

连续玻璃纤维生产技术丛书



制 球

中国建筑工程出版社

7-51

连续玻璃纤维生产技术丛书

制 球

上海建筑材料工业七·二一工人大学 编

• 内 部 发 行 •

中国建筑工程出版社

本书主要介绍玻璃球的化学成分、原料及其加工、玻璃的熔制、制球的工艺原理和过程等。对玻璃的粘度、张力和析晶等工艺性质也作了简要叙述。

本书可供玻璃纤维厂和玻璃厂从事玻璃球生产和使用的工人、技术人员阅读。

本书由许关禄同志执笔。

连续玻璃纤维生产技术丛书

制 球

上海建筑材料工业七·二一工人大学 编

· 内 部 发 行 ·

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米1/32 印张: 6 1/4、字数: 140 千字

1978年3月第一版 1978年3月第一次印刷

印数: 1— 3,160 册 定价: 0.41元

统一书号: 15040·3463

前 言

在党的社会主义建设总路线的光照耀下，玻璃纤维工业于一九五八年建立，从无到有，从小到大，不断发展壮大，经过无产阶级文化大革命，发展更为迅速，产量和品种日益增加，质量逐步提高，用途越来越广泛，在新产品、新工艺、新技术方面都取得了可喜的成果，小玻璃纤维厂也发展很快。这门新型无机材料工业在我国国民经济中已占有重要地位。

玻璃纤维具有轻质高强、耐高温、耐腐蚀、隔热保温、吸声、电绝缘性能好等优异性能，目前已在电机、机械、化工、石油、冶金、建筑、造船和交通运输等工业中获得广泛的应用。它不仅代替大量的天然纤维、木材和金属材料，而且可以促进工业技术水平的提高，已成为尖端技术和国防工业所必不可少的新型材料，发展前途十分广阔。

为了适应玻璃纤维工业蓬勃发展的需要，为玻璃纤维行业广大职工学习技术提供资料，在国家建筑材料工业总局的支持下，我们编写了这套《连续玻璃纤维生产技术丛书》。本丛书分为《制球》、《拉丝》、《退并》、《织造》和《表面处理》五个分册。

为了编好这套丛书，在编写过程中做了些调查研究，并得到了兄弟单位的大力支持，提供了许多资料。书稿写成后，又经株洲玻璃厂、秦皇岛耀华玻璃厂、秦皇岛玻璃纤维厂、天津玻璃纤维厂、常州253厂、北京251厂、桥林玻璃纤

维厂、丹徒玻璃纤维厂、兴平玻璃纤维厂、南京玻璃纤维研究设计院、上海化工学院等单位工人、干部、技术人员三结合审查，提出了许多宝贵意见。对兄弟厂和有关院校的支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

由于编写业务水平较低，书中一定会有不少错误和缺点，希望广大读者批评指正。

编者

一九七七年十一月

目 录

前 言

第一章 概述	1
第二章 玻璃液的工艺性质	5
第一节 玻璃的粘度	5
第二节 玻璃的表面张力	11
第三节 玻璃的析晶性能	18
第三章 玻璃球的化学成分	27
第一节 玻璃成分中的三类氧化物	27
第二节 玻璃球化学成分的制定原则	29
第三节 玻璃球的化学成分	32
第四章 玻璃球用原料及其加工	48
第一节 玻璃球用原料	48
第二节 玻璃球用原料的选择原则	59
第三节 原料的储存和加工	61
第五章 配合料的制备	74
第一节 配料计算	74
第二节 配料工艺过程	79
第三节 原料系统的除尘	89
第六章 玻璃的熔制工艺	92
第一节 玻璃球熔窑	92
第二节 球窑用耐火材料	108
第三节 玻璃球窑用燃料	118
第四节 玻璃的熔制	136

第五节 玻璃球窑的烤窑和保窑	161
第七章 玻璃球的成型工艺	165
第一节 玻璃球的成型原理和制球机	165
第二节 制球工艺	173
第三节 剪刀冷却液	178
第四节 玻璃球的退火	186
第五节 玻璃球质量要求	189
附录:	
(一) 喂料嘴托砖的更换 (或称吊炉)	190
(二) 剪刀安装方法	192
(三) 闸板 (插板) 安装法	194

第一章 概 述

玻璃球是坩埚法生产连续玻璃纤维的原料。坩埚法拉丝必须用玻璃球而不能直接使用粉状配合料，其原因如下：

1. 在坩埚中（代铂坩埚）最高炉温不宜超过 $1300\sim 1350^{\circ}\text{C}$ ，这样的温度是远不能满足无碱、中碱玻璃熔制温度的要求的；同时坩埚的容量小，不能满足配合料熔制成玻璃所必须经历的熔化、澄清、均化等几个阶段的要求。

2. 连续玻璃纤维的拉丝作业，要求稳定的液面高度，使用玻璃球不仅容易做到定量加球、稳定液面，而且便于自动加球机与液面控制仪实行连锁。

3. 玻璃球的表面光滑，表面的灰尘油污等杂质易于洗擦和选别。球体表面积最小，因此被带进坩埚中的吸附空气最少，这些都有利于拉丝作业的稳定。

实践证明玻璃球的质量，主要是玻璃球的内在质量，不仅直接影响玻璃纤维拉丝的产量和质量，原料、燃料及白金的消耗量，而且影响着劳动生产率的提高和坩埚炉龄的长短，关系到玻璃纤维生产实现机械化、自动化等重要问题。有时，同一种类型的坩埚，用不同工厂生产的同品种玻璃球，可以得到完全相反的效果，一种球的质量比较高，用以拉丝产量高，作业稳定，坩埚炉龄比较长，电极漏板材料损耗比较少；而另一种球则相反，拉丝产量上不去，有时炸球多，有时出现闪流，经常断头飞丝，甚至造成大面积烧坏坩埚的严重生产事故。即使球的质量反映比较好的工厂，也因窑炉

作业的前、中、后期的不同，或因原料、燃料质量的不稳，或因熔解作业控制不当等因素，造成了玻璃球质量的不稳。例如用户反映较好的某厂中碱球进行600孔拉丝作业的测定，发现出厂批号相隔仅一个多月的球，由于后一批球中存在较多“小黑点”，在拉丝产量、断头率和飞丝率等方面与前一批有明显的不同（表1）。

不同批号玻璃球的拉丝作业情况比较

表 1

球 批 号	小时产量 (公斤原丝)	断 头 率 (根/公斤原丝)	飞 丝 率 (次/公斤原丝)
“黑点”较多的一批球	6.25	2.08	0.68
“黑点”很少的一批球	9.33	0.18	0.07

因此必须重视玻璃球的生产，努力提高玻璃球的质量，特别是玻璃球的内在质量，其中包括与拉丝作业稳定性有决定意义的玻璃化学成分的合理性和稳定性，玻璃的化学均匀性以及纤维玻璃中的含水量等。加强对原料、燃料、熔化、制球等方面的技术管理，健全必要的规章制度，改进窑炉结构，采用高质量的耐火材料，研究制定玻璃球内在质量的检验方法，以促进玻璃球质量的提高和稳定。

玻璃球的生产工艺流程见图1。

质量合格的原料，如系天然矿石1应经破碎机2、细碎机6加工成一定细度的粉料，进入粉料库8；如系化工原料可直接过筛入粉料库8。配料工段根据化验室每天校正的配料单进行称量、混合，制成合格的配合料，用料罐11将配合料按规定要求陆续加入球窑14中熔化。球窑目前常用马蹄形火焰窑，在球窑的熔化部和工作部间用流液洞15进行玻璃液

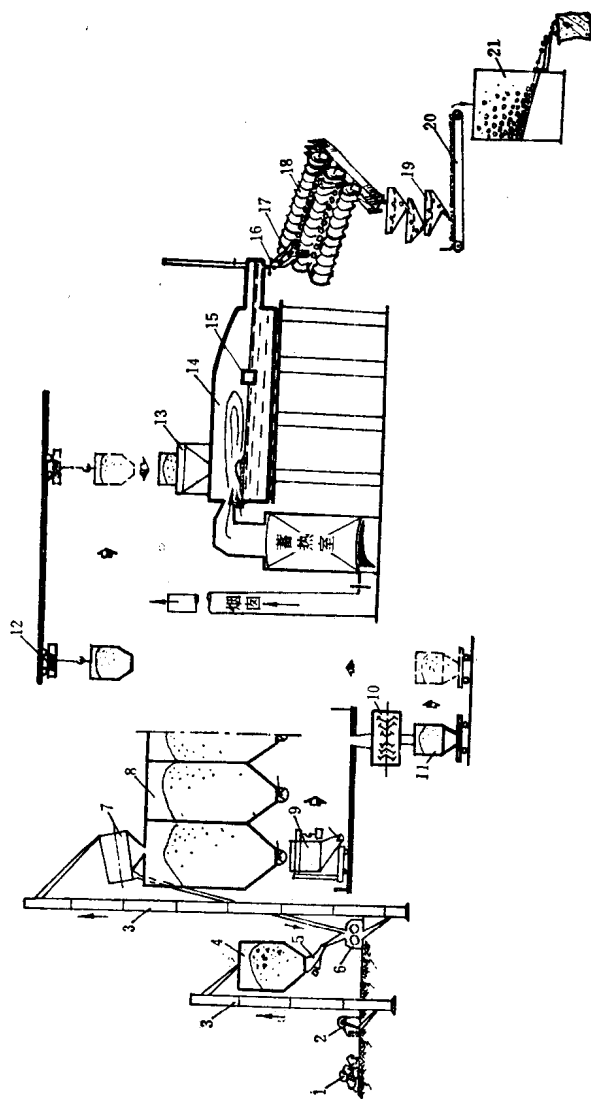


图 1 玻璃球生产工艺流程示意图

1—矿石原料；2—破碎机；3—提升机；4—中间料仓；5—喂料机；6—细碎机；7—筛子；8—粉料库；9—配料秤；10—混合机；11—料罐；12—电葫芦；13—窑头料仓；14—球窑；15—流液洞；16—剪刀；17—分球器；18—滚筒；19—冷球盘；20—退火机；21—球仓

的分隔，以提高玻璃液的质量。配合料在熔化部被火焰加热熔化成合格的玻璃液，经流液洞进入工作部降温冷却，再流经围绕工作部设立的喂料池端部，从砖碗处流出形成料股，被制球机上的剪刀16剪成一定形状的球坯，球坯落入分球器17，经分球板来回摆动，分别将球坯分入制球机辊筒18间的成球槽中，由于玻璃的表面张力作用和球坯在辊筒上作复杂旋转运动的结果，逐渐形成了光滑圆整的玻璃球，再经冷球盘19或蛇形跑道以及网式退火机20进行自然退火冷却，用以消除或减少应力，然后进入球仓21以供选球、称量和包装出厂。

第二章 玻璃液的工艺性质

第一节 玻璃的粘度

一、概述

粘度或内摩擦力是液体（或气体）的特有性能，它表示了液体质点之间存在着一定吸引力。当其中一部分发生位移时，另一部分对前一部分将以内摩擦力阻止它们之间的相对位移，这就表现出液体的粘滞性。

内摩擦力产生的原因，一方面是液体分子间的引力，另一方面在作相对运动时，分子相互掺混，慢速层中的分子进入快速层中时，给快速层一个向后的拖力，而快速层中的分子进入慢速层中时，又给慢速层一个向前的推力。这种快慢两层之间的相互作用力，表现为阻止两层液体作相互滑动的阻力。

由实验得出，内摩擦力 f 与两层的速度差 Δv 成正比，与两层间距离 Δx 成反比，并与接触面积 S 成正比，即：

$$f = \eta \cdot S \frac{\Delta v}{\Delta x}$$

式中 η 是与液体的性质和状态有关的比例系数。称内摩擦系数或粘度系数，简称粘度。当 $S=1, \frac{\Delta v}{\Delta x}=1$ 时， $f=\eta$ ，即内摩擦力等于粘度。其单位以泊表示，1 泊等于 1 克·厘米⁻¹·秒⁻¹。

在有些场合，上述粘度又名动力粘度或绝对粘度。

粘度的倒数称为流动度，化学组成相近的玻璃，粘度愈大，其流动度愈小，流量也愈小。

在某些工艺计算和研究上，还用到“运动粘度”的概念，即：

$$\nu_t = \frac{\eta_t}{d_t}$$

式中 ν_t ——温度 $t^\circ\text{C}$ 时玻璃液的运动粘度（沲）；

η_t ——温度 $t^\circ\text{C}$ 时玻璃液的动力粘度（泊）；

d_t ——温度 $t^\circ\text{C}$ 时玻璃液的密度（克/厘米³）。

二、玻璃的粘度与温度的关系

玻璃的粘度随温度的变化范围很大，通常具有 $10^1 \sim 10^{20}$ 泊的数量级。为了能反映玻璃粘度随温度变化的全过程或较宽的粘度温度范围，可以采用粘度的对数表示玻璃的温度、粘度关系，见图 2。

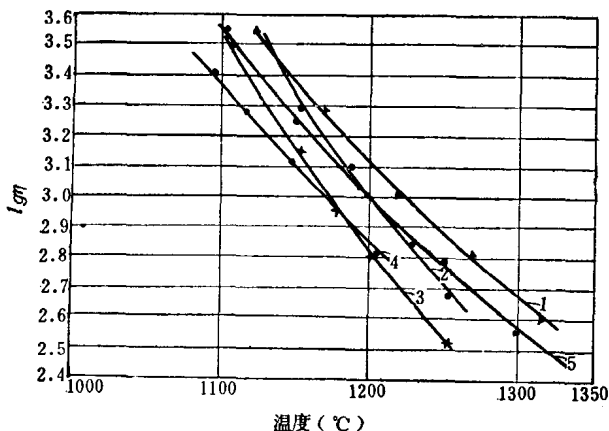


图 2 玻璃的粘度和温度的关系

1—中碱5*玻璃球，2—无碱1*玻璃球，3—无碱2*玻璃球，4—中碱锌渣9-1球，5—兰州平板玻璃

玻璃的粘度是玻璃纤维生产中很重要的工艺性质，不仅玻璃在球窑或池窑中的最高熔制温度与相应的粘度值（100泊）有关，而且玻璃球的成型温度，玻璃纤维的拉丝温度等也都与相应的粘度有关。例如在自然冷却条件下认为最佳拉丝温度的特性粘度值为 $10^{8.2} \sim 10^{8.6}$ 泊（目前普遍采用强制冷却，由于冷却速度快，玻璃液的温度可以相对提高，所以拉丝粘度值也就相应降低）。玻璃球的退火温度制度的决定也是以相对应的粘度值为依据。表2中列出了玻璃工艺过程中的特性粘度值。

玻璃的特性粘度值

表 2

工 艺 过 程	特 性 粘 度 值 (泊)	粘度的对数值
玻璃液熔融澄清	$\sim 10^2$	2
开始成型温度	10^3	3
自重软化温度	4.5×10^7	7.6
烧结温度	10^9	9
荷重软化温度	10^{11}	11
退火上限温度	10^{13}	13
退火下限温度	4×10^{14}	14.6

此外，玻璃的粘度还是玻璃的析晶速度，玻璃对耐火材料的侵蚀速度的一个基本因素。

玻璃的粘度与温度成指数关系

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_\eta}{RT}}$$

或 $\log \cdot \eta = a + \frac{E'_\eta}{KT}$

式中 η —— 玻璃的粘度；

A, a, K —— 常数；

E_η, E'_η —— 粘程活化能；

T ——绝对温度。

其中 E_η 为粘程活化能，对于硅酸盐玻璃来说，在温度高于液相温度 T_l 时，粘度相当于 $10^{4\sim5} \sim 10^2$ 泊，玻璃呈液态， E_η 是常数，不随温度而变化，在温度低于液相温度 T_l ，和高于转变温度 T_g 时，粘度相当于 $10^{4\sim5} \sim 10^{13}$ 泊，玻璃呈粘滞状态。由于在玻璃熔体中各离子及离子基因起缔合作用，组成一定大小的结构基团，因而随着温度的下降， E_η 迅速的增加。

玻璃熔体粘程活化能 E_η 的值取决于组成结构网络的 Si-O、B-O 和 Al-O 等的键强及其数量，即与玻璃的结构网络连接程度有关。如果结构网络连接程度较差，玻璃处于液态（即粘度 $< 10^{4\sim5}$ 泊）时， E_η 的绝对值较小，也就是说玻璃液具有较小的高温粘度；随着温度下降，当玻璃处于粘滞状态（即粘度 $> 10^{4\sim5}$ 泊）时，由于熔体中离子及离子基团的缔合作用比较剧烈， E_η 随温度下降而急剧增加，也就是说玻璃的粘度随着温度的下降而急剧地增加。因此网络连接程度

较差的玻璃，可成型作业的温度范围较窄，习惯上一般叫作料性“短”的玻璃。

一般说化学组成相近的玻璃，料性短的，其硬化速度则快；料性长的，其硬化速度则慢。如图 3 所示，曲线 2 的玻璃硬化速度比曲线 1 的玻璃硬化速度为快。但是必须指出，

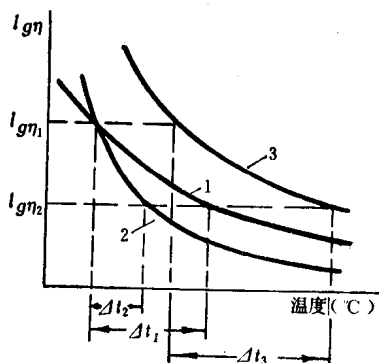


图 3 不同成分玻璃的
粘度-温度曲线

玻璃的硬化速度不仅与玻璃液的温度、粘度曲线有关，还与玻璃液的冷却速度即玻璃温度随时间的变化速率有关。这个速率与玻璃开始冷却时的温度、玻璃的导热系数，热容，玻璃对光的透明度、产品的大小和形状、周围空气温度和流动状态等有关。因此具有较宽的作业温度范围的玻璃有时也可以呈现为短性玻璃的特征。如图3中曲线3所示，虽然这种玻璃具有宽的成型作业温度范围，但由于它的作业温度粘度曲线位于比较高的温度范围，因而它的冷却速度比曲线1和2进行得快，所以仍称为比较短性的玻璃。

三、玻璃的粘度与化学成分的关系

玻璃的粘度决定它的化学成分、温度及其结构状态。在有碱硅酸盐玻璃中，玻璃的粘度首先决定于硅氧四面体网络的连接程度，随着O/Si比值的上升，桥氧离子的减少，网络断裂增加，粘度就降低，无碱玻璃的粘度决定于硅氧四面体、硼氧四面体和铝氧四面体的数量和连接程度。

有碱玻璃中一价金属氧化物对玻璃粘度的影响要视玻璃中O/Si比值的高低而定。当O/Si比值较低时，对粘度起作用的是硅氧四面体之间的键力，故粘度随一价金属离子半径的增大而依次增加（即 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ）

二价金属氧化物（如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等）对玻璃粘度的影响则较为复杂。一方面与碱金属离子一样，能使网络断裂增加，从而引起粘度减小；另一方面因这些阳离子电价较多（二价），半径又不大，R-O键力较一价阳离子为大，可能吸引网络中的氧离子来包围自己，以致造成硅氧等阴离子基团的“缔合”，从而使粘度增加，因此二价金属氧化物降低玻璃粘度的程度是综合了上述两个相反的效应，当玻璃中O/Si比值不大时，玻璃的粘度随二价金属离子半径

的增大而减小(即按 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 次序降低)。

CaO 在高温时降低玻璃的粘度,但随着温度的降低,由于 CaO 提供的游离氧促使 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的形成,使网络连接程度提高,因而玻璃的粘度急剧增加,料性变短。

在这里,离子间的极化对玻璃粘度有显著的影响。由于极化使离子变形,共价键成分增加,减弱了 Si-O 键力,因此具有18电子层结构的二价副族元素的离子(Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等)较8电子层的碱土金属离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})更能降低玻璃的粘度。

ZnO 高温时降低玻璃的粘度,但在低温时增加玻璃的粘度。

三价、四价氧化物代替 SiO_2 时,对玻璃粘度的影响取决于阳离子的配位数与 R-O 键力的大小,一般认为随着阳离子配位数的增加,加强了对硅氧等阴离子基团的积聚作用而使玻璃的粘度增加。例如 Al_2O_3 、 ZrO_2 的引入都会使玻璃的粘度增加,其中 Al_2O_3 的作用比较复杂,由于 Al^{3+} 离子的配位数是不固定的,可能为4或6。一般在碱金属离子或某些碱土金属离子(如 Ca^{2+} 等)的存在下, Al_2O_3 可以形成 $[\text{AlO}_4]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 联成较复杂的铝硅氧阴离子基团,使网络连接程度增加,从而迅速提高玻璃的粘度。 B_2O_3 也由于所谓硼反常现象而对粘度的变化比较复杂;高温时,硼只能以三配位状态 $[\text{BO}_3]$ 存在,而不可能形成 $[\text{BO}_4]$,所以降低玻璃的粘度;低温时,当有足够的游离氧促使硼以 $[\text{BO}_4]$ 四面体出现时,则减少了玻璃网络中的非桥氧,使网络连接程度提高,因而玻璃的粘度增加,反之如果游离氧已耗尽,再提高 B_2O_3 含量,由于 $[\text{BO}_4]$ 无法形成而以 $[\text{BO}_3]$ 状态出现,则增加网络中非桥氧的数量而使玻璃的粘度降低。