途		放射綫剂量計
		纤维光学
		高压压力計

I. 通过改变玻璃结构而制成的新型材料

将玻璃再加热到原子能够活动的温度，它的结构便发生变化，由不平衡状态，趋向于平衡状态，并引起两相分离(分成两种玻璃)和结晶化。这种结构

变化现象通常在玻璃制造上会使玻璃不透明，有损美观，并降低强度。若控制得好，便既能制得价廉的优质玻璃，又能制成具有完全新的性能的材料。利用两相分离现象得到的是拜科玻璃，利用结晶化现象得到的是微晶玻璃。

(1) 多孔性高硅氧玻璃, 玻璃电阻, 高硅氧玻璃纤维

拜科玻璃是按图 1 的程序用硼硅酸盐玻璃制成

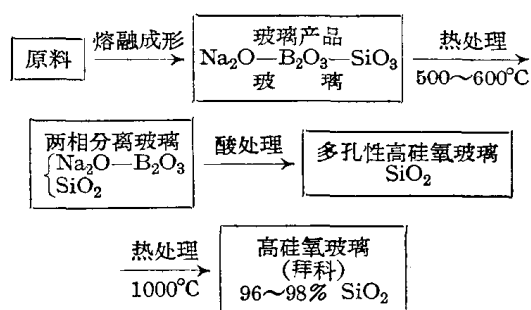


图 1 拜科玻璃制造流程

的。最终产物是含 SiO_2 达 96~98% 的高硅氧玻璃。它具有和石英玻璃相同的性质(低膨胀, 高熔点)。可用于水银灯、电炉炉管和物理化学等方面。制造过程的中間产品——多孔性高硅氧玻璃，最近亦受到注意。这种玻璃的特点是含有无数个直径为数十到数百埃的微孔，因而在微小的体积中具有极大的表面积；它的表面具有吸水的性质，可用来作半导体的干燥剂和电气湿度计的感湿元件底板。此外，还可用作防朦玻璃。普通的玻璃，当表面处于露点以下时，空气中的水分便会凝結其上而变得模糊不清。为了防止这种现象，或者在玻璃表面涂上硅酮类等憎水性物质，或者使表面附有电导膜，并通电加热，使不能生成水膜。但是多孔性高硅氧玻璃，即使在露点下也完全不会产生模糊现象。

玻璃电阻是利用拜科玻璃制造过程的产物，向多孔性高硅氧玻璃中渗入各种溶液状的金属盐类或

* 拜科玻璃即高硅氧玻璃——编者注

有机物(例如二苯联苯), 然后进行热处理以消除高孔隙而制成的。利用这种方法便能将渗入金属微粒和碳粉的硅氧玻璃作为电阻使用。与传统的固体电阻(碳粉与树脂混合固化而成)相比, 它具有在负载时电阻表面温度低和使用时电阻变化小等优点。

拜科玻璃是利用玻璃的分相, 用酸将硼硅酸盐玻璃中的 Na_2O 和 B_2O_3 溶去而变成高硅氧玻璃, 是用易熔的玻璃制造高硅氧玻璃的一种方法。这是利用酸侵蚀玻璃而发生碱的选择性溶解的现象。把化学稳定性差的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系玻璃拉成纤维, 浸于酸中以溶去 Na_2O , 残留下 SiO_2 成分, 成为具有无数微孔的纤维; 将这种纤维再加热, 消除了孔隙, 便可制得高硅氧玻璃纤维。这种纤维, 即使加热到近 1000°C , 它的强度也不会降低, 并且具有良好的化学稳定性, 能进行大量生产, 因而可以代替石英玻璃纤维。

(2) 透明微晶玻璃

如上所述, 玻璃具有热力学不稳定性, 能变成结晶态。利用这种性质, 便能使玻璃变成由微细晶粒构成的多晶体, 这便是微晶玻璃(也称为玻璃陶瓷)。由于成品已经是结晶的, 所以称为陶瓷更为合适。

虽说微晶玻璃通常是白色或着色的不透明体, 但若适当选择原始的玻璃成分和热处理条件, 使析

出的晶粒尺寸非常微小(例如小于 0.1 微米)的话, 那么, 尽管有百分之几十的晶体析出, 还能得到透明的微晶玻璃。在表 2 中列出了微晶玻璃成分的例子。表中还给出了热处理条件和透明晶化产物的性质。特别有意义的是, 除了透明外, 它的热膨胀系数是十分小的(相当于石英玻璃或更小)。原始玻璃组成中除去 TiO_2 外, 绝大部分是 Li_2O 、 Al_2O_3 和 SiO_2 三种成分。其中又以 Al_2O_3 含量为最高。这种组成可以析出负热膨胀系数的 β -锂辉石结晶, 从而使晶化产物的热膨胀系数变小。

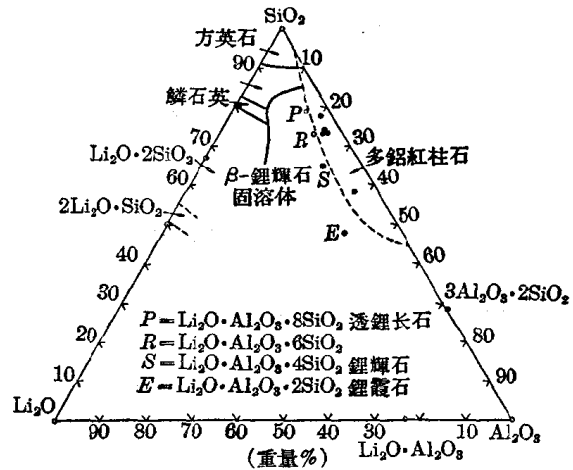


图 2 透明微晶玻璃成分

表 2 透明微晶玻璃

	1	2	3	4	5
玻璃成分					
Li_2O	5.5	4.5	3.8	3.9	2.6
Al_2O_3	34.5	20.5	21.4	20.8	18.1
SiO_2	54.5	68.0	68.2	67.8	70.7
TiO_2	5.5	5.0	5.7	5.5	4.8
其他		2.0(PbO)	0.9(Na_2O)	1.0(BaO) 1.0(ZnO)	3.8(MgO)
结晶化热处理					
预处理 { 温度($^\circ\text{C}$)	700	800	800	800	815
预处理 { 时间(小时)	2	2	1	1	2
最后处理 { 温度($^\circ\text{C}$)	800	880	880	880	870
最后处理 { 时间(小时)	2	2	4	4	6
透明晶化产物的性质					
热膨胀系数(10^{-7})	1.1	-9.8	-3.5	-3.9	8.7
比重	2.5350	2.5439	2.5137	2.5495	2.5436
抗弯强度			700	780	

图3是以二氧化锆为晶核剂的透明微晶玻璃。由于这种微晶玻璃析出的结晶是 β -锂霞石,所以热膨胀系数极低(在 $0\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时为 5×10^{-7}),即使从 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 向冷水中反复进行急冷,也不会因热冲击而造成炸裂。

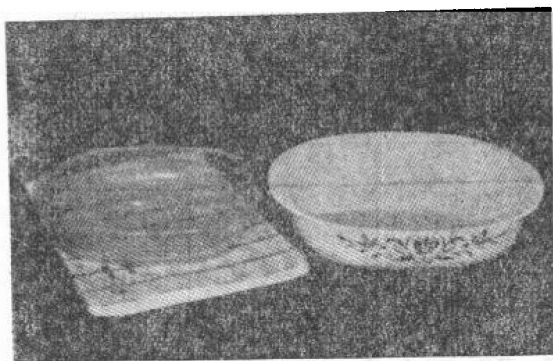


图3 以二氧化锆为晶核剂的透明微晶玻璃制品(左);右边是因加热温度偏高而变成不透明的制品

这样的透明玻璃具有极佳的抗热冲击性,能经受 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的高温,因此,它不但可以应用于使用派莱克斯玻璃的场合,而且还具有派莱克斯玻璃所不能达到的特点。派莱克斯餐具在加热时不能与冷水接触,但透明微晶玻璃却完全没有这个限制。此外,它还可用于理化仪器、化学反应装置的观察窗以及热交换器的部件等。

透明微晶玻璃的特殊用途是用作低膨胀陶瓷的釉料。由于没有既能在 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 以下熔解而又具有低膨胀性的玻璃,因而对象氧化锂陶瓷那样膨胀系数在 $0\sim 10\times 10^{-7}$ 的低膨胀陶瓷材料,不能施用釉料,但是现在可以把少量 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 和 PbO 等添加到透明微晶玻璃中,使其熔点下降,这样便能作为釉料使用。施釉的方法是,把具有低熔点的微晶玻璃粉碎,涂敷在预先烧成的低膨胀陶瓷器皿的坯体上,在 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 下焙烧。然后在大约 750°C 的温度下加热,使釉玻璃变为透明结晶化产物。图4是用作釉料的玻璃在晶化后的热膨胀与底坯的热膨胀的比较曲线。可以看出,两者的膨胀曲线在 650°C 以下是很吻合的。

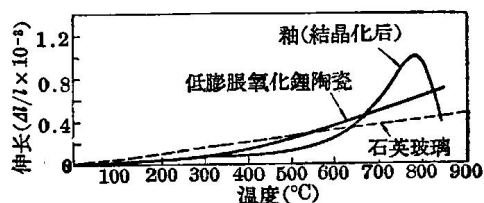


图4 透明微晶玻璃釉的热膨胀

(3) 新型钢化玻璃

玻璃的理论强度可达 150000 公斤/厘米²,如果表面仔细保护的话,则抗弯强度可达 $10000\sim 30000$ 公斤/厘米²。表面上无严重缺陷的玻璃纤维,其平均强度可达 7000 公斤/厘米²。但是实际上用作窗和瓶的玻璃的安全机械强度只有 70 公斤/厘米²(测定强度 700 公斤/厘米²),也就是只有理论强度的 $1/2000$ 。玻璃强度这样弱的原因是,由于玻璃有脆性,在受到应力作用时不会产生流动,表面上的裂缝便急剧扩展。因此,利用火焰抛光和氢氟酸处理,消除表面上的缺陷,然后再涂覆树脂,就可以提高玻璃的强度。

最近,有一种新的钢化方法,利用玻璃的结晶现象,使玻璃表面因析出低膨胀晶体而产生严重的压缩应变。传统的方法是利用表面和内部的温度梯度,即物理钢化法,而新的方法是利用表面和内部的组成不同,因此,可称为化学钢化法。它又可分为表面结晶法和离子交换法两种。

a) 表面结晶法

它是利用玻璃表面一般地较其内部易于结晶的现象。将 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系的适当组成的玻璃在 $750\sim 950^{\circ}\text{C}$ 下加热时,玻璃表面便析出 β -锂霞石或 β -锂辉石结晶,由于形成了膨胀系数远小于内部未结晶的玻璃的表面层,因而在冷至室温后,表面便成为压缩层,使玻璃钢化。图5中的斜线区域是能够通过表面结晶而形成含有低膨胀晶体的表面层

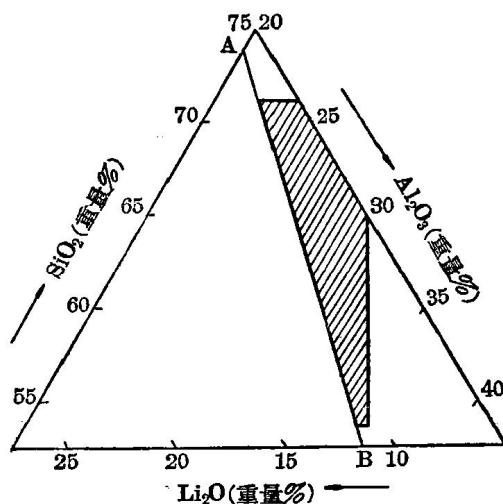


图5 表面晶化(析出 β -锂霞石晶体)易于控制的组成范围(斜线部分)
(图中的AB直线是 Li_2O 和 Al_2O_3 的克分子比为1的线)

的适当組成范围。

表 3 中列出了具体組成、热处理条件和得到的鋼化玻璃的强度。从表 3 可見,在原始玻璃組成中可加入少量(或不加) TiO_2 作为晶核剂。为了达到鋼化的目的,表面結晶层的厚度以 60~80 微米为宜。太薄会因磨耗而使表面层磨掉;过厚则会使試

料破坏。所得的鋼化玻璃的强度达 4000~6000 公斤/厘米²,为普通的平板玻璃强度 700 公斤/厘米²的 10 倍,为一般微晶玻璃的 3~4 倍,可以从几层高的楼房落下而不会破碎。这种玻璃的外观可随晶粒的粒度、形状、晶粒与玻璃的折射率差值以及結晶层厚度的不同而制成透明、半透明或不透明的形式。

表 3 用表面結晶法鋼化的玻璃

		1	2	3	4
玻璃組成	Li_2O	5.2	5.1	8.2	7.8
	Al_2O_3	26.6	25.9	29.9	28.4
	SiO_2	67.3	65.3	59.5	61.3
	TiO_2	—	—	2.4	2.5
	PbO	—	2.9	—	—
	B_2O_3	0.9	0.5	—	—
热处理溫度	(°C)	900	900	820	820
時間	(小时)	21	15	5	5.3
表面晶化后的抗弯强度	(公斤/厘米 ²)	5700	5400	5400	4600

b) 离子交換法

把 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系的玻璃置于含有鋰的熔盐中,在該玻璃的退火溫度之上、軟化溫度之下的溫度范围内加热数分到数十分钟,这时玻璃表面的 Na^+ 离子便被 Li^+ 离子所置換。同时,在表

面上会析出低膨脹晶体(β -鋰霞石),形成压缩层,这便制成了鋼化玻璃。用这种方法进行鋼化的玻璃的組成列于表 4。玻璃中含有的 TiO_2 ,在 Li_2O 置換 Na_2O 时起了晶核的作用,因此,它的含量低于 4% 时,玻璃便不能鋼化。

表 4 用离子交換法鋼化的玻璃

		№ 1	№ 2	№ 3
玻璃組成	Na_2O	11.0	5.10	4.44
	Li_2O	1.10	2.56	3.06
	Al_2O_3	23.7	20.4	22.0
	SiO_2	57.2	66.2	64.0
	TiO_2	6.2	5.70	6.40
	As_2O_3	0.50	0.50	0.50
玻璃性质	軟化溫度(°C)	947	934	934
	退火溫度(°C)	703	678	686
	热膨脹系数($\times 10^{-7}$)	72.7	56.6	51.8
离子交換条件 (95% Li_2SO_4 -5% Na_2SO_4 熔体中处理)	溫度(°C)	860	860	860
	時間(分)	15	15	15
处理后性质	外觀	透 明	半透明	透 明
	抗弯强度(公斤/厘米 ²)	6380	4130	3970
	膨脹系数($\times 10^{-7}$)	72.0	30.6	30.0

将表 4 所示組成的玻璃置于 95% Li_2SO_4 -5% Na_2SO_4 熔体中,在 860°C 下加热 15 分钟,№ 1 玻璃便变成强度为 6380 公斤/厘米²的透明体,№ 2 玻璃变成强度为 4130 公斤/厘米²的半透明体,№ 3 玻

璃变成强度为 3970 公斤/厘米²的透明体。它們的强度都較未經处理的原始玻璃高得多(5~10 倍),特别是 № 3,不但透明,膨脹系数低(30×10^{-7}),而且强度大,特別引人注目。

(4) 鋼化玻璃陶瓷

如上所述,通过在玻璃表面形成低膨脹結晶层便能使玻璃鋼化,康宁公司以类似的方法将微晶玻璃(玻璃陶瓷)加以鋼化,成功地制成称为 Centura 的咖啡杯和器皿等食器。一般玻璃鋼化是在高膨脹性的玻璃表面上生成低膨脹的結晶层,而 Centura 却与此不同,是在高膨脹性的微晶玻璃坯表面上形成低膨脹性的玻璃层,即在微晶玻璃表面上上釉。

通过在陶坯表面上上釉的办法来使器皿表面光滑并封閉气孔是人们早已熟知的。普通的陶瓷制品便是采用这种方法制造的。在这种情况下,即使普通的陶瓷器,只要使瓷釉的膨脹系数較底坯的为小,則器皿的强度也能增大百分之几十。但是要用这种方法使强度增高数倍是不可能的。因为在这种場合下,由于底坯有气孔且不均匀,表面便不光滑,于是釉便受到很大的压缩力,从而降低了釉的膨脹系数;这样,底坯面便因釉的張力而遭到破坏,釉便会剥落。微晶玻璃表面的晶粒是极細的(約 1 微米),具有光滑的表面,所以能上釉鋼化。

用作 Centura 底坯的微晶玻璃是用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系玻璃作为基础玻璃的。把这种基础玻璃再加热而得到的微晶玻璃的主要結晶相是霞石($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)和鋇长石($\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$),它們的膨脹系数約为 100×10^{-7} 。釉玻璃的膨脹系数較基础玻璃約小 35×10^{-7} ,因此,釉玻璃受到显著的压缩应力,上釉制品的强度較未上釉微晶玻璃制品約高 2 倍(約 1300 公斤/厘米²)。尽管釉料与底坯的膨脹系数之差可达 35×10^{-7} ,但上述施釉仍然是可行的,因为除了微晶玻璃表面光滑外,当釉玻璃燒結时,底坯的微晶玻璃与釉玻璃(厚度为 0.1~0.2 毫米)的界面有晶体析出。这些晶粒是渗入底坯中的,因此可使底坯和釉牢固地結合。釉玻璃除了能使制品的强度增大外,还能改善制品的化学稳定性。

这种制品的强度非常大,不易打碎,可用作餐具。

(5) 强介电性和强磁性的微晶玻璃

以往对微晶玻璃的研究側重在它的机械强度和化学稳定性方面,其目的主要是用它来制造餐具和化工机械部件。在作为电气材料来考虑时,也主要注意它的絕緣性。从玻璃中析出鈦酸鋇等强铁电性晶体而制成高介电性瓷体的研究已有一些进展。例

如,使成分为 $\text{B}_2\text{O}_3 10\%$ 、 $\text{TiO}_2 45\%$ 、 $\text{BaO} 45\%$ (克分子)的玻璃晶化而析出 BaTiO_3 晶体,便可制得介电常数約为 200 的瓷体。

此外,也有人研究試驗从含铁、锰量高的,能象玻璃那样成型的硅酸盐熔体中使铁氧体析出而制造磁性材料。用这种方法来制造强介电瓷体和强磁性瓷体时,可以做成薄膜状、纤维状和其他形状并且完全不含有气孔的材料。因此,这对电子仪器的微型化很有意义。今后特別要进行研究的是,它的介电常数、导磁率等电磁性质能否与传统的电磁材料相媲美的問題。

II. 通过添加特殊成分而制成的新型玻璃

在玻璃中添加特殊成分可以制取具有特殊用途的新型玻璃。特殊成分的添加量有的在 1% 以下,也有的达到百分之几十。无论是哪一种情况,起作用的都是特殊成分,而玻璃只是給特殊成分提供作用的場所。不但玻璃的透明性、化学稳定性、成形性等基本性质对特殊成分的作用有重要意义,玻璃的組成也会使特殊成分易起作用。

用这种方法制造的玻璃中,有利用金、銀、銅(感光金属)和鈾(光增感剂)的重要作用而制成的**感光玻璃**,利用鈾的着色防护作用而制成的**防辐射玻璃**。

(1) 透射率可变的玻璃(兼有隔光作用的玻璃)

玻璃中含有的铁、锰、钒、鈾和砷等,受到紫外綫光源(如日光)的照射便会发生原子价的变化。利用这点来使玻璃着色的現象,称为曝光作用。用曝光法着色是相当稳定的,如果不把玻璃加热或者不用特定波长的光来照射,那么着色是不易消失的。最近发现了一类新型玻璃,它在受光照射时会变暗,而在沒有光照射时則又恢复到原有的透射率(这种現象称为向光性)。

这类玻璃有两种,一种含鈾,另一种含鎘。把含鈾和含鎘的玻璃在还原条件下熔制,并以 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 的形式加入鈾和鎘,它們便分別在 315 毫微米和 332.5 毫微米波长处具有吸收峰。这样的玻璃在受到日光照射时,日光中的紫外綫便被 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 吸收。由于紫外綫能量的作用, Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 便会放出电子,这些电子被玻璃結構中的缺陷捕获而形成色心,从而使玻璃产生了在 570 毫微米附近的寬

吸收带。在阳光照射时，由于这条吸收带的作用而使玻璃的透射率有所降低；在没有阳光照射时，电子便返回原来的铈或钨的位置，色心便消失，玻璃的透射率在数秒钟内便恢复到原来的数值。图6是含0.01%（重量）钨的钠硅酸盐玻璃（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 成分）的透射率变化的例子。它不是用日光照射，而是用波长为3660埃的紫外线照射制得的。从图中可以看出光照射时的透射率与非照射时的透射率的变化，在玻璃厚度为2毫米时，不过10%。如果能制出透射率变化大的玻璃，便会得到各种有意义的应用。用这种玻璃制造窗户，则在日光强时便等于落下挡光的窗簾；在日光弱时便等于卷起窗簾，玻璃窗本身便兼有自动窗簾的作用而调节室内的亮度。用这种玻璃制造眼镜，便有太阳眼镜的作用。

上面介绍的是玻璃本身透射率变化的玻璃。此外，还有另一种方法，就是象汽车前面窗玻璃使用的粘合玻璃那样，使用两块普通的平板玻璃，在其间用掺有感光色素溶液的树脂来粘合，也可制成透射率可变的玻璃。可以作为在受光照时着色、无光照时无色的感光色素材料的，以洛芬碱（ロフィン）的氧化物洛芬碱X（实验式 $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2$ ）为最有希望，这种物质的苯溶液受光照时能在350毫微米和550毫微米处产生吸收带而变成红紫色，把光遮擋后便可逆地恢复原状。再者，把洛芬碱X变成诱导导体，当受光照射时，除红紫色外，还可获得黄绿色、绿色、蓝绿色、蓝色等各种着色物质。

（2）閃爍玻璃

所谓閃爍体，是在受到 γ 射线和中子等高能射线照射时会发出荧光的物质。含有Tl作为激活剂的NaI晶体，萘等无机或有机晶体，以及有机液体、塑料等等都是閃爍体。随着电子技术的发展，测定閃爍体发光的技术也取得了进展。因此，利用閃爍现象来测定放射性的方法也得到了广泛的应用。

玻璃閃爍体中发荧光的活性物质是铈。铈在玻璃中以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种形态存在，起活性物质作用的是 Ce^{3+} 。所以，要选择能使 Ce^{3+} 的比率增大的玻璃组分（例如选用 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系作为玻璃的基础组分），并尽可能地在还原性气氛中把玻璃熔化。表5中列出了閃爍玻璃组成的例子。№4、5、6的玻璃中含有硼（B），它是利用硼与中子相互作用产生高能的 α 粒子。由于这些 α 粒子会使发光脉冲强度增高，因此便成为对中子高度敏感的閃爍玻璃。再者，由于这样强的脉冲能与由 γ 射线

产生的脉冲分离，因此，这种玻璃可以用以在有 γ 射线存在的场合下把热中子鉴别出来。不含B而含Li的玻璃也有高能 α 粒子产生，因此也有同样的效果。

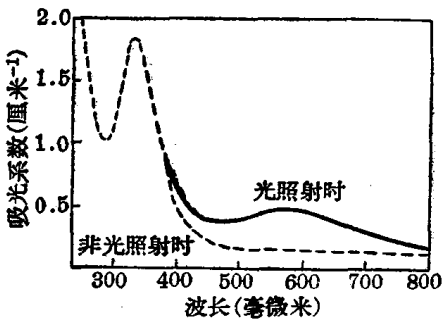


图6 含钨的钠钙硅酸盐玻璃的吸收光谱随光照射的变化

表5 閃爍玻璃的成分

	硅酸盐玻璃			铝硼酸盐玻璃		
	1	2	3	4	5	6
B_2O_3				18.7	49.6	63.0
Li_2O	5.9	9.9	4.0			
Na_2O		2.2		16.6	14.8	5.6
MgO	27.3		20.8			
Al_2O_3		18.3	10.5	35.0	31.5	13.8
SiO_2	59.3	67.8	63.1	24.6		
CeO_2	7.5	1.8	1.8	4.6	4.1	17.6

閃爍玻璃的脉冲衰减时间短，具有高的效率（如图7所示），因此，它比通常用于中子的 BF_3 计数管、液态閃爍体等检测器要优越，估计会逐渐得到广泛应用。对于 γ 射线，现在最好的含铈閃爍玻璃的脉冲强度只有优质NaI(Tl)的15%，但是这个缺点会因电子线路的发展而得到充分补救，因而在实用上并不逊色。它较有吸水性的NaI晶体具有更好的化学稳定性，以及不失透、易制成不同的形状和大小、品种齐全等优点，从而使这种玻璃今后可望成为优良的閃爍材料。

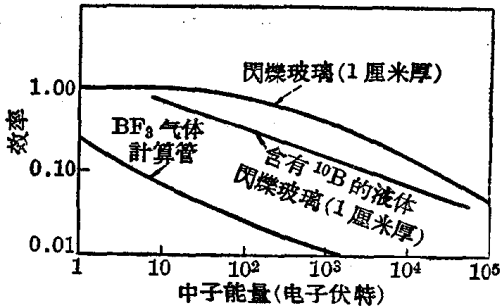


图7 各种检测器的中子检出效率

最近发表了一种巧妙地利用玻璃的成形性而不能用于晶体的方法。它是把纤维状玻璃闪烁体互相垂直地重叠起来测定中子的踪迹, 这种把玻璃的闪烁作用和纤维光学原理巧妙地结合起来的方法颇引人注意。此外, 目前正在试验把玻璃制成厚度约 0.1 毫米的, 对 α 射线高灵敏的闪烁体。

(3) 玻璃激光

利用特殊成分而发光的玻璃材料, 除上述闪烁玻璃外, 还有玻璃激光。

激光(Laser)是英文 Light amplification by stimulated emission of radiation (受激发射光放大) 的字首简称。它是利用受激发射的现象来放大、激发时间和空间位相都相同的(相干的)强烈单色光的装置或其他装置。激发现象是两三年前才发现的, 它与从普通光源发出的光不同, 是一种与无线电波相似的相干性光, 从而受到全世界的注目, 对它的研究正在飞跃发展。

含 0.5~0.05% Cr^{3+} 的红宝石单晶已作为固体激光材料得到应用。自从 Snitzer 发表了含钕(Nd)玻璃激光以来, 易于制造的玻璃便可望作为激光材料。

激光的原理简述如下。在图 8 所示的装置中, 当从氦闪光灯(图中氦闪光灯呈螺旋状, 但其他形状也可以)发出的光照射在含荧光物质的棒上时, 荧光物质的电子便从基态激发到激发态(图 9a)。这种电子经过一定时间后便再次自发地返回基态, 这时便发射出光子(图 9b)。如果在电子停留在激发态的时间内又有新的光子到来, 而且这光子的能量等于这两能级间的差值时, 当激发能级的电子返回时, 便因受激发射而发射出与入射光子的位相相同的光子, 这两个光子重合, 便成为加强的光(图 9c)。图 10 所示的是含荧光物质的激光棒, 棒的两端面涂有银膜; 棒内的点表示荧光原子的位置。当闪光灯发出的光照射棒的周围时, 由于各原子的上述作用而使光放

大; 从棒的轴向进入的光, 在两端的银膜间往复反射而不断放大, 最后便穿出一端的银膜而飞到外面空间, 这便是激发光。

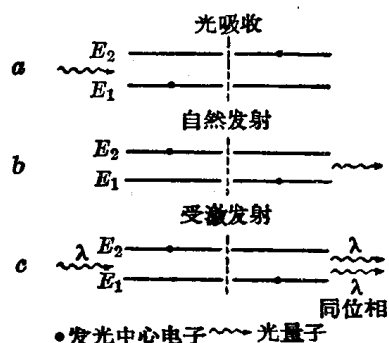


图 9 自发发射和受激发射

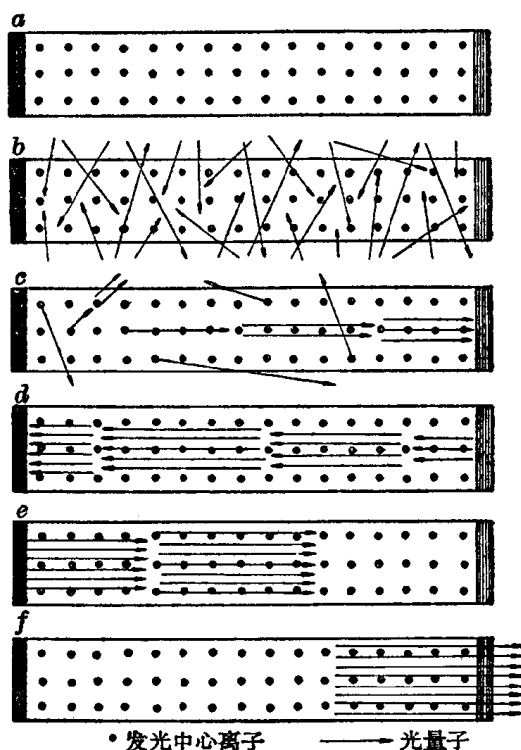


图 10 激光材料中光放大和位相取齐的模型

实际的钕玻璃中的 Nd^{3+} 具有如图 11 所示的能级。它的吸收光谱的各吸收峰如图 12 所示(与图 11 的能级相对应)。最强的吸收是在 570~590 毫微米处, 它是从基态 $4I_{9/2}$ 向激发态 $4G_{7/2}$ 跃迁的结果。利用氦闪光灯的光激发(光泵)便能引起这种跃迁, 从而产生受激发射。从 $4G_{7/2}$ 通过非辐射跃迁而跃迁到较低的激发态 $4F_{3/2}$, 从 $4F_{3/2}$ 再向 $4I_{11/2}$ 跃迁便发出波长为 1.06 微米的激光光。这种激光光的终态不是象用红宝石时的基态, 而是较基态能量只高 200 厘米^{-1} 的较高能级, 因此, 用于激发激光光所

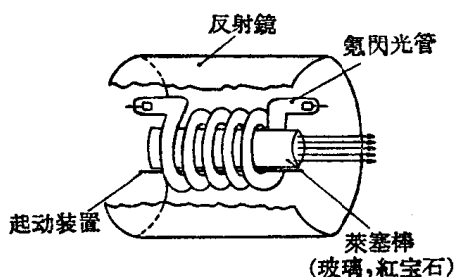


图 8 激光装置

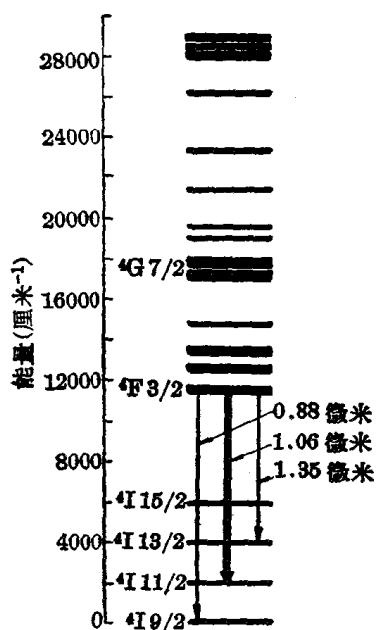


图 11 钕冕玻璃中 Nd^{3+} 的能级

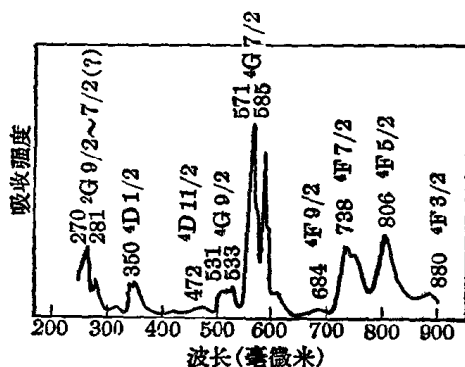


图 12 钕冕玻璃中 Nd^{3+} 的吸收光谱

必需的输入功率(阈值)较用红宝石时为小, 这是钕玻璃泵塞的优点之一。Sniter 用作钕玻璃泵塞的基础玻璃是含钕的冕玻璃, 其成分为 $\text{SiO}_2 59$ 、 $\text{BaO} 25$ 、 $\text{K}_2\text{O} 15$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3 1$ (重量%)。泵塞光的转换效率(泵塞光能量对氮闪光灯消耗的电能之比值)随玻璃中加入的 Nd_2O_3 的比例而改变。当 Nd_2O_3 含量小于 2% 时, 效率随含量增高而增大, 含量超过 2% 时, 效率则慢慢下降。产生泵塞光所必需的输入功率(阈值)随 Nd_2O_3 含量的增加而降低, 它的变化情况如图 13 所示。当 Nd_2O_3 含量为 6% 时, 阈值最低。泵塞光的光谱宽度从几分之一埃到 70 埃。直到现在为止, 用 Nd_2O_3 含量为 6%, 直径为 1/4 吋, 长 18 吋的玻璃棒能得到输出功率最大的泵塞光。输入光能为 9000 瓦/秒时, 输出光能为 113 焦耳。据报道, 利用高铅的火石玻璃作为基础玻璃时, 阈值约为用钕冕玻璃时的 1/2, 即 22 瓦/秒。

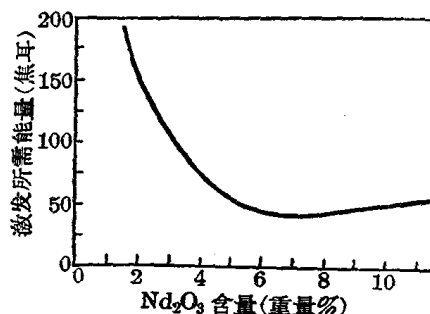


图 13 激发所需能量与钕冕玻璃中 Nd 含量的关系(使用 FT524 氮灯)

可作泵塞的玻璃, 除钕玻璃外, 还有如表 6 所示的含 Pr 、 Gd 、 Ho 、 Yb 等稀土元素的各种玻璃。泵塞光的波长从 Gd 的 312 毫微米到 Ho 的 1.95 微米以上。利用不同的玻璃便能得到产生各种波长的泵塞材料。

表 6 玻璃泵塞及其特性

发光中心离子	玻璃种类	激发温度 ($^{\circ}\text{K}$)	泵塞光波长 (微米)	照射光波长 (微米)	泵塞跃迁	激发阈值 (焦耳)	备注
Pr^{3+}		78	1.047	0.4 ~ 0.5	$^1\text{G}_4 \rightarrow$ 基态以上 377 cm^{-1} 的能级	~150	Pr 1% (克分子)
Nd^{3+}	$\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (钕冕玻璃)	300	1.06	0.57 ~ 0.6	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	50 ~ 200 (FT-524) 700	Nd_2O_3 0.5 ~ 6% (重量)
	$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	80	0.918		$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{6/2}$		
Gd^{3+}	$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2	78	0.3125	0.27 ~ 0.28	$^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$	4700	Gd 1% (克分子)
Ho^{3+}	$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2	78	>1.95	0.44 ~ 0.46	$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_6$	3600	
Yb^{3+}	$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2	78	1.015	0.9 ~ 1	$^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$	1300	

由于莱塞光具有优良的单色性，因此它在光谱学上是有效的光谱光源。再者，由于可以得到相干的平行光线，所以能将它发射到非常遥远的空间，例如能把莱塞光发射到月球并且能观察到它从月球上来的反射光。特别是由于莱塞光可以聚焦在极小的点上，这便较其他各种热源有大得多的局部能量密度，因此可用来进行金属穿孔和点焊等材料的精密加工以及外科手术等场合。此外，利用莱塞光的高指向性和短波长性可以进行远程多路无线电通讯。特别是用玻璃莱塞容易制得匀质材料，且可作成各种形状，并易于加工，所以它的前途很受注目。利用玻璃的成形性将玻璃制成纤维，便有可能得到将纤维光学与受激发射结合起来的特殊莱塞。已经用欵玻璃进行了这方面的试验。

(4) 磁性玻璃

历来的磁性材料都是铁合金。战后，随着电子学的发展而出现的铁氧体也是不透明的。几年前，合成了一种具有强磁性的钇铁石榴石(YIG)单晶，它在当时作为唯一的透明磁性材料而受到了注目，但最近美国已制造出一种透明的磁性玻璃。

这种磁性玻璃的商品名称为 Ferro glass，其成分不明。由表 7 可以看出，它在可见光范围内是完全透明的。在 0°K 时，其饱和磁化强度为 31.4。它的居里点在室温附近，因此，当温度高于室温时为顺磁体，在低温下则变为象磁铁那样的强磁体。由于它是玻璃，所以可作成螺旋形、透镜状和纤维状等各种所需要的形状，用于低温控制，记忆装置元件等用途。由于它是透明的，因而能观察到其内部的磁畴。此外，添加 Nd³⁺ 等稀土元素后，便可制成新品种莱塞元件。

表 7 磁性玻璃的性质

	FG1	FG2	FG3
在 0°K 时的饱和磁化强度 (磁能/克)	31.4	31.4	31.4
居里点(°K)	297	305	310
导磁率(微米)	~400	~400	~400
矫顽力(Hc)	~ 1	~ 1	~ 1
密度	3.00	3.20	3.80
折射率	1.64	1.78	1.92
透明度(透射率为 98% 的 波长范围)	0.24~ 2.75微米	0.23~ 2.75微米	0.22~ 2.75微米

III. 用新的组成而
制得的玻璃

普通的玻璃是由硅、钠、钙等构成的硅酸盐玻璃。用与它完全不同的、历来几乎没有使用过的特殊成分来作为主要成分，便可制得各种新型玻璃。战后广泛研究的透明而色象差小的高折射低散射的**新型光学玻璃**是以 B₂O₃、CdO、La₂O₃、ThO₂、Ta₂O₅、WO₃ 等作为主要成分的。利用电子传导导电，用作热敏电阻的**半导体玻璃**是含有大量 V₂O₅、Fe₂O₃、MnO 等过渡金属氧化物的硅酸盐或磷酸盐玻璃。除氧化物外，还有含硫化物、卤化物等的新型玻璃。在这些玻璃中，除了电子导电的半导体玻璃、用作电容器和晶体管等电气材料的绝缘覆层的**低熔点玻璃**之外，还有**透红外线玻璃**等。

为了利用红外线来探测和透视，如果有透红外线的玻璃，就大为方便。此外，在日常应用中，也要求有能透过热线(近红外线)的玻璃。因此，近年来研究了各种透红外线玻璃。最熟知的透红外线玻璃是 As₂S₃ 玻璃。最近报道了一种 As-S-卤素系玻璃，它也同样能透过直至 13 微米的红外线。图 14 是 As₂S₃ 玻璃和 As-S-Br 系玻璃的红外透射率。

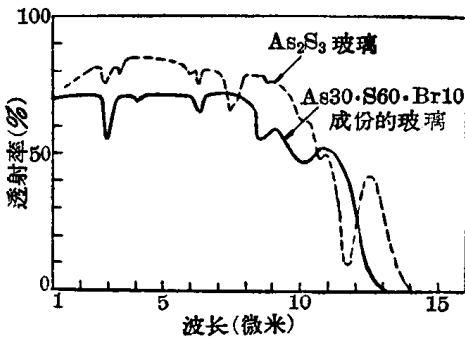


图 14 As₂S₃ 玻璃和 As-S-Br 玻璃的
红外吸收曲线

表 8 透红外线玻璃的分类

透过的最 长 波 长	玻 璃 种 类
4 微米	硅酸盐玻璃(至 4~4.4 微米)
5~7 微米	锗酸盐玻璃(至 5.5 微米) CaO—Al ₂ O ₃ —BaO 玻璃(至 5.5 微米) Sb ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃ —R ₂ O 玻璃(至 6 微米) Sb ₂ S ₃ —Sb ₂ O ₃ —K ₂ O 玻璃(至 7 微米)
13 微米	As ₂ S ₃ As—S—Se, As—S—Te, As—Se—Te As—S—Cl, As—S—Br, As—S—I

此外,在使用能透过紅外綫的玻璃时,还要考虑到經濟性和化学稳定性,因此,要根据所需的透射率来选择各种玻璃。表 8 中列出了按能透过的最长波长来分类的各种透紅外綫玻璃。

IV. 利用玻璃成形性的制品

利用玻璃的成形性的制品,历来熟知的有玻璃纖維和泡沫玻璃。玻璃纖維可以象一般有机纖維那样織成織物来制造防火服等。由于它的强度大,特别是最近与塑料結合作成增强塑料后,已广泛用来制造汽車車身、船艇、跳高撐竿、釣竿等物体。

泡沫玻璃是把玻璃微粉和起泡剂混合后加热熔融而使其中形成大量气孔制成的。它在建筑工业上可以作为隔热和隔音材料使用。

最近用同制造泡沫玻璃相似的方法制成了一种称为玻璃細珠的,直径为 10~250 微米的微小中空玻璃珠,用来作塑料的填料。在含 40% 的组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2\text{SiO}_2$ 的硅酸钠水玻璃中,为了增强制品的耐久性,加入百分之几的碳酸鈣或硼酸,再加入尿素作为起泡剂,然后把这种混合物干燥、粉碎,再在 1100°C 左右的立式管状炉中通过 2 秒钟,便可制成这种玻璃細珠。由于这种中空玻璃細珠具有质輕(其顆粒密度为 0.35 克/厘米³,容积比重为 0.25 克/厘米³)、耐热性强(至 650°C 还稳定)和引燃性小等优点,所以是苯酚和聚酯夹层板等塑料的优质填料。它与历来的泡沫玻璃不同,因为这种玻璃細珠的尺寸很小,在与塑料結合的場合下可以得到外形尺寸精密的材料,因此,例如用树脂粘合剂把这种中空玻璃細珠和金属粉粘合起来,便能制成具有任意介电常数的电介质。

V. 用于新用途的玻璃

随着新概念的发现、其他部門的技术进步和新技术的发展,通常制造的玻璃也得到了許多特殊的用途。

放射綫剂量計玻璃是一种用来测定射綫剂量的玻璃,它是通过测定玻璃在受到射綫照射时的着色

($10^2 \sim 10^3 \gamma$ 的高剂量)或螢光 ($10 \sim 10^6$ 毫 γ 的低剂量)而工作的,其中测定玻璃着色的剂量計玻璃是用通常的平板玻璃制成的。平板玻璃的优点在于生产量大、价格低廉、质量稳定。这种普通玻璃的新用途是很有意义的。

纖維光学是利用从玻璃纖維的一端射入光綫时,光綫会反复进行全反射而从另一端射出的原理,来把光或光象进行傳遞。利用这种方法,可以使光沿不規則的弯曲途徑傳遞,因而能把胃的内部观察、电视摄像管与照相透鏡借光学方法連接起来(纖維鏡)。

高压压力計玻璃是用以合成金剛石和矿物,以及对高压下物性的研究上使用的 1 万大气压以上的高压装置中的加压部分进行压力测定用的玻璃。它并不是特殊成分的玻璃,而是普通的硅酸盐玻璃。高压室内的压力通常是利用鉍的熔点和矿物的变态点等性质进行檢定的,但通过高压下玻璃的剩余折射率变化和密度变化的测定也能檢定压力。它的优点是試样小且清晰,故能詳細测定室内压力分布,而且能連續地测定压力变化。这种方法已应用于测定硅酸盐玻璃的密度变化,以确定高压室内的压力分布。这种高压室是用来研究高压对放射性同位素的半衰期的影响的。将玻璃于常压下加热时,其折射率或密度随加压的变化而有消失的傾向(图 15),因此,在高温下使用这种压力测定法时,要加以注意。

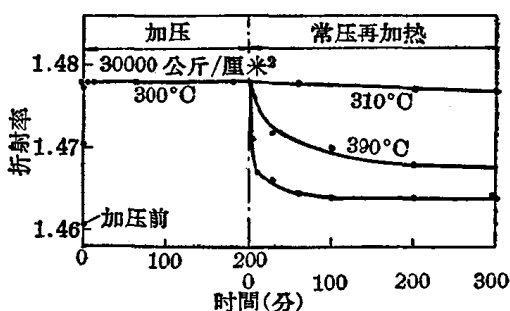


图 15 加压和加压后再加热所引起的硅酸盐玻璃的折射率变化

庚淦城譯 李培俊校

原載《窯業協會誌》1964 年第 2 期,

C 61~71 頁

玻璃池窑单位耗热量的近似计算

Д. С. Велев

单位耗热量 $q_{\text{单}}$ (仟卡/公斤) 是玻璃池窑经济性和完善程度的主要指标。它与许多因素有关; 最主要的有: 窑日产量 P (吨/天), 熔化率 C (公斤/米²·天), 玻璃品种、颜色和成分, 配合料内的碎玻璃量 B (%), 向外界散失的热量和废气带走的热量, 熔化温度 $t_{\text{熔}}$, 窑作业周期, 窑型, 分隔设备种类, 玻璃液对流剧烈程度, 以及窑机械化和自动化程度等。

在多数情况下, 不需要编制详细的物料平衡和热量平衡, 允许近似地计算单位耗热量。

在熔化最普通成分的玻璃、 $t_{\text{熔}}=1425^{\circ}\text{C}$ 、配合料内碎玻璃量为 B % 时, 理论耗热量 $q_{\text{理}}$ 可按下列 K. Kröger 式计算:

$$q_{\text{理}} = q_{\text{理, 粉}} - K_{\text{碎}} B \text{ (仟卡/公斤)}$$

式中, $q_{\text{理, 粉}}$ ——不加碎玻璃时的耗热量 (仟卡/公斤);

$K_{\text{碎}}$ ——经验比例系数 (仟卡/公斤)。

$q_{\text{理, 粉}}$ 值和 $K_{\text{碎}}$ 系数列于表 1。

表 1

玻璃品种	$q_{\text{理, 粉}}$ (仟卡/公斤)	$K_{\text{碎}}$
平板玻璃	670	2.57
器皿玻璃, 瓶罐玻璃	580	1.65
仪器玻璃, 铅玻璃	500	1.30

М. Г. Степаненко, J. Lamort, R. Günter 和 W. Kalerst 等提出过不同的近似计算单位耗热量 $q_{\text{单}}$ 的公式。这些公式表示了 $q_{\text{单}}$ 与窑日产量、熔化率及上述其他一些主要因素之间的关系。

Д. Б. Гинзбург 根据简易热平衡提出的 $q_{\text{单}}$ 计算式, 与其他已知的关系式相比, 是较准确的和有根据的。

但是, 目前所有近似计算单位耗热量的公式, 还是欠全面、欠精确的, 许多实际因素都未考虑在内。

以 Д. Б. Гинзбург 式为基础, 并参考了英国窑业协会的数据及某些综合性研究资料后, 作者提

出下列 $q_{\text{单}}$ 计算式。式中考虑了许多因素, 所以是比较精确的。

$$q_{\text{单}} = q_{\text{理}} + K \frac{Q_{\text{散}}}{f(C)} K_{\Sigma} + f(P) \text{ (仟卡/公斤)}$$

式中, K ——与熔化温度 $t_{\text{熔}}$ 和废气 (具有离开蓄热室或换热器时的温度 $t_{\text{废}}$) 带走的热损失有关的系数;

$Q_{\text{散}}$ ——向外界散失的热量 (仟卡/米²·天);

$f(C)$ ——熔化率 C 的经验函数 (公斤/米²·天);

$f(P)$ ——窑日产量 P 的经验函数 (吨/天);

K_{Σ} ——总校正系数。

$$K \approx \frac{2.75 t_{\text{熔}} - 1800}{2000 - t_{\text{废}}}$$

作为窑熔化部面积 F (米²) 函数的 $Q_{\text{散}}$, 可按下列经验式 ($F \geq 15$ 米² 适用) 进行近似计算:

$$Q_{\text{散}} = \left(\frac{216}{F+8} + 6 \right) \times 10^5 \text{ (仟卡/米}^2 \cdot \text{天)};$$

$$f(C) = C - 2 \left(\frac{C}{100} \right)^2;$$

$$f(P) = K_P \frac{1}{P}, \text{ 可取 } K_P = 15 \times 10^3;$$

$$K_{\Sigma} = K_u K_{np} K_{as} K_{sk}$$

总校正系数 K_{Σ} 中包括下列影响因素 (见表 2):

K_u ——玻璃颜色的影响; K_{np} ——分隔设备的影响; K_{as} ——窑自动化程度及窑内作业制度稳定性的影响; K_{sk} ——旧窑冷修后或新窑投产后作业周期的影响。

根据 Д. Б. Гинзбург 的数据, 在窑作业期间燃料消耗量每月增加 0.8~1.1%, 故:

$$K_{sk} = 1 + 0.08M + 1 + 0.11M$$

式中, M ——窑投产后的作业时间 (月)。

因而, $q_{\text{单}}$ 计算式可写成下列形式:

$$q_{\text{单}} = q_{\text{理}} + K \frac{Q_{\text{散}}}{C - 2 \left(\frac{C}{100} \right)^2} K_{\Sigma} + 15 \times 10^3 \frac{1}{P} \text{ (仟卡/公斤)} \quad (1)$$

在(1)式中, 第一項是有效耗热量, 第二項表示与九項主要因素有关的热损失, 第三項是考虑到窑

日产量 P 而对 $q_{\text{單}}$ 加上的修正 (虽然与 P 有关的許多因素已在第二項中考虑过)。

表 2

玻璃顏色	K_R 系数	分隔設備的有无及种类	K_{np} 系数	自 动 化 程 度	K_{ab} 系数
无 色	1.00	无分隔設備	1.00~1.25	无自动化, 无現代測量設備	1.10~1.30
淺 色	0.95	設分隔設備(流液洞除外)	1.05~1.15	部分自动化	1.00~1.05
深 色	0.85~0.90	流液洞	0.95~1.00	全自动化	0.90

窑的热效率:

$$\eta_{\text{熱}} = \frac{q_{\text{理}}}{q_{\text{單}}} 100 = \frac{q_{\text{理}}}{q_{\text{理}} + K \frac{Q_{\text{散}}}{C - 2 \left(\frac{C}{100} \right)^2} K_{\Sigma} + 15 \times 10^3 \frac{1}{P}} 100\% \quad (2)$$

按(1)和(2)式計算的結果, 与試驗数据、文献資料以及根据詳細热平衡所得的結果很符合。

公斤/米²·天。熔化部面积 $F = 58.8$ 米²。最高熔化溫度 $t_{\text{熔}} = 1460^{\circ}\text{C}$ 。配合料內碎玻璃量 $B = 24\%$ 。廢气离开蓄热室时溫度 $t_{\text{廢}} = 450^{\circ}\text{C}$ 。窑半自动化。窑大修后操作了 10 个月。

計算实例 計算熔制深色瓶罐玻璃的流液洞池窑的 $q_{\text{單}}$ 和 $\eta_{\text{熱}}$ 。窑日产量 $P = 50$ 吨/天。 $C = 850$

$$q_{\text{理}} = q_{\text{理, 粉}} - K_{\text{碎}} B = 580 - 1.65 \times 24 = 540 (\text{仟卡/公斤})$$

$$K = \frac{2.75 t_{\text{熔}} - 1800}{2000 - t_{\text{廢}}} = \frac{2.75 \times 1460 - 1800}{2000 - 450} = \frac{2220}{1550} = 1.435$$

$$Q_{\text{散}} = \left(\frac{216}{F + 8} + 6 \right) \times 10^5 = \left(\frac{216}{58.8 + 8} + 6 \right) \times 10^5 = 9.24 \times 10^5$$

$$K_{\Sigma} = K_u K_{np} K_{as} K_{sk} = 0.9 \times 0.95 \times 1 (1 + 0.01 \times 10) = 0.94$$

$$q_{\text{單}} = q_{\text{理}} + K \frac{Q_{\text{散}}}{C - 2 \left(\frac{C}{100} \right)^2} K_{\Sigma} + 15 \times 10^3 \frac{1}{P} = 540 + 1.435 \frac{9.24 \times 10^5}{850 - 2 \left(\frac{850}{100} \right)^2} \times 0.94 + 15 \times 10^3 \frac{1}{50}$$

$$= 540 + 1765 + 300 = 2605 (\text{仟卡/公斤})$$

$$\eta_{\text{熱}} = \frac{q_{\text{理}}}{q_{\text{單}}} \times 100 = \frac{540}{2605} \times 100 = 20.7\%$$

同例, 用其他近似式計算了单位耗热量。

按 Брондум-Нилсен 式計算:

$$q_{\text{單}} = 24 \times 10^3 \frac{1}{P} + 2200 = 480 + 2200 = 2680 (\text{仟卡/公斤}), \quad \eta_{\text{熱}} = 20.1\%$$

按 Степаненко 式計算:

$$q_{\text{單}} = 24 \left(45000 \frac{1}{C} + 34 \right) = 2090 (\text{仟卡/公斤}), \quad \eta_{\text{熱}} = 25.9\%$$

按 Гинзбург 式計算:

$$q_{\text{單}} = \frac{\left(q_{\text{理}} + \frac{W}{C_{\text{时}}} \right) K_2}{1 - K_1} = \frac{\left(540 + \frac{4 \times 10^4}{35.4} \right) \times 1.07}{1 - 0.25} = 2390 (\text{仟卡/公斤}), \quad \eta_{\text{熱}} = 22.6\%$$

由此可以看出, 各 $q_{\text{單}}$ 近似計算式得出了不同的結果。在其他情況下, 計算結果的差別還要大。

如果在 (1) 式中单单变动一些为其他計算式所未考虑的因素的参数值, 則 $q_{\text{單}}$ 值将波动于 2000~3600 (仟卡/公斤)。这就說明这些因素影响很大, 不

应忽視。

孙承緒譯

原載 «Стекло и керамика»

1965 年第 8 期, 6~8 頁

延长玻璃熔炉使用寿命的设备

A. G. Hartmann

大家知道，造成玻璃熔炉寿命不长的原因之一是由于熔融物对熔炉耐火材料炉衬的化学侵蚀作用。这种侵蚀会使同熔融物接触的部分发生熔解。熔化温度及熔融物的碱金属含量愈高，则熔解愈快。熔融物的自动翻动或附加搅拌措施，都会使侵蚀作用更加强烈。除了缩短炉壁寿命外，这种侵蚀作用还会使熔炉壁的成分（这些成分是不清洁的）渗入到熔融物中去，形成结石或条纹等缺陷，从而严重损害熔融玻璃的质量。

已有许多办法能阻止对炉壁的侵蚀。业已知悉，侵蚀作用主要是发生在炉壁个别砌石之间的缝隙处。曾有人建议用耐火水泥将窑池或炉衬作成一整块，但此法并无益处，因侵蚀现象是不均匀的，特别是在熔融物液面高度处，侵蚀更突出。一个整体的窑池，在仅有一小部分不能使用的情况下，就必须在此处不断地进行修补，或者更新整个窑池。此外，如将这种方法用于大型熔炉，则成本是很高的。

曾有人建议，将熔制优质光学玻璃制品的炉膛（至少是在熔化区域内）用一种贵金属来保护。但由于成本特别高，只能在相当小的熔炉和在质量要求极高的情况下才可采用。这种方法是，用一整块薄的贵金属板盖住组合起来的炉砖平面。但是，石砖之间仍然存在间隙，熔融物会借毛细管作用力渗入到这些间隙里。其次，在熔融物液面范围内的薄金属板也需要经常更换，因为此处的金属会急剧地被氧化掉。

还有人试验过，对玻璃熔炉的炉膛和受熔融物侵蚀的炉膛采用不同类型的耐火砖（这要根据熔融物是酸性的还是中性的原材料来选择），以使熔炉的各个部分几乎有相同的寿命。最近出现了许多由高级耐火材料制成的熔铸耐火砖（例如碳化硅，铬铁矿耐火材料，二氧化钛等）。也有使用石墨砖和矿渣砖的，所有这些材料都是昂贵的，且仅适用于一些特定的玻璃成分。

使熔融物与耐火材料相渗透，也会减少侵蚀。可是这些材料的作用与温度有很大关系，且只在约

1100°C 以下才是有利的，超过这个温度界限，反而有害。为了保护玻璃熔炉池底，可用高熔点材料（例如一种 Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物）来填塞铺设的底板，或在修补时用来处理已发生的损伤。

此外，也有用从外部冷却的方法来提高炉壁寿命的。此法是采用一金属套，其中通入蒸汽或空气或水，围绕石砖四周进行冷却。但是，通常这种石砖的传热性是不良的，因而对被熔融物所侵蚀的石砖表面的冷却作用是微弱的，且需要较高的热能消耗才能获得预期的效果。也有用悬挂水套的办法来冷却内部炉壁的。这种方法会产生一种特别粘滞的熔融物交界层，且在热交换中会造成很高的热损失，因而亦不适用。

本文将介绍一种方法。这种方法是，以熔融物对炉壁耐火材料的侵蚀作用是一种化学反应为依据的。侵蚀速度与温度、扩散系数及作用物的粘度有关。如将熔融物向炉壁方向传导的热量减到最低限度，就能用极其简单的方法来显著地提高玻璃熔炉的寿命。

本文介绍一套设备，其特征是将辐射形的（例如锯齿形或波浪形）断面的反射金属板平行安装于熔炉的一个或每一特殊内壁表面，用以阻止传热。反射板与炉壁保持较小的距离。在所有金属板上开有小孔，以减轻负荷。

图1表示第一种结构。在平行于盛熔物(3)的玻璃熔炉侧壁(1)和池底(2)上装置反射板(4)和(4')。这些板应紧接于最低熔融物液面之下，并几乎盖住壁(1)和(2)的整个表面，以保护熔炉的一壁或某一部分。在金属板(4)、(4')和炉壁之间为间距支架及阻流金属板(5)、(5')。在图1中此板呈锯齿形。最好将金属板(4)、(4')和间距支架(5)、(5')相互连接，并将后者以常用的方法支撑于壁(1)和(2)上(图中未示出)。金属板(4)和(5)分别支撑于壁(1)、(2)上。(6)是隔热材料，将它涂抹于熔炉内壁上。

为减轻金属板所受到的熔融物(3)形成的液压，

在金属板(4)、(4')和支承板(5)、(5')上开有卸荷孔或穿孔(9)。

所有难熔材料都可用来制作金属板(4)、(4')和(5)、(5')，而以钼、钨、钽或其合金为最佳。

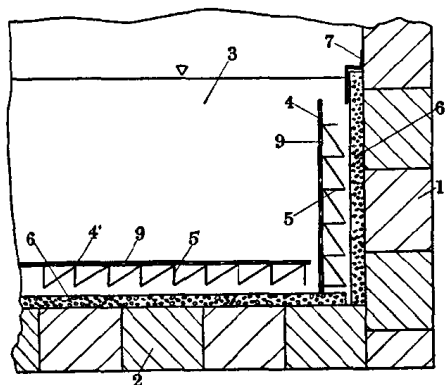


图 1

图 2 示出另一结构。只沿熔炉的侧壁(1)设一金属板(必要时也可用于池底)。反射金属板要高出于熔融物液面之上,以改善处于金属板(4)和侧壁间的熔融物层的停滞状况。由于制作金属板(4)、(5'')的金属材料(如钼)在高温下易被氧化或烧损,故金属板(4)的上端应加保护网。这种保护网(8)是由貴重金属丝或仍由钼丝制成的。此网的端部浸入熔物。玻璃熔液的高毛细管引力使金属网(8)和金属板(4)的表面上覆盖一层熔融物的薄膜,可以保护它免受炉内气氛的氧化作用。金属板(5'')在此处呈水平波浪形。它紧靠于金属板(4)和侧壁(1)。

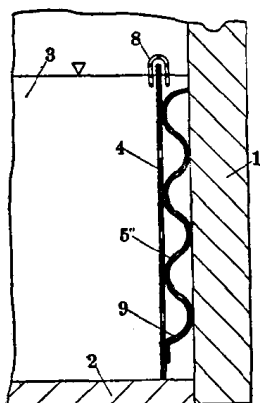


图 2

图 3 示出又一种结构。它类似图 2，而主要是由两个插入物组成。外反射金属板(4)的上端被一盖板(7')包住。内金属板(4)位于接近最低熔融物液面之下。

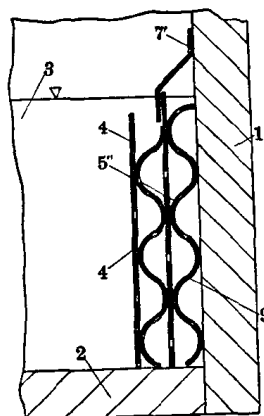


图 3

图 4 示出一种类似于上面三种结构的系统。在侧壁和池底上有反射金属板(4)、(4')和间距支架(5)。一个或全部金属板(4)的上端(如前所述)具有一个金属网(8)。

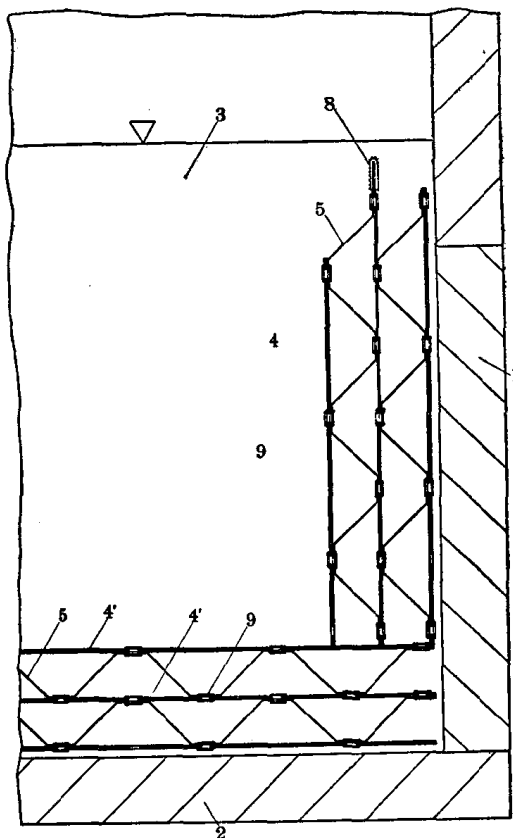


图 4

金属板插入物的作用如下:

如前所述,随着熔融物和炉壁之间接触区域温度的下降,炉壁的损坏将会减慢,而由熔融物向炉壁的热传导也将尽可能减小。当熔融温度为 1000~

(下接第 19 页)