

光学玻璃工艺学

王连发 赵墨砚 编著

兵器工业出版社

光学玻璃工艺学

王连发 赵墨砚 编著

兵器工业出版社

(京)新登字 049 号

内 容 简 介

本教材是根据二十多年来讲授光学玻璃工艺学的教学经验,结合国内光学玻璃的生产情况和国内外部分科研成果编写而成的。共分六章,分别讲述了坩埚和搅拌器的制造工艺、光学玻璃原料和配料、光学玻璃熔炼、光学玻璃热成型、光学玻璃精密退火和光学玻璃质量检验等内容。教材中对光学玻璃生产的各工艺过程及其机理,进行了系统的综合分析;对影响光学玻璃质量的工艺因素,进行了重点分析讨论。加强了世界各先进国家相继采用的光学玻璃连续熔炼方面的内容。对玻璃的精密压型、粘土坩埚的等静压型工艺和池炉耐火材料也作了扼要介绍。

本教材主要供大学光学材料专业学生作教材使用,也可供有关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

光学玻璃工艺学/王连发,赵墨砚编著. —北京:兵器工业出版社,1995.4
ISBN 7-80038-830-1

I. 光… I. ①王… ②赵… Ⅱ. 光学玻璃-工艺学 N. TQ171.73

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 13250 号

兵器工业出版社出版
(北京市海淀区车道沟 10 号)
新华书店总店科技发行所发行
各地新华书店经销
北京市燕文印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:10.25 字数:243.36 千字
1995 年 4 月第 1 版 1995 年 4 月第 1 次印刷
印数:1—500 定价:5.93 元

出版说明

遵照国务院国发[1978]23号文件精神,中国兵器工业总公司承担全国高等学校兵工类专业教材的规划、编审、出版的组织工作。自1983年兵总教材编审室成立以来,在广大教师的积极支持和努力下;在国防工业出版社、兵器工业出版社和北京理工大学出版社的积极配合下,已完成两轮兵工类专业教材的规划、编审、出版任务。共出版教材211种。这批教材出版对解决兵工专业教材有无问题、稳定教学秩序、促进教学改革、提高教学质量都起到了积极作用。

为了使兵工类专业教材更好地适应社会主义现代化建设需要,特别是国防现代化培养人才的需要,反映国防科技的先进水平,达到打好基础、精选内容、逐步更新、利于提高教学质量的要求,我们以提高教材质量为主线,完善编审制度、建立质量标准、明确岗位职责,建立了由主审审查、责任编委复审和教编室审定等5个文件。并根据兵工类专业的特点,成立了九个专业教学指导委员会和两个教材编审小组。以加强对兵工类专业教材建设的规划、评审和研究工作。

为贯彻国家教委提出的“抓好重点教材,全面提高质量,适当发展品种,力争系统配套,完善管理制度,加强组织领导”的“八五”教材建设方针。兵总教材编审室在总结前两轮教材编审出版工作的基础上,于1991年制订了1991~1995年兵工类专业教材编写出版规划。共列入教材220种。这些教材都是从学校使用两遍以上、实践证明是比较好的讲义中遴选的。专业教学指导委员会从兵工专业教材建设的整体考虑对编写大纲进行了审查,认为符合兵工专业培养人才要求,符合国家出版方针。这批教材的出版必将为兵工专业教材的系列配套,为教学质量的提高、培养国防现代化人才,为促进兵工类专业科学技术的发展,都将起到积极的作用。

本教材由宋朝发、马之骥主审,经中国兵器工业总公司光学技术专业教学指导委员会复查,兵总教材编审室审定。

限于水平和经验,这批教材的编审出版难免有缺点和不足之处,希望使用本教材的单位和广大读者批评指正。

中国兵器工业总公司教材编审室

1993年11月

序 言

在国民经济第八个五年计划期间,兵器工业总公司组织了各有关兵工专业系列教材的编写工作。教材内容根据各类专业设置和各专业人才培养的要求确定。

“光学技术”专业在八五期间的系列教材包含有摄影仪器、航空瞄准具原理与设计、瞄准仪器、测距仪器、薄膜技术、光学材料与辅料、光学玻璃工艺学、晶体生长工艺学等专题。这些教材配合七五和六五期间出版的教材,组成了该专业的一个比较完整、协调的系列。

每一种系列教材的作者和编写大纲都经过“光学技术”专业指导委员会的委聘和研究讨论,最后由兵工教材编审室审定。

各类光学仪器在国防技术上一直承担着观察、监视方面极为重要的任务;在空间技术方面利用电影经纬仪跟踪拍摄人造天体;在原子能方面利用高速摄影装置拍摄和研究核反应和爆炸的过程;在机械、建筑、材料工业、农业、医学等方面各类光学仪器都是必不可少的。应该说,光学仪器在社会主义建设各个领域中的作用一直十分重要。

解放以来,我国的光学工业得到了蓬勃的发展。在有关学科和技术上都已先后缩短了与国际水平的总差距,有的方面已达到或接近国际先进水平。

光学玻璃方面:无色光学玻璃已能生产 18 种类型计 135 种牌号;有色光学玻璃生产类型有硒镉着色玻璃、离子着色的选择性吸收玻璃和中性玻璃等;特种光学玻璃有耐辐射光学玻璃、防辐射光学玻璃、透红外光学玻璃、透紫外光学玻璃、超低膨胀玻璃以及种种光学功能玻璃等等。

光学晶体方面经过几十年的研究,已能成功地制造透紫外晶体、透红外晶体、偏振晶体、闪烁晶体、窗口材料、激光晶体、电光晶体、声光晶体和变频晶体。

对光学塑料的研究我们起步略晚,光学性能的研究范围比起光学玻璃来尚有一定的局限性,但是光学塑料已正式开始用于望远镜目镜系统以及低档摄影镜头中。

为了满足近代光学发展的需求,我国已能生产梯度折射率光学材料,为光学材料开拓了新的使用领域。

光学零件冷加工正向两个方向不断发展:一方面是更高的生产率,另一方面是更高的精度。

在高效生产方面,中等精度的透镜、棱镜已经正式采用大批量生产方法。使用金刚石磨轮的铣磨、使用金刚石精磨片的高速精磨、聚胺酯抛光、使用固着磨料抛光片的抛光、机械法定心磨边等工序均已能达到比较稳定的生产。

高效生产所使用的辅料,例如人造金刚石,采用粉末冶金法制造金刚石磨轮和精磨片,固着磨料抛光片,聚胺酯片,氧化铈抛光粉,新型冷却液等都已正式用于生产。但是在产品的系列化方面和质量的稳定性方面,与国际当前水平相比尚不免存在一定差距。

在高精度加工方面,大型球面加工和非球面加工上采用了计算机控制抛光;在高精度平面镜和棱镜加工上采用了环形抛光;此外光学零件的复制技术也已普遍地用于生产。

真空镀膜采用了离子束蒸发技术和反应蒸发技术,可以镀制从真空紫外到远红外的各个

光谱区域的多层光学薄膜。并采用了计算机辅助设计,向自动化方向发展。

精密刻划方面,成功地采用了光刻法、莫尔条纹定位、激光干涉条纹定位、全息照相、离子蚀刻等技术,制作出例如 21 位编码盘和全息闪耀光栅等精密刻划元件。

纵观我国的光学技术,包括军用光学仪器和光学材料、光学零件的制造工艺,经历了多年来的进展,都已经陆续进入了更高的发展阶段。总结过去,展望未来,迎接二十一世纪的挑战,是兵工系列教材编写时的要旨。相信系列教材的问世,也无疑将促进光学工业的进一步发展。

前 言

光学玻璃工艺学是光学材料专业本科生必修的专业课。主要讲授光学玻璃工艺原理和技术,对工艺过程中影响光学玻璃质量的工艺因素做了较详细的分析讨论。学生通过该课程的学习,可对光学玻璃的生产工艺打下必要的理论基础,并掌握一定的生产光学玻璃的技能。

光学玻璃工艺学是在学生学过物理化学、结晶化学、硅酸盐物理化学和玻璃化学等课程的基础上,自始至终围绕提高光学玻璃质量和降低产品成本这一核心问题来加以阐述的。本教材是以长春光机学院使用了近20年来的光学玻璃工艺学讲义为基础编写而成的。专业课的教师把有关光学玻璃的科研成果写入教案,同时也把国内几个光机所和几个大的光学玻璃厂的最新工艺和技术经归纳整理写入讲义。不仅如此,还对国外有关资料,进行整理取其精华,为我教材所用。因此本教材具有一定的先进性、适用性。在学习本课程的同时,还要学习特种光学玻璃、玻璃窑炉及热工测量、玻璃性质与测试等课程。不但使学生牢固掌握本课程的内容,而且还要使学生了解本课程与其它课程的联系,以及本课程在光学材料专业中的重要地位。

本教材的重点为光学玻璃熔炼和热成型。这也是过去的薄弱环节。为此编者多次深入到成都、湖北等大的光学玻璃厂,将现在最新生产技术如连续熔炼、滴料成型、精密压型等写进教材。关于光学玻璃精密退火一章,理论较难,数学推导较多,也作为重点讲授。

我材料工程系近几年来承担部属科研项目较多。多数项目已经通过鉴定,这些科研成果部分内容主要引入到原料、熔炼和测试等章节中。

本教材是一门实践性很强的课程,为此我们加强了实践环节,除了安排工艺实验外,学生还要进行认识实习和生产实习等教学环节,以便达到理论联系实际。教材中的主要工艺过程如连续熔炼、滴料成型还要播放录象片。其目的是使学生了解到现代化光学玻璃生产已经实现了自动化、连续化和玻璃的型料化,因而生产出的玻璃质量好、效率高和成本低,使教材内容更具体更形象。

本教材由中国科学院长春光学精密机械研究所高级工程师宋朝发、副研究员马之骥主审。

本教材在编写过程中得到长春光学精密机械学院刘慎中教授的大力支持和指导,特此致谢。由于编者水平有限,教材中有不当之处,请批评指正。

编 者

目 录

第一章 坩埚和搅拌器的制造工艺	(1)
§ 1.1 光学玻璃的熔制对耐火材料的要求	(1)
§ 1.2 粘土坩埚和搅拌器原料	(3)
§ 1.3 坩埚制造工艺	(7)
§ 1.4 粘土质坩埚衬里工艺	(23)
§ 1.5 搅拌器的制造	(29)
§ 1.6 其它耐火材料	(34)
第二章 光学玻璃的原料和配料	(38)
§ 2.1 光学玻璃制造对原料的要求	(38)
§ 2.2 炉料的制备	(45)
§ 2.3 光学玻璃光学常数校正	(50)
第三章 光学玻璃熔炼	(59)
§ 3.1 玻璃形成	(59)
§ 3.2 玻璃液的澄清	(62)
§ 3.3 光学玻璃的均匀过程	(65)
§ 3.4 光学玻璃中的结石	(70)
§ 3.5 光学玻璃的熔炼工艺	(72)
§ 3.6 几种类型光学玻璃的熔炼特点	(76)
§ 3.7 光学玻璃的连续熔炼	(80)
第四章 光学玻璃热成型	(83)
§ 4.1 传统的光学玻璃成型工艺	(84)
§ 4.2 光学玻璃漏料成型工艺	(88)
§ 4.3 光学玻璃精密压型	(94)
第五章 光学玻璃精密退火	(96)
§ 5.1 光学玻璃精密退火的温度范围	(97)
§ 5.2 光学玻璃的应力退火原理及计算	(98)
§ 5.3 光学玻璃折射率退火原理及计算	(104)
§ 5.4 利用退火消除光学不均匀性的计算	(109)
§ 5.5 光学玻璃精密退火规程的制定	(113)
§ 5.6 精密退火的工艺设备及操作	(120)
第六章 光学玻璃的质量检验	(124)
§ 6.1 光学玻璃折射率的测量	(124)
§ 6.2 光学玻璃的光学均匀性检验	(134)
§ 6.3 光学玻璃双折射的测定	(137)

§ 6.4 光学玻璃条纹度的检验	(143)
§ 6.5 光学玻璃气泡度的检验	(144)
§ 6.6 光学玻璃的光吸收系数的测定	(147)
参考文献.....	(149)
附录 无色光学玻璃国家标准(GB903—87)	(150)

第一章 坩埚和搅拌器的制造工艺

在光学玻璃的熔制中，一般采用粘土—高岭土质坩埚和搅拌器（以下简称粘土坩埚和搅拌器）。基本上属于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元铝硅酸盐耐火材料，以 Al_2O_3 和 SiO_2 的不同含量而决定其制造工艺和使用性能。

近年来，由于光学玻璃工业的发展，新品种光学玻璃不断增加，熔制光学玻璃的耐火材料也相应地发展起来。除最早采用了粘土、高岭土、高铝矾土等天然原料制造耐火材料外，尚有纯氧化物耐火制品。如电熔石英制品、电熔刚玉制品和烧结莫来石等耐火材料。对某些新品种光学玻璃的熔制还使用了二氧化锡陶瓷、铂、铂合金、碳素材料等作为熔炼光学玻璃的高温容器，对发展新品种光学玻璃和提高光学玻璃质量都起了一定的促进作用。

在光学玻璃熔制工艺中，以采用坩埚法和池炉连熔法较为普遍。坩埚类型较多。池炉连熔法主要使用各种异形或特殊规格的熔铸耐火材料。虽然这类材料的制造工艺复杂，但品种繁多并具有较高的抗玻璃侵蚀能力和高温机械强度的特点，因此为熔制各种不同玻璃品种提供了选择使用的有利条件。耐火材料包括：

1. 熔熔光学玻璃的坩埚和搅拌器

铝硅酸盐材料：粘土—高岭土质坩埚及搅拌器、高铝衬里材料、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统合成材料。

石英材料：透明及不透明熔石英、石英陶瓷坩埚。

刚玉材料：重结晶烧结坩埚、钛刚玉坩埚及搅拌器。

二氧化锡材料：二氧化锡坩埚

碳素材料：热解碳坩埚、玻璃碳坩埚。

2. 光学玻璃池炉材料

电熔石英砖。电熔铸造耐火材料，它包括莫来石、锆莫来石、刚玉斜锆石、 α 刚玉、 β 刚玉、 $\alpha\beta$ 刚玉等电熔砖。

在硅酸铝耐火材料中，作为比较古老的粘土—高岭土质耐火材料，由于具有一定程度的耐高温、抗侵蚀、并且制造工艺简单、价格低等优点。所以在光学玻璃工业中仍占有相当重要的地位。因此，对于这类耐火材料的原料性能、化学矿相组成和制造工艺的研究，仍为人们所重视。

本章主要叙述熔制光学玻璃所用的坩埚和搅拌器等直接与玻璃液接触的耐火材料，以粘土—高岭土质耐火材料为主，同时也叙述了电熔池炉材料和其它新型耐火材料的研究成果和发展概况。

§ 1.1 光学玻璃的熔制对耐火材料的要求

光学玻璃具有高度透明性、特定的光学常数、无气泡、无条纹、无结石等特殊性能。因此，光学玻璃的熔制对与玻璃液接触的耐火材料提出了高要求，要求杂质含量要低、抗玻璃液侵蚀性要高、高温荷重变形温度要高和热稳定性要佳。

§ 1.1.1 着色杂质的含量

在光学玻璃熔炼过程中,由于粘土质坩埚和搅拌器被玻璃液侵蚀后,将杂质引入玻璃中,这不仅降低了无色光学玻璃的光透过率,而且往往在玻璃中形成气泡、条纹、结石等疵病。不但给工艺带来困难,而且也影响光学玻璃质量的提高。

耐火材料中经常存在的着色杂质是铁、钴、镍、铬、锰等过渡元素化合物。当铁的含量大于 0.02% 时,将使玻璃呈黄绿色,显著降低玻璃对光的透过率。以容积 200l 坩埚为例,如坩埚泥料中铁含量为 1%,侵蚀厚度为 3mm,根据计算结果得知:由于坩埚被侵蚀而引入玻璃中的铁含量将达 0.02% 左右,显然已超过无色光学玻璃所允许的铁含量。如果将坩埚容积增至 600 l,在相同的情况下,玻璃中引入的含铁量将相对减少,仅有 0.01%。坩埚容积与被侵蚀后引入玻璃中的含铁量的关系如图 1-1 所示。由此可见,除了严格控制玻璃原料与坩埚泥料中铁含量外,在生产中适当增大坩埚容积,对提高光学玻璃的透过率是有利的。

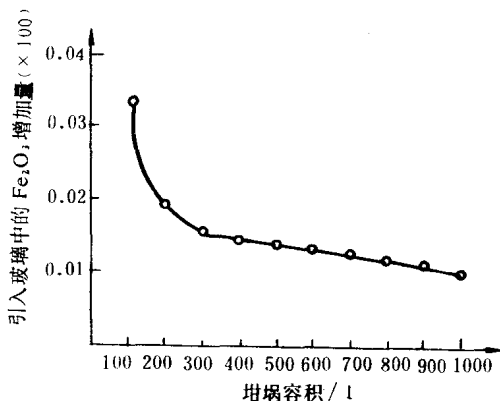


图 1-1 坩埚容积与侵蚀后引入 Fe₂O₃ 的关系

§ 1.1.2 抗玻璃液侵蚀性能

玻璃中气泡、条纹、结石的主要来源之一是玻璃液对耐火材料的侵蚀。由于玻璃液对坩埚的侵蚀,并且坩埚本身是多孔的,侵蚀将坯体中的气体带到玻璃液内产生新的气泡,使玻璃质量显著下降。试验证明:当坩埚坯体的吸水率小于 2%,气孔率小于 5% 时,1cm³ 的气体在玻璃液中可形成直径为 0.2mm 的气泡达 1000 个。

坩埚原料主要是铝硅酸盐矿物。在玻璃中不易熔化或者虽然已经熔化但不易扩散,因而在玻璃中容易形成条纹和结石。所以坩埚受侵蚀愈严重,愈不易获得优质的光学玻璃。对不衬里的粘土坩埚坯体在熔炼玻璃后被侵蚀的厚度必须小于 3mm。为了提高坩埚抵抗玻璃液的侵蚀能力,必须制定合理的坩埚配方,使之有利于抵抗各种玻璃的侵蚀,改进成型工艺,提高坯体的体密度、降低气孔率或者坩埚内壁涂层。

§ 1.1.3 高温荷重变形温度

耐火材料对高温和荷重共同作用的抵抗能力,其测定分为高温荷重变形温度和高温机械强度两种检验方法。对光学玻璃所用耐火材料以测高温荷重变形温度为主,因其对光学玻璃生产影响很大。玻璃的熔炼过程要求坩埚能承受玻璃液重力和机械搅拌冲击力的作用,使其不产生变形或破裂。对于熔炼一般光学玻璃的坩埚要求是:在高温荷重 196Pa 时,试样高度被压缩 4% 的温度不低于 1500℃,压缩 40% 的温度不低于 1650℃。熔制某些难熔的轻冕玻璃,对坩埚的要求就更高。

耐火材料的高温荷重变形温度主要取决于化学—矿物组成。即取决于耐火材料中的结晶相、晶相结构以及晶相与液相的比例等。耐火材料的致密度和颗粒组成也有一定的影响。

§ 1.1.4 热稳定性

耐火材料抵抗温度急剧波动而不破坏的性能称为热稳定性。有时也称耐急冷急热性。

在光学玻璃的熔制过程中，坩埚首先在 900~1000℃ 进行焙烧，然后送入玻璃熔炉进行高温烧结。其烧结温度一般为 1500~1560℃ 左右，保温若干小时后，降到加料温度进行加料。以及又经高温澄清、机械搅拌和炉内降温。并且在较高的温度下出炉。采用浇注法出炉时，坩埚还要重新回炉使用，上述工艺过程，均使坩埚经历着较大的温度波动。为使坩埚在温度急剧波动时不产生裂纹、裂缝、剥落或破裂，要求坩埚必须具有良好的热稳定性。对于光学玻璃的熔制，坩埚的热稳定性是一项很重要的性能指标。

耐火材料的热稳定性可以根据文凯尔曼和肖特提出的公式进行计算：

$$R = \frac{P}{\alpha E} \left(\frac{\lambda}{c_p d_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中 R —— 热稳定性；

P —— 耐火材料极限抗张强度；

α —— 耐火材料的线膨胀系数；

E —— 耐火材料的弹性模量；

λ —— 耐火材料的导热系数；

c_p —— 耐火材料的比热；

d_0 —— 耐火材料的比重。

由上式可知：耐火材料的热稳定性与组织结构、高温抗张强度、弹性性质、导热性质、热膨胀性质有关。同时亦决定于耐火材料的组成、熟料颗粒组成和成型方法。

§ 1.2 粘土坩埚和搅拌器原料

高岭土、耐火粘土是用来制造坩埚和搅拌器的主要原料。有时也使用少量的长石、叶蜡石等天然原料。也有某些纯氧化物如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及 SnO_2 等作为人工合成的特殊衬里材料，以满足熔炼中的特殊要求。

光学玻璃所选用的高岭石或耐火粘土，其化学—矿物组成应尽可能与纯高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 相接近。且氧化铁、氧化钛等着色性较强的杂质以及低熔点杂质含量要低，工艺性能要求在加热过程具有良好的烧结性，较高的耐火度；在常温下具有一定的可塑性和结合力。尤其对结合粘土可塑性和结合力要求更高。

我国优质高岭土和耐火粘土矿分布广且蕴藏量丰富。目前用于光学玻璃工业的以苏州高岭土和吉林水曲柳粘土为多。随着我国光学玻璃的发展，新矿源不断被开采使用。较多采用有峨山高岭土、德化高岭土、叙永高岭土、山东焦宝石、山西黑砂石、章村粘土等优质高岭土和耐火粘土，从而扩大了粘土原料的来源，对提高坩埚和搅拌器的质量起了重要作用。

§ 1.2.1 化学—矿物组成

高岭土和耐火粘土结构均属于高岭石岩，其矿物主要是含水硅酸铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。此外，尚含有游离石英、钾、钠长石等。粘土中的有害杂质是多种矿物状态存在的含铁化合物，氧化钛及有机物质。这些杂质将使制品产生熔孔、起泡和膨胀，从而降低粘土制品的一系列质量指标，所以必须严格控制其含量达到最低限度。表 1-1 列举国内外光学玻璃所

用粘土原料（高岭土耐火粘土）的化学成分。

表 1-1 国内外光学玻璃所用坩埚原料（高岭土、粘土）化学成分比较表

原料名称	产地	化学成分 (10 ⁻²)										Al ₂ O ₃ SiO ₂	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	灼减	总计		
高岭石		46.6	39.50								13.90	100	0.85
苏州高岭石	江苏苏州												
1 级		45.15	38.44	0.12		0.12	0.05		1.3		14.69	99.82	0.85
2 级		49.11	36.47	0.34	0.05	0.26			0.076		13.68	99.99	0.74
德化高岭土	福建德化	44.97	37.31	0.05		0.77	0.60	0.80	1.30		13.91	99.71	0.83
叙水高岭土	四川叙水	44.69	37.24	0.13		0.42	0.80	0.52	0.52		17.25	101.0	0.83
黑砂石	山西大同	43.36	36.97	0.20	0.58				0.92		17.95	99.98	0.85
峨山高岭土	云南峨山	45.76	56.52	0.32	0.09	0.18	0.07	0.26	0.03		16.86	100.1	0.79
焦宝石	山东淄博	44.39	38.70	0.89	1.6	0.23		0.01			14.42	100.24	0.87
水曲柳粘土	吉林水曲柳	55.65	29.26	1.61	1.18	0.83	0.43		0.56		10.53	99.75	0.53
叶蜡石	浙江温州	62.71	29.92	0.33	0.32			0.17	0.15		6.17	99.77	0.48
矾土	云南富民	51.18	44.96	0.36	2.57	0.17	0.12		1.64		0.19	101.19	0.88
建水粘土	云南建水	65.27	20.31	1.57	1.05	0.15	0.53				7.67	98.96	0.31
德国高岭土	Köln Meissen	51.39	35.44	0.72			0.75		0.80		11.23	100.6	0.69
美国高岭土	Florida	45.67	38.45	0.75	0.10		0.05		0.06		14.86	99.94	0.84
	Delaware	48.53	35.79	1.57	0.33	0.15	0.22	0.19	1.80		11.84	100.42	0.74
	Carolina	48.46	36.53	0.51	0.06	0.13	0.03	0.21	1.34		13.03	100.3	0.75
	Georgia	45.30	39.14	0.27	1.54	0.13	0.04	0.10	0.15		13.71	100.38	0.86
美国球土	Kentucky	61.23	25.05	1.30	1.35	0.10	0.20		1.90		8.35	99.48	0.41
英国瓷土		47.00	37.72	0.96	0.15	0.19	0.18	0.23	1.57		12.37	100.37	0.80
捷克高岭土	Zettlitz	46.90	37.40	0.65	0.18	0.29	0.27	0.44	0.84		12.95	99.90	0.80
法国高岭土	St. Yriex	48.37	34.95	1.26					2.40		12.62	99.6	0.72
前苏联高岭土	拉特宁	48.50	35.30	1.00	2.20	0.80	0.20	0.10	0.20		12.00	100.3	0.73
前苏联粘土	恰索夫	51.60	32.60	1.20	1.20	0.70	0.60	0.5	2.60		8.80	99.8	0.63
朝鲜高岭土		42.04	35.53	0.90	0.26						19.48	98.21	0.81
日本蜡石		54.21	36.32	0.12	0.38						8.80	99.83	0.67
硅日粘土		47.10	34.20	1.74	1.09						15.59	99.72	0.72
木节土		45.37	32.37	2.84	1.31						16.15	98.04	0.71

§ 1.2.2 工艺性能

粘土原料的工艺性能，诸如颗粒组成、可塑性、结合力、干燥及烧成收缩率、烧结性、耐火度等方面都是评定高岭土、粘土质量的重要工艺参数。这些参数决定坩埚配料组成、成型工艺、烧成制度以及使用条件。

一、干燥及烧成收缩

粘土与水混合可制成可塑性泥料，在泥料干燥时，由于被水膜分离的粘土粒子间相互紧密靠近而产生收缩，这种收缩谓之干燥收缩。干燥收缩与其成型方法有关，一般多熟料半干法成型的粘土制品，干燥收缩较微小。当对粘土制品进一步加热时，由于一系列的物理化学变化，如结合水排除、有机物烧失、新相生成等将伴随坯体重量减轻、机械强度增大和体积缩小。直到再提高温度时由于莫来石相溶解在液相而其含量下降时为止，这一过程所伴随制品体积收缩谓之烧成收缩。烧成收缩与粘土种类、分散度、有机物含量、成型方法及烧成温度的高低等因素有关。

二、可塑性

粘土与水制成的可塑性泥料，可制成一定形状，当外力撤除后仍保持原来形状的性质称为粘土的可塑性。

作为结合剂使用的粘土原料，其可塑性是重要的工艺性质之一。为提高可塑性在工艺上一般可以从以下几方面进行考虑。

- (1) 调整原料的颗粒配比，适当增加细颗粒组成，使水分均匀分布于粘土颗粒表面。
- (2) 在一定温度下对润湿泥料进行陈腐，促使有机物腐烂分解，使可崩解物质充分崩散。
- (3) 加入适量的塑性物质结合剂，如硅胶糖稀和动、植物胶等。
- (4) 进行适当的真空处理。

三、结合性能

粘土制品单位面积所能承受的拉力称为结合能，一般以被测试样的抗张强度表征结合性能。

粘土的结合性对制品的热稳定性，抗侵蚀性等有直接的影响，并对工艺性能有直接作用。

四、颗粒组成

粘土的颗粒组成是粘土分散度的数字概念，为各种不同大小的质点在数量上所占的比例。

粘土的颗粒组成直接影响到粘土的颗粒堆积情况，这就直接影响着粘土的干燥收缩、烧成收缩、气孔率和强度。而粘土的可塑性和结合性以及烧结性也决定于粘土的颗粒组成，如小颗粒相对数量愈多，则粘土的可塑性和结合性就愈强，烧结性也好。

在多熟料粘土制品中，结合剂用量较少，而熟料用量多，所以熟料的颗粒组成对制品性能影响很大。为了获得多熟料粘土制品适宜的熟料颗粒组成，人们对此进行了系统的研究工作，从堆积密度与颗粒组成关系的系统试验中，得出共同的结论：采用大颗粒多、中间颗粒少、小颗粒多的组成可获得最大的堆积密度。在生产实践中还应考虑到制品的其它性能，如烧结性、热稳定性以及抗侵蚀性等。所以实际中并不完全选择最大堆积密度的颗粒组成。在光学玻璃工业中，多熟料捣打成型坩埚的熟料颗粒组成范围如下：2.50~0.90mm 35%~40%；0.90~0.45mm 10%~20%；<0.45mm 45%~50%。

五、烧结性能

粘土制品在高温作用下，致密度和强度的提高，使其成为一定的烧结物。鉴定烧结性能通常以体积密度、吸水率、重烧收缩及耐压强度等来衡量。光学玻璃生产中熟料烧结性能一般要求体积密度大于 2.0g/cm^3 ，吸水率小于10%，重烧收缩小于3%，耐压强度大于117.6kPa。

粘土制品的烧结性能主要决定于化学—矿物组成和分散度。对于同一类型的粘土来说则

决定于其中易溶物质如 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 及 TiO_2 等的含量及其在粘土中的分散情况。此外，影响烧结性能的外因是坯体的致密度，即密度愈大的坯体其烧结性愈好。

六、耐火度

耐火制品抵抗高温作用而不熔化的性能称为耐火度。

对于硅酸铝质耐火材料的耐火性质起决定作用是 Al_2O_3 和 SiO_2 的比例，当 Al_2O_3/SiO_2 的比值愈大则耐火度愈高，其粘土的烧结—熔融范围也就愈大。此外， K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 等杂质在高温下易形成低熔点玻璃相，使其耐火度降低。

当 Al_2O_3 含量在 15%~50% 时，其耐火度可以用下式进行计算：

$$T = 5.5A + 1534 - (8.3F + 2M_0) \frac{30}{A}$$

式中 T ——耐火度；

A —— Al_2O_3 的含量（在灼烧物质中所占的百分比 10^{-2} ）

F —— Fe_2O_3 的含量（在灼烧物质中所占的百分比 10^{-2} ）；

M_0 —— TiO_2 、 CaO 及 R_2O 等杂质的总含量（在灼烧物质中所占的百分比 10^{-2} ）

耐火度的测定对于硅酸铝质耐火材料具有较大的实用意义。一般耐火度的测定是以试样与标准火度锥在一定升温速度下，具有固定弯倒温度为依据的。

在生产中选择粘土坩埚原料应注意以下几点：

(1) 所选择原料的化学—矿物组成应尽可能与纯高岭石的化学—矿物组成接近。

(2) 着色杂质含量应尽可能低，尤其铁含量应严格控制，应具有较大的耐火度和良好的工艺性能。

(3) 化学—矿物组成稳定，并具有一定的矿藏量，便于供应。

近年来，对于坩埚和搅拌器的质量提出了更高的要求，为了降低坩埚坯体中铁等着色杂质的含量，熟料的制备采用了含铁质低的黑砂石、叶蜡石和章村土为原料，去掉了含铁量较高的水曲柳粘土。所制得的坩埚，用以焙制高铅玻璃获得了满意的结果。由于坩埚生产技术的提高，去掉高可塑性的水曲柳结合粘土来制造坩埚，实践证明是可行的。熔制光学玻璃所使用的粘土质坩埚原料质量指标范围如表 1-2 所示。

表 1-2 粘土质坩埚原料质量指标范围

项目	高岭土	耐火粘土
Al_2O_3/SiO_2 比值	>0.85	>0.5
R_2O (10^{-2})	<0.3~0.5	<2~3
Fe_2O_3 (10^{-2})	<0.2~0.3	<1.5
烧结温度 ($^{\circ}C$)	>1400	<1400
耐火度 ($^{\circ}C$)	1710~1770	1650~1710
可塑性	2~3 级	1~3 级
结合力 (Pa)	147~196	>2.0
总收缩率 (10^{-2})	15~20	10~15

§ 1.3 坩埚制造工艺

熔制光学玻璃所用坩埚成型方法有半干捣打法、手塑法、浇注法、电熔法和等静压法等。

目前国内粘土质坩埚多数采用半干捣打法成型。对形状复杂的制品（搅拌器和瓷盒）采用手塑成型、而小型坩埚和搅拌器采用浇注法成型。

一般来说熔炼光学玻璃所用的坩埚制造工艺如图 1-2 所示。

§ 1.3.1 原料制备

在坩埚原料制备工艺中，降低原料的铁质含量，对于降低玻璃的光吸收十分重要。近些年来，对于铁质含量较高的粘土和高岭土原料均进行了强磁去铁处理，氧化铁的含量由 2.5%~3% 降低到 1.2% 以下。此外，亦有用化学处理除铁的方法。使用工业硫酸对各地的粘土进行了冷处理和加压热处理并作了比较。热处理的条件是干料：水：工业硫酸=1：1：0.2，压力是 294Pa，保持 3h，试验结果如表 1-3 所示。

表 1-3 粘土原料的除铁效果

原料名称	Fe ₂ O ₃ 含量(10 ⁻²)		
	处理前	冷处理后	热处理后
苏州高岭土	0.18	0.18	0.14
水曲柳粘土	1.22	1.21	1.12
唐山土	1.00	0.90	0.78
淮南土	1.23	1.20	0.94
台州土	2.6	2.50	2.12

从试验结果来看，虽然铁质经加压热处理后稍有降低，但处理时伴随发生有机物质的破坏及后来洗涤过程中微颗粒的损失，结果使得可塑性变差，而且对于批量生产仍存在一定困难。因此，原料的除铁处理，仍以粉碎和筛分过程中采用磁力去铁的方法较为方便有效。

一、结合粘土

作结合剂的结合粘土，其质量好坏不仅影响坩埚成型，而且它在很大程度上影响着坩埚的使用性能（如热稳定性，抗侵蚀性等）。因此，用结合粘土作为结合剂应根据坩埚的使用性能来选择。同时应具有较高的结合力和易熔等性质。根据生产实际，单纯用一种原料不易达到上述要求，为此，可同时选用几种原料配合。国内结合粘土常采用苏州高岭土和水曲柳粘

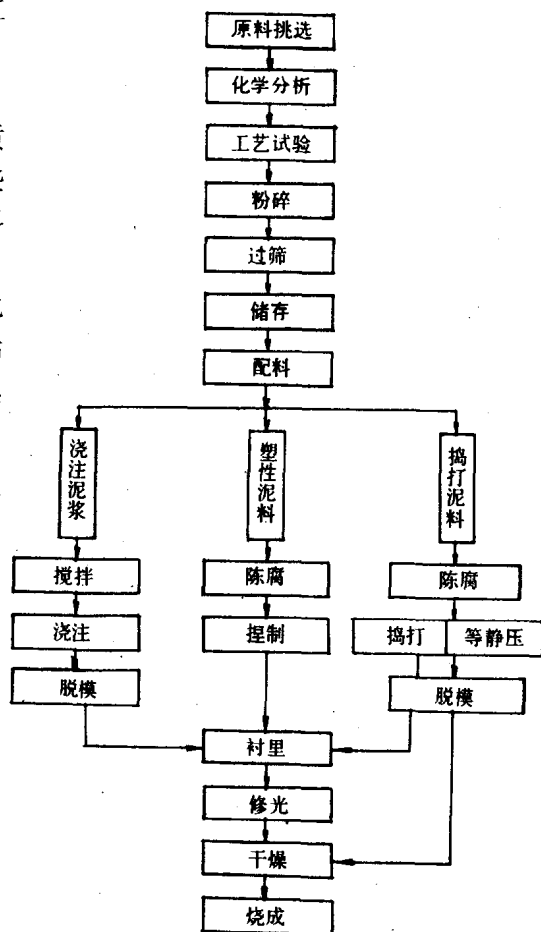


图 1-2 坩埚制造工艺流程图

土配合。

结合粘土在加工前，若水分含量高于10%，须经干燥处理。干燥设备一般采用筒形干燥器，干燥后用花岗石轮碾机或笼形粉碎机进行粉碎。为使结合粘土能充分发挥其结合性能，应当进行细粉碎，生产中一般要求的颗粒是0.12~0.088mm。

结合粘土配方如下：

原料名称	配比	颗粒度
水曲柳粘土	60%	<0.088mm
苏州高岭土	40%	<0.088mm

二、熟料

坭埴是多熟料制品。坭埴的化学—矿物组成，使用性能和成型工艺等，主要取决于熟料的配方、熟料的用量、熟料的颗粒组成、熟料的成型方法和熟料的烧结程度。因此，熟料的制备是坭埴制造工艺的重要环节。

事先将部分原料合成与坭埴坯体化学组成大致相同的配合料，用可塑成型或半干压成型制成砖坯，经高温烧结使之成致密而不再收缩的熟料砖，然后粉碎成需要的一定大小的颗粒，作为坭埴熟料使用。熟料的另一来源是将熔炼玻璃后的坭埴皮，经过挑选，剔除玻璃质等污物后回收使用。

熟料的作用是：

- (1) 增加制品成型及干燥过程中的机械强度；
- (2) 减少制品的干燥和烧成收缩，保持制品的形状和尺寸；
- (3) 提高制品的致密度和热稳定性；
- (4) 因熟料经过高温烧结其物理化学反应基本完成，因而容易控制制品的物理化学性能。因此，对于熟料要求达到以下指标：

- (1) 吸水率小于10%；
- (2) 比重大于2.2；
- (3) 耐压强度大于29.4kPa；
- (4) 重收缩要小于3%；
- (5) 铁含量要低；
- (6) 物理化学性质稳定。

熟料的原料以高岭土为主要成分，占总含量的70%~80%左右。但由于高岭土可塑性差，结合力低，且不易烧结。所以配合料中往往引入15%~20%的结合粘土，以增加其可塑性和结合力；有时为促进高温烧结还引入3%~10%的长石。成型干燥后的熟料砖坯经1500~1550℃烧成，并保持15~20h，达到完全烧结。表1-4和表1-5分别列出了熟料实用配方和熟料砖坯烧成工艺曲线。

制造多熟料制品，在其它条件相同的情况下，改善制品性质最有效的可变因素是熟料的颗粒组成。在半干捣打法成型的多熟料的泥料中，作为结合剂的结合粘土只占15%~20%，因此熟料的堆积密度对坭埴的致密度有决定性的意义。颗粒组成应首先从熟料颗粒着手，使熟料的颗粒组成达到或接近最紧密堆积状态，按着理论堆积密度的原则，并且通过生产实践证明，可以采用三种粒级配合较为理想。粒级间遵循“两头大，中间小”的基本原则，采用0.60mm，0.30mm，0.15mm三种粒级颗粒，其配比为：0.60mm：0.30mm：0.15mm=40：