



# 材料工艺学

## ——玻璃工艺学

主讲人：韩高荣教授 赵高凌教授

2018年9月



# 内容

- 第一章 玻璃的定义、结构与性能
- 第二章 玻璃成分设计与配合料
- 第三章 玻璃形成与熔制工艺
- 第四章 **玻璃的成型工艺及热处理**
- 第五章 浮法玻璃的生产工艺与装备
- 第六章 瓶罐玻璃的生产工艺与装备
- 第七章 玻璃深加工与表面处理
- 第八章 新玻璃与新技术



# 玻璃的成型

玻璃的成形，是指熔融玻璃转变为具有固定几何形状制品的过程。

是极其复杂的多种性质不同作用的综合。其中，机械的和热的作用具有重要的意义。

## 成形的两个过程：

1、成形：赋予制品以一定的几何形状

决定因素：玻璃的流变性。即粘度、表面张力、可塑性、弹性以及这些性质的温度变化特征。

2、定形：制品的形状固定下来

决定因素：玻璃的热性质和周围介质影响下玻璃的硬化速度



# 玻璃的成型

玻璃的成形，是指熔融玻璃转变为具有固定几何形状制品的过程。

是极其复杂的多种性质不同作用的综合。其中，机械的和热的作用具有重要的意义。

分类：

**玻璃的热塑成形**（本章内容）

玻璃的冷成形，包括物理成形（研磨和抛光）、化学成形（高硅氧的微孔玻璃）。也称为玻璃的冷加工。

## 玻璃的黏度 (chap 4, p.88)

(1).概念:

在重力、机械力或者热应力等作用下，玻璃液中的结构单元相互间发生依次占据结构空位的流动，当作用力超过内摩擦阻力时，就能发生黏滞流动，用黏度来衡量。

(2).定义:

面积S的两平行液层，以一定的速度梯度 $\frac{dv}{dx}$ 移动时，需要克服的内摩擦阻力f。

$$f = \eta S \frac{dv}{dx}$$

式中 $\eta$ 为黏度，dPa·S



## 玻璃黏度与组成的关系

### 1) 氧硅比

$O/Si \uparrow$ , 玻璃网络解聚, 自由体积随之增大, 导致黏度 $\downarrow$

### 2) 键强

黏度随着阳离子与氧的键强 $\uparrow$ 而 $\uparrow$

当 $O/Si$ 比较大时, 硅氧四面体之间连接较少, 网络很大程度上依赖于R-O  
接连, 此时键强最大的 $Li^+$ 具有最高的黏度, 黏度按 $Li_2O \rightarrow Na_2O \rightarrow K_2O$ 递减。

$O/Si$ 比较小时, 顺序相反。

### 3) 离子极化

阳离子极化力大, 对氧离子极化变形大, 减弱硅氧键作用, 表现为黏度 $\downarrow$



## 玻璃黏度与组成的关系

### 4) 结构对称性

一定条件下，结构不对称就可能在结构中存在缺陷或弱点，使得黏度下降↓，例如硅氧键(Si-O)和硼氧键(B-O)的键强属于同一数量级，然而石英(SiO<sub>2</sub>)玻璃的粘度却比硼氧(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)玻璃大得多，这正是由于二者结构的对称程度不同所致。

### 5) 配位数

在电荷相同的条件下，随着阳离子配位数N上升，其增加对硅氧基团的积聚作用，促使粘度上升。



## 玻璃黏度与组成的关系

综上

- ①  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等提高粘度；
- ② 碱金属氧化物降低粘度；
- ③ 碱土金属氧化物对粘度的作用较为复杂。解聚在高温时是主要的，积聚作用主要表现在低温。碱土金属离子对增加粘度的顺序一般为：  
 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 。
- ④  $\text{PbO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$ 等降低粘度；



## 玻璃黏度与生产的关系

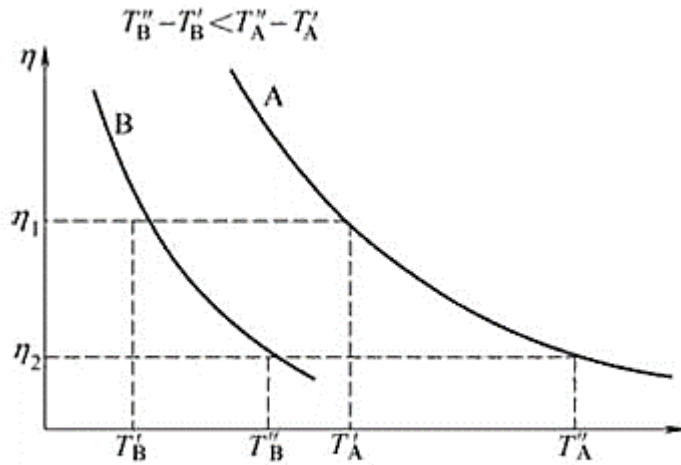


图4-8 两种玻璃组成的温度 黏度特性曲线图

“料性”的概念是粘度变化速率。变化速率大的玻璃B属于“料性短”玻璃，变化速率小的玻璃A属于“料性长”玻璃，即相同粘度变化，温差大的为“料性长”，具有更长的成形时间，一般采用 $\eta_1 = 10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}$ 和 $\eta_2 = 10^{7.6} \text{dPa}\cdot\text{s}$ 之间温差进行比较。图4-8中玻璃A温差大于玻璃B。



## 玻璃黏度与温度的关系

玻璃粘度与温度关系属于连续渐变过程，玻璃粘度与温度关系对玻璃制造和加工过程起着决定性作用，在玻璃加工制造过程中，必须严格遵守玻璃的温粘（温度-粘度）特性曲线，在温粘特性曲线上具有一系列特征温度点。



特征黏度点的表述及含义

黏度值 dPa·s	特征 黏度点	特征 符号	含义及解释
$10^{14.5}$	应变点	$T_{st}$	该温度以下，玻璃内部质点不能松弛，在该温度在3分钟内消除5%应力，其作为玻璃退火下限。
$10^{13.4}$	转变点	$T_g$	玻璃状态及性质发生剧烈变化的温度转折点，比如热容、密度、膨胀系数、电导率等性质。玻璃从脆固态转变成塑性状态。
$10^{13.0}$	退火点	$T_a$	退火上限温度，可以在3分钟内消除95%以上应力，实现质点快速移动。



---

$10^{11.5}$	膨胀软化点	$T_d$	空心及垂直玻璃制品在受热时，出现形态变形的起始温度，制品退火极限温度。
$10^{7.65}$	软化点	$T_s$	表征玻璃在自重状态的软化特征点，
$10^{4-6}$	液相线	$T_L$	液相线温度是以部分析晶样品中析出晶体熔融消失的方法来测定
$10^{5.0}$	流动点	$T_F$	玻璃在自身重力作用下展开的温度，评价釉烧熔温度及玻璃拉制成形温度；也是玻璃封接时，实现焊接的温度点。
$10^{4.0}$	工作点★	$T_w$	玻璃液能够供给成形时温度，成形温度范围为 $10^3 \sim 5 \text{dPa}\cdot\text{s}$ ，成形方法有拉制、压制、吹制、压-吹、浇铸浮法等。
$10^{2.0}$	熔融温度	$T_m$	可实现玻璃熔解和澄清，气泡可以排出的温度。

---

## 玻璃黏度与温度的关系

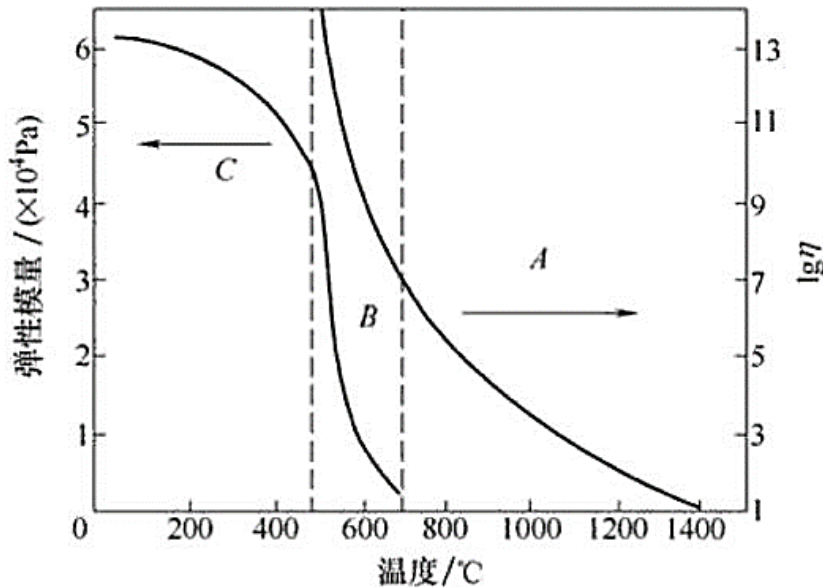


图4-4 Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 玻璃的弹性、黏度与温度的关系图

A区：温度较高，玻璃为典型黏性液体，弹性性质几乎消失，黏度仅取决于玻璃组成和温度

B区（转变区）：黏度和弹性模量随温度下降迅速增大，黏度除了和玻璃组成和温度外，还取决于时间。

C区：温度进一步减小，弹性模量增大，黏度流动变得非常小，黏度仅取决于玻璃组成和温度

## 玻璃的黏度

在玻璃制品生产中，成形过程是利用玻璃液的粘度为基础的

把熔制好的玻璃液冷却到成形所要求的可塑程度，利用这种适度的可塑性使成形的制品固定成形，而后以一定的冷却速度冷却，应用**玻璃粘度随温度变化的特性**使制品成形。

从粘度—温度曲线可以看出，在比较高的温度范围内，冷却开始时，其粘度的增长速度很缓慢，随着温度下降，粘度的温度梯度骤然增大，曲线呈弯曲状，当温度下降到 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 间粘度开始快速增长。

玻璃成形的粘度—温度范围应选择在曲线的弯曲部分，这时的玻璃液最适宜于成形。

成形方法不同时，其初始的成形粘度也不相同。例如，喷棉的成形温度高于拉丝的成形初始温度。

## 玻璃的表面张力

表面张力总是力图把物体的表面收缩成球状，这种特性在玻璃成形过程中起着极为重要的作用。

- 在吹制成形中，由于表面张力的作用，不用成形模就可以制得球状玻璃泡等
- 玻璃制品表面火焰抛光和玻璃制品爆口均是充分利用玻璃表面张力作用

玻璃的表面张力在高温时作用速度快，而在低温或高粘度时作用速度缓慢。如粘度为 $10^3$ 帕·秒时，表面张力的作用速度为几秒钟，在粘度为 $10^4$ 帕·秒时，作用速度为几分钟，在粘度为 $10^8$ 帕·秒时，作用速度为数小时。所以在较低温度时，表面张力对成形的影响不大。

# 玻璃成型原理



## 玻璃的表面张力

表面张力随温度降低而呈线性增加，而玻璃粘度随温度降低呈指数变化，因而两者在不同温度范围内对成形作用的大小是不同的

在大多数情况下，玻璃液的粘度和表面张力对制品的成形是有利因素。但有时也是降低产量和质量的重要因素之一。例如，窗玻璃上的玻璃筋、压花玻璃上的花纹清晰度等



## 弹性

### (1) 粘—弹性范围

玻璃在高温下是粘滞性液体而在室温下则是弹性固体。当玻璃从高温冷却到室温时，首先粘度成倍地增长，然后开始成为最初的弹性材料。继续冷却，弹性愈来愈比粘性重要。更进一步冷却，粘度增大到不能测量，就流动的观点来说，粘度已经没有意义了。玻璃由液体变为弹性材料的范围，称为粘—弹性范围。

弹性在这个范围就开始发生作用。玻璃在进入粘—弹性范围内，对瓶罐玻璃，粘度为 $10^5-6-10^{14}$ 帕秒。

### (2) 弹性对成型的作用

弹性可以立即恢复因应力作用的变形，所以弹性是不随时间而变化的。

(产生永久应力)

在弹性作用范围内，玻璃体才可能产生缺陷甚至破裂。

结论：弹性及消除弹性影响所需的时间，在成型操作中很重要。

## 玻璃的热学性质

玻璃的热性质是成形过程中影响热传递的主要因素，与玻璃的冷却速度以及成形的温度制度有极大的关系

玻璃的热膨胀：当玻璃成形时，玻璃液滴从粘弹体到固体状态，借助模具成形时，模具表面因受热膨胀，玻璃液滴此时处于收缩，两者之间存在1%~2%的差值，这样就在制品上产生残余应力，导致制品表面产生微裂纹。

玻璃的比热容决定着玻璃成形过程中需要放出的热量。

玻璃的热导率、表面辐射强度和透热性愈大，冷却速度就愈快，成形速度也就愈快

## 玻璃的热学性质

影响热传递，对玻璃的冷却和硬化速度以及成形的温度制度关系极大。

(1) **玻璃的比热**：决定着玻璃成形过程中需要放出的热量。随着温度的下降玻璃的比热减小。在高温下瓶耀玻璃的比热，在一定温度范围内，不随其组成发生明显变化。

(2) **玻璃的导热率**：表示单位时间内传热量。即决定了玻璃冷却的速度，导热率越大，玻璃的冷却速度愈大，成形的速度也就愈高。

(3) **玻璃的热膨胀性质**：

对玻璃中应力的产生和制品尺寸的公差有关。

在成形时，玻璃与模壁表面接触因冷却而发生收缩。玻璃表面产生张应力；模具因受热而膨胀；二者存在1—2%的差值。→**残余应力**

**注意** 玻璃成形时的允许公差及模形尺寸。

# 玻璃成型制度



确定制品的成型制度须确定的工艺参数：

成形温度范围；

各个操作工序的持续时间；

冷却介质和模具的温度。

依据

**玻璃液的粘度-温度曲线**（**玻璃液的粘度-时间曲线**）是确定成形制度工艺参数的主要依据。

**玻璃液的粘度-时间曲线**：在成形过程具体的热传递情况下，由玻璃的粘度-温度梯度  $\frac{\Delta\eta}{\Delta T}$  和玻璃液的冷却速度  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  来决定。

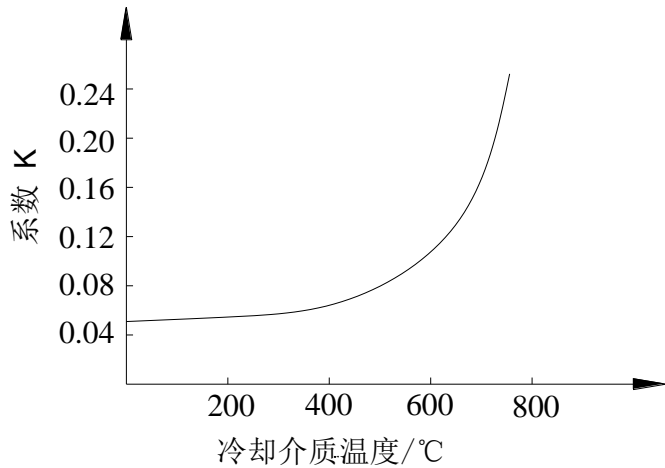


图 系数K与冷却介质温度的关系

对微量玻璃来说，其冷却速度为：

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = -\frac{CS}{Cp}(T - \theta)$$

玻璃质量 m 的冷却时间 t 为：

$$t = \frac{mCp}{SC} \ln \frac{T_1 - \theta}{T_2 - \theta} = \frac{1}{K} \ln \frac{T_1 - \theta}{T_2 - \theta}$$

式中K为计算系数。玻璃的比热越小，表面积和辐射系数越大，系数K也越大。当系数K增大时，玻璃的冷却速度也就更快。

玻璃液的粘度-温度梯度与玻璃液的组成有关。

玻璃液在成形过程中的冷却速度却受下列因素的影响：

- 成形的玻璃制品的质量m和表面积S
- 玻璃的比热Cp
- 玻璃制品成形开始的温度T<sub>1</sub>和成形终了的温度T<sub>2</sub>
- 玻璃的表面辐射强度(用辐射系数C表征)
- 玻璃的透热性(用在可见光谱红外区光能吸收系数K'表征)
- 玻璃所接触的冷却介质(空气或模具)的温度θ。



## 1 成形温度范围的确定

成形温度范围及工作粘度范围是以玻璃液应具有完整的流动性，在外力作用下易于成形，有一定的冷却硬化速度，而且不产生析晶和缺陷等。一般选择在玻璃的粘度—温度曲线的弯曲处。

**长性玻璃：**粘度—温度梯度较小，硬化速度较慢，成形的工作粘度范围较大，成形过程的时间较长。

在工业生产中，通过改变玻璃料性的长短来适应成形操作的特点和机速要求。

## 2 各个操作工序的持续时间

**依据：**玻璃的粘度—时间曲线上的 $\Delta\eta$ 值由相应的 $\Delta t$ 来确定。

**在给定的成形方法和给定的成形设备下应考虑：**

- 玻璃制品的重量与其表面积的比值
- 将玻璃压向模壁的有效压力
- 模型的材料、冷却情况等



### 3 冷却介质与模具的温度

除冷的衬碳模外，在成形之前，模具应加热到适当的操作温度。

#### 传热过程

模具吸热（玻璃） $\xrightarrow[\text{辐射}]{\text{对流}}$ 冷却介质

#### 结果

模具内表面温度呈周期性变化

**操作要点：** 模具从玻璃中吸取的热量和散失到冷却介质中的热量必须相等，即维持模型的温度制度恒定。

#### 影响因素

模具的厚度：较小时稳定的传热带不存在。

模具外表面的温度波动：影响内表面温度的变化。

模具内表面温度变化范围：影响着玻璃制品的质量。变化范围越大，制品的表面质量越差，特别是模型内表面温度低时不可避免会使玻璃表面形成裂纹和断纹。

# 玻璃成型方法



- 1、吹制法（瓶罐类）
- 2、压制法（烟缸、玻璃杯）
- 3、压延法（压花玻璃）
- 4、浇注法（光学玻璃）
- 5、拉制法（平板玻璃）
- 6、烧结法（泡沫玻璃）
- 7、喷吹法（玻璃微珠）
- 8、浮法（平板玻璃）
- 9、焊接法（仪器玻璃）

上述成形方法，按照制品形状产生的方法，可分为有模成形和无模成形两大类，有模成形又分为单侧模（吹制、离心成形）和双侧模（压制成形）



玻璃的热处理是指玻璃在软化温度到转变温度之间所进行的加热行为。

过程中玻璃的结构和性能往往能发生显著的变化。

**玻璃退火**是消除或减小玻璃中热应力至允许值的热处理过程。

**玻璃淬火**是在玻璃表面形成均匀分布的压应力的热处理过程，淬火能提高玻璃的机械强度和热稳定性。



## 玻璃的应力

### 原因

在生产过程中，玻璃制品经受激烈而又不均匀的**温度变化**，会产生热应力

融制不良会造成玻璃中的**不均匀区**，导致热学性质差异而产生应力。

{ 热应力  
结构应力  
机械应力



## 热应力

概念：玻璃中由于温度差而产生的应力

分类：暂时应力、永久应力



## 热应力

### 暂时应力:

当玻璃温度低于应变点( $\eta=10^{13.6}\text{Pa}\cdot\text{S}$ )时处于弹性变形温度范围( $\eta>10^{14}\text{Pa}\cdot\text{S}$ )即脆性状态时, 经受不均匀的温度变化时产生的热应力。

特点: 随温度梯度的产生而产生, 随温度梯度的消失而消失。

### 产生过程:

在温度低于应变点时, 玻璃内结构集团已不能产生粘滞性流动, 主要靠弹性松弛来消除应力。

### 性质

- 在温度低于应变点温度时, 温度梯度的产生导致玻璃弹性松弛而形成暂时应力;
- 温度急剧的变化产生的暂时应力若超过极限时会使制品破裂;
- 不能通过退火过程来消除暂时应力



## 热应力

### 永久应力

玻璃在高于其应变点时,温度梯度会引起玻璃结构变化,这种结构变化在低于应变点时产生并保持的热应力,在温度梯度消失后仍残留在内部,这种应力称为永久应力。

**特点:**温度梯度消失之后,永久应力不消失

- 在高于应变点的温度时,通过应力松弛的作用,温度梯度产生结构梯度,并在低于应变点时保持下来,形成永久应力。
- 通过缓慢降温,减小温度梯度,从而减小永久应力是可能的,这也是退火作用的本质。



## 结构应力

结构应力是因**玻璃化学组成不均匀**导致结构上不均匀而产生的应力，它属于永久应力。

温度达到常温后，由于不同膨胀系数的相邻部分收缩不同，使玻璃产生了应力。这种由于玻璃固有结构所造成的应力，显然是不能消除的

## 机械应力

机械应力是指外力在玻璃中引起的应力。外力去除时，机械应力也随即消失。



## 机械应力

机械应力是指外力在玻璃中引起的应力。外力去除时，机械应力也随之消失。



# 玻璃的退火

概念：

为了减小和消除玻璃的永久应力和提高玻璃的光学均匀性，要将玻璃放置在退火炉中在某一温度下保持足够长的时间后再以缓慢的速度冷却下来，以便不再产生超过允许范围的永久应力和暂时应力，这一过程称为玻璃的退火。

实质就是减小或消除应力并防止新的应力产生。

原理

在经过转变温度区域（ $T_g \sim T_f$ ）时，玻璃由典型的液态转变成脆性状态。 **$T_g$ 点以下的相当的温度**范围内玻璃分子仍然能够进行迁移，可以消除玻璃中的热应力和结构状态的不均匀性。同时因为粘度相当大，几乎不改变其外形。这段温度区域成为玻璃的退火区域，相应粘度在 $10^{12} \sim 10^{16} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。退火温度区域与玻璃粘度有关。





**应力松弛**：由于玻璃在应变点以上时具有粘弹性，它不能长时间承受各方向不平衡力的作用，玻璃内结构基团在力的作用下产生位移和变形，使温度梯度所产生的内应力得以消失。



## 玻璃的退火

一般规定玻璃制品在某一温度下能在15分钟内消除其全部应力或3分钟能消除95%内应力，称该温度为**退火上限温度**(其对应粘度点为 $\eta=10^{13.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ )；如果在16小时内才能全部消除或在3分钟内仅消除5%的应力，此温度称为**退火下限温度**(其对应粘度点为 $\eta=10^{14.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ )，在此温度以下玻璃就完全处于弹性体状态。

对一般工业玻璃而言，退火上限温度在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 之间，下限温度比上限温度低 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 左右。



## ■ 退火制度

玻璃的退火工艺过程包括四个阶段：**加热**、**保温**、**慢冷**及**快冷**。

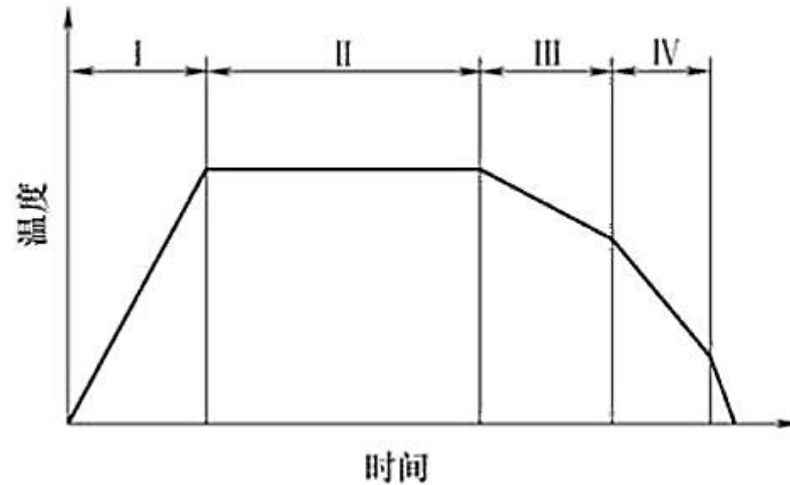


图11-7 玻璃制品退火的各个阶段

I —— 加热阶段    II —— 保温阶段

III —— 慢冷阶段    IV —— 快冷阶段

**一次退火**：玻璃制品成形后不冷却直接退火的工艺过程。

**二次退火**：玻璃制品成形后先冷却后加热再退火的工艺过程。



## 加热阶段:

加热中，外层压应力内层张应力，由于玻璃的抗压强度是抗张强度的10倍，速度可以较快。 $h_a=130/a^2(^{\circ}\text{C}/\text{min})$  a: 厚度

生产中速度取 $h_a$ 的15-20% 光学玻璃为5%

考虑表面微裂纹、缺陷、厚度均匀性及退火炉温度分布均匀性，一般工业中采用。

$$h_a = \frac{20}{a^2} - \frac{30}{a^2} (^{\circ}\text{C}/\text{min})$$

光学玻璃

$$h_a < \frac{5}{a^2} (^{\circ}\text{C}/\text{min})$$



## 均热阶段(保温阶段):

消除快速加热时对制品存在的温度梯度，并消除制品中固有的内应力。

温度和时间的确定

$$t=520 \times a^2/\Delta n \text{ 或 } 70a^2 - 20a^2$$

$\Delta n$ : 退火后允许存在的内应力

## 慢冷阶段

为了使制品在冷却后不再产生永久应力或仅产生微小的永久应力，冷却速度要求较慢，常采用线性降温。

在此阶段冷却速度的极限为 $\frac{10}{a^2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ ，每隔 $10^\circ\text{C}$ 冷却速度增加 $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，

可以下面公式计算

$$w_t = w_0 \left( 1 + \frac{\Delta t}{300} \right)$$

式中  $w_0$ ——开始冷却速度， $^\circ\text{C}/\text{min}$ ；  
 $w_t$ ——在 $t^\circ\text{C}$ 下冷却速度， $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。



## 快冷阶段

为提高生产效率、降低能耗，只要使该阶段的暂时应力不超过极限强度，可适当加快降温速度。

但在各工厂中，都采用较低的冷却速度，对于一般技术玻璃，采用此值的15%至20%



## 制定退火曲线使注意问题

1、加热阶段：保证压应力 $<$ 压应力极限。

慢冷阶段：降温速度同样须考虑玻璃的允许应力，结束时温度要低于或等于应变点温度。

快冷阶段：暂时应力不可超过抗张极限。

2、形状复杂、厚度大的制品的加热及冷却速度要慢；

3、多种制品共用退火窑是取退火温度低的数值作为退火温度，并延长保温时间；同组成不同规格的制品一起退火时，由薄制品确定退火温度，以免薄制品变形；由厚制品确定升温、降温的速度，以免厚制品破裂；

4、确定升降温速度要考虑退火窑温度不均匀性而适当取小值；

5、容易分相的玻璃制品退火时，退火温度不能过高，退火时间不能过长，次数要少。



## 玻璃的淬火

概念：

将玻璃制品加热到**转变温度以上**50-60℃，在冷却介质中急速冷却引起的热应力由于玻璃的粘滞流动而被松弛，当温度梯度消失后,松弛的应力转化为永久应力而造成表面均匀分布一层压应力层而提高玻璃的强度

- 风冷淬火
- 液冷淬火