



玻璃生产工艺

马彦平 主编



西北大学出版社

职业
教育
试用
教材

BELISHENGCHANGONGYI

玻璃 生产工艺

主编
马彦平
副主编
靳媛利
参编
谢风国

西北
大学
出版社

图书在版编目(CIP)数据

玻璃生产工艺/马彦平主编. —西安: 西北大学出版社,
2008. 5

ISBN 978 - 7 - 5604 - 2480 - 4

I. 玻… II. 马… III. 玻璃—生产工艺 IV. TQ171.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 072045 号

玻璃生产工艺

主 编 马彦平

出版发行	西北大学出版社	社 址	西安市太白北路 229 号
电 话	029—88305287	邮政编码	710069
经 销	新华书店	印 刷	陕西丰源印务有限公司
版 次	2008 年 6 月第 1 版	印 次	2008 年 6 月第 1 次印刷
开 本	787 × 1092 1/16	印 张	15
字 数	333 千字	印 数	1—3400
书 号	ISBN 978 - 7 - 5604 - 2480 - 4	定 价	23.50 元

前 言

本书根据国家 2002 年中等职业学校三年制硅酸盐工艺及工业控制专业玻璃专门化课程要求,结合近年来玻璃企业对中等职业技术人员的具体要求编写。本书以平板玻璃的生产工艺为主线,同时兼顾其他玻璃制品的生产。在注重基本知识与基本原理的同时,强调生产过程的基本操作与技能。在传统工艺的基础上,本书增添了玻璃熔窑部分知识,同时对已基本趋于淘汰的垂直引上工艺的部分内容进行了删减,增加了浮法工艺的比重。由于篇幅限制本书去掉了玻璃瓶罐、玻璃纤维及特种玻璃的内容,尚希鉴谅。

本书由马彦平主编,靳媛利担任第三、四章部分内容的编写,谢凤国担任第一、二章部分内容的编写,其余内容均由马彦平编写。本书在编写过程中得到陕西省建筑材料工业学校领导的高度重视和大力支持,同时也得到郭俊奇工程师的鼎力相助,在此表示感谢。

本书可作为中等职业学校硅酸盐工艺及控制专业选用教材,亦可作为玻璃厂职工培训教材,并可为从事玻璃生产及深加工的工程技术人员、岗位操作人员提供参考。

由于时间仓促,加之编者水平有限,书中错误在所难免,望广大读者批评指正,以便今后修订完善。

编者

2008 年 3 月



目 录

绪论	(1)
第一章 玻璃的结构与性质	(4)
第一节 玻璃的通性	(4)
第二节 玻璃的结构	(5)
第三节 玻璃的黏度和表面性质	(8)
第四节 玻璃的分相与析晶	(18)
第五节 玻璃的密度	(24)
第六节 玻璃的力学性质	(28)
第七节 玻璃的热学性质	(36)
第八节 玻璃的化学稳定性	(43)
第九节 玻璃的电学性质	(50)
第十节 玻璃的光学性质	(55)
第二章 玻璃原料及其加工	(64)
第一节 玻璃工业对原料的要求	(64)
第二节 主要原料	(65)
第三节 辅助原料	(78)
第四节 碎玻璃	(85)
第五节 玻璃原料的质量控制	(86)
第六节 玻璃原料的加工	(87)
第三章 配合料的制备	(95)
第一节 玻璃的组成设计	(95)
第二节 配合料的质量要求	(96)
第三节 配合料的计算	(97)
第四节 配合料的制备工艺	(102)
第四章 玻璃的熔制	(108)
第一节 玻璃的熔制过程	(108)
第二节 玻璃熔制主要制度与控制	(116)
第三节 影响玻璃熔制过程的因素	(126)



第四节	强化玻璃熔制的方法	(128)
第五节	玻璃体的缺陷	(135)
第五章	玻璃熔窑及装备	(143)
第一节	概述	(143)
第二节	熔窑的结构	(146)
第三节	熔窑节能与保温	(172)
第六章	玻璃的成形	(178)
第一节	玻璃的成形方法	(178)
第二节	普通平板玻璃成形方法	(180)
第三节	浮法玻璃成形	(187)
第七章	玻璃的退火	(211)
第一节	玻璃的退火原理	(211)
第二节	退火工艺制度的确定	(213)
第三节	退火窑的结构和传动	(217)
第四节	玻璃在退火中出现的问题和解决方法	(224)
参考文献		(231)



绪 论

一、玻璃在国民经济中的作用

玻璃是一种具有许多优良性能的材料。它具有良好的透明性和化学稳定性,被广泛地应用于建筑窗户和食品及酒类产品的外包装;较大的硬度使其不易磨损;在一定的温度下具有良好的可塑性;加入着色剂后可产生各种持久美丽、鲜艳的颜色。其应用的领域从建筑及日常用品扩展到工艺品、工程材料以及化工化学、交通运输、电子、军事、科研、航空航天等各个领域。玻璃的主要原料石英、长石、白云石、石灰石等分布广泛、资源丰富、价格低廉,更使其产品得以大量推广应用。

玻璃制品在人们日常生活中用途非常广泛,如各种玻璃器皿、餐具、杯、盘、碟等玻璃日用品和装饰品,制作精巧的艺术玻璃、花瓶、人造玻璃宝石,还有使用极为普遍的灯泡、灯管、显示器等,这些制品几乎是人们不可缺少的生活用品。

玻璃大量应用于建筑及其相关领域。如普通窗玻璃、夹丝安全玻璃、钢化玻璃、中空玻璃、夹层玻璃、镀膜玻璃、聚釉玻璃、聚晶玻璃、喷砂或蒙纱玻璃等,这些平板玻璃及其深加工产品几乎占到玻璃总量的80%。

光学工业用的各种棱镜、透镜、滤光片、玻璃镜片是现代仪器制造不可或缺的重要部件,已在科学研究、天文观测、卫星遥测等重要领域得到应用。

随着科学与技术的发展更新,各种新型的功能玻璃更是层出不穷,如光导纤维、激光玻璃、电光玻璃、声光玻璃、防辐射玻璃、计数器玻璃、导电玻璃、半导体玻璃、蓄热玻璃、微晶玻璃、微孔玻璃等的出现,使玻璃在原有领域的基础上得到更为广泛的应用。

二、玻璃的发展历程

玻璃的发展经历了古代原始玻璃、中世纪玻璃和近世纪玻璃三个阶段。

古代原始玻璃的出现至今已有5000多年的历史,世界公认最早的玻璃制造在古埃及。长期以来,不少国内学者及西方学者都认为:古代中国人不会制造玻璃,中国的玻璃是从古埃及传入的,但是随着近年考古发现,在河南、湖北、广东、广西、陕西、山东等地的古代墓葬中多次发现具有明显的中国民族特点的玻璃饰品,而且这些玻璃的组成多为“铅钡玻璃”,与西方的“钠钙玻璃”分属两个不同的玻璃体系。在广东、广西出土的古代玻璃为高钾、低镁玻璃,与西方的高镁玻璃也有明显的不同,显然是利用当地原料制造的。这充分说明我国也是最早发明玻璃的国家之一。

古代玻璃制造技术的突破始于公元前1世纪,古罗马人发明用铁管吹制玻璃,从而使玻



璃的品种和制造效率大大提高。用此方法,他们不仅可以制造出各种玻璃器皿,而且能够制造出窗玻璃、玻璃透镜及玻璃工艺品等较高难度的玻璃。

中世纪玻璃是指公元 11 ~ 15 世纪的玻璃。玻璃的制造中心在威尼斯。当时的威尼斯政府为了技术保密,把玻璃工厂集中在穆兰诺岛上,生产的玻璃瓶、玻璃镜以及窗玻璃十分精美,具有较高的艺术价值。16 世纪以后,穆兰诺岛的工人开始逃亡国外,玻璃制造技术开始向其他欧洲国家传播,并随着以煤代替木柴燃料的应用,玻璃制造技术得到进一步地发展。

近世纪玻璃是指 19 ~ 20 世纪的玻璃。受欧洲工业革命的推动,随着发生炉煤气、蓄热室池炉技术及机械成形技术的应用,并受氨法制碱、耐火材料质量的提高等的推动,促进玻璃工业的较快发展。20 世纪以来,玻璃生产技术得到了迅速地发展,玻璃工艺逐渐成为专门的学科,在一些大学、工厂及科研院所设立了专门机构进行研究。从而形成了玻璃的基础理论和制造技术。其重要的标志有:

1905 年英国欧文斯发明的第一台制瓶机,1925 年又推出的第一台行列式制瓶机。

1906 年福特压延法的成功,使玻璃生产首次实现连续生产,并成功地生产出压花玻璃、夹丝玻璃等产品,一直延续至今。

1902 年弗克发明有槽垂直引上法并获得比利时专利,1916 年成功生产出平板玻璃,随后世界各国纷纷引进该项技术,并在相当长一段时期主宰着玻璃生产的主流,直到浮法玻璃的发明。

1916 年美国柯尔本发表专利,并在利比 - 欧文斯工厂生产成功,实现了在玻璃液面的垂直拉引成形。

1928 年美国匹兹堡公司借鉴弗克垂直引上工艺和本国的柯尔本从自由液面引上平拉工艺,成功发明了无槽垂直引上法,简称 PPG 引上工艺,使玻璃的产量和质量进一步提高。

1960 年,面对浮法工艺的巨大冲击,比利时格拉温贝尔公司将 PPG 无槽垂直引上工艺与平拉工艺实现了科学“嫁接”,创立了深池平拉工艺,简称格法。在一定程度上弥补了浮法工艺的产品规格(主要为薄玻璃)的不足。

20 世纪玻璃工业最大的革命当属于浮法玻璃的发明。早在 1902 年美国的 Hitchcock 和 Heal 就提出设想,但真正获得成功的应属英国的皮尔金顿兄弟公司,为之付出了 30 多年的努力及 400 万英镑的代价,终于在 1959 年获得成功,开创了平板玻璃的新时代。此后,美国 PPG 公司在英国皮尔金顿工艺的基础上,成功发明宽流槽工艺,使浮法工艺技术向前又迈进了一步。

三、我国玻璃工业的发展概况

在古代,我国劳动人民就能够制造玻璃珠、璧及器皿之类的物品,但受瓷器繁荣的遮挡,玻璃制造一直未能得到重视和发展,直到 18 世纪才由西方传教士将其玻璃生产工艺传入我国。



新中国成立前,我国玻璃工业十分落后,设备简陋,技术水平低下。当时全国除了三个设备陈旧、年产量不足 100 万重量箱的平板玻璃厂和两个半机械制瓶厂以外,其余多半是手工业状态。

我国第一座玻璃厂建于清乾隆年间,从德国引进设备,建在山东淄博市。我国第一座大型机制玻璃厂建于 1922 年,引进比利时技术和设备,建在河北秦皇岛市,取名为秦皇岛耀华玻璃厂。1925 年日本在大连修建了用鲁伯法生产的窗玻璃厂。1940 年日本又在沈阳建立了一座十字通路的窗玻璃厂。1947 年秦皇岛耀华玻璃厂又在上海建立分厂,但由于燃料和原料的缺乏,加之设计上的不合理,直到新中国成立后才由上海市政府改建投产。

新中国成立后,我国玻璃工业生产技术、科研和设计力量都得到快速发展。许多自行设计的大型玻璃厂相继投产,许多大中专院校也设立玻璃专业,玻璃技术力量迅速提升壮大。十一届三中全会后,随着改革开放政策的步步深入,我国大量引进海外资金、先进技术设备和管理经验,取得了空前的发展速度和骄人成绩。以“中国洛阳浮法”为标志的中国玻璃工业已步入世界玻璃制造大国行列。2006 年中国平板玻璃总产量达 4.3 亿重量箱,连续多年居世界玻璃产量第一位。具有自主知识产权的中国洛阳浮法技术已走出国门,输出给许多发展中国家。

但是,我们还应清醒地看到,我国的玻璃工业与世界先进国家还存在一定的差距。如技术装备、管理还有待于进一步改良;我国玻璃在世界市场上的占有率与国外大公司相比还很低;玻璃工业布局存在东强西弱,不尽合理的局面;在电浮法、超薄、超透明及特种玻璃等关键技术上与国外大公司还有差距。这些都有待于我们的不懈努力。



第一章 玻璃的结构与性质

物质的宏观性质是由微观结构所决定的,玻璃态物质亦如此。玻璃的内部结构决定玻璃的性质,只有认识玻璃的结构,掌握玻璃组成、结构、性质三者之间的内在联系,才能通过改变玻璃的组成、热变过程或采取某些物理及化学的方法,使玻璃获得某些需要的物理、化学性能。这些就是掌握玻璃结构与性质的关键和目的所在。

第一节 玻璃的通性

在自然界中的固体物质存在着晶态和非晶态两种状态。玻璃是物质的一种特殊的形态,属于非晶体的一个分支。古人称玻璃为“水玉”,“其莹如水,坚如玉”。通常我们也将玻璃称为“过冷的液体”,玻璃的透亮、均匀等很多性质都与液体相似。玻璃作为一种特殊的固体又与晶体相似,如具有较大的硬度与稳定性。其实,玻璃既不同于液体,也不同于晶体。其貌似液体却不能流动,其形似晶体却与晶体有很大的不同(属于非晶体)。通过对玻璃结构的研究,公认玻璃具有统计均匀性(这一点同液体相似)和微不均匀性(又同晶体相似)。玻璃结构表现为“长程无序,短程有序”。玻璃表现出下列特征。

一、各向同性

玻璃态物质的质点排列是无规则的,是统计均匀的。所以,当玻璃中不存在缺陷(如应力、不均匀等)时,玻璃物理化学性质(如硬度、弹性模量、热膨胀系数、热导率、折射率、电导率等)在各个方向上都是相同的,称之为玻璃的各向同性。而晶体则表现为各向异性。但当玻璃中存在应力等缺陷时,结构的均匀性就遭到了破坏,则表现出各向异性,如出现明显的光程差等。

二、介稳性(亚稳性)

所谓介稳性是指玻璃态的系统内能不是最稳定的(最低的),处于高能量的液体和低能量的晶体之间,热力学称为介稳性。这是因为玻璃经过从高温到低温的过程中,玻璃的黏度急剧增大,质点来不及调整为晶体的有序排列,而保持了高温液体的疏松结构,因此系统内能不是最低的。尽管如此,但由于常温下黏度很大,玻璃转变成晶体的速率很低,因而实际



上不能自发地转化为晶体,动力学称为稳定。只有在一定的外界条件下如合适的温度,充分的时间,玻璃才可能转化为晶体。

三、无固定的熔点

玻璃态物质从固态转变为液态是在一定的温度区间(转化温度范围)内进行的,它与晶态不同,没有固定的熔点。这是因为玻璃在由熔体向固体转化过程中没有新的相生成,未发生明显的相变,其凝固过程只是黏度逐渐增大,直至形成固态玻璃,因此其性质的变化是逐渐的和连续的。玻璃的转变温度范围主要取决于玻璃的化学组成,一般在几十到几百摄氏度。在这一温度范围内,玻璃经历了由黏塑性体、黏弹性体到弹性体的转变,这种性质赋予玻璃良好的加工性能。

四、性质变化的连续性与可逆性

玻璃态物质由熔融态到固体状态的性质变化是连续的和可逆的。之所以连续变化,是由于玻璃态在经过从高温到低温的过程中,黏度急剧增大,此过程未发生液-晶相变。玻璃性质变化的连续性还表现为:当玻璃的化学组成变化时,玻璃的性质也发生相应地变化,因此调整玻璃的化学组成,可以使玻璃的性质发生相应地变化。性质变化的可逆性,是指玻璃由固态向熔融态或相反过程的变化可以多次进行,而不会伴随新相生成。

第二节 玻璃的结构

人们对玻璃结构的认识是随着玻璃生产和科学研究而不断深入的。多年以来,人们曾提出过很多有关玻璃结构的假说,但由于涉及的问题比较复杂,到目前为止还没有取得完全一致的结论。

“玻璃结构”是指离子或原子在空间的几何配置以及它们在玻璃中的结构形成体。最早试图解释玻璃本质的是 G. Tamman 的过冷液体假说,认为玻璃是过冷液体,玻璃从熔体凝固为固体的过程是一个物理过程,即随着温度的降低,组成玻璃的分子因动能减小而逐渐接近,同时相互作用力也逐渐增加使黏度增大,最后形成堆积紧密的无规则的固体物质。实际上,玻璃的形成要比单纯分子间距的改变要复杂得多。随后许多人做了大量的工作,但最有影响的近代玻璃结构的假说有:晶子学说、无规则网络学说、微晶学说、凝胶学说、配位学说等,但其中能最好地解释玻璃性质的是晶子学说和无规则网络学说。

一、晶子学说

1921年苏联科学家列别捷夫在研究光学玻璃退火过程中发现,在玻璃折射率随温度变化的曲线上,于520℃附近出现突变(图1-1),他把这一现象解释为玻璃中的石英“微晶”发生晶型转变所致。他认为玻璃是由无数的“晶子”所组成,晶子是具有晶格变形的有序排列



区域,分散在无定形的介质中,从“晶子”部分到无定形部分是逐渐过渡的,两者之间并无明显的界限。

兰德尔(Randell)于1930年认为玻璃由微晶和无定形物质两部分组成,微晶具有规则的原子排列并与无定形物质有明显的界限,微晶尺寸为 $1.0 \sim 1.5\text{nm}$,含量在80%以下,取向无序。

晶子学说为X射线衍射结构分析数据所证实。玻璃的X射线衍射图一般有宽广的(或弥散的)衍射峰,与相应的晶体的强烈尖锐的衍射峰有明显的不同,但二者峰值所处的位置基本相同(图1-2)。另外,实验证明,把石英磨成粒度小于 $0.1\mu\text{m}$ 的细粉时,其衍射图也出现宽广的(或弥散的)衍射峰,与玻璃类似。而且,石英粉愈细,衍射图的峰值宽度愈大。这些都是玻璃中存在“晶子”的佐证。

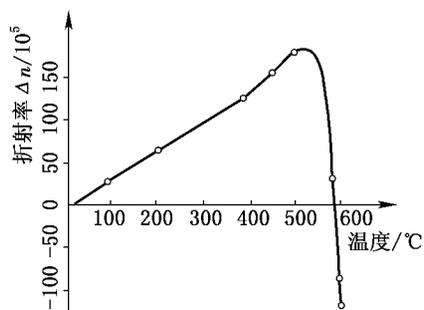


图1-1 玻璃折射率随温度变化的曲线

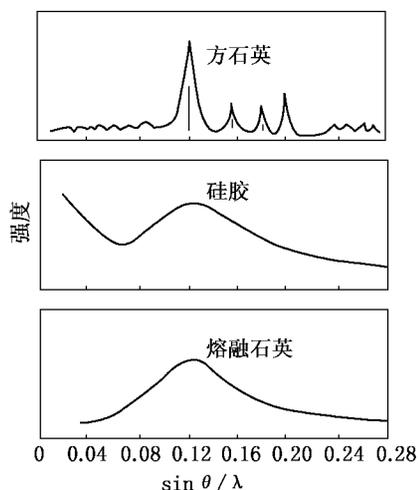


图1-2 方石英、硅胶、熔融石英的X射线衍射图

晶子学说揭示了玻璃中存在有规则排列区域,这对于玻璃的分相、晶化等本质的解释有重要价值。但初期的晶子学说机械地把这些有序区域当作微小晶体,并未指出相互之间的联系,因而对玻璃结构的解释是初级的和不完善的。在长期的发展过程中,对晶子的看法逐渐深化,目前倾向于晶子不同于晶格正常的微小晶体,而是晶格极度变形的有序区域。晶子相互之间由中间过渡层所隔离,距晶子愈远,不规则程度愈明显。总的来说,晶子学说强调了玻璃结构的近程有序性、不均匀性和不连续性。

二、无规则网络学说

查哈里阿森(W. M. Zachariasen)于1932年提出了无规则网络学说。他借鉴离子结晶化学的一些原理,并参照玻璃的一些物理性质(如硬度、热传导、电绝缘性)与相应晶体的相似性而提出来的。他描述了熔融石英、硅酸盐和硼酸盐玻璃的结构,指出玻璃的近程有序与晶体相似,即形成多面体(四面体和三角体),多面体之间以顶角相连,形成连续的三维网络,但其排列是拓扑无序的。



无规则网络学说提出能形成玻璃的氧化物 A_mO_n 应具备下列条件:

- ①一个氧离子最多只能与两个阳离子 A 相结合;
- ②围绕阳离子 A 的氧离子数不应过多(一般为 3 个或 4 个);
- ③网络中的这些多面体以顶角相连,不能以多面体的边或面相连;
- ④每个多面体至少有 3 个氧离子与相邻的多面体相连形成三维空间的连续网络。

根据上述条件可知, B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 等能形成玻璃, 由它们所组成的多面体成为网络的结构单元, 而 R_2O 和 RO 未能满足上述条件而处于网络的间隙。

对于熔融石英或石英玻璃, 该学说指出, 其基本结构单元与石英晶体一样为硅氧四面体 $[SiO_4]$, 玻璃被看作由硅氧四面体为单元所组成的三维空间连续网络, 但其排列是无序的, 缺乏对称性和周期性的重复。当熔融石英玻璃中加入碱金属或碱土金属氧化物时, 硅氧网络断裂, 碱金属或碱土金属氧化物均匀而无序地分布在网络的间隙, 以维持网络的局部电中性(图 1-3)。对于硼酸盐和磷酸盐玻璃, 其结构单元分别为硼氧三角体 $[BO_3]$ 和磷氧四面体 $[PO_4]$, 玻璃是由它们组成无序的两维空间连续网络。

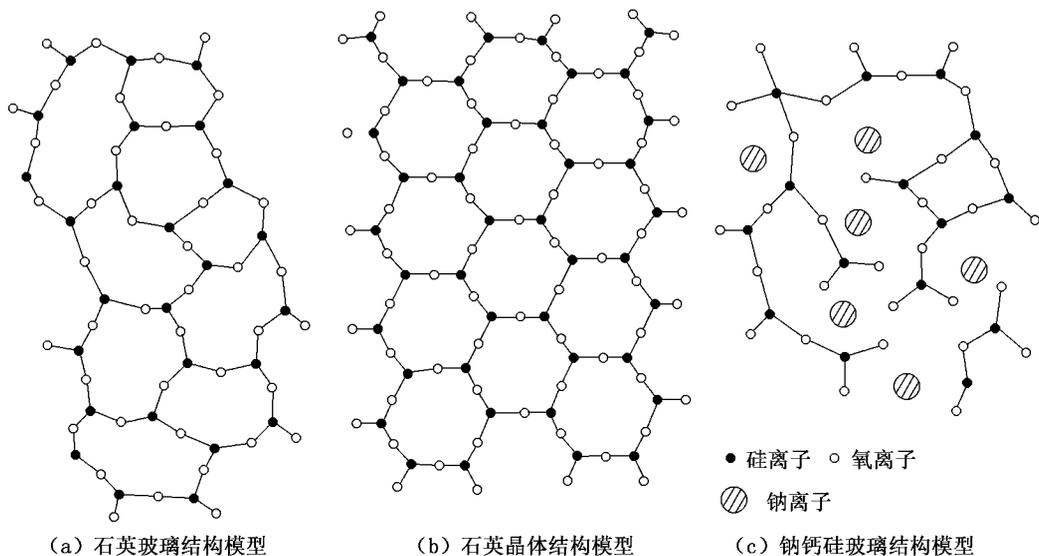


图 1-3 无规则网络学说的玻璃结构模型

后来,瓦伦(B. E. Warren)等的 X 射线衍射结果证实了无规则网络学说的基本观点。随后,迪采尔(Dietzel)、孙观汉和阿本等又从结构化学的观点,根据各种氧化物在形成玻璃结构网络中所起作用的不同,进一步将其分为三种类型,即玻璃网络形成体、网络外体和中间体。

无规则网络学说强调玻璃结构的连续性、统计均匀性和无序性,可以解释玻璃的各向同性、内部性质的均匀性和随成分变化时玻璃性质变化的连续性等。因此,对玻璃生产和加工等有重要的指导作用,从而该学说获得了广泛应用。



三、玻璃结构理论的进展

由于晶子学说强调了玻璃结构的近程有序性、不均匀性和不连续性,而无规则网络学说强调了玻璃结构的连续性、统计均匀性和无序性,从表面上看两种学说有很大的矛盾,但事实上,这正好反映了玻璃结构这一复杂矛盾的两个方面,通过电子显微镜等现代结构分析仪器的实验观察,证实玻璃具有近程有序、远程无序的结构特点。从宏观上看玻璃主要表现为无序、均匀和连续性,而从微观上看,它又体现有序、微不均匀和不连续性。对这一观点已达成共识。

迄今为止,虽然统一的、公认的玻璃结构理论尚未形成,但已有的玻璃结构学说已为我们初步确定玻璃结构模型提供了可能。相信随着科学和技术的发展,在揭示玻璃结构内在规律上,一定能迈出新的步伐,并为制造具有现代科学技术所需要的预期性能的玻璃提供充分的依据。

第三节 玻璃的黏度和表面性质

一、玻璃的黏度

(一) 玻璃黏度的概念和意义

在重力、机械力及热应力的作用下,熔融玻璃体中的结构基元(离子或离子基团)相互之间发生流动,这种流动是通过依次占据结构空位的方式来进行的,称为黏滞流动。流体要发生黏滞流动必须克服内部的摩擦阻力(内摩擦力)。

黏滞流动用黏度来衡量,其大小与相邻两层平行流体的面积 S 成正比,与这两层平行流体的速度梯度 dv/dx 成反比。

$$f = \eta S \frac{dv}{dx} \quad (1-1)$$

式中 f ——内摩擦力, N;

η ——黏度, Pa·s;

S ——面积, m²;

$\frac{dv}{dx}$ ——速度梯度, s⁻¹。

我们研究玻璃的黏滞性能实际上研究的是流体的黏度 η 。黏度是玻璃的重要物理性质之一,贯穿于玻璃生产的各个阶段,从熔制、澄清、均化、成形、退火到深加工都与黏度有关。在生产上,为了节能增效,常常加入少量的助熔剂降低熔融玻璃的黏度,以达到澄清和均化的目的;在成形过程中,不同的成形方法和成形速度要求不同的黏度和料性;在玻璃的退火中,黏度和料性对制品的内应力的消除速度有重要的作用。具体指标详见玻璃的特征黏度。



(二) 影响玻璃黏度的主要因素

1. 温度对玻璃黏度的影响

由于玻璃的结构不同于晶体,玻璃的黏度随温度的变化也与晶体显著不同。晶体在高于熔点时,黏度变化很小,当达到凝固点时,由于熔体转变成晶体,黏度呈直线上升。玻璃的黏度则随温度的降低而逐渐增大。从玻璃液到固态玻璃的转变,黏度是连续变化的,期间没有突变。

所有硅酸盐玻璃,其黏度随温度变化的规律都属于同一类型,只是组成和结构的差异随温度变化的速率不同。图 1-4 为两种不同类型的黏度-温度曲线。这两种玻璃随温度变化其黏度变化速度不同,称为不同的料性。其中曲线斜率大的玻璃 B 属于“短料性”玻璃;曲线斜率小的玻璃 A 属于“长料性”玻璃。如果用温度差来判断,则差值 ΔT 越大,玻璃的料性越长,玻璃的成形和热处理范围也越宽;反之则料性短,范围窄。

图 1-5 为常见的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃的弹性、黏度与温度的关系曲线。图中分为三个区,在 A 区因温度较高,玻璃表现为典型的黏性流体,其弹性近乎消失。在这一区域黏度仅取决于玻璃的组成和温度。当温度进入 B 区(转变温度区),黏度随温度的降低而迅速增大,弹性模量也迅速增大。在这一区域黏度除取决于玻璃的组成和温度以外,还与时间有关。当温度降低到 C 区,弹性模量进一步增大,黏滞流动变得非常小。在这一区域黏度又仅取决于组成和温度,而与时间无关。

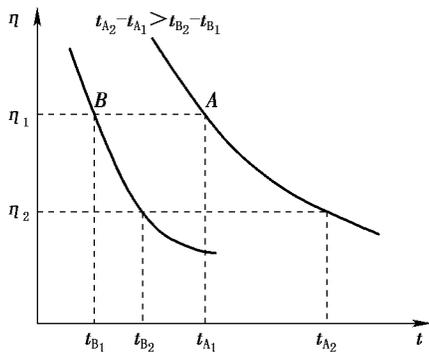


图 1-4 两种不同类型玻璃的黏度-温度曲线

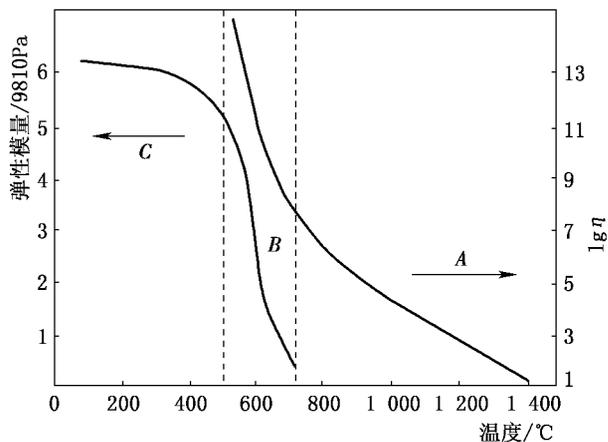


图 1-5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃的弹性、黏度与温度的关系曲线

表 1-1 给出了钠钙硅玻璃的黏度-温度数据。

表 1-1 钠钙硅玻璃的黏度-温度数据

黏度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\lg\eta$	黏度范围/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	黏度系数/($\text{Pa}\cdot\text{s}/^{\circ}\text{C}$)
10	1 451	1.0			
3.16×10	1 295	1.5	$10 \sim 10^2$	273	2.3
10^2	1 178	2.0			



续表

黏度/Pa·s	温度/℃	lg η	黏度范围/Pa·s	温度范围/℃	黏度系数/(Pa·s/℃)
10^3	1 013	3.0	$10^3 \sim 10^4$	110	8.2×10
10^4	903	4.0			
10^5	823	5.0	$10^5 \sim 10^6$	59	1.5×10^4
10^6	764	6.0			
10^7	716	7.0	$10^7 \sim 10^8$	42	2.1×10^6
10^8	674	8.0			
10^9	639	9.0	$10^9 \sim 10^{10}$	30	3.0×10^8
10^{10}	609	10.0			
10^{11}	583	11.0	$10^{11} \sim 10^{12}$	24	3.8×10^8
10^{12}	559	12.0			
10^{13}	539	13.0	$10^{13} \sim 10^{14}$	16	5.6×10^{12}
10^{14}	523	14.0			

2. 化学组成对黏度的影响

化学组成对玻璃黏度的影响较为复杂,涉及硅氧比(Si/O)、离子极化、键强、结构对称性以及配位数等因素,玻璃中常见氧化物对黏度的作用介绍如下。

(1) SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 等氧化物在玻璃中形成四面体结构,使网络加强,因而能提高玻璃的黏度。

(2) Li_2O , Na_2O , K_2O 等碱金属氧化物在玻璃中以网络外体的形式存在,能降低玻璃的黏度。

(3) 碱土金属氧化物(RO)对黏度的影响较为复杂。高温时,类似于碱金属氧化物,能使大型的四面体解聚,因而能降低玻璃的黏度;低温时,因这些阳离子具有较碱金属阳离子高的电荷,但其离子半径又不大,键力较强,故有可能吸引小型四面体群的氧离子到自己的周围,因而使其黏度增大。其增加黏度的顺序为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 。CaO 更为复杂,低温时增加黏度,但高温时当含量小于 12% 时降低黏度,而高于 12% 时却又使玻璃黏度增大。

(4) PbO , CdO , Bi_2O_3 , SnO 等使玻璃黏度降低。

(5) Li_2O , ZnO , B_2O_3 等都有降低高温黏度,增加低温黏度的作用。

(二) 玻璃的特征黏度及其应用

1. 特征黏度

玻璃的特征黏度又叫黏度参考点,它是鉴于玻璃生产及加工的需要,把生产控制中常用的黏度在同一条黏度-温度曲线上将数值相近的点联接起来,可以反映出玻璃生产工艺中各个特定阶段的温度值,如图 1-6 所示,常用的黏度参考点如下。

(1) 应变点:大致相当于黏度为 $10^{13.6}$ Pa·s 的温度,即应力能在几小时内消除的温度,也称退火下限温度。

(2) 转变点(T_g):又叫转变温度,相当于黏度为 $10^{12.4}$ Pa·s 的温度,高于此温度的玻璃进入黏滞状态,开始塑性变形,力学性质发生迅速变化。

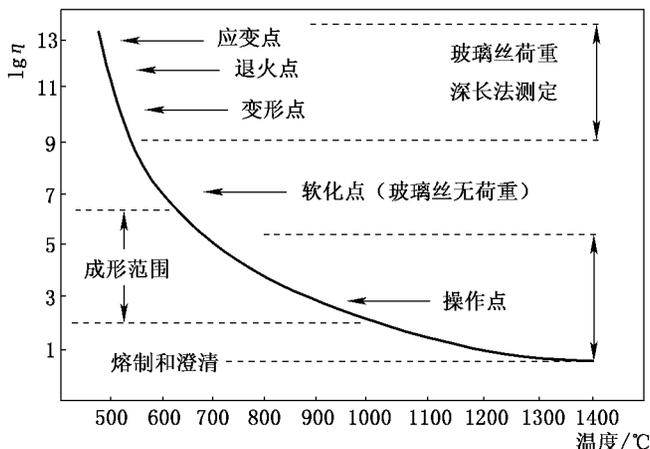


图 1-6 硅酸盐玻璃的黏度与温度曲线

(3) 退火点: 相当于黏度为 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度, 即玻璃中的内应力能在几分钟内消除的温度, 也称退火上限温度。

(4) 变形点: 相当于黏度为 $10^{10} \sim 10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度范围, 是玻璃热加工的重要依据。

(5) 软化点 (T_f): 又叫软化温度, 它与玻璃的密度和表面张力有关, 相当于黏度为 $3 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 之间的温度, 密度约为 2.5g/cm^3 的玻璃相当于黏度为 $10^{6.6} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度 (Littleton 法测定温度)。

(6) 操作范围: 指成形时玻璃表面的温度范围, 相当于黏度为 $10^2 \sim 10^{6.6} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 之间的温度范围, 其上限为 $10^2 \sim 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$, 下限为软化温度 (T_f), 即 $10^{6.6} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。

(7) 熔化温度: 相当于黏度为 $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度, 在此温度玻璃以一般要求的速度熔化。

2. 黏度在生产中的应用

在生产中玻璃的熔化、澄清、均化、供料、退火等工艺过程的温度制度, 一般都是以其对应的玻璃的黏度为依据的, 因此掌握黏度的变化规律对控制生产、提高制品产量和质量是有利的。

(1) 玻璃的熔制。玻璃的熔制所对应的黏度范围为 $10^{0.7} \sim 10 \text{Pa} \cdot \text{s}$, 对钠钙硅玻璃相当于 $1451 \sim 1566^\circ\text{C}$ 。经验证明, 在此黏度的温度下, 玻璃能较快地熔化, 同时也不会造成能耗的浪费。

在玻璃的熔化过程中, 石英颗粒受高温和其他离子的作用, 熔化后扩散进入熔体, 形成玻璃。熔解过程主要受扩散的影响, 而扩散过程主要受黏度的影响。在玻璃的澄清和均化过程中, 黏度起关键作用。高温下低的黏度有利于熔体中气泡的排除和各结构基团之间的相互扩散, 形成整体均匀的玻璃熔体。生产中采取提高熔化温度和适量加入助熔剂的方法, 能有效地降低玻璃液的黏度, 以达到加速熔化和提高澄清均化效果的目的。

(2) 玻璃的成形。玻璃优良的成形性能源于玻璃的黏滞性能, 黏度成为玻璃成形的重要依据。合理的黏度范围既能使玻璃轻松成形, 且具有良好的外观表面, 又不至于制品发生变形。玻璃的成形方法有机械和手工之分, 有的需要较长的成形时间, 有的则很短, 这就要求,