



上册

玻璃制造手册

[美] F. V. 托利 主编
刘时衡 岑超南 彭金安 译

中国建筑工业出版社

玻璃制造手册

上册

[美] F·V·托利 主编
刘时衡 岑超南 彭金安 译

中国建筑工业出版社

本书共21章，分上、下两册，上册1~9章（中译本删去第四章），下册10~21章（中译本删去第二十、二十一两章）。下册主要介绍玻璃空心制品、平板玻璃和玻璃纤维等的制造方法，玻璃的退火、钢化和性质等。

本册介绍玻璃组成的设计、原料的性能、配合料的配制、玻璃熔制过程、耐火材料的合理使用和仪表设备等。

本书可供玻璃研究、设计人员和工厂的技术人员以及有关院校的师生参考。

* * *

责任编辑 唐炳文

FAY V. TOOLEY
The Handbook Of Glass Manufacture
Volume I
Books For Industry, Inc. 1974

* * *

玻璃制造手册

上册

刘时衡 岑超南 彭金安 译

*

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（北京阜外南礼士路）

*

开本：850×1168毫米 1/32 印张：18¹/₈ 字数：486千字

1983年2月第一版 1983年2月第一次印刷

印数：1—6,800册 定价：2.20元

统一书号：15040·4345

译 者 的 话

美国托利博士主编、1974年出版的《玻璃制造手册》，是1953年初版第一卷和1961年初版第二卷的增订版两卷集。新版本除对原有许多章节补充了新内容或做了一定改动外，还新编入了一些章节，基本上反映了整个六十年代和七十年代初期玻璃工业的新进展。例如，关于电子计算机、自动控制和显示技术等新技术在玻璃工业中的应用，不仅散见于有关章节，还在仪表设备一章做了专题论述；此外，如制瓶工业中的多组行列机成型工艺、平板玻璃的气垫托浮弯曲工艺、彩饰工艺中的“热”色印刷和酸抛光等方面的新技术等，在本书中都有阐述。特别是在熔窑和耐火材料等章中，除详细论述了工艺概况外，还列出大量实例，及许多有争议的观点。较之同类手册，本书内容丰富得多，讨论也深刻得多。

原书第四章燃料和燃料经济学叙述了热力学基本定律，燃烧理论，煤、石油和天然气等的使用、计算及有关的辅助图表。内中主要介绍了美国的一些情况，有的属美国的能源政策，有的我国目前还用不上（如丙烷的使用），参考价值不大。为缩小篇幅，以减轻读者负担，译本中予以删去。第二十章玻璃的化学分析，介绍了一些一般的化学分析方法，国内出版的有关书中都有介绍，也予删去。还删去了第二十一章附属资料、图和表及个别章节中的一些不太适合的部分。

本书题材广泛，限于我们的专业知识和外文水平，虽做了很大努力，但译文仍会有许多错误和不够通达之处，衷心希望读者批评指正，以便将来订正。

在翻译本书的过程中，得到了很多同志的支持和帮助，译者

谨在此向担任译文技术校对的诸位同志表示衷心感谢，他们是：
北京玻璃总厂副总工程师张秉旺；北京大学化学系副教授周公度；
北京玻璃二厂工程师王澍德、时光裕；北京玻璃研究所工程师
王籁僧、刘光同、王广阳、肖绍展；北京轻工业学院教师梁民基；
北京玻璃仪器厂工程师沈长治；北京玻璃总厂工程师吴珏、石家
梁、梅德新。

目 录

第一章	玻璃组成的设计与改进.....	2
第二章	原料.....	26
第三章	配合料的配制和物料的输送.....	82
第四章	燃料与燃料经济学(略).....	125
第五章	熔窑、熔窑设计和有关课题.....	130
第六章	玻璃的电熔.....	298
第七章	耐火材料.....	318
第八章	仪表设备.....	397
第九章	玻璃熔制过程.....	479

第一章 玻璃组成的设计与改进

A. K. Lyle (埃默哈特公司)

F. V. Tooley (伊利诺斯大学)

1. 玻璃组成	2
2. 玻璃组成的设计与改进	9
A. 程序的几个方面	10
B. 程序的要点	10
C. 程序的背景	12
D. 举例	17
E. 实验工作	19
F. 未来的应用	23
G. 小结	23
参考文献	24

第一章 玻璃组成的设计与改进

1. 玻璃组成

为了对玻璃组成的广泛性和局限性得出某种概念，查阅有关玻璃文献，就可合理地归纳出以下两点：

(1) 可以列出大量不同的玻璃组成。

(2) 任一种玻璃组成中至少要含有很小一类物质中的一种，这就明显地存在着一定的局限性。

因此，尽管元素周期表中几乎任一种元素都有可能存在于某一种玻璃中，但发现不含大量的硅、硼或磷的玻璃组成是极少的。一向把这些形成氧化物玻璃所不可缺少的元素称为“玻璃形成”元素，或者按氧化物形式称为“玻璃形成”氧化物，有时把这些元素和相应的氧化物简称为“玻璃形成剂”；其他那些性质上接近玻璃形成剂，但又不完全具有这种作用的氧化物，称为“中间剂”；那些实际上不具有玻璃形成倾向的氧化物，称为“调整剂”，它的含义是，这类氧化物对玻璃起着调整性质的作用。

较常用的氧化物，按类别分，见表1。在“玻璃形成剂”、“中间剂”和“调整剂”这些类别之间，并没有明显的分界线，了解这一点是很重要的。有些中间剂在某些玻璃组成中可起玻璃形成剂的作用，而在另一些组成中又可起调整剂的作用。从结构上说，玻璃态的根本特征就是保持一定程度和一定型式结构无序性。将氧化物分成以上三类，较便于说明不同氧化物形成玻璃的相对倾向，即它们分别地或者共同地产生和保持玻璃态无序特征型式的相对能力。

几乎任一玻璃组成都可以用玻璃形成剂、中间剂和调整剂的相对数量关系来表示。表2为以此种表示方法对三种玻璃的描述。

制造玻璃用的一些常用氧化物按作用分类 表 1

玻 璃 形 成 剂	中 间 剂	调 整 剂
B_2O_3	Al_2O_3	MgO
SiO_2	Sb_2O_3	Li_2O
GeO_2	ZrO_2	BaO
P_2O_5	TiO_2	CaO
V_2O_5	PbO	SrO
As_2O_3	BeO	Na_2O
	ZnO	K_2O

以形成剂、中间剂和调整剂的含量表明三种玻璃的组成
(重量%)

表 2

	(1)	(2)	(3)
SiO_2	81.0	72.0	70.0
Al_2O_3	2.0	2.0	
B_2O_3	12.0		10.0
CaO		6.0	
MgO		3.0	
BaO			3.0
Na_2O	5.0	16.0	8.0
K_2O		1.0	9.0
形成剂	93.0	72.0	80.0
中间剂	2.0	2.0	
调整剂	5.0	26.0	20.0

表1中提出的那种分类基础，将在第十九章加以讨论。在这里只是根据分类适当地做一简单叙述。

在一定骤冷条件下，一种氧化物形成玻璃所需的一个必要条件是：阳离子-氧键必须具有某些灵活性以允许一种无序结构存

在，而且要有足够强度以便一旦达到无序态时能保持无序结构。为了形成玻璃，由熔化过程所获得的无序态必须在冷却时保持足够的程度，以使玻璃在室温时的硬固状态下显示出高温无序态特征。在各氧化物玻璃中，玻璃形成作用所需的适宜键强度只有在阳离子的电荷相当高、半径相当小的情况下才能得到。在这些条件下，对于氧的阳离子配位数会很低（如3或4），同时由于阳离子电荷分布在为数较少的相邻离子之间，所以阳离子-氧键的强度将相当高。为了表明某一氧化物形成玻璃的几率大于或小于另一氧化物这一概念，曾引用了各种数学公式。这些公式将在第十九章中加以阐明。在大多数这些计算的指数中，普通用离子大小和离子电荷表示；又由于在大多数这种公式中都包含着一种共同的概念，为了分类起见，这些公式自然地把各氧化物按很相同的一般次序排列起来。

普通氧化物的另一种分类法，尤其在硅酸盐玻璃中，把它们分为如下三类：

- （1）玻璃形成剂。
- （2）稳定剂。
- （3）助熔剂。

“玻璃形成剂”与前一分类法中的形成剂相同，不过把 SiO_2 视为主要的一种。

“助熔剂”是这样一些氧化物，它们于相当低的温度下在玻璃配合料中起反应，一般是第I族元素的碱性氧化物。助熔剂含量高的玻璃，其化学稳定性低。高钠的硅酸盐玻璃可溶于水，在商业上，归为可溶性硅酸盐玻璃或水溶玻璃一类。

“稳定剂”是这样一些氧化物，它们使玻璃具有高度的化学稳定性。此外，它们同助熔剂相配合，控制着成型作业所需的玻璃成型性能。一些普通的稳定剂是碱土氧化物，如 CaO 、 MgO 、 BaO 等，其中还应加上的是 Al_2O_3 ，因为它对改进玻璃的抗水性有特别重要的意义。

为了举例说明玻璃组成中可能存在某些成分的大幅度波动，

一些商品玻璃的典型近似组成 表 3

玻 璃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F ₂	ZnO	PbO	B ₂ O ₃	Se	CdO	CuO
无色瓶罐玻璃	74.1	1.8	未测定	8.8	1.4	0.2	13.0	0.4	0.1	0.3						
无色瓶罐玻璃	73.0	1.7	0.05	10.4	1.2		13.2	0.4	0.1							
无色瓶罐玻璃	71.6	1.6	未测定	7.1	4.6	0.1	14.7	0.3	0.1							
无色瓶罐玻璃	71.70	0.96	0.037	10.2	2.5	0.42	13.7	0.15	0.25①	0.25						
琥珀色瓶罐玻璃	70.6	4.2	0.4	9.8	1.6		13.3	1.8	0.02①	0.24						
琥珀色瓶罐玻璃	71.7	2.6	0.3	9.9	3.8		13.3	0.4	0.03①							
琥珀色器具玻璃	74.6	1.2	0.04	5.3	3.5		14.6	0.3	0.2							
无色餐具玻璃	71.7	0.2	0.1	9.6	4.4		13.1	0.4	0.4							
绿色窗玻璃	72.0	1.3		8.2	3.5		14.3	0.3	0.3							
抛光的平板玻璃	71.6	1.0		9.8	4.3		13.3	0.2	0.2							
乳白大口瓶玻璃	71.2	7.3		4.8			12.2	2.0		4.2	12.0	3.0				
乳白照明玻璃	59.0	8.9		4.6	2.0		7.5			5.0	11.2					
乳白宝石玻璃②	67.2	1.8	0.03	1.9	0.4		14.6	1.2	0.1①	痕量			0.7	0.3	0.4	0.05
硼红宝石玻璃③	72.0	2.0	0.04	9.0			16.6	0.2					13.5			
硼硅酸盐玻璃③	76.2	3.7		0.8			5.4	0.4					10.0			
硼硅酸盐玻璃②	74.3	5.6		0.9		2.2	6.6	0.4					12.0			
硼硅酸盐玻璃②	81.0	2.5					4.5						10.0			
纤维玻璃	54.5	14.5	0.4	15.9	4.4		0.5			0.3		15.5	0.6			
铅晶质器具玻璃④	66.0	0.9		0.7		0.5	6.0	9.5				29.5	0.6			
铅技术玻璃④	56.3	1.3			3.6		4.7	7.2					0.2			
灯泡玻璃	72.9	2.2		4.7	3.7		16.3	0.2	0.2				0.6			
吸热玻璃	70.7	4.3	0.8	9.4		0.9	9.8	0.7		痕量			0.5			

① 表示以S代SO₃。

② 耐热玻璃。

③ 美国专利 I 型玻璃。

④ 电视玻璃。

表 3 给出主要以 SiO_2 为玻璃形成剂的各种组成, 表 4 给出一系列不以 SiO_2 为玻璃形成剂的玻璃。

一些非硅酸盐玻璃(GeO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 玻璃) 表 4

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
GeO_2	61.80	81.48					
B_2O_3	2.34	0.17	36	12	40	4.0	
Na_2O		10.11					
K_2O	6.15					10.0	
CaO		6.59					
ZnO	7.14					1.0	10.0
BaO	22.20		27		20		
Sb_2O_3		1.32					
As_2O_3	0.36	0.33					
Al_2O_3			27			10.0	18.0
MgO			10			4.0	
Ta_2O_5				28			
TiO_2				12			
ZrO_2				6			
La_2O_3				42	20		
ThO_2					20		
P_2O_5						70.7	72.0
FeO						2.5	

(1) Morey^[9], 锗玻璃。

(2) Morey^[9]。

(3) Stanworth^[10], 钠蒸汽灯玻璃。

(4) Stanworth^[10], 新型硼酸盐光学玻璃。

(5) Stanworth^[10], 新型硼酸盐光学玻璃。

(6) Stanworth^[10], 吸收红外线玻璃。

(7) Stanworth^[10], 耐氢氟酸玻璃。

一种商品玻璃为什么要有特定的配方, 理由甚多, 重要的在于知道那些控制和限制这种配方的因素。从根本上说, 任何一种玻璃都必须满足下述四项要求:

(1) 它必须满足对最终使用的各种要求。

(2) 它必须满足制备方面的要求, 这关系到熔化、成型以

及适合于成型作业的均匀化。

(3) 它必须具有适合所需成型作业的性能。

(4) 它的生产成本须使之能有好的销路。

因此, 任何玻璃组成基本上都要综合考虑上述各因素来决定, 特定的玻璃只是在起主要作用的因素上有所不同而已。例如, 在一种瓶罐玻璃中, Al_2O_3 用量可以增多一些, 以提高其化学稳定性, 在这种情况下, 使用目的这个因素就是最主要的。或者, 可以减少 Na_2O 用量而增加 Al_2O_3 和 CaO 的用量, 以调节玻璃的凝固速度, 在这里成型就是最主要的考虑因素。如欲达到较低液相温度时, 可以调整 CaO 对 MgO 的比例, 在这种情况下, 就得兼顾熔制因素和成型因素。为了提高抗风蚀能力, 可添加 MgO ; 而为了避免在盛装物品的玻璃容器中生成“脱片”, 可以不用 MgO 。

至于某些光学玻璃, 对折射率和色散要求最佳结合, 其组成几乎完全由最终使用要求来决定, 对如何有利于熔制或成型就不能那么严格要求了。

显然, 玻璃工艺师的主要任务之一是将各个因素最好地结合起来。目的是, 使设计的玻璃能满足或超过各种应用要求(外观、色泽、强度、化学稳定性、抗风蚀能力等等); 同时, 又得照顾到易于熔化、澄清, 有合适的成型性能, 较低的或合理的总生产成本。

传统上, 习惯地以“玻璃”一词指无机熔融物, 主要是氧化物生成的玻璃。因此, 在 A.S.T.M (美国试验和材料学会) 关于玻璃和玻璃制品这些名称的标准定义中^[1], 对“玻璃”一词的特点解释如下:

“玻璃是一种无机熔融物, 在其冷凝成固态时, 无结晶行为。

“(a) 玻璃是典型的硬而脆的材料, 具有贝壳状裂面。它可以是无色的或有色的, 透明乃至不透明。玻璃体中存在溶解的、无定形的或结晶的物质, 就可使之着色、半透明或不透明。

“(b) 在指一种特定玻璃时, 就得根据基本定义使用那些

有说明意义的名称，如火石玻璃、钡玻璃、窗玻璃；但行业中惯用的名称仍得应用。

“(c) 往往将玻璃制品不严格地和通俗地称作玻璃，比如水杯玻璃、气压表玻璃、窗玻璃、放大镜玻璃、镜子玻璃等。”

莫雷 (Morey) 给玻璃下的定义是：“玻璃是处于这样一种状态的无机物质，这种状态是该物质液态的继续，并与它的液态相似；但由于冷却过程中粘度的可逆变化，它的粘度已高到在满足各种实际用途的需要上如同刚体一样。”^[2]

根据以玻璃是一种无序的、非结晶的、十分坚硬的物质状态这一概念为基础的严格的科学观点，玻璃的类别中应包括氧化物玻璃以外的下述玻璃^[3]。

(a) 元素玻璃 (如熔融的和冷凝的硫和硒)。混合型元素玻璃 (As、Se、S、Te 玻璃)。

(b) 氢键玻璃 (如玻璃态水；偏磷酸和正磷酸；用稀盐酸水解正硅酸乙酯的方法制得的正硅酸)。

(c) 卤化物玻璃 (如 BeF_2 、 ZnCl_2)。

(d) 硫化物及其玻璃 (如经高压处理过的 CS_2 、 GeS_2)。

(e) 混合型玻璃，如氟-氧化物、氯-氧化物、溴-氧化物、碘-氧化物玻璃。

当代对阐述无机玻璃组成的文献作出重大贡献的，是 H·罗森 (H. Rawson) 的著作^[4]。

某些有机物质可以制成具有刚硬的、无规则结构状态；但在美国，通常用词上并不认为它们是“玻璃”。

某些次要的玻璃组分，在考虑组成时往往被忽略了，或是因为它们在各种玻璃中存在的比例大致相同，而在比较时可以略去；或是因为用化学分析方法很难测定它们。它们中对玻璃性质的影响最大的是砷、锑、硫酸盐及氟化物。其他也许应该包括进去的是水和二氧化碳，但由于分析方法的限制，迄今几乎仍不知道它们的作用如何。

砷，几乎存在于所有无色玻璃和许多有色玻璃中。所占的比

例甚小，难得达到0.5%，一般不超过0.1%。绝大部分的砷虽然是以 As_2O_3 形式引入，但却以 As_2O_5 形式存在。在无色瓶罐玻璃和窗玻璃中，加入配合料的砷量在每1500磅玻璃中很少超过5磅，可以低达0.25磅。砷能提高玻璃的氧溶解度。

锑，有时同砷配合使用，也可以单独用。瓶罐玻璃中很少有锑；但在晶质器皿玻璃以及一些平板玻璃和技术玻璃中，锑却是一种常见的组份。

玻璃中硫酸根 SO_3 的含量，差不多是从零到0.5%左右，这种硫酸盐通常以芒硝 Na_2SO_4 引入，但有时是以重晶石 BaSO_4 或石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 引入的。瓶罐玻璃中正常的 SO_3 含量是0.25%，窗玻璃的这一含量在0.4%以上。

许多瓶罐玻璃，包括种种钠钙硅玻璃和硼硅酸盐玻璃，都含有少量氟化物。按 F_2 计算的比例可从百分之几到0.5%左右。氟置换玻璃中的氧，这也许是它在降低粘度方面有很大作用的原因所在。它的主要用途是在含氧化铝超过1.5%的玻璃中作澄清剂，在琥珀色玻璃中也作澄清剂，以及作为玻璃和池窑耐火材料之间气体释放反应的抑制剂。

大多数玻璃，由于含有 As_2O_5 和 SO_3 ，故归类为氧化的玻璃。碳-硫琥珀色玻璃、吸热玻璃以及红宝石玻璃则不然。这些还原的玻璃是用含有碳或一种金属的配合料制备出来的，否则象硒红玻璃，就会使着色组份沉淀出来。

通常化学分析不能区分氧化的玻璃和还原的玻璃。不过，从测定气体含量的结果证明：在还原的玻璃中有一氧化碳 CO 和氢 H_2 ；在氧化的玻璃中一般都有二氧化碳 CO_2 和水 H_2O 。还原的玻璃所含的铁可能大多是氧化亚铁 FeO ，以及少量的 Fe_2O_3 。

2. 玻璃组成的设计与改进

已证明下述程序对于发展常用的或改进过的瓶罐玻璃组成，是一种成功的方法。用于其他玻璃制品的程序，符合同一总原

则，只在细节上有某些不同而已。

一个好的玻璃组成设计与改进程序，有下述目的：

充分利用各种可用的原料。

降低成本。

与现用的玻璃对比，能改进熔化和澄清性能。

提高机器的生产效率。

提高化学稳定性和抗风蚀能力。

提供色泽和避光性能。

提高抗热冲击能力。

实现上列各项技术要求的综合考虑。

A. 程序的几个方面

为了满足一系列技术要求，玻璃组成的设计与改进程序有两个方面。第一是设计方面，第二是改进方面。

属于实验室程序的设计方面包括公式和一般说明，这对于达到或基本达到一系列合格技术要求的玻璃化学组成，能提供近似数据或有益的设想。这些公式和归纳需要以经验和实验为基础，或是来源于经验或实验。

程序的改进方面包括实验性熔化和一系列选定的、与生产实际相关联的实验室测试。必须通过下述步骤推导出一些相关公式：对生产实际进行反复观察，采用某些完善的设备进行试验，做大量的实验室测试，这种测试最初可以从有关的试验开始，最后同生产性作业联系起来。

设计一种玻璃的目的在于对符合一系列技术要求的玻璃组成获得“第一个最佳设想”。这种玻璃的改进过程就是将“第一个最佳设想”通过一系列实验室试验、实验及分析来加以验证和改进。

B. 程序的要点

在研制一种玻璃时，第一步就是制订技术要求。对此可采取各种方式从对选定的玻璃性质或特性作简要叙述到规定各种数

值。这些要求一般都和一种现有的玻璃相关联。

(1) 制订典型的技术要求 一组典型的技术要求摘要叙述如下。新研制的玻璃应具有足够的化学稳定性,易于熔化和澄清,能提高成型机的生产率,其成本不得高于现有的玻璃。具体说,其化学稳定性能通过西格拉姆(Seagram)试验,灰泡数不得超过40个/盎司,每100平方英尺熔化面积的出料量要达到20吨,池炉桥墙处的光学测量温度要达到 2770°F ;成型机的速度能够提高约5%。一般有一项消除制品中“微裂纹”的要求。这项要求还远未能达到,然而一直希望出现某种“奇迹”来得到“完善的”玻璃。

(2) 写出玻璃组成的近似值 根据各项技术要求,可以写出新玻璃的第一个近似组成。这一过程属于设计方面。表5表示对一般技术要求的初步处理。从表5中可以综合出近似组成,并如表6所示加以调整。表6的玻璃并不能作为一种商品玻璃的例子。要完成改进方面的工作,必须确定此种玻璃组成的优点。

须满足一组技术要求的一种玻璃的初步设计

表 5

技 术 要 求	对 组 成 的 影 响
通过西格拉姆试验的化学稳定性	总碱量小于14%。氧化铝含量约为碱含量的1/8
抗风蚀的化学稳定性	玻璃应含1%以上的氧化镁
改进澄清性能	应有足够高的二氧化硅含量—约72~73%。可能需要少量氟化物。使用适宜配比的澄清剂
提高机速和生产率	氧化钙-氧化镁总含量应较高—约达11%以上

(3) 试验技术要求 表6中所示调整过的组成可能满足一部分或几乎全部的技术要求。为了试验有关熔化和澄清及提高机速等要求是否已达到,需要开展熔融试验和相应的实验室测试。熔融试验是在同一时间内对四个系列的熔化而进行的,其中包括以氧化钙代氧化钠,或以氧化钙代二氧化硅,或兼代两者;这种试