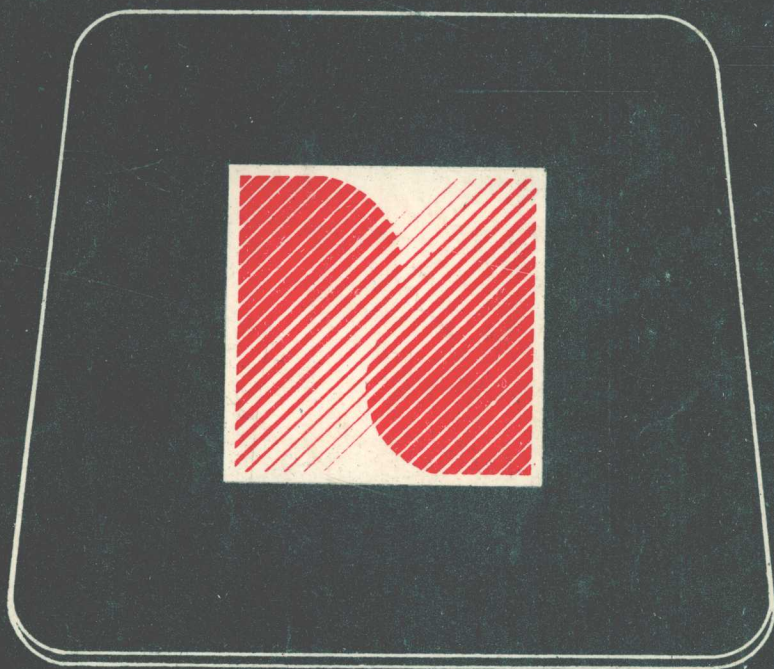


平板玻璃技工学校试用教材
平板玻璃技术工人培训教材

成 型



CHENG XING

武汉工业大学出版社

平板玻璃技工学校试用教材
平板玻璃技术工人培训教材

成 型

安丽华 主编

武汉工业大学出版社

(鄂)新登字 13 号

内 容 简 介

本书为国家建材玻璃行业技工学校和平板玻璃工厂中、高级技工培训的试用教材。本书较系统地讲叙了平板玻璃的各种成型方法和工艺制度,以及设备的机械过程、产品的国家质量标准等等。全书共分七章:分别介绍和分析了国内外平板玻璃成型工艺的发展概况;与成型有关的玻璃物化性质;垂直引上法成型工艺;水平拉制法成型工艺;压延法成型工艺;浮法成型工艺;平板玻璃质量标准及质量检验。尤其是对普遍的或目前处于世界先进水平的平板玻璃成型工艺的基本原理及特点,所用设备的材质、结构、工艺技术指标、工作原理、使用或操作方法,以及玻璃缺陷的产生与消除等等,都作了细致的讲解。这无疑将会对初学者或有过几年生产岗位操作经验的技工学习工艺理论知识和操作技能技巧有所帮助,将会促进我国平板玻璃生产工人素质的提高。

本书是一本全面学习和了解平板玻璃成型工艺技术的教材,除用作技工学校学生及玻璃工厂技术工人培训外,还可用于对管理干部培训和大专院校学生下厂实践的参考用书。

平板玻璃技工学校试用教材
平板玻璃技术工人培训教材

成 型

◎安丽华 主编

武汉工业大学出版社出版发行(武昌珞狮路14号)

各地新华书店经销

武汉工业大学出版社核工业中南309印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:10.25 字数:234千字

1994年9月第1版 1994年9月第1次印刷

印数:1—3000册 定价:7.60元

ISBN 7-5629-0852-4/TQ·97

编 者 说 明

为满足平板玻璃行业主要专业技术工种工人进行技术培训的需要,国家建材局建材技工教材编审委员会组织编写了一套平板玻璃行业中高级技术工人岗位培训教材,包括《平板玻璃生产基本知识》、《原料》、《煤气》、《熔化》、《成型》、《筑炉》、《平板玻璃深加工》、《切裁》和《检验与化验》等九册,分别以各工种技术等级标准的“应知应会”要求为主要依据,简明通俗地介绍该工种生产操作所涉及的基本理论知识,重点讲解实际操作技术和生产中疑难问题的解决方法。考虑到高级工培训和中级工培训的内容有相当一部分是重复的,这次编写没有分成两套,而是以中级工培训的内容为主安排章节。高级工必须掌握的内容较深的部分在教材中用*号加以注明,中级工培训时可以略去。

全套教材由玻璃类技工教材编审组组长、秦皇岛耀华玻璃总厂副总工程师石幼芬同志任主编。

本书主要讲叙平板玻璃的各种成型方法、工艺和设备技术特点,乃至操作过程和操作技术分析等。简要介绍了国内外平板玻璃成型工艺技术的发展概况和现状,与成型有关的物化性质;平板玻璃的质量标准及检验。使读者阅读本书后了解平板玻璃生产的各种方法,所采用的机械和热工设备的工作原理及技术指标,本工种在整个生产过程中所处的地位及其与相邻工种的关系。本书是一本全面了解平板玻璃成型工艺技术的教材,适合国家建材玻璃行业技工学校和玻璃工厂技术工人培训用,也可作为玻璃工厂管理干部了解生产技术和大专院校学生下厂实践用参考教材。

本书由安丽华同志主编。张承达同志编写第四章;赵晓敏同志、范林生同志编写第六章,蔡循正同志编写第五章。本书由王化平、拜亚莉、茹迎宾、许耀堂同志审稿,由王化平同志主审。

本教材编写中参考了国家建材局82年组编,由李风翔同志主编的平板玻璃成型,由大专院校组编的玻璃工艺教材,由研究院、设计院汇编的资料及玻璃期刊等内容,在此一一感谢。

由于水平和资料有限,难免有许多错误和缺点,请批评指正。

玻璃类技工教材编写组

1994年4月

目 录

第一章 概论	(1)
第二章 与成型有关的物化性质	(6)
第一节 玻璃的粘度和表面张力	(6)
第二节 对成型有关的其它玻璃性质	(8)
第三节 玻璃的退火	(12)
第三章 垂直引上法生产工艺	(16)
第一节 垂直引上法成型工艺原理	(16)
第二节 垂直引上法成型设备	(24)
第三节 影响引上生产的工艺因素	(38)
第四节 影响引上玻璃带退火及炸裂的因素	(44)
第五节 引上操作	(46)
第六节 玻璃原板的采、切操作	(53)
第四章 水平拉制法生产工艺	(60)
第一节 平拉法玻璃成型工艺原理	(60)
第二节 平拉法成型设备	(63)
第三节 影响平拉法成型的工艺因素	(74)
第四节 平拉法的操作技术	(77)
第五章 压延法生产工艺	(83)
第一节 压延法生产玻璃的特性及其用途	(83)
第二节 压延法成型设备	(84)
第三节 压延玻璃成型工艺过程	(88)
第四节 压延玻璃的生产工艺	(89)
第五节 夹丝玻璃	(92)
第六节 压延玻璃的缺陷、产生原因及解决办法	(97)
第七节 压延玻璃的退火	(101)
第六章 浮法生产工艺	(105)
第一节 浮法成型平板玻璃的工艺原理	(105)
第二节 浮法成型设备	(108)
第三节 浮法玻璃成分	(116)
第四节 浮托介质的选用	(117)
第五节 保护气体	(120)
第六节 浮法玻璃的控制过程	(129)
第七节 浮法玻璃的退火和冷却过程	(133)
第八节 浮法生产的其他操作	(137)
第九节 浮法玻璃生产自动化简介	(142)
第七章 平板玻璃质量标准及质量检验	(143)

第一章 概 论

玻璃是一种性能优良、应用广泛的无机非金属固体材料。它的历史悠久。随着科学技术的发展不断开拓出性能优异的新品种玻璃,使玻璃在日用制品、工程材料及功能材料中都占有重要位置。

人们已根据不同的需要,利用玻璃的性质制造出各种用途、形状及尺寸的玻璃制品。广泛地应用于建筑、交通、电子、电机、化工、轻工、国防等工业的科学技术和人们的日常生活之中。玻璃丰富了现代社会,丰富了现代人们的物质和文化生活。

一、成型在玻璃生产中的重要性

作为一种材料,必须要能加工成为所需要形状、规格、质量标准的成品,才能充分表现出它的使用性能和价值。如平板玻璃能广泛用于建筑、交通等工业;器皿、药用、仪器玻璃等则已成为人们日常生活用品中不可缺少的一部分;各种光学玻璃能制成不同镜片或拉制光导纤维,玻璃纤维及其织品,则是电器绝缘和保温的优良材料。它与树脂可制做玻璃钢材料,还可制成其它纤维增强制品材料……。

成型是各种玻璃制品生产过程中重要的环节之一,也是关系到玻璃工业发展的重要因素之一。随着社会和工业技术的飞速发展,人们对玻璃及其制成品不断提出一系列全新要求。如平板玻璃和它的深加工技术玻璃制品在现代建筑和汽车等工业中,已由过去单纯作为采光和装饰用材料,而向控制光线、调节温度、节约能源、控制噪音、安全美观以及降低建筑结构自重,改善环境等多功能发展。为建筑工程、汽车的设计提供更大的选择性。显然,要满足上述要求单依靠老的传统成型工艺是无法适应的,必须采用新的先进工艺技术和装备来实现。英国皮尔金顿公司为了研制浮法成型新工艺,经历了7年,投入了500多名工程技术人员,耗费了数百万英镑,于1959年宣告成功。浮法工艺以其优越的成型原理问世,以其可以生产出与机械磨光玻璃相媲美、技术经济指标遥遥领先的优质玻璃轰动了整个玻璃工业界,被誉为玻璃工业的一次革命,有力地推动了世界平板玻璃工业飞速发展。我国建材玻璃研究院、设计院、洛阳玻璃厂等单位的工程技术人员,依靠自己力量,经过几年努力,研制、设计、建立了中国浮法生产工艺。1971年9月洛阳浮法生产线一次点火投产成功,填补了国内浮法生产工艺空白,标志着我国平板玻璃工业生产发展进入新的历史阶段。

又如,四川平板玻璃厂1987年引进比利时“格法”平拉生产线。该厂通过消化吸收,建立了格法二线,并研制出生产0.8~1.5mm特薄玻璃,达到了国际先进水平,填补了国内特薄玻璃生产的空白。

因此,重视成型工艺的研究,改进成型设备、条件,熟练掌握成型操作技术,不断提高成型工艺技术是关系到玻璃工业发展,企业经济效益,以及产品质量信誉的重大问题!是具有重大的现实意义和战略意义的。

二、成型的基本原理

1. 成型的基本含意

讨论玻璃成型,有必要先从宏观上对其有概括地了解。

玻璃成型的广义解释,可理解为“使无固定形状的热玻璃融体制成为具有一定形状和要求的玻璃制品的全部过程”。玻璃成型之后,往往还可能需要对其进一步进行热加工(如烧边、圆口等热处理),或冷加工(如切割、磨抛光、夹层或中空等处理)。这些加工处理过程决定着制品最终外形。但是,习惯上人们说的“成型”都是指使熔融玻璃液制成所需制品的热成型。因为它是主要的,而且不少制品不需要再加工处理。

玻璃的成型与其它制品一样分两个阶段:首先是采用一定的方法和设备,将熔化、均化好适宜成型的玻璃液做成所需形状和大小,称之为造形;然后利用玻璃的性质,设法将已造的形状固定下来,称之为固形。

2. 成型的方法

玻璃的结构特征赋予玻璃成型工艺丰富多采的内容,因此玻璃可以如熔融的生铁一样铸形;可如黄铜一样模压;可如粘土、塑料一样压制;也可进行吹制;可以拉成板、管和丝;还可以滚成球、吹成珠、喷吹成棉……。人们可以根据实际情况和对玻璃制品的不同要求,分别选用适合于生产某种产品的成型或加工方法。

综上所述,尽管玻璃应用广泛,制品种类繁多,其成型方法各式各样,但是,成型方法实质总不外乎“吹、压、拉、轧和浇铸”五种类型;若按其几何形状来讲,则可分为中空厚壁、中空薄壁、块、球(珠)、棒、管、片、丝八种。若按其成型方式,又可分为间歇式的手工操作和连续自动化机械操作两类。目前,除了一些小巧精细和特殊要求的产品还采用手工生产外,基本上都是采用机械化连续的成型方式。

3. 玻璃成型的基本原理

在玻璃制品生产中,需要将熔化好的玻璃液冷却到成型所要求的温度,然后利用一定的工艺、设备条件,使玻璃液能按照人们所要求的制品形状、尺寸进行流动分配,同时使其粘度、表面张力在不同温度阶段充分发挥其功能,完成造型。此后,再以一定的冷却手段和冷却速度对所制成型物冷却,使其固定、退火。

综合玻璃制品的成型实践,可以看出:成型过程的两个阶段都是利用玻璃液的粘度变化,并以工艺设备为基本条件来实现的。所以,我们说工艺和设备条件是玻璃得以成型的基础,而玻璃的粘度、表面张力随温度变化而变化的特性则是玻璃成型的理论根据。图 1-1 为玻璃制品成型工艺过程分解示意图。

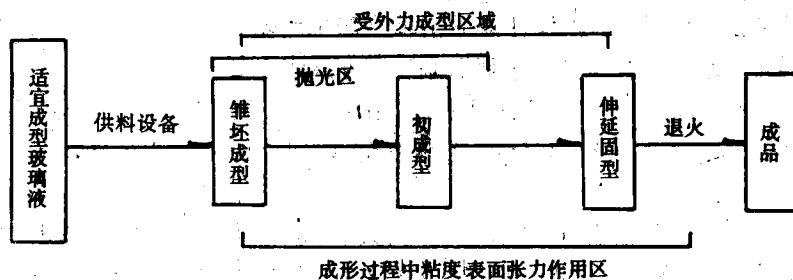


图 1-1 玻璃成型工艺过程示意图

当然,生产不同的玻璃制品,或者同一品种的玻璃制品,都可能根据实际情况选用最为方便和经济的方法。如平板玻璃成型方法,目前还较为普遍采用的有四种。但是,不管是采用早期的有槽垂直引上工艺,还是采用先进的浮法成型工艺,都是依靠专门的工艺条件,使

熔融玻璃液合理流动,最佳分配,以及其与周围介质(冷却水包、气流)的热交换来实现成型的两个阶段。方法和设备的先进性、科学性、严密程度上的差别,最终将导致产量、质量和经济效益上的明显的不同。详细内容将在以后章节逐一介绍。

三、国内外平板玻璃成型发展概况

1. 世界平板玻璃成型发展简介

据考证资料记载,玻璃制造已经历了四千年的技术发展,但最初尚未获得广泛应用,后来人们逐渐能够制造装饰玻璃(如玻璃珠和瓷釉之类装饰),而较晚一些时候开始学会吹制各种玻璃制品。

两千年前有了较为透明的玻璃,但因很不平整,其使用受到限制。

一千年前,人们发现了生产玻璃板的新方法。该方法先是用吹管蘸取所需数量的玻璃液吹制成球料坯,而后一面不断摇晃料坯,一面不断进行吹制,逐渐地使之延长成圆筒形。将圆筒端面切掉,沿长度方向剪开,然后再把它烤软摊平并经仔细冷却(退火),成为平板玻璃。

六百年前,有人发明了用旋转玻璃泡的方法做成薄一点的平板玻璃。该方法也是用玻璃吹管先吹制成球形料坯。预热后,把料坯固定在工作棒上,并从玻璃吹管上剥脱下来,同时间歇地加热玻璃,使之能保持便于成型状态。料坯从吹管剥脱地方(中间)留下一缺口,首先用专用工具在缺口地方扩展料坯,然后快速转动。这时料坯在离心力作用下就成为“圆月”玻璃圆片,经退火切成菱形的玻璃板装饰到窗上。该方法即称为“圆月法”。

一百年前,有人用木气筒把玻璃吹成一个长达 1m,周长 1m、壁厚约 1.5mm 的圆筒体,然后把它裁开烤软摊平,经冷却(退火),做成了较大的薄片。

又过了几十年,由于技术进步的要求,对大尺寸、大厚度玻璃板的需要量不断增加,以及熟练工人的不足,促使了吹制玻璃板这种繁重而有害健康的方法得以有机器吹筒代替。此即为“鲁伯氏法”。

由于吹制圆筒体的方法复杂,生产能力又低,在 19 世纪末,曾有过直接从玻璃液拉制平板玻璃的设想。但如何克服从玻璃液中拉出的玻璃带会由于粘度和表面张力的作用而逐渐收缩这一关键问题无法解决,以致于几十年的努力也未获成功。1908 年,比利时人艾米尔·弗克采用了被称为槽子砖的耐火体沉入足够深度玻璃液时,玻璃液在静压力作用下,经过槽口向上溢出,再经引上机向上连续垂直拉引形成玻璃带。由于粘性玻璃液对耐火材料的自然沾浸,在相当程度上保证了玻璃带宽度的稳定,这就是有槽垂直引上法或称之为“弗克法”。该方法于 1913 年趋向工业化生产,不久在整个欧洲迅速被推广。目前,一些国家、地区仍在采用该方法生产平板玻璃,但已有很大改进。

继有槽法后,另一种机械拉引平板玻璃的方法,即“平拉法”是由美国人柯尔班发明的。但是,未把工作进行完,他就被迫宣布破产,并于 1912 年向托列多玻璃公司出售了发明专利权。该公司自动制瓶机发明者欧文斯自任柯尔班的技术负责人,设立了利比-欧文斯平板玻璃公司,继续进行该拉引玻璃新方法的研究,并于 1916 年运用于生产。因此,国外通称“柯尔本法”或“利比-欧文斯-福特法”,即浅池平拉法,国内习惯称为“平拉法”。后来,法国、西班牙、比利时、德国、日本等相继采用,发展很快。到 1967 年,用此方法生产的平板玻璃约占世界总产量的 25%左右。

1961 年比利时格拉威伯尔(Glaverbel)公司将上述浅池平拉法和无槽法技术组合,创造了独特的深池平拉法,又称“格法”。该法后来相继被不少国家采用。

被称为“匹兹堡法”的平板玻璃“无槽引上法”，是在 1925 年才问世的。在研究这种新方法时，专家们所要克服的困难已少得多了。因为，他们可以充分利用从前各种玻璃引上生产所积累的经验。尽管如此，也还是经历了好几年才获得了满意的结果。美国是在 1928 年开始用这种方法生产平板玻璃，欧洲则到 1930 年才开始采用此种方法。

“匹兹堡法”综合了已有的前两种生产方法的优点：即采用了（柯尔班法）从玻璃液自由表面引上玻璃带的方法和为了防止玻璃带的收缩而特制的水冷却辊式拉边器。采用了（弗克法）垂直引上机引上。

“匹兹堡法”曾被认为是拉制生产平板玻璃在技术上比较完善的方法。因此，当时不少工业发达国家放弃了“弗克法”，而改用“匹兹堡法”。

浮法是英国皮尔金顿兄弟公司于 1952 年开始试验的平板玻璃成型新工艺。他们经过了 7 年的研究，投入大量工程技术人员和资金，拉出了 10 万吨废玻璃，于 1959 年宣布浮法工艺生产技术成功，并于 1963 年开始出售浮法技术专利。浮法工艺以其优越的成型原理，打破了它诞生前 50 年里“有槽”、“无槽”、“平拉”三种成型方法在世界上鼎立之势，独占上风。特别是近十几年来，这种趋向更加明显。目前世界各国新建厂和老厂改造，大都采用浮法，致力于发展浮法技术以代替传统的成型工艺，以优质高产的平板玻璃适应当代社会对它的需要。

2. 国内平板玻璃成型工艺发展简介

从 19 世纪初，我国玻璃工人开始用人工吹筒法生产平板玻璃至今已有一百多年历史。但是，由于长期受封建势力、帝国主义列强及反动统治阶级残酷剥削压迫，阻碍了科学技术的发展。所以，平板玻璃工业直至解放前还处于十分落后的状态，仅有殖民国资本家的资金和技术，在秦皇岛、大连和沈阳建成了三家平板玻璃工厂，到 1949 年全国平板玻璃产量只有一百零几万重箱。

秦皇岛耀华玻璃厂是我国第一座机器（有槽垂直引上）生产平板玻璃工厂。它是 1922 年由比利时人与我国资本家合资在秦皇岛动工兴建的，于 1924 年建成投产。大连玻璃厂是在 1925 年由满洲铁道株式会社和日本旭硝子株式会社投资兴建（鲁伯氏法），生产平板玻璃工场（生产直径为 1m 圆筒体玻璃，然后再割开摊平），后于 1931 年改建为有 8 台（弗克法）引上机生产平板玻璃。沈阳玻璃厂是 1937 年由日本大连昌光硝子株式会社投资兴建的 7 机有槽垂直引上工场，于 1940 年投产，后又停产。上海耀华玻璃厂是 1947 年由秦皇岛耀华玻璃股份有限公司投资建设的。但是，一直未能建成。

解放后四十年间，我国平板玻璃制造工业迅速发展。不管是从工厂数量、能力、布局或产量、质量、品种以及生产设备、生产方法上，都已从根本上改变了过去落后面貌。截止 1989 年底，全国已建成投入生产的有 54 家大中型平板玻璃生产工厂，拥有大中型熔窑 69 座，其中浮法生产线 18 条。全国平板玻璃连同小型企业的生产能力共达 9000 万重箱。其中，大中型窑生产能力约 7650 万重箱，占 85%。浮法生产能力约 2000 万重箱，占大中型厂生产能力的 38.5%。这样，我国平板玻璃总的生产能力已占到全世界总生产能力的 15% 左右，与头号平板玻璃生产大国美国不相上下。我国 1988 年生产平板玻璃 7165 万重箱，也已接近美国近年来的最高产量。按人口面积计算，大体上已相当美国 1960 年的水平。

在产量大幅度增加的同时，产品质量与品种也有很大提高和增加。平板玻璃从单一的窗用玻璃，发展到可以生产 0.8~20mm 的优质平板玻璃，压花、夹丝玻璃，带色电浮法玻璃，多种色彩的吸热玻璃，并且发展了一批加工生产线，可以生产出性能好、规格全的各种加工玻

璃。如平(弯)钢化、夹层、镀膜、中空、镜子、幕墙等玻璃产品。

在生产工艺方面,已从单一的有槽发展到具有浮法、平拉、无槽、旭法、压延等目前世界上已掌握的各种成型方法。

在发展速度上也远远高于其它国家。新中国的建立,平板玻璃生产技术取得了长足的发展。1957年前,主要是恢复生产到发展起步阶段。当时,除大连厂在苏联红军1945年进入大连后,于1947年恢复了生产外,秦皇岛耀华玻璃厂二号窑和沈阳玻璃厂是在1949年3月相继恢复生产的。随后上海耀华玻璃厂也于1952年8月建成投产,秦皇岛一号窑于1956年投产。至此,旧中国遗留下来的几个玻璃厂都焕发了青春。不仅为百废待兴的新中国提供了玻璃产品,并以此为基础,为以后我国平板玻璃工业发展积累了经验和培养了大批科技人员和熟练工人。从第二个五年计划起到70年代中期,这近20年间开始了新厂建设阶段。相继在株州、洛阳、兰州、昆明、太原、蚌埠、杭州、宿迁、上海、厦门等地建成投产。由于这批玻璃厂的建成投产,大大增加了生产能力,填补了国内一些地区空白点,发展了成型工艺技术。1976年全国玻璃产量达到了1260万重箱,为建国初期产量的12倍;研制、建设了压延、平拉、无槽、浮法成型新工艺生产技术,改变了我国在成型工艺技术落后的面貌,标志着我国平板玻璃工业技术发展新阶段的起始。从70年代后期到目前,这十多年,由于客观形势的需求,使平板玻璃工业技术进入发展的新阶段。这时期内,除了国家投入较多资金和新建了一批大中型厂外,全国各地还投资建立起了十多座中型玻璃厂和近百个小型工厂。上海中英合资和深圳中美泰合资的两座浮法玻璃厂也是这期间建设起来的。用我国浮法技术建设起来的浮法生产线有通辽、南宁、洛阳二线、洛阳三线、秦皇岛、杭州等十几条。有槽引上和无槽引上的9机、6机、4机窑共30多座。使我国大中型平板玻璃企业达55家,产量可达8000多万重箱。不仅已基本满足国内对不同档次和品种、规格的平板玻璃的需要,且已部分出口。

目前,虽然我国平板玻璃生产无论就产品数量、品种和生产技术等方面,都取得了引人注目的成绩。但是,比起一些工业先进国家,我们还处在发展中,仍需努力赶上去。如人均产量与国外主要平板玻璃生产国相比差距很大,工艺技术装备水平还不很高,产品质量也有一定差距,玻璃品种、规格也不够齐全,而能源消耗偏高等。

第二章 与成型有关的物化性质

玻璃制品的成型过程中,最有实际意义的玻璃性质是玻璃的流变性,即粘度、可塑性和弹性,以及表面张力和热学性质。玻璃液的粘滞流动和塑性变形在制品的造形阶段起着重要的作用,合适的流变性质能够保证实现制品的完美造型目的。而合适的热学性质则能满足成型对玻璃温度变化的要求。现分别进行讨论。

第一节 玻璃的粘度和表面张力

在众多性质中,粘度和表面张力起着最重要作用。

一、粘度对成型的作用

粘度在玻璃成型过程中起着重要的作用。这是因为成型首先要通过玻璃液的适当流动,才能将玻璃液按制品形状而进行造型;然后,设法阻止已经完成造型的玻璃料继续流动(即固形)。玻璃的粘度表示了在一定温度下玻璃液内层之间的流动性,玻璃的成型是利用了玻璃液的粘度随温度降低而增大的特性,使玻璃料得以按照工艺技术要求成为所需制品。显然,在玻璃成型过程中,粘度的掌握是一个关键问题。

1. 玻璃粘度与温度的关系

随着温度的变化玻璃的粘度可在很大范围内变化,可从 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 变化到 $10^{13}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。图 2-1 为玻璃温度-粘度曲线及几种特征温度示意。从温度-粘度曲线可以看出,粘度是温度的函数,且属非线性关系。这对成型更为有利,因为玻璃液在高温时,粘度变化不大;随温度降低,粘度的变化慢慢增大,当温度下降到 $1000\sim 900^\circ\text{C}$ 间粘度开始快速增长。玻璃的成型温度范围正好处在曲线的弯曲部分,并可以此温度范围的宽窄来区分玻璃料性的长短。一般平板玻璃以粘度为 $10^3\sim 4\times 10^{6.65}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时所对应的温度范围(约 $930\sim 700^\circ\text{C}$)作为玻璃成型作业温度范围,这时的玻璃液最适宜于成型。成型方法不同时,其成型初始的和终了所需的粘度也不相同。

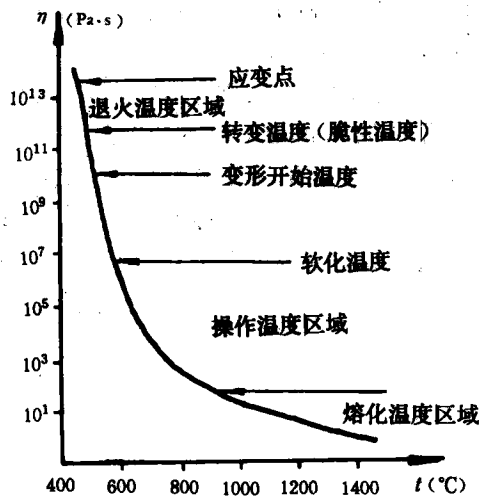


图 2-1 玻璃温度-粘度曲线上几种特殊温度

由于玻璃可具有任何所需的粘度值,所以它便于采用各种方法成型。表 2-1 为成型范围特征温度。

2. 玻璃粘度与组成的关系

组成是通过改变液体结构而对粘度发生影响,因为组成不同,质点间互相作用力也不同,粘滞活化能也不同。

玻璃成型范围特征温度

表 2-1

名 称	特征粘度(Pa·s)	相应温度(℃)	说 明
流 动 温 度	$10^3 \sim 10^4$	930~820	玻璃成型操作粘度范围
软 化 温 度	$10^{6.65}$	700	表示玻璃自重软化状况特征点
变形开始温度	$10^{10} \sim 10^{10.5}$	570	荷重软化状况特征点
转 变 温 度	10^{12}	530	又称温度或脱性温度,玻璃的许多物理性能在该范围发生急剧变化
应 变 点	$10^{13.5}$	470	玻璃内部质点应力松弛在此前已停止,也可作为退火下限温度

一般来说, SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物将导致玻璃粘度增加,因这些阳离子电荷多,离子半径小,使粘滞活化能变大;相反, Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等氧化物却会降低玻璃粘度; CaO 表现较为奇特。低温时增加粘度;高温时,当含量 $< 10\% \sim 12\%$ 时降低粘度;当含量 $> 10\% \sim 12\%$ 时,增大粘度。所以,适当增加 CaO 含量,能使玻璃液在高温时粘度降低,有利熔化、均化;而在较低温度时(含成型温度),粘度增长速率大,硬化快。对于成分不同的玻璃,由于玻璃粘度随温度变化的变化速率不同,使其具有不同的料性。粘度随温度变化的速率大的,称为短性玻璃;反之,称为长性玻璃。一般 CaO (碱土金属与 SiO_2 、 Al_2O_3) 含量高,料性短; R_2O (碱金属)含量高,料性长。

玻璃熔体在冷却过程中粘度不断增长称为玻璃液的硬化或固化。冷却过程中玻璃液粘度增加的快慢称为硬化速度。首先,硬化速度与玻璃本身粘度-温度曲线有关。显然,短性玻璃的硬化速度必然较大,长性玻璃的硬化速度较小。其次,硬化速度还取决于玻璃的冷却速度。而影响玻璃液冷却速度的因素是很多的,有玻璃液容量、表面积、热容、透热性、玻璃液表面的辐射能力和玻璃液接触环境(冷却强度、成型模具材料)等。

二、玻璃表面张力对成型的作用

玻璃液同其它液体一样,表面层的质点受到内部质点的作用,使其表面有尽量缩小的倾向,因此,要增加表面积必须对系统做功,每增加单位表面积所需要的功称为表面能或表面张力。表面张力的这种特性在玻璃成型过程中起着极为重要的作用。尤其是在吹制成型中,由于表面张力的作用,不用成型模就可以制得球状玻璃泡。在平板玻璃成型中,有槽垂直引上的板根,借助表面张力使之不漫流而呈葱头状,又由于表面张力作用形成圆滑的板边。近代浮法玻璃的生产原理也基于玻璃液和熔融锡液表面张力的相互作用以及和重力平衡作用,从而获得了可和磨光玻璃表面质量相媲美的优质平板玻璃。在器皿、仪器等玻璃生产中,如玻璃制品爆口后的圆口工作,也正是借助表面张力的作用使粗糙表面恢复光滑透明。

但是,表面张力也会对玻璃制品的生产带来不利影响。如所有以玻璃液面拉引玻璃带时都会使玻璃带收缩。在成型作业过程中,玻璃表面张力也是造成跑边的内在原因。因此,拉引平板玻璃的方法,主要是如何保持玻璃带的宽度稳定。尤其是采用“平拉法”、“无槽垂直引上法”或是最为先进的“浮法”成型工艺时,由于是玻璃液自由表面被拉引成型,所以必须配备拉边器等技术措施,以克服玻璃带收缩。

在生产压花玻璃或拉引玻璃纤维丝等其它制品时,也必须很好地克服表面张力带来的不利因素,以保持压花玻璃制品花纹的清晰度和拉丝作业产品的产质量。

实践证明,玻璃液的表面张力与其所处温度有关。当温度升高时,由于分子之间热运动

能大,体积膨胀,相互之间作用力松弛(减弱),则表现出表面张力降低;反之,温度降低,分子之间热运动能减小,体积缩小,分子之间相互作用力增强,则表现为表面张力增大。

玻璃表面张力随着温度的降低而呈线性增长,但变化的速率比较小,如图 2-2 所示。在较高温度下,由于玻璃还处于较大的可塑状态即质点位移性比较大时,表面张力能够使玻璃表面或断口趋向光滑或圆形化。而在温度较低时,由于质点位移性已很小,表面张力也就渐渐丧失其作用。

除上述温度影响玻璃的表面张力外,玻璃的化学组成也是影响其表面张力的主要因素。因为不同的化学组成或含量都可以使玻璃液结构有所变化,影响其质点间的相互作用,所以表面张力也不相同。

各种氧化物对玻璃的表面张力影响是不同的: SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等能增加玻璃的表面张力;而 NaO 、 K_2O 、 B_2O_3 等则降低玻璃的表面张力;少量的杂质介入,也会降低其表面张力。

在实际生产过程中,周围介质的性质也会对表面张力发生影响:如极性气体(水蒸气、 SO_2 、 HCl 等)通常会降低表面张力,而非极性气体(空气、 N_2 、 H_2 、 O_2 等)对表面张力影响则较小。

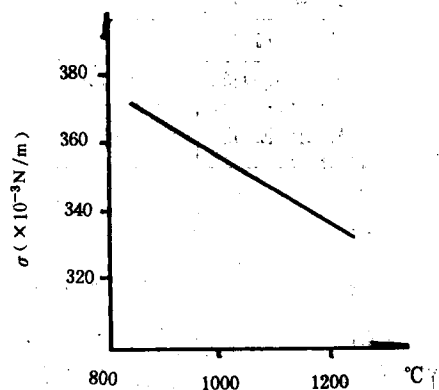


图 2-2 温度-表面张力关系示意图

第二节 对成型有关的其它玻璃性质

玻璃的其它几个物化性质对其成型也有着相当大的影响。如玻璃的传热性和热稳定性将会直接影响到其成型过程中热量向外界的散出、以及承受胀缩不匀的程度,玻璃的热膨胀性、比热、透光性、力学性质等也都在一定程度上影响着制品成型后的冷却、退火、深加工等过程。

一、热学性质

众所周知,玻璃成型与温度有关。因为玻璃成型过程实际上也是一个热传递热分散过程,成型的热玻璃体必须依赖于其自身温度的不断被降低,即其热量不断地向外界散失来完成。这与其某些热学性质有关,现简介如下:

(一)热膨胀性

玻璃成型与其温度有关,这就将涉及到热胀冷缩的问题。玻璃的体积随温度变化而变化的性质是由玻璃的膨胀系数来表示。膨胀系数大,则表示在一定温差下该玻璃膨胀(或收缩)性比较大,反之,则表示胀(缩)性较小。

物体受热膨胀是与其质点(原子振动)的非线性运动有关。也就是说物体随温度的上升会增大两个原子间距而呈显出热膨胀。

1. 影响玻璃热膨胀性的因素

受热膨胀是一般物体的一种特性之一。但是,即使同一种物质,也会因为所处的温度、热历史、化学组成的不同其膨胀各异。

众所周知,玻璃的成型过程也是一个热传递过程,这就难免使制品在成型过程产生温度

差异,导致膨胀不一。

玻璃的热膨胀系数在转变(退火)温度以下可以认为是一个常数,但是玻璃的热历史对玻璃的热膨胀系数有明显的影响。在转变温度范围内,淬火(钢化)玻璃的热膨胀系数变化不大,而退火玻璃却激烈上升直接到软化为止。这是由于淬火玻璃保持了高温时的较松的结构状态,当温度到达转变温度范围时,内部质点的约束力降低并可发生迁移,使玻璃结构有调整为相应温度的平衡状态的趋势,即质点的排列比淬火玻璃更为紧密,这样就抵消了一部分热运动所造成的膨胀,宏观上表现为膨胀变小。当温度大于转变温度时,由于热膨胀,玻璃重新迅速膨胀。

玻璃中的各化学组分对热膨胀作用,首先要区别它们在玻璃中的作用。凡是能增强网络的氧化物,则降低热膨胀性;反之,使网络断裂的氧化物,则使热膨胀性上升。 SiO_2 、 Al_2O_3 降低热膨胀性; Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 通常则增加热膨胀性。

2. 热膨胀性对成型工艺的影响

在玻璃生产过程中,由于原料或熔化、均化不当,会使玻璃组成波动。由于玻璃的化学组分不同,则膨胀系数也不相同,故在成型冷却过程中将会产生收缩不一现象而形成结构应力,甚至造成严重炸裂或影响产品的使用寿命。

即使化学组成和热均匀的玻璃液,也会因成型玻璃的厚度和冷却速度等因素的影响,产生内层和外层,横向、纵向间温度差异(温度梯度),使玻璃带上出现胀缩不一现象,产生热应力。由于玻璃带上受到不均衡的内应力的作用,会导致其表面产生微裂纹或裂纹自行扩展而出现裂口,导致断裂。大大降低了玻璃的实际强度,影响了玻璃成型、退火或深加工的产质量。

因此,在生产实践或工艺设计中,都非常重视玻璃液的化学和热均匀性。为了减小成型玻璃液的横向温差,从成型通路、成型室的结构上,从成型设备、冷却设备以及成型作业等方面采取一系列措施。但是,由于玻璃带的两个边部所受冷却强度和玻璃传热性差的原因,要避免产生横向或厚度向温差是不可能的。实践证明,通常玻璃带表面层、横向两边部的冷却速度和硬化速度要比内中部快得多,但由于内中部的冷却缓慢则使得成型过程减慢,或者在强化成型时造成玻璃带的扭曲或破损。

随着人们对热力学的认识和实践,已开始采用先进的工艺和设备(如浮法),以保证玻璃带在最为适当范围内,快速成型和均匀散热,保证优质高产。

(二)玻璃的导热性

物质靠质点的振动将热量由高温传递至较低温度方面的能力,称为导热性。它表征着物质传递热量的难易程度。

玻璃成型和退火过程,都是靠玻璃的温度不断降低,粘度不断增加来完成的。所以,玻璃的传热性直接影响着玻璃成型。

由于玻璃不同于金属。玻璃的分子中自由电子很少,而其结构又是无序性,这就增加了玻璃的热阻,使其导热能力降低。所以,我们常称玻璃是热的不良导体。

玻璃的导热性取决于它们的化学组成,并且随着其自身温度的升降而增减。一般平板玻璃的导热系数为 $0.963\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;硼硅酸盐玻璃为 $1.256\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;石英玻璃为 $1.340\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

二、玻璃密度

玻璃密度是玻璃的一个重要物理参数,它是指单位体积玻璃的质量。常用单位是 g/cm^3 。玻璃的密度与其化学组成有着密切关系:当玻璃中的 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 等组分减少, SiO_2 增加时,其密度则减小,反之,则密度增大。平板玻璃常温下的密度一般为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

三、玻璃的力学性质

(一)玻璃的断裂

所谓玻璃的断裂或破坏,是指玻璃受到超出其强度极限所能抗衡之力的作用,产生断裂或破碎。

固体断裂常分为脆性断裂或塑性断裂两种。所谓脆性断裂:是指固体断裂前不发生显著的塑性变形,因而在断裂前后其断面的大小、形状都无变化。塑性断裂的特点是在断裂最初材料将发生明显的塑性变形,并在断裂的地方呈现细颈形。

已经硬化(低于软化温度)的玻璃(带)具有固体的力学性质,属于脆性材料。只有在超过其转变温度达到软化温度后,才会显示出粘滞(塑性)断裂。

脆性材料断裂是由拉断或剪断而发生的,其破坏形式决定于材料的性质和应力的状态。

1. 玻璃中内应力的类型与形成原因

物质内部单位截面上的相互作用力称为内应力。

玻璃中的内应力可以分为三类:第一类,是由外力作用或热变化所产生的内应力。称之为宏观应力;第二类,是由玻璃中存在微观不均匀区域造成的内应力。称为微观应力,也有称结构应力;第三类,是相当于晶胞大小的体积范围内造成的内应力。称为单元应力或超微观应力。前者是主要影响玻璃力学强度的内应力,而后两类则主要反映在影响玻璃的一些物理性质方面。

玻璃的宏观类内应力又可分为暂时应力和残余应力(也称永久应力)。

(1)暂时应力

如图 2-3 所示,在弹性形变范围内,当有一机械力作用于玻璃板上时,玻璃内就产生了内应力。这种应力正比于所施加的作用力。但当作用力一旦消失,弹性形变随之消除,应力也随着消失,故称此由于外力作用使玻璃产生弹性形变而引起的内应力为“暂时应力”。

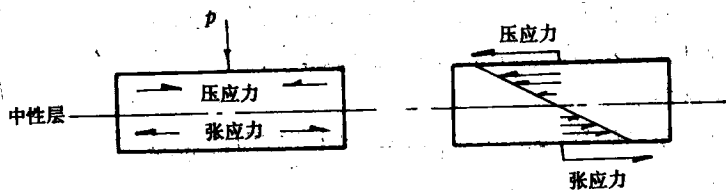


图 2-3 在外力作用下应力分布(暂时应力)

不仅外力作用可以使玻璃产生暂时应力,在玻璃弹性形变温度范围内(当玻璃粘度大于 $10^{13.5}\text{Pa}\cdot\text{s}$,温度约在 470°C 以下),对玻璃进行冷却或加热而使其形成温差,也可以造成暂时应力。如当玻璃处于弹性形变温度范围内进行加热(或冷却)时,由于玻璃本身导热性差,所以在玻璃里层和外层间将产生温度梯度,产生胀缩不均,导致出现内应力。这种随着温度差异存在而存在,随着温度差异的消失而消失的应力也称暂时应力。

图 2-4 所示,当一块低于转变温度无应力的热玻璃,在对其均匀冷却时,由于玻璃厚度关系,外层就先于内层冷却。这样玻璃外层同内层之间就形成了一个从低到高的温度梯度

$T_1 < T_2$ 。根据热胀冷缩规律,低温的外层就较温度高的内层收缩大,结果就产生了外层是在内层阻碍下收缩,而内层是在外层压缩下收缩的情况。所以,在冷却玻璃时,其表层受到张应力,内层则受到压应力。当继续冷却至常温,温度梯度消失,热应力随之消失。

同理,一块无应力的玻璃从常温加热到转变温度以下时,所产生的应力分布和冷却过程则刚好相反,即外层受压应力,内层则受张应力。

但是须注意,当热应力引起的暂时应力超过玻璃的极限强度时,玻璃同样会产生破裂。尤其在冷却过程时,应使玻璃降温速率小于加热过程时的升温速率。这主要是冷却过程会使玻璃表面产生张应力,易使玻璃表面裂纹开裂。

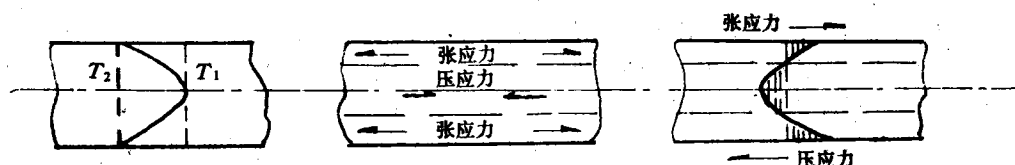


图 2-4 玻璃冷却过程产生暂时应力状况

(2) 永久(残余)应力

当玻璃冷却到内外层温度相同时,较早硬化的外层阻碍较晚硬化的内层的收缩,外层要受到内层给它的压应力,内层受到外层给它的张应力。这种内应力在温度完全均衡后仍然存在,故称为“永久应力”或“残余应力”。

如图 2-5 所示,当玻璃从高于转变温度下冷却时,玻璃内外层产生了温度梯度。但由于玻璃还处在高于转变温度区域(粘度小于 $10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$),分子的热运动能量较大,玻璃内部质点可以产生若干位移变形使得由温差引起产生的内应力得以消失,我们称这个过程为应力松弛。所以,这时玻璃内外层虽然存在着温差,却不产生内应力。但是,在转变温度(粘度 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$),以一定冷却速度冷却时,玻璃从表至里由粘滞性逐渐转化为弹性体,这时由温差所产生的内应力仅部分被松弛,当温度冷却到应变点以下,玻璃内所产生的内应力相应为减去被松弛部分;当进一步冷却到使玻璃内外层温差消除时,相等于是原来被内层质点位移变形而松弛的内应力已无法消除,但其方向相反(即外层受压应力、内层受张应力)。这种内应力称“残余应力”。

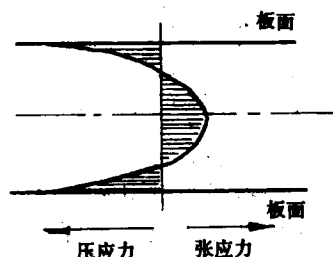


图 2-5 玻璃板截面形成残余应力示意图

玻璃内产生残余应力的直接原因是由于玻璃处于转变温度区内应力松弛的结果,而应力松弛的程度则取决于在此区域玻璃受冷却的速度、温度梯度、硬化速度,以及制品厚度等。

2. 玻璃的断裂机理

硬化的玻璃属脆性材料,脆性材料的断裂是由于拉断或剪断而发生的。脆性材料经受张应力时,其破坏主要是拉断,其断裂线与主应力方向几乎相垂直;经受压应力时,其破坏主要是剪断,其断裂线与主应力方向几乎成 45° 角,如图 2-6 所示。

玻璃带在退火、冷却中产生断裂,其断裂面绝大多数是与玻璃板面相垂直,这表明主要是受张应力所致。

据介绍:在电子显微镜下观察发现玻璃表面布满了许多微裂纹。玻璃表面的 α 裂纹主要

是由玻璃的表面和内部存在着不同杂质、缺陷或微不均匀区域所引起的应力局部集中以及玻璃带在成型过程中存在着温度梯度、机械磨损、与大气的的作用等引起的。玻璃表面产生微裂纹并不一定引起断裂,但是能大大降低玻璃的抗拉强度。玻璃的抗压强度要比抗拉强度大十倍以上,玻璃的理论强度大大超其实际强度。

一般来讲,玻璃带产生的断裂都是由自身缺陷与外加负荷(含内应力)的作用下所致。当玻璃受到一定外力或内应力作用时,才使表面微裂纹得以扩展成断裂。因此,玻璃板的强度决定其表面强度,表面处于张应力状态时最危险。综上所述,可以认为玻璃带在退火、冷却过程中存在的热应力,便是玻璃带炸裂的潜在原因,而玻璃带本身的外观缺陷和机械力作用,则是导致其炸裂的客观可见的诱导原因。当然,玻璃瞬间受到外负荷并超过使它破坏的临界值时,则玻璃的断裂发生就没有微裂纹缓慢扩展的阶段,如冲击造成的破坏,且多属于剪断。

(二)玻璃硬度

“硬度”是指材料抵抗其它物体对它刻划或压入其表面的能力。它反映出材料本身结构中原子间结合力强弱的程度。

材料硬度标准通常用莫氏硬度来表示。即选定十种标准矿物,根据相对刻划时比较的结果,总共分为十个等级,凡愈易刻划的,硬度等级愈低。其中,滑石为一级,石膏二级,方解石三级,萤石四级,磷灰石五级,长石六级,石英七级,黄玉八级,刚玉九级,金刚石为十级。金刚石硬度最大。

玻璃是一种由熔融体冷却硬化所获得的无机非金属固体材料。它具有脆性、透明、抵抗坚硬物体冲击能力薄弱的特征。用硬物轻轻敲击会有刻痕产生。玻璃硬度为莫氏硬度 5.5 级,所以金刚石能切割、研磨玻璃。

切割玻璃主要是利用玻璃的脆性,当硬度比它大的金刚石或合金刀轮在其表面进行刻痕后,刻痕处产生了大量的微裂纹,这导致整个刻痕呈现应力集中,当加以振动或掰折,断裂线即沿刻痕展开。

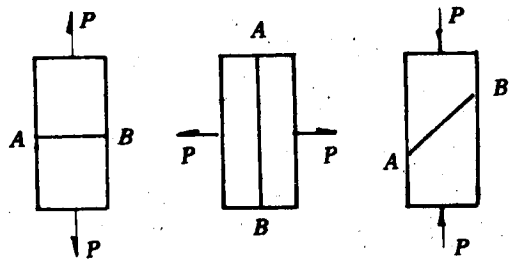


图 2-6 断裂线与主应力关系
AB—断裂线 P—主应力

第三节 玻璃的退火

玻璃的退火是指玻璃在转变温度与软化温度之间所进行的热处理过程。在这个过程中玻璃的结构和性能往往会发生显著的变化。它可以使玻璃的一些物理性质随着改变,也可以利用这一原理使玻璃表层建立均衡的压应力,即玻璃的淬火,等等。

一、玻璃退火机理

众所周知,玻璃是一种没有固定熔点的物质。玻璃从高温冷却下来,要经过一个温度区域,在这个温度区域内玻璃由典型的液态转变为脆性的固态,我们称这一温度区域为转变温度区域。这个区域的上限温度称为软化温度 T_s (相应粘度 $\eta=10^{8.65}\text{Pa}\cdot\text{s}$),下限为转变温度 T_g (相应粘度 $\eta=10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$)。在 T_g 以下相当的温度范围内玻璃分子仍能进行位移,可以消除