



# 浮法玻璃 工艺手册

FUFA BOLI  
GONGYI SHOUCHE

刘志海 李超 编著



化学工业出版社

# 浮法玻璃 工艺手册

FUFA BOLI  
GONGYI SHOUCHE

刘志海 李超 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

## 图书在版编目 (CIP) 数据

浮法玻璃工艺手册/刘志海, 李超编著. —北京:  
化学工业出版社, 2013. 6

ISBN 978-7-122-15891-8

I. ①浮… II. ①刘…②李… III. ①浮法玻璃-生  
产工艺-技术手册 IV. ①TQ171.72-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 282363 号

---

责任编辑: 常 青  
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 冯国庆  
装帧设计: 韩 飞

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司  
787mm×1092mm 1/16 印张 23¼ 字数 579 千字 2013 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 79.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

1940年英国皮尔金顿(Pilkington)公司开始对美国人W. Heal和Hitchcock于1902年申请的专利进行玻璃浮法成形工艺实验室探索研究,建立了“浮法工艺”初步概念;1952年建成浮法工艺试验线,取得了实质性成果,并于1953年申请了专利;之后,经过一系列的半工业化试验后,1957年在英国的圣海伦建成了第一条工业化生产线,1959年宣布浮法工艺成功并获得专利权。由于浮法工艺具有产品质量高、生产线规模大、连续作业周期长、易于实现机械化和自动化操作等优点,通过专利技术转让,浮法工艺在世界各地迅速推广,成为制造平板玻璃的主体技术。

我国玻璃浮法工艺研究始于1963年,1967年完成实验室研究工作;1967年12月在株洲建立中间试验线,进行了连续半工业试验,经历上百次的努力,成功地拉出厚6mm、原板宽度300~500mm的浮法玻璃,取得突破性进展。1971年将原洛阳玻璃厂压延线改造为我国第一条工业化浮法试验生产线,并于同年9月投产,1981年4月通过了国家鉴定。我国是世界上唯一没有购买皮尔金顿公司专利技术使用权而自行研发浮法工艺技术的国家。

目前,我国浮法玻璃生产线已达287条,产能达到9.5亿重量箱。为了使从事浮法玻璃生产和工艺技术研究的人员能全面地了解浮法玻璃有关技术工艺的知识,笔者在广泛调查的基础上,结合国内浮法玻璃发展的实际情况,编写了本书。

本书力求文字简明扼要、图文并茂、多列表格、查阅便捷、注重实用性,不仅叙述玻璃及相关材料的性质、功能、制备工艺,而且介绍设备及大量生产性数据。

本书共分10个部分:玻璃的性质、浮法玻璃原料及制备工艺、浮法玻璃熔窑及熔制工艺、浮法玻璃锡槽及成形工艺、浮法玻璃退火窑及退火工艺、浮法玻璃冷端及切装工艺、浮法玻璃保护气体及制备工艺、浮法玻璃缺陷及处理工艺、浮法玻璃检测、浮法玻璃“双低碳”技术。

本书在编写过程中得到了刘世民教授、赵洪力教授等业内专家的大力帮助,王建民、王丽萍、宋秋芝、王立坤、刘笑阳等提供了部分资料;高鹤、王彦彩等对书稿进行了校核。在此,谨向他们表示衷心的感谢!

浮法玻璃发展日新月异,新技术、新材料不断涌现,本书难免挂一漏万,不足之处,希望广大读者多加批评指正。

编 者  
2013年3月

# 目 录

<b>第 1 章 玻璃的性质</b> .....	1
1.1 玻璃概述 .....	1
1.1.1 玻璃的定义 .....	1
1.1.2 玻璃的分类 .....	1
1.1.3 玻璃的共性 .....	4
1.2 玻璃的物理性质 .....	4
1.2.1 玻璃的黏度 .....	4
1.2.2 玻璃的密度 .....	9
1.2.3 玻璃的表面张力 .....	11
1.3 玻璃的光学性质 .....	15
1.3.1 玻璃的光学常数 .....	15
1.3.2 玻璃的色散 .....	16
1.3.3 玻璃的折射率 .....	16
1.3.4 玻璃的反射、吸收和透过 .....	18
1.4 玻璃的力学性质 .....	19
1.4.1 玻璃的强度 .....	19
1.4.2 玻璃的硬度 .....	21
1.4.3 玻璃的弹性 .....	21
1.4.4 玻璃的脆性 .....	22
1.5 玻璃的热学性质 .....	23
1.5.1 玻璃的热膨胀 .....	23
1.5.2 比热容 .....	26
1.5.3 玻璃的应力 .....	27
1.5.4 玻璃的热稳定性 .....	31
1.5.5 玻璃的导热性 .....	32
1.6 玻璃的电学及磁学性质 .....	34
1.6.1 玻璃的电学性质 .....	34
1.6.2 玻璃的磁学性质 .....	35
<b>第 2 章 浮法玻璃原料及制备工艺</b> .....	36
2.1 浮法玻璃化学成分及原料 .....	36
2.1.1 浮法玻璃化学成分 .....	36
2.1.2 浮法玻璃原料分类 .....	36
2.1.3 玻璃的主要原料 .....	36
2.1.4 玻璃的辅助原料 .....	37
2.1.5 碎玻璃 .....	40
2.2 浮法玻璃原料选择及成分要求 .....	41
2.2.1 原料选取原则 .....	41
2.2.2 引入二氧化硅的原料 .....	42
2.2.3 引入氧化铝的原料 .....	44
2.2.4 引入氧化钙的原料 .....	46
2.2.5 引入氧化镁的原料 .....	47
2.2.6 引入氧化钠的原料 .....	49
2.2.7 引入氧化钾的原料 .....	52
2.2.8 原料颗粒度控制 .....	54
2.3 原料的加工及加工设备 .....	56
2.3.1 原料加工流程 .....	56
2.3.2 原料粉碎 .....	56
2.3.3 原料筛分 .....	63
2.4 粉料储存与均化 .....	67
2.4.1 粉料的储存 .....	67
2.4.2 粉料的均化 .....	68
2.5 配合料制备 .....	70
2.5.1 料单计算 .....	70
2.5.2 上料系统 .....	74
2.5.3 原料的称量 .....	81
2.5.4 原料的混合 .....	84
2.5.5 配合料输送和储存 .....	86
2.6 配合料质量检验及常见事故处理 .....	87
2.6.1 配合料质量检验 .....	87
2.6.2 配合料制备过程中常见事故及处理方法 .....	88
2.7 主要岗位及操作规程 .....	90
2.7.1 配料工的操作规程 .....	90
2.7.2 上料工的操作规程 .....	91
2.7.3 混合工操作规程 .....	92
2.7.4 带式输送机操作规程 .....	93

### 第3章 浮法玻璃熔窑及熔制工艺 ..... 94

3.1 浮法玻璃熔窑 ..... 94	3.4.4 玻璃形成过程的动力学 ..... 151
3.1.1 玻璃熔窑分类 ..... 94	3.4.5 浮法玻璃熔制温度制度 ..... 154
3.1.2 浮法玻璃熔窑整体结构 ..... 94	3.4.6 熔制工艺控制 ..... 156
3.1.3 投料系统 ..... 94	3.4.7 玻璃液澄清 ..... 159
3.1.4 熔制系统 ..... 98	3.4.8 玻璃液均化处理 ..... 164
3.1.5 热源供给系统 ..... 104	3.5 浮法玻璃熔窑保养与热修 ..... 167
3.1.6 废气余热利用系统 ..... 107	3.5.1 熔窑保养 ..... 167
3.1.7 排烟供气系统 ..... 111	3.5.2 熔窑热修 ..... 169
3.1.8 1000t/d 浮法玻璃熔窑设计 参数 ..... 113	3.6 浮法玻璃熔窑的冷修与烤窑 ..... 174
3.2 浮法玻璃熔窑用耐火材料 ..... 114	3.6.1 熔窑冷修 ..... 174
3.2.1 耐火材料的分类 ..... 114	3.6.2 放玻璃水 ..... 175
3.2.2 耐火材料的化学组成 ..... 115	3.6.3 烤窑 ..... 176
3.2.3 矿物组成 ..... 116	3.7 浮法玻璃熔窑事故及处理 ..... 184
3.2.4 耐火材料的组织结构 ..... 117	3.7.1 停电 ..... 184
3.2.5 浮法玻璃用耐火材料选用 ..... 125	3.7.2 停水 ..... 185
3.2.6 常用耐火材料性能指标 ..... 127	3.7.3 停油 ..... 185
3.3 浮法玻璃燃料 ..... 137	3.7.4 助燃风换向故障 ..... 185
3.3.1 天然气 ..... 137	3.7.5 换热器故障 ..... 185
3.3.2 发生炉煤气 ..... 138	3.7.6 油质发生变化 ..... 185
3.3.3 焦炉煤气 ..... 140	3.7.7 投料口出现冻料 ..... 186
3.3.4 重油 ..... 140	3.7.8 熔窑漏玻璃液 ..... 186
3.3.5 煤焦油 ..... 143	3.7.9 冷却装置漏水 ..... 186
3.3.6 水煤浆 ..... 143	3.7.10 锡槽断板停产 ..... 186
3.3.7 石油焦 ..... 143	3.8 主要岗位及操作规程 ..... 187
3.4 浮法玻璃熔制 ..... 145	3.8.1 投料工 ..... 187
3.4.1 浮法玻璃熔制过程 ..... 146	3.8.2 熔解工 ..... 188
3.4.2 硅酸盐形成和玻璃的形成 ..... 148	3.8.3 燃烧器工 ..... 189
3.4.3 硅酸盐形成过程的动力学 ..... 150	3.8.4 测温工 ..... 190
	3.8.5 保窑瓦工 ..... 190

### 第4章 浮法玻璃锡槽及成形工艺 ..... 192

4.1 锡槽 ..... 192	4.2.4 直线电机 ..... 203
4.1.1 分类 ..... 192	4.2.5 电加热 ..... 205
4.1.2 锡槽进口端结构 ..... 193	4.2.6 槽底风机 ..... 206
4.1.3 锡槽主体结构 ..... 196	4.2.7 锡槽排气装置 ..... 206
4.1.4 锡槽出口端结构 ..... 198	4.2.8 锡槽保护气体净化循环装置 ..... 206
4.2 锡槽设备 ..... 200	4.2.9 浮法玻璃擦锡装置 ..... 206
4.2.1 拉边机 ..... 200	4.2.10 浮抛介质 ..... 206
4.2.2 挡边器 ..... 202	4.3 浮法玻璃成形工艺 ..... 208
4.2.3 冷却器 ..... 203	4.3.1 成形机理 ..... 209

4.3.2	影响成形质量的因素	211	4.6.5	引板操作	228
4.3.3	薄玻璃成形	213	4.6.6	改板操作	229
4.3.4	厚玻璃成形	214	4.6.7	清理槽内杂质操作	231
4.4	工作原理	216	4.6.8	生产过程中设备更换操作	232
4.4.1	锡槽内锡液的流动	216	4.7	浮法玻璃成形事故及处理	233
4.4.2	玻璃带的热传递	217	4.7.1	脱边事故及处理	233
4.4.3	锡液的热交换	219	4.7.2	沾边事故及处理	234
4.4.4	锡槽内保护气体的流动	219	4.7.3	断板事故及处理	235
4.5	作业制度	219	4.7.4	拉边机卷机头事故及处理	235
4.5.1	温度制度	220	4.7.5	满槽事故及处理	236
4.5.2	气氛制度	222	4.7.6	停电事故及处理	236
4.5.3	压力制度	223	4.7.7	玻璃带异常事故及处理	236
4.5.4	锡液液面位置和锡液深度	224	4.7.8	锡槽气泡事故及处理	238
4.6	锡槽常规操作	224	4.7.9	其他事故及处理	238
4.6.1	锡槽烘烤及加锡	224	4.8	主要岗位及操作规程	239
4.6.2	锡槽冷修放锡	225	4.8.1	看量工	239
4.6.3	日常巡检	227	4.8.2	测温工	240
4.6.4	锡槽密封	227	4.8.3	锡槽操作工	241

## 第5章 浮法玻璃退火窑及退火工艺 ..... 242

5.1	浮法玻璃退火窑	242	5.2.9	超薄玻璃退火工艺	255
5.1.1	退火窑分区	242	5.3	浮法玻璃退火事故及处理	255
5.1.2	退火窑传动装置	245	5.3.1	玻璃板炸裂事故及处理	255
5.2	浮法玻璃退火工艺	246	5.3.2	翘曲	259
5.2.1	玻璃中应力的消除	247	5.3.3	生碴	260
5.2.2	退火区域及退火范围	248	5.3.4	裂口	261
5.2.3	退火温度与玻璃组成的关系	248	5.3.5	玻璃板多角(少角)	261
5.2.4	玻璃退火温度的测定	249	5.3.6	其他故障及处理方法	262
5.2.5	退火工艺及退火温度分区	249	5.4	岗位职责及操作规程	262
5.2.6	退火温度的计算	251	5.4.1	退火工岗位职责	262
5.2.7	退火标准	253	5.4.2	退火工日常检查事项	263
5.2.8	超厚玻璃退火工艺	254	5.4.3	退火工岗位操作规程	263

## 第6章 浮法玻璃冷端及切装工艺 ..... 265

6.1	检验和预处理	265	6.2.5	纵向掰断	273
6.1.1	玻璃带检验	265	6.2.6	玻璃落板装置	275
6.1.2	玻璃预处理	269	6.2.7	分片落板装置	276
6.2	切裁和掰断	270	6.3	表面保护、堆垛及装箱	277
6.2.1	切裁原理	270	6.3.1	表面保护	277
6.2.2	纵切	271	6.3.2	堆垛	278
6.2.3	横切	272	6.3.3	包装	280
6.2.4	横向掰断	273	6.4	主要岗位操作规程	282

6.4.1	看刀工	282	6.4.3	掰边工	284
6.4.2	理刀工	283	6.4.4	包装工	284
<b>第7章 浮法玻璃保护气体及制备工艺</b>					287
7.1	保护气体的组成及作用	287	7.3	氢气的制备	295
7.1.1	保护气体物化性质	287	7.3.1	水电解制氢	295
7.1.2	锡槽通入保护气体原因	287	7.3.2	氨分解制氢	297
7.1.3	保护气体组成变化对浮法玻璃性能影响	288	7.3.3	氢的净化	298
7.1.4	锡槽对保护气体要求	289	7.4	保护气体检验及注意事项	302
7.1.5	保护气体的通入	290	7.4.1	保护气体检验	302
7.2	氮气的制备	290	7.4.2	保护气体混合与输送	303
7.2.1	空气分离法理论	291	7.4.3	保护气站注意事项	304
7.2.2	空气分离法工艺流程	291	7.5	主要岗位及操作规程	304
7.2.3	氮气制备装置	292	7.5.1	制氮工	304
			7.5.2	制氢工	305
<b>第8章 浮法玻璃缺陷及处理工艺</b>					307
8.1	缺陷的分类	307	8.3.2	成形气泡	322
8.1.1	按形成部位分类	307	8.3.3	成形线道	323
8.1.2	按在玻璃中的位置分类	307	8.3.4	划痕及划伤	323
8.1.3	按显微结构分类	308	8.3.5	辊印缺陷	324
8.2	原料及熔化缺陷及处理工艺	308	8.3.6	玻璃板薄厚不均	324
8.2.1	固体夹杂物	308	8.3.7	雾点	324
8.2.2	气体夹杂物	314	8.4	其他缺陷及处理工艺	325
8.2.3	条纹及疖瘤	316	8.4.1	冷端切割缺陷	325
8.2.4	光学变形	318	8.4.2	玻璃发霉缺陷	325
8.3	成形及退火缺陷及处理工艺	318	8.4.3	包装纸纹	325
8.3.1	锡缺陷	318	8.4.4	白色斑点	325
<b>第9章 浮法玻璃检测</b>					327
9.1	质量标准及检测指标	327	9.2.4	外观质量	330
9.1.1	质量标准	327	9.2.5	弯曲度	333
9.1.2	质量检测	328	9.2.6	可见光透射比	334
9.2	质量要求及检测方法	329	9.3	浮法玻璃物化分析	334
9.2.1	尺寸偏差	329	9.3.1	气泡缺陷分析	334
9.2.2	对角线偏差	329	9.3.2	结石缺陷分析	336
9.2.3	厚度偏差和厚薄差	330	9.3.3	条纹和疖瘤缺陷分析	337
<b>第10章 浮法玻璃“双低碳”经济技术</b>					341
10.1	浮法玻璃“低碳经济”生产技术	341	10.1.3	新型燃料油处理技术	343
10.1.1	配合料粒化预热技术	341	10.1.4	富氧燃烧技术	344
10.1.2	熔窑全保温与强化密封技术	342	10.1.5	熔窑余热发电技术	345



10.1.6 助燃风用量控制技术 .....	346	10.2.2 在线热反射镀膜玻璃的生产 .....	353
10.1.7 废水的综合治理 .....	347	10.2.3 在线低辐射膜玻璃的生产 .....	357
10.1.8 烟气脱硫技术 .....	349	10.3 浮法玻璃基体着色 .....	358
10.1.9 烟气脱硝技术 .....	351	10.3.1 着色原理 .....	358
10.1.10 粉尘的综合治理 .....	351	10.3.2 主要着色剂 .....	359
10.2 浮法玻璃在线镀膜 .....	353	10.3.3 白玻转换为色玻工艺 .....	359
10.2.1 成膜机理 .....	353		

<b>参考文献</b> .....	361
-------------------	-----

# 第 1 章 玻璃的性质

## 1.1 玻璃概述

### 1.1.1 玻璃的定义

玻璃是由熔融物冷却硬化而得的非晶态固体。玻璃包括了玻璃态、玻璃材料和玻璃制品的内涵及特征。玻璃态是指物质的一种结构；玻璃材料指用作结构材料、功能材料或新材料的玻璃，如建筑玻璃、玻璃焊料等；玻璃制品指玻璃器皿、玻璃瓶罐等。玻璃材料和玻璃制品之间没有明显界限，如平板玻璃既可以称为建筑玻璃材料，也可以称为玻璃制品。

(1) 玻璃的广义定义 《材料科学技术百科全书》中定义为“玻璃是一类非晶态材料”；日本《新版玻璃手册》指出，玻璃为“表现出玻璃转变现象的非晶态物质”；扎齐斯基(Zarzycki)主编的《玻璃与非晶态材料》(《材料科学与技术丛书》第9卷)提出“玻璃只能指那些表现出玻璃转变现象的非晶态固体，除此之外的其他的非晶态可以称为无定形材料”。广义的玻璃包括单质玻璃、有机玻璃和无机玻璃。

(2) 玻璃的狭义定义 美国 ASTM 和德国的 DIN 对玻璃的定义为“玻璃是一种凝固时基本不结晶的无机熔融物”；《中国百科全书(轻工卷)》对玻璃的定义为“由于熔融物的过冷却，黏度增加所得具有机械固体性质的非晶态固体”；《简明大不列颠百科全书》中定义“若液态物质冷却到坚硬状态而没有任何结晶现象发生，就称该物质为玻璃态”；《中国大百科全书(化工卷)》中定义“在熔融时能形成连续网络结构的氧化物，如氧化硅、氧化硼、氧化磷等，其熔融体在冷却过程中黏度逐渐增大并硬化而不结晶的硅酸盐无机非金属材料”。狭义的玻璃仅指无机玻璃。

将以上狭义和广义的玻璃定义相比，两者相同之处在于玻璃不是晶体而是非晶态固体或无定形物体；不同之处在于，狭义定义中对玻璃的组成和制备做了限定，在组成方面只指无机物质，局限于氧化硅、氧化硼、氧化磷等，甚至专指硅酸盐，在制备方面限于熔体冷却法。

综合以上考虑，本书中的玻璃指的是“一种较为透明的固体物质；是通过高温熔融形成连续网络结构，经冷却固化后得到的非晶态硅酸盐类非金属材料”。

### 1.1.2 玻璃的分类

因玻璃的品种众多，所以玻璃的分类方法很多，常见的有按化学组成、应用和功能的不同进行分类。

#### 1.1.2.1 按化学组成分类

这是一种较为严谨的分类方法，该方法的特点是从名称上就可以直接反映出玻璃的主要组成和大概的结构、性质范围。通常玻璃按化学组成不同分为氧化物玻璃和非氧化物玻璃，玻璃的分类如图 1-1 所示。

(1) 非氧化物玻璃 非氧化物玻璃品种和数量很少，主要有硫系玻璃和卤化物玻璃。

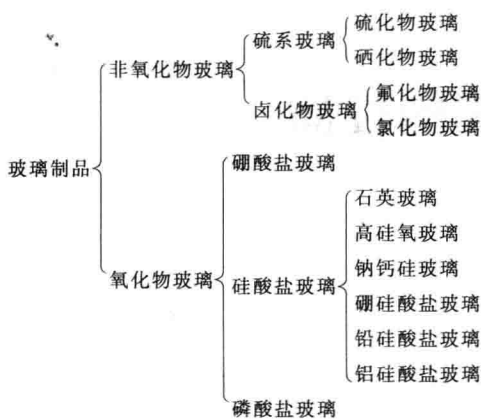


图 1-1 玻璃的分类

硫系玻璃是由除氧以外的第Ⅵ族元素为桥连接各种结构单元，其中阴离子多为硫、硒、碲等。硫系玻璃可截止短波光线而通过黄、红光，以及近、远红外光，其电阻低，具有开关与记忆特性。

卤化物玻璃结构中的连接桥是卤族元素。研究较多的是氟化物玻璃（如  $\text{BeF}_2$  玻璃、 $\text{GdF}-\text{BaF}_2-\text{ZrF}_4$  玻璃、 $\text{NaF}-\text{BeF}_2$  玻璃等）和氯化物玻璃（如  $\text{ZnCl}_2$  玻璃、 $\text{ThCl}_4-\text{NaCl}-\text{KCl}$  玻璃等）。卤化物玻璃的折射率低，色散低，多用作光学玻璃。

(2) 氧化物玻璃 氧化物玻璃是集合了所有借助氧桥形成聚合结构的玻璃，包括了当前已了解的大部分玻璃。这类玻璃在实际应用和理论研究上最为重要，大致可分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等。

① 硅酸盐玻璃指以  $\text{SiO}_2$  为基本成分，其品种多，用途广。通常按玻璃中  $\text{SiO}_2$  以及碱金属、碱土金属氧化物的不同含量，又分为以下几类。

a. 石英玻璃  $\text{SiO}_2$  含量大于 99.5%，热膨胀系数低，耐高温，化学稳定性好，透紫外光和红外光，熔制温度高、黏度大，成形较难。多用于半导体、电光源、光导通信、激光等技术和光学仪器中。

b. 高硅氧玻璃  $\text{SiO}_2$  含量约 96%，其性质与石英玻璃相似。

c. 钠钙硅玻璃 以  $\text{SiO}_2$  为主，还含有 15% 的  $\text{Na}_2\text{O}$  和 16% 的  $\text{CaO}$ ，其成本低廉，易成形，适宜大规模生产，其产量占实用玻璃的 90%。可生产玻璃瓶罐、平板玻璃、器皿、灯泡等。

d. 硼硅酸盐玻璃 又称耐热玻璃，以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  为主要成分。热膨胀系数小、耐热性能好、电绝缘性能和耐酸性能强，可以用于灯泡、电子管、理化实验仪器和光学透镜等。

e. 铅硅酸盐玻璃 主要成分有  $\text{SiO}_2$  和  $\text{PbO}$ ，具有独特的高折射率和高体积电阻，与金属有良好的浸润性，可用于制造灯泡、真空管芯柱、晶质玻璃器皿、火石光学玻璃等。含有大量  $\text{PbO}$  的铅玻璃能阻挡 X 射线和  $\gamma$  射线。

f. 铝硅酸盐玻璃 以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要成分，软化变形温度高，用于制作放电灯泡、高温玻璃温度计、化学燃烧管和玻璃纤维等。

② 硼酸盐玻璃以  $\text{B}_2\text{O}_3$  为主要成分，因氧化硼能与许多和二氧化硅不能形成玻璃的氧化物、氟化物等形成玻璃，故可以在较广泛的范围内根据需要调整性能，如高折射率、低色散、特殊色散的光学玻璃，高热膨胀系数的电真空封接玻璃，辐射计、测量仪器玻璃，防辐射玻璃等。

③ 磷酸盐玻璃以  $\text{P}_2\text{O}_5$  为主要成分，具有透紫外线、低色散等特点，但化学稳定性差，熔制时对耐火材料的侵蚀较大，可用作低色散光学玻璃或其他特种玻璃。磷酸盐玻璃由于其声子能量适中、对稀土离子溶解度高、稀土离子在其中的光谱性能好、非线性系数小，成为使用最广的激光玻璃介质。磷酸盐激光玻璃最早的研究开始于 20 世纪 70 年代，迄今为止，国内外先后开发了掺 Nd 磷酸盐玻璃、掺 Er 磷酸盐玻璃和掺 Yb 磷酸盐玻璃。

### 1.1.2.2 按应用分类

按玻璃用途分类是日常生活中普遍采用的一种分类方法，它的优点在于直接指明了玻璃的主要用途和使用性能，通常有以下几种类型。

(1) 建筑玻璃 分为普通建筑玻璃和装饰玻璃两大类，其中普通建筑玻璃包括平板玻璃、节能玻璃和安全玻璃等；装饰玻璃包括毛玻璃、彩色玻璃、花纹玻璃、印刷玻璃、冰花玻璃、激光玻璃和玻璃砖等。

玻璃作为建筑采光材料已经有 4000 多年的历史，随着现代科学技术和玻璃技术的发展及人们生活水平的提高，建筑玻璃的功能不再仅仅是满足采光要求，而是要具有能调节光线、保温隔热、建筑节能、安全（防弹、防盗、防火、防辐射、防电磁波干扰）、控制噪声、艺术装饰等特性。中空、电热、太阳能、夹层、钢化、离子交换、釉面装饰、化学热分解及阴极溅射等技术玻璃，已在人们的生产和生活中得到广泛的应用。

(2) 日用玻璃 狭义上日用玻璃包括瓶罐玻璃、器皿玻璃、保温瓶玻璃以及工艺美术玻璃等；广义上包括保温瓶、玻璃容器（食品、化工、医药、酒饮料瓶罐等）、玻璃器皿（包括压制、吹制及各类艺术玻璃制品）、玻璃仪器、拉管和玻璃镜片等。

(3) 仪器玻璃 在耐蚀、耐温方面有更高的要求，主要有高硅氧玻璃（ $\text{SiO}_2$  的质量分数大于 96%，用以替代石英玻璃作耐热仪器）、高硼硅仪器玻璃（用于耐热玻璃仪器、化工反应器、管道、泵等）、硼酸盐中性玻璃（ $\text{pH}=7$ ，用于注射器等）、高铝玻璃（ $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 20%~35%，用于燃烧管、高压水银灯、锅炉水表等）以及温度计玻璃等。

(4) 光学玻璃 光学玻璃是对折射率、色散、透射比、光谱透射率和光吸收等光学特性有特定要求，且光学性质均匀的玻璃。狭义的光学玻璃是指无色光学玻璃；广义的光学玻璃还包括有色光学玻璃、激光玻璃、石英光学玻璃、抗辐射玻璃、紫外红外光学玻璃、纤维光学玻璃、声光玻璃、磁光玻璃和光变色玻璃。光学玻璃可用于制造光学仪器中的透镜、棱镜、反射镜及窗口等。由光学玻璃构成的部件是光学仪器中的关键性元件。

(5) 电子玻璃 主要用于电子工业，主要包括液晶显示基板玻璃、电真空玻璃等，是制造液晶显示面板、玻壳、芯柱、排气管及封接玻璃材料。常用的电真空玻璃按热膨胀系数分为石英玻璃、钨组玻璃、铂组玻璃、过渡玻璃和焊料玻璃。

### 1.1.2.3 按功能分类

随着建筑业和玻璃制造业的发展，对玻璃的性能提出了更多更高的要求。除具备最基本的密封和采光性能外，根据玻璃的新功能可将建筑玻璃归纳为节能型、安全型、环保型、装饰型四大类。

(1) 节能型玻璃 提高保温性能，减少室内冷暖空调的负荷，如中空玻璃；减少阳光中红外线能对室内的辐射，降低夏天室内空调的负荷，如吸热玻璃和热反射膜玻璃；夏季反射室外的红外辐射，冬季反射室内的红外辐射，降低空调负荷，如低辐射玻璃。

(2) 安全型玻璃 为防止碎片伤人，减小碎片颗粒并使其没有尖锐棱角的钢化玻璃；将碎片黏结为整体，避免飞溅的夹层、夹丝、夹网玻璃；阻隔空气通道，防止火焰蔓延的防火玻璃。此外，还有防盗玻璃、防弹玻璃、防爆玻璃、贴膜玻璃等。

(3) 环保型玻璃 环保玻璃是能够清除粉尘污染，减少噪声污染、光污染以及其他有毒、有害物质污染的玻璃。主要包括有衰减噪声功能的夹层玻璃和中空玻璃；防止紫外线透

射的防紫外夹层玻璃；防眩光的减反射玻璃；对光污染有较好效果的无反射磨砂玻璃和减反射膜玻璃；防止电磁波干扰和防止信息泄露功能的电磁屏蔽玻璃；具有活化功能的自洁净玻璃。

(4) 装饰型玻璃 对建筑物室内外具有一定装饰效果的玻璃，如热反射玻璃、吸热玻璃、彩色夹层玻璃、彩釉玻璃、压花玻璃和贴膜玻璃。

### 1.1.3 玻璃的共性

玻璃作为非晶态固体的一种，其原子不像晶体那样在空间作远程有序排列，而近似于液体，具有近程有序。玻璃与固体一样能保持一定的外形，而不能像液体一样在自重作用下流动。玻璃的主要共性特征有各向同性、介稳性、无固定熔点、性质变化的可逆性和连续性。

(1) 各向同性 当玻璃中不存在内应力时，玻璃的物理性质如硬度、弹性模量、折射率、热膨胀系数等在各个方向都是相同的，而结晶态物质则为各向异性。玻璃的各向同性，起因于其质点排列的无规则和统计均匀性。

(2) 介稳性 熔体冷却转化为玻璃时，由于在冷却过程中黏度急剧增大，质点来不及作形成晶体的有规则排列，因而系统内能尚未处于最低值，玻璃处于介稳状态，在一定条件下它还具有自发发热转化为内能较低的晶体的倾向。

(3) 无固定熔点 熔体的结晶过程中，系统必有多个相出现，有固定熔点；熔体向玻璃体转变时，其过程是渐变的，无多个相出现，无固定的熔点，只有一个转化温度范围。

(4) 性质变化的连续性和可逆性 玻璃态物质从熔融状态到固体状态的性质变化过程是连续的和可逆的，其中有一段温度区域呈塑性，称“转变”或“反常”区域，在这区域内性质有特殊变化。由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性如图 1-2 所示。

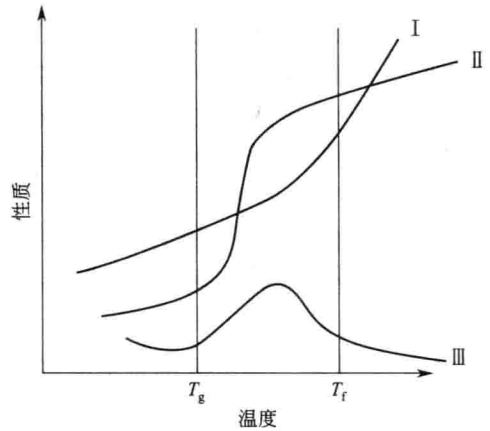


图 1-2 由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性

$T_g$ —玻璃退火温度上限； $T_f$ —软化温度

I—玻璃的电导率、比容、黏度等变化趋势；

II—玻璃的热容、膨胀系数、密度、折射率等变化趋势；

III—玻璃的热导率和弹性模量等变化趋势

## 1.2 玻璃的物理性质

### 1.2.1 玻璃的黏度

黏度是玻璃的一个重要物理性质，它贯穿于玻璃生产的全过程。在熔制过程中，石英颗粒的熔解、气泡的排除和各组分的扩散都与黏度有关。在熔化过程中，有时应用少量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，不同的成形方法与成形速率要求不同的黏度和料性；在退火过程中，玻璃的黏度和料性对制品内应力的消除速率都有重要作用。高黏度玻璃具有较高的退火温度，料性短的玻璃退火温度范围一般较窄。玻璃生产许多工序和性能都用黏度作为控制和衡量的标志（表 1-1）。

表 1-1 黏度与特性温度的关系

工艺流程		相应的黏度 /Pa·s	温度/°C		
			最大范围	一般范围	以 Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> 玻璃为例
玻璃形成	硅酸盐形成	10 <sup>5.25</sup> ~10 <sup>2.5</sup>		800~1000	800~1000
	玻璃液形成	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>1.5</sup>		1100~1300	1200
澄清	澄清	10	1000~1550	1500~1400	1460
	均化	10 <sup>1.5</sup>			1300
	冷却	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>3</sup>		1100~1050	1050
成形	开始成形	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>3</sup>	1350~850	1230~1070	1050
	抛光	10 <sup>2.7</sup> ~10 <sup>3.2</sup>			1055~996
	徐冷	10 <sup>3.2</sup> ~10 <sup>4.25</sup>			996~883
	拉薄堆厚	10 <sup>4.25</sup> ~10 <sup>5.75</sup>			883~769
	固形冷却	10 <sup>5.75</sup> ~10 <sup>10</sup>			769~600
热处理及其他	开始结晶	10 <sup>3</sup>			1070
	结晶过程	10 <sup>4</sup> ~10 <sup>5</sup>			960~870
	软化温度	3×10 <sup>6</sup> ~1.5×10 <sup>7</sup>		915~580	696
	变形温度	10 <sup>9</sup> ~10 <sup>10</sup>		700~550	680~640
	退火上限温度	10 <sup>12</sup>			570~540
	应变温度	10 <sup>13.5</sup>		716~500	510
	退火下限温度	10 <sup>14</sup>			480~450

### 1.2.1.1 黏度与温度关系

由于结构特性的不同，玻璃熔体与晶体的黏度随温度的变化有显著的差别。晶体在高于熔点时，黏度变化很小；当到达凝固点时，由于熔融态转变成晶态的缘故，黏度呈直线上升，玻璃的黏度则随温度下降而增大。从玻璃液到固态玻璃的转变，黏度是连续变化的，其间没有数值上的突变。

所有实用硅酸盐玻璃，其黏度随温度的变化规律都属于同一类型，只是黏度随温度的变化速率以及对应于某给定黏度的温度有所不同。图 1-3 表示两种不同类型玻璃的黏度-温度曲线。

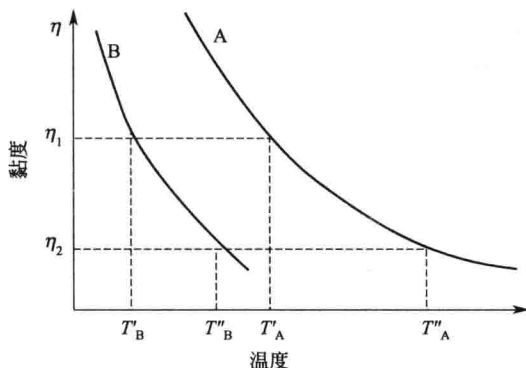


图 1-3 两种不同类型玻璃的黏度-温度曲线

这两种玻璃随着温度变化其黏度变化速率不同，称为具有不同的料性。曲线斜率大的玻璃 B 属于“短性”玻璃；曲线斜率小的玻璃 A 属于“长性”玻璃。如果用温度差来判别玻璃的料性，则差值  $\Delta T$  越大，玻璃的料性就越长，玻璃成形和热处理的温度范围就越宽广；反之就狭小。

此外，玻璃的硬化速率还取决于成形温度范围内的冷却速率，而影响玻璃冷却速率的因素有很多，如玻璃液的容量、与冷却介质接触的表面积、玻璃本身的透热性以及冷却介质的差异等。钠钙硅玻璃的黏度-温度数据见表 1-2，从表 1-2 中可看出，随着温度的下降，玻璃黏度的温度系数  $\Delta\eta/\Delta T$  迅速增大。

### 1.2.1.2 黏度与玻璃化学组成的关系

玻璃化学组成与黏度之间存在复杂的关系，氧化物对玻璃黏度的影响，不仅取决于该氧化物的性质，而且还取决于它加入玻璃中的数量和玻璃本身的组成。各常见氧化物对玻璃黏度的作用，可归纳如下。

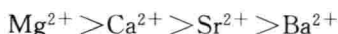
表 1-2 钠钙硅玻璃的黏度-温度数据

黏度/Pa·s	温度/℃	lg $\eta$	黏度范围/Pa·s	温度范围/℃	黏度系数/(Pa·s/℃)
10	1451	1.0			
$3.16 \times 10$	1295	1.5			
$10^2$	1178	2.0			
$10^3$	1013	3.0			
$10^4$	903	4.0	$10 \sim 10^2$	273	2.3
$10^5$	823	5.0	$10^3 \sim 10^4$	110	$8.2 \times 10$
$10^6$	764	6.0	$10^5 \sim 10^6$	59	$1.5 \times 10^4$
$10^7$	716	7.0	$10^7 \sim 10^8$	42	$2.3 \times 10^6$
$10^8$	674	8.0	$10^9 \sim 10^{10}$	30	$2.8 \times 10^8$
$10^9$	639	9.0	$10^{11} \sim 10^{12}$	24	$3.8 \times 10^{10}$
$10^{10}$	609	10.0	$10^{13} \sim 10^{14}$	16	$5.6 \times 10^{12}$
$10^{11}$	583	11.0			
$10^{12}$	559	12.0			
$10^{13}$	539	13.0			
$10^{14}$	523	14.0			

①  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等提高黏度。

② 碱金属氧化物降低黏度。

③ 碱土金属氧化物对黏度的作用较为复杂。一方面类似于碱金属氧化物，能使大型的四面体解聚，引起黏度减小；另一方面这些阳离子电价较高（比碱金属离子大一倍），离子半径又不大，故键力较碱金属离子大，有可能夺取小型四面体群的氧离子于自己周围，使黏度增大。前者在高温时是主要的，而后者主要表现在低温。碱土金属离子对黏度增加的顺序一般为：



④  $\text{PbO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$ 等降低黏度。

此外， $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 等都有增加低温黏度，降低高温黏度的作用。

### 1.2.1.3 黏度参考点

鉴于玻璃生产的需要，一般把生产控制常用的黏度点同“黏度-温度”曲线上数值相近的点联系起来，以反映出玻璃生产工艺中各个特定阶段的温度值，如图 1-4 所示。

(1) 应变点 大致相当于黏度为  $10^{13.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度，玻璃从该点黏度值以上，内部应力松弛已经停止，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( $T_g$ ) 相当于黏度为  $10^{12.4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度，又称玻璃化温度。高于此点玻璃进入黏滞状态，开始出现塑性变形，物理性能开始迅速变化。

(3) 退火点 大致相当于黏度为  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度，即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  $10^{10} \sim 10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度范围。对应于热膨胀曲线上最高点的温度，即膨胀软化温度。

(5) 软化温度( $T_i$ ) 相当于黏度为  $3 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度。表示玻璃自重软化状况的特征点，它与玻璃的密度和表面张力有关。密度约为  $2.5 \text{ g/cm}^3$  的玻璃相当于黏度为  $10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度。软化温度大致相应于操作温度的下限。

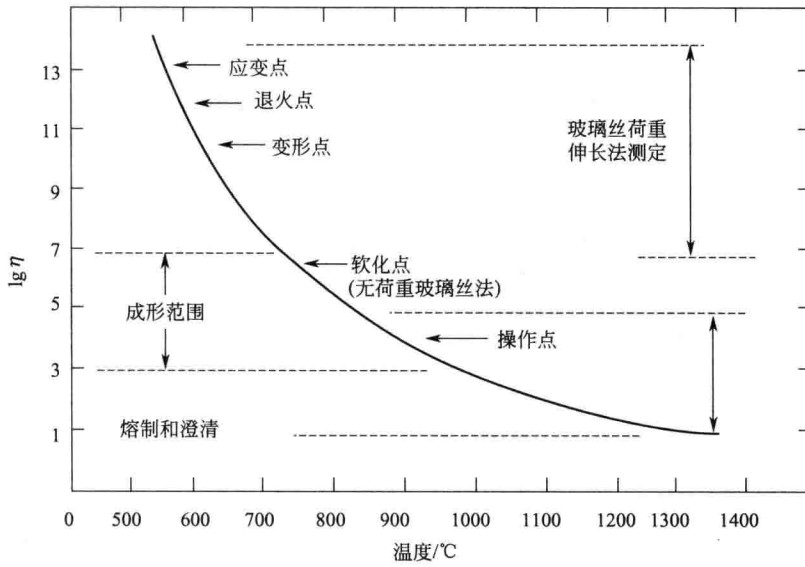


图 1-4 硅酸盐玻璃的黏度-温度曲线

(6) 成形操作范围 相当于成形时玻璃液表面的温度范围。从准备成形操作温度一直到能保持制品成形完成的温度为止，其范围与成形工艺的不同而稍有差别。操作范围的黏度一般为  $10^3 \sim 10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

(7) 熔制温度 相当于黏度为  $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度，在此温度下玻璃能按工艺要求进行熔制、澄清和均化。

表 1-3 为一些实用玻璃的“黏度-温度”数据。

表 1-3 一些实用玻璃的黏度-温度数据

项 目		含量/%				
		石英玻璃	高硅氧玻璃	高铝玻璃	硼硅玻璃	钠钙硅玻璃
化学组成	SiO <sub>2</sub>	99.9	96.0	62.0	81.0	73.0
	H <sub>2</sub> O	0.1				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.3	17.0	2.0	1.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3.0	5.0	13.0	
	Na <sub>2</sub> O			1.0	4.0	17.0
	MgO			7.0		4.0
	CaO			8.0		5.0
参考点(黏度)		温 度/°C				
操作点( $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )		—	—	1202	1252	1005
软化点( $10^{5.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )		1580	1500	915	821	696
退火点( $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )		1084	910	712	560	514
应变点( $10^{13.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )		956	820	667	510	743

#### 1.2.1.4 黏度的计算

在实际工作中，需要根据组成对玻璃黏度进行近似计算。计算方法有奥霍琴法、富尔切尔 (Fulcher) 法、博-洁涅尔 (Bo-Tephep) 法三种，这里仅以奥霍琴法为例进行介绍。

奥霍琴法适用于含有 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的钠钙硅玻璃系统玻璃，当 Na<sub>2</sub>O 在 12%~16%、CaO+MgO 在 5%~12%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 0~5%、SiO<sub>2</sub> 在 64%~80% 范围内时，可应用下列公式计算。



$$T_{\eta} = Ax + By + Cz + D \quad (1-1)$$

式中  $T_{\eta}$ ——该黏度值对应的温度；

$x, y, z$ —— $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO} + \text{MgO}$  (3%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数；

$A, B, C, D$ —— $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO} + \text{MgO}$  (3%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  的特性常数，随黏度值而变化，见表 1-4。

表 1-4 根据玻璃黏度值计算相应温度的常数

玻璃黏度 /Pa·s	系数数值				以 1% MgO 代替 1% CaO 时所引起 相应的温度提高/℃
	A	B	C	D	
$10^2$	-22.87	-16.10	6.50	1700.40	9.0
$10^3$	-17.49	-9.95	5.90	1381.40	6.0
$10^4$	-15.37	-6.25	5.00	1194.22	5.0
$10^{5.5}$	-12.19	-2.19	4.58	980.72	3.5
$10^6$	-10.36	-1.18	4.35	910.86	2.6
$10^7$	-8.71	0.47	4.24	815.89	1.4
$10^8$	-9.19	1.57	5.34	762.50	1.0
$10^9$	-8.75	1.92	5.20	720.80	1.0
$10^{10}$	-8.47	2.27	5.29	683.80	1.5
$10^{11}$	-7.46	3.21	5.52	632.90	2.0
$10^{12}$	-7.32	3.49	5.37	603.40	2.5
$10^{13}$	-6.29	5.24	5.24	651.50	3.0

如果玻璃成分中 MgO 含量不等于 3%，必须加以校正。

**【例 1】** 已知某玻璃成分为： $\text{SiO}_2$  74%， $\text{Na}_2\text{O}$  14%， $\text{CaO}$  6%， $\text{MgO}$  3%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  3%，试求黏度为  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度。

解：根据表 1-4 查得  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的各氧化物特性常数及已知的氧化物质量分数，代入式(1-1) 即可得：

$$T_{\eta=10^{12}} = -7.32 \times 14 + 3.49 \times (6+3) + 5.37 \times 3 + 603.40 \approx 548 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

**【例 2】** 已知某玻璃成分为： $\text{SiO}_2$  73%， $\text{Na}_2\text{O}$  15%， $\text{CaO}$  8%， $\text{MgO}$  1%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  3%，试求黏度为  $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度。

解：根据表 1-4 查得  $\eta=10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的各氧化物特性常数及已知的氧化物质量分数，代入式(1-1) 即可得：

$$T_{\eta=10^4} = -15.37 \times 15 - 6.25 \times (8+1) + 5.00 \times 3 + 1194.27 \approx 922 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

校正： $\text{MgO}$  实际含量比 3% 低 2%，查表 1-4 可知，黏度为  $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时，当 1%  $\text{MgO}$  被 1%  $\text{CaO}$  所取代时，温度将降低  $5^\circ\text{C}$ ，则温度共降低  $2 \times 5^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}$ ，因此：

$$T_{\eta=10^4} = 922.47 - 10 = 912 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

#### 1.2.1.5 黏度在生产中的应用

玻璃在熔制过程中，黏度相当于  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的温度（以钠钙硅玻璃为例相当于  $1451 \sim 1566^\circ\text{C}$ ），玻璃澄清时的黏度约为  $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。在澄清过程中，气泡的上升速度与黏度成反比，因而生产中常通过提高温度或引入澄清剂来降低黏度，达到加速玻璃的熔制效果和澄清过程。

在玻璃成形过程中充分利用玻璃黏度与温度的相互关系。手工压制时，为了保证玻璃液能流动到模具各处，适宜采用“慢凝固”的“长性”玻璃。对机械化高速成形的制品，为提