

# 玻璃制造技术

吴柏诚 巫羲琴 编著



中国轻工业出版社

责任编辑：朱 骏

封面设计：赵小云

ISBN 7-5019-1475-3/TS·0979

定 价：19.80 元

# 玻璃制造技术

吴柏诚 巫義琴 编著

中国轻工业出版社

(京) 新登字034号

### 内 容 简 介

本书系统地阐述了从原料要求到形成玻璃的全过程中, 各工艺环节所发生的一系列物理-化学变化及相互间的关系和影响因素, 并介绍在生产实际中可能发生的问题、解决办法与调整措施等。

书中通过论述玻璃组成设计要素, 介绍有关玻璃组成的控制与调整, 并用回归分析方法来预估玻璃性能的变化。阐述了碎玻璃在熔融过程中的地位与作用, 以及如何控制与调整; 探讨了复合原料的制备与应用; 还介绍了在熔窑中从设计要素到控制、维护及有关氧量测定, 富氧燃烧, 快速烤窑, 高温摄象监控, 热风循环式退火窑等一系列新工艺, 新技术。本书还对玻璃模具材料的选择、制造与维护, 及有关自动检测技术的发展和运用等作了介绍。

本书还介绍了各种玻璃成型工艺及控制要求, 并可以帮助您了解最新玻璃工艺技术发展情况。

本书适宜于从事玻璃生产的工程技术人员或大专院校有关专业的师生参考。

### 玻璃制造技术

吴柏诚 巫羲琴 编著

责任编辑 朱骏

中国轻工业出版社出版

(北京市东长安街6号)

三河市宏达印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32印张: 15.625 字数: 350千字

1993年10月 第1版第1次印刷

印数: 1—3,000 定价: 19.80元

ISBN7—5019—1475—3/TS·0979

## 序 言

自改革开放以来,国内陆续引进了不少玻璃生产先进技术,使我国的玻璃工业近年来有了新的飞跃、不少产品已跻身于国际先进水平,与之相应的玻璃工艺技术在广大工程技术人员努力下也取得了卓有成效的发展。

本书是在运用引进技术并在消化、吸收、创新的基础上,结合作者本人多年从事玻璃工艺技术的心得体会进行阐述和探讨的,目的是抛砖引玉,使同行们共同来总结、关心和重视玻璃工艺技术的发展,使我国的玻璃工艺技术也能早日跻身于世界先进之列。

本书按工艺顺序系统地阐述了从原料要求到形成玻璃的全过程中各工艺环节所发生的一系列物理-化学变化,及相互间的关系和其间可能发生的现象与问题,及其解决办法和调整措施。对主要设备的作用和地位也分别予以说明。

在内容上,本书力求能结合生产实践,多从工厂实际需要出发,在此基础上尽可能地介绍当前不少引进技术中行之有效的新技术、新工艺、新材料、新设备。

全书在编写过程中得到轻工业部玻璃搪瓷工业科学研究所侯向阳工程师的帮助,李金良高级工程师为本书撰写了拉管成型这部分内容,张伟荣、杨建萍等同志参与帮助抄写绘图表等工作,在此致以衷心感谢。

全书中错误与不足之处祈望专家与读者不吝赐玉。

吴柏诚

1992年

# 目 录

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| <b>第一章 玻璃组成设计</b> .....    | 1   |
| 第一节 玻璃组成设计要素.....          | 1   |
| 第二节 玻璃组成设计.....            | 5   |
| 第三节 玻璃组成的控制与调整.....        | 7   |
| 第四节 用回归方程估算组成与性能.....      | 20  |
| <b>第二章 原料</b> .....        | 28  |
| 第一节 原料的选用.....             | 28  |
| 第二节 原料性能对熔制的影响.....        | 49  |
| 第三节 碎玻璃作用与调整.....          | 55  |
| <b>第三章 配合料制备</b> .....     | 70  |
| 第一节 原料贮存和输送.....           | 70  |
| 第二节 称量与混合.....             | 75  |
| 第三节 配合料质量要求.....           | 81  |
| 第四节 配合料制备中的环境污染及其治理措施..... | 88  |
| <b>第四章 玻璃熔窑</b> .....      | 91  |
| 第一节 熔窑类型.....              | 91  |
| 第二节 燃油系统的工艺流程与主要设备.....    | 101 |
| 第三节 熔窑设计要素.....            | 125 |
| 第四节 熔窑操作.....              | 146 |
| 第五节 熔窑维修.....              | 169 |
| 第六节 仪表控制系统.....            | 173 |
| 第七节 耐火材料选用.....            | 190 |
| <b>第五章 熔融与澄清</b> .....     | 205 |

|            |              |            |
|------------|--------------|------------|
| 第一节        | 熔融           | 205        |
| 第二节        | 澄清           | 215        |
| 第三节        | 玻璃熔制缺陷       | 256        |
| <b>第六章</b> | <b>成型</b>    | <b>270</b> |
| 第一节        | 成型要素         | 270        |
| 第二节        | 吹制成型         | 273        |
| 第三节        | 压制成型         | 279        |
| 第四节        | 板玻璃成型        | 295        |
| 第五节        | 拉制成型         | 304        |
| 第六节        | 其它成型方法       | 340        |
| 第七节        | 供料机          | 347        |
| 第八节        | 料滴调整与控制      | 356        |
| <b>第七章</b> | <b>退火与钢化</b> | <b>370</b> |
| 第一节        | 应力与强度        | 370        |
| 第二节        | 退火           | 382        |
| 第三节        | 退火窑结构        | 387        |
| 第四节        | 钢化           | 393        |
| <b>第八章</b> | <b>玻璃冷加工</b> | <b>402</b> |
| 第一节        | 研磨           | 402        |
| 第二节        | 抛光           | 408        |
| <b>第九章</b> | <b>玻璃热加工</b> | <b>412</b> |
| 第一节        | 玻璃热造型与抛光     | 412        |
| 第二节        | 玻璃热封接        | 414        |
| <b>第十章</b> | <b>模具</b>    | <b>433</b> |
| 第一节        | 材料选用要求       | 433        |
| 第二节        | 使用与维修        | 442        |
| 第三节        | 模具冷却与检查      | 445        |

|                     |                   |     |
|---------------------|-------------------|-----|
| <b>第十一章</b>         | <b>检测技术</b> ..... | 451 |
| 第一节                 | 应力检测.....         | 451 |
| 第二节                 | 几何尺寸检测.....       | 474 |
| 第三节                 | 缺陷检测.....         | 483 |
| <b>主要参考文献</b> ..... |                   | 491 |

# 第一章 玻璃组成设计

相同用途的制品可以采用不同的玻璃组成。例如作为实验室用的仪器玻璃有很多种组成可供选择，如派来克斯、德国耶拿、超派来克斯、九五硬料等，但它们在熔制与性能上有很大差别。例如瓶罐玻璃组成的演变是由低钙向高钙发展以适应机速提高的要求；以后为降低成本，节约纯碱，组成又进一步从高碱向低碱转变，并且由低铝向高铝转变，并逐渐引入氧化锂 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )。

设计合适的玻璃组成是投资者与企业首要考虑的问题之一，它涉及企业的经济效益，产品结构，质量和企业信誉等诸多因素。

## 第一节 玻璃组成设计要素

玻璃组成的选择尽管多得不计其数，但玻璃工艺师们在具体设计组成之前必须根据下列四个要素予以慎重考虑，综合平衡。

### 一、应合理满足产品使用要求

玻璃的不少性能和其组成成函数关系，可用下式表示：

$$\Sigma W_i = f(a, \rho, E \dots \dots) \quad (1-1)$$

$\Sigma W_i$  ——组成中各氧化物 (wt%)

$a, \rho, E$  ——组成的膨胀系数、密度、弹性模量等

每个玻璃组成确定后，其一系列性能也随之确定。各种制品在使用要求上除了有和其它制品相似的共同性外，还有其特殊性。在考虑各种性能的过程中，必须保证达到制品最基本的性能。例如药用玻璃主要应考虑制品的耐化学稳定性，对有关硬度、热稳定性或强度则次之。

组成设计中当符合  $Z=3\left(\frac{X^2}{Y}+Y\right)$  时，则可以获得化学稳定性较高的玻璃。这里  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  为  $R_2O$ 、 $RO$  和  $SiO_2$  的重量百分比系数。

又如镶套料或封接制品则要以两种不同玻璃的膨胀系数相匹配为主要因素，类似化学稳定性，强度等就可次之。如何恰如其分地满足制品的要求是设计玻璃组成的首要条件。

## 二、选用最经济的原料

在配方组成设计中须选用能就地取材的廉价原料。这不仅可减少运输，降低成本，降低库存，发挥地方工业的优势，而且更重要的是可以保证生产秩序稳定，使质量信息及时得到反馈。

## 三、须满足成型工艺要求

玻璃成型方法众多，在满足制品使用要求的前提下，组成应兼顾成型工艺要求。例如手工成型的制品料性要求“长”些，成型温度可相对地低些；若改为机械生产，由于成型速度加快，制品的冷却时间就较短，这时料性就应相对地“短”些。所以同一产品当成型方式改变后，玻璃组成也需作相应的调整。例如瓶罐玻璃组成的演变就与制瓶技术的发展与成型速率提高密切相关。从1928年行列机的诞生到1976年十组

三滴机的投入生产，相对机速1948年为100个/min，到1977年提高到了107个/min，其最高机速可达200个/min，这一切都要求玻璃熔体的固化速度也需提高，于是出现瓶罐玻璃的组成由低钙向高钙发展，CaO含量由原来的7%提高到10%，甚而达到11%，这是因为CaO含量的增加对提高玻璃的固化速度有显著的影响。以美国为例，单滴料机的生产规模从1970年的36.5%降至8%，同期双滴料机的生产规模则由60.5%增至87.2%，机速在同期也由50个/min增至90个/min。以后各瓶罐玻璃厂又为了降低成本，减少纯碱用量，纷纷降低Na<sub>2</sub>O含量，出现了 $\frac{RO}{R_2O} > 1$ 的组成设计。

对玻璃成型来讲，各种玻璃成型的粘度要求几乎都是接近的，其区别仅在于达到该特定粘度时，各种玻璃的温度有所不同。例如：

| 玻璃特性温度下的粘度                     | 钠-钙-硅玻璃 | 硼硅酸盐玻璃 |
|--------------------------------|---------|--------|
| 料滴温度（相应粘度值<br>$\lg\eta=3.0$ ）  | 1230℃   | 1552℃  |
| 软化温度（相应粘度值<br>$\lg\eta=7.65$ ） | 696℃    | 820℃   |
| 退火温度（相应粘度值<br>$\lg\eta=13.0$ ） | 510℃    | 565℃   |
| 应变温度（相应粘度值<br>$\lg\eta=14.5$ ） | 470℃    | 552℃   |

从上述的对应温度值中，比较两种玻璃的料滴温度与软化温度的差值 $\Delta T$ ，可以看出钠-钙-硅玻璃的差值为534℃，而硼硅酸盐玻璃的差值在732℃。 $\Delta T$ 差值的大小意味着该种玻璃的使用范围广泛与否。

当玻璃组成改变后对成型性能的影响如下:

| 玻璃特性温度  | 组成 A | 组成 B | 变化值 |
|---------|------|------|-----|
| 软化温度(℃) | 698  | 698  | 0   |
| 退火温度(℃) | 535  | 545  | +12 |
| 应变温度(℃) | 492  | 507  | +15 |
| 料滴温度(℃) | 1236 | 1201 | -35 |
| 成型范围指数  | 182  | 170  | -12 |
| 相对机器速度  | 103  | 108  | +5  |

两种玻璃的组成如下:

| 组成 | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO | Na <sub>2</sub> O |
|----|------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|
| A  | 73               | 2                              | 6   | 4   | 15                |
| B  | 73               | 2                              | 6   | 5   | 14                |

由上述可知, 当以组成 B 来取代组成 A 时, 这时料滴温度会下降 35℃, 而机器的成型速度大约可提高 5%, 但此时应注意组成 B 的制品, 因为它的应变温度较高, 可能会出现裂纹。

#### 四、须满足加工性能要求

不少制品成型后还须进行再加工, 再加工的过程包括冷加工和热加工。玻璃组成对冷加工的影响不显著, 而对热加工的影响较大, 如仪器玻璃大多需在灯工上进行反复加热, 在这类玻璃的组成设计中就必须避免引入容易还原的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 PbO 等, 以避免造成制品在热加工过程中发黑。在热加工过程中涉及玻璃与玻璃, 玻璃与金属的封接时, 要获得良好的封接, 在组成设计中须考虑:

(1) 两种封接材料间的膨胀系数必须相匹配, 以减少封接后的残余应力。当玻璃与玻璃, 玻璃与金属封接后, 两种

材料的收缩程度不同，收缩差值越大，残余应力也就越大。玻璃膨胀系数大小主要由其组成设计所决定，对膨胀系数的计算方法甚多，一般的封接玻璃可以使用我国学者干福熹总结的玻璃物理性质计算体系。由于玻璃组成的复杂性，有时计算结果和实测会有较大的差别，故还必须进行适当的校正。两种封接材料的膨胀系数差值小于  $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  的封接称之为匹配封接，此时封接应力最小。

(2) 两种封接材料应能很好地熔合在一起，相互间有良好的浸润性能，以形成气密封接。当玻璃和金属在高温下封接时，玻璃中带正电性的元素如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等在固相界面上作有选择性的吸附，并在界面附近富集。而金属表面由于空气中的氧和玻璃中的氧共同与金属中的 Fe、Cr、Ni 等相互作用，生成 Fe、Cr、Ni 的氧化物层，这些氧化物既降低了界面张力，又溶入了玻璃，在界面上形成了一个组成不同于玻璃和金属的中间层，从而大大降低两种不同材料间的界面张力，使浸润性能更好。所以在基础玻璃组成设计中加入能增加阳离子群正电性的氧化物，有利于改善两种封接材料的浸润性能。

## 第二节 玻璃组成设计

根据组成设计四要素，设计组成中各个氧化物含量，可通过两种途径来确定：一种是直接法，它是凭借经验进行估算的，先设计假设的配方，进行小样熔制，然后根据熔制结果测定其各项性能，再根据测定结果来修正或重新拟订新组成。新试制的配方设计可以通过正交试验法来制订试验计划。另一种是间接法，即参照类似的制品进行理化分析，再根据

分析结果来修正某些氧化物的用量。这种方法可以缩短试验周期，且可借鉴类似的制品，成效快、费用省。由于当前玻璃品种多达数亿计，不少制品都有着相互参比的价值，故凭空来重新设计与拟订一种新配方的机会已不多了，大多采用间接法。

不论采用何种方法，在组成设计中均可按下列步骤进行：

(1) 首先考虑的是制品性能要求，在诸多的性能中应选择一个主要的性能参数，一般可选择玻璃的膨胀系数。这是因为膨胀系数比较直观，便于比较。从膨胀系数的大小可约略估计到该玻璃的熔制难易程度，玻璃强度和耐热急变等情况。

(2) 根据玻璃若干性能符合加和法则计算的原理，事先可对新设计的玻璃组成进行计算，以预测玻璃的性能，并可对某些氧化物进行及时的调整。

(3) 对新设计的玻璃组成进行熔制试验，并取样测定其一系列性能，通过对软化温度与退火温度的测定，可以计算玻璃的一系列成型特性。

#### ① 相对机速

$$R.M.S = [(s-450)+100]/[(s-A)+77] \quad (1-2)$$

式中  $R.M.S$ ——相当于相对机器速度

$s$ ——软化温度(粘度为 $10^{7.66} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的温度)

$A$ ——退火温度(粘度为 $10^{18} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的温度)

#### ② 成型范围指数

$$W.R.I = (s-A) \quad (1-3)$$

$W.R.I$ ——成型范围指数，这仅是一个相对比较的参考值，不能同实际的成型范围相混淆

#### ③ 析晶指数

$$D = (s - A) - 163 \quad (1-4)$$

式中  $D$ ——析晶指数，正值为不析晶，负值为有析晶潜力

#### ④ 料滴温度

$$R.G.T = 3.8(s - A) + A \quad (1-5)$$

式中  $R.G.T$ ——料滴温度

(4) 扩大熔制范围与投料批量数，经过反复多次熔制与测定，在理化性能符合要求，玻璃熔制与澄清质量均较好的情况下，始可确定该组成为符合生产要求。

(5) 计算投料成本，寻求最经济的组成设计。

## 第三节 玻璃组成的控制与调整

玻璃所有的物理特性都和其化学组成成函数关系。组成的变化必然会导致一系列物理特性的变化，因而对玻璃组成进行控制与调整是保证制品性能的重要技术措施。

### 一、组成的控制

根据实际生产情况可将控制分为特性控制与例行控制两类。

#### (一) 特性控制

按制品的使用要求，对必须保证的性能进行监测。例如，药用玻璃的耐碱，耐酸或耐水性，显象管玻璃的电性能、耐压强度和防  $\alpha$  射线性能，防辐射玻璃的铅当量，透紫外线玻璃的特征峰值位置和强度，套料制品或封接制品的膨胀系数等均可作为特性控制项目进行监控。由于特性控制是由制品的性能要求所决定，故其控制项目并非一致与固定。对仅有一

个特性控制项目的制品，有时就会因取样、仪器误差或人为的观测和计算等错误而造成误判。若适当增加控制项目就便于进行综合分析，如玻璃的膨胀系数变化必然会导致软化温度、强度和热冲击性能的变化，而玻璃组成中对膨胀系数影响较大的一些氧化物，如 $\text{Na}_2\text{O}$ （或 $\text{K}_2\text{O}$ ）与 $\text{SiO}_2$ 等也必然会出现相应的变化（如表1-1所示），这样的相关变化就便于工艺人员比较，及时判断出组成变化的原因。

表 1-1  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃中氧化物与物理特性的  
相互关系(以1wt% $\text{SiO}_2$ 取代)

| 氧化物<br>(1wt%)           | 软化温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 膨胀系数<br>( $\times 10^{-1}/^{\circ}\text{C}$ ) | 密 度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 退火温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 应变温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 电 阻<br>( $\Omega$ )<br>(350 $^{\circ}\text{C}$ 时) |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------|
| $\text{Na}_2\text{O}$   | -13.2                          | +3.9                                          | +0.0092                           | -7.8                           | -7.1                           | -0.10                                             |
| $\text{K}_2\text{O}$    | -6.0                           | +2.9                                          | +0.0055                           | -7.2                           | -3.0                           | +0.01                                             |
| F                       | -30                            | +0.73                                         | -0.0047                           | -27                            | -30                            | +0.20                                             |
| $\text{BaO}$            | -3.3                           | +0.14                                         | +0.0220                           | -1.3                           | -1.1                           | +0.05                                             |
| $\text{PbO}$            | -3.6                           | +0.47                                         | +0.0240                           | -2.6                           | -3.1                           |                                                   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | +7.9                           | -0.73                                         | +0.0018                           | +5.8                           | +5.3                           |                                                   |
| $\text{CaO}$            | +0.9                           | +0.73                                         | +0.0131                           | +3.7                           | +4.3                           | +0.09                                             |
| $\text{MgO}$            | +0.8                           | +0.07                                         | +0.0079                           | +1.6                           | +1.8                           | +0.07                                             |
| $\text{SrO}$            | -1.4                           | +0.9                                          | +0.0199                           | +0.9                           | +1.1                           | +0.06                                             |
| $\text{Li}_2\text{O}$   | -42.0                          | +5.3                                          | +0.0100                           | -32.2                          | -28.2                          |                                                   |
| $\text{ZrO}$            | +8                             | -0.7                                          | +0.0180                           |                                |                                |                                                   |
| $\text{S}_2\text{O}_3$  | +4                             | +0.6                                          | +0.0260                           |                                |                                |                                                   |

若检测中发现有两个以上的特性不受控制，说明制品性能已存在严重问题，如解决措施不及时，就会造成大量制品

报废，虽然增加控制项目会对制品性能的控制更有保证，但相应地会增加工作量，也给工艺管理带来很大的困难，故一般建议选择 2~3 个项目作为特性控制较适宜。

## (二) 例行控制

因玻璃组成和其性能变化相对应，例行控制就是对玻璃中的若干组成和某几项物理性能定期（每天或每间隔一定时间）进行测定，以监督生产在受控状态下稳定进行。

例行控制中每天测定玻璃密度是国内外玻璃工厂广泛采用的项目，它不仅能准确、灵敏地反映与玻璃组成的相关性，而且还可以作为反映玻璃熔制质量的参考依据。

表 1-2 为密度变化与熔制质量间的关系。

表 1-2 密度变化与熔制质量的关系

|                                                     |          |           |           |           |
|-----------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 密度变化值( $\times 10^{-4}\text{g/cm}^3\cdot\text{d}$ ) | $<\pm 3$ | $<\pm 5$  | $<\pm 10$ | $>\pm 10$ |
| 三天密度最大差值( $\times 10^{-4}\text{g/cm}^3$ )           | $<\pm 5$ | $<\pm 10$ | $<\pm 20$ | $>\pm 20$ |
| 熔制情况                                                | 很好       | 好         | 一般        | 差         |
| 相应对策                                                |          | 引起注意      | 分析原因      | 紧急措施      |

相当于氧化物的最大变化 (wt%)

|                         |             |            |            |             |
|-------------------------|-------------|------------|------------|-------------|
| $\text{Na}_2\text{O}$   | $\pm 0.1$   | $\pm 0.2$  | $\pm 0.4$  | $>\pm 0.4$  |
| $\text{CaO}$            | $\pm 0.05$  | $\pm 0.1$  | $\pm 0.2$  | $>\pm 0.2$  |
| $\text{BaO}$            | $\pm 0.03$  | $\pm 0.06$ | $\pm 0.12$ | $>\pm 0.12$ |
| $\text{PbO}$            | $\pm 0.025$ | $\pm 0.05$ | $\pm 0.10$ | $>\pm 0.10$ |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\pm 0.28$  | $\pm 0.56$ | $\pm 1.12$ | $>\pm 1.12$ |
| $\text{SiO}_2$          | $\pm 0.20$  | $\pm 0.40$ | $\pm 0.8$  | $>\pm 0.8$  |

例如当设计组成与分析组成明确后，可通过表 1-1 计算其密度变化量，并与实测结果进行比较。