不同澄清剂对中性医药玻璃澄清效果的影响

张晓雨[1,2],李常青[1,2],赵凤阳[1,2],石丽芬[1,2],仲召进[1,2],高 强[1,2]
(1. 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司,浮法玻璃新技术国家重点实验室,蚌埠 233010;
2. 硅基材料安徽省实验室,蚌埠 233010)

摘要:中性医药玻璃具有优异的化学稳定性和热稳定性,被广泛应用于药物、食品等包装领域。本文研究了氧化物澄清剂 CeO_2,卤化物澄清剂 NaCl 和复合澄清剂 NaCl-CeO_2、NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ 对中性医药玻璃澄清效果的影响,定量分析了气泡熔占比、气泡个数、气泡平均直径的变化规律,探究出适用于中性医药玻璃的澄清剂。研究结果表明,中性医药玻璃液中加入 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ 后,气泡熔占比较低,气泡个数较少,气泡平均直径较大,添加 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ 时澄清效果要优于 NaCl 和 CeO_2。当加入 0.4%(质量分数)NaCl-0.20%(质量分数)CeO_2-0.005 0%(质量分数)$NaNO_3$ 时,在升温至 1 550 ℃后 3 h 内,中性医药玻璃液的气泡熔占比降至 0.6%,气泡个数减少到 3 个,气泡平均直径为 0.60 mm,澄清效果较佳。

关键词:中性医药玻璃;澄清剂;气泡熔占比;气泡个数;气泡平均直径
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3952-08

Effects of Different Refining Agents on Clarification Effect of Neutral Pharmaceutical Glass

ZHANG Xiaoyu[1,2], *LI Changqing*[1,2], *ZHAO Fengyang*[1,2], *SHI Lifen*[1,2], *ZHONG Zhaojin*[1,2], *GAO Qiang*[1,2]
(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, CNBM Research Institute for Advanced Glass Materials Group Co., Ltd., Bengbu 233010, China; 2. Silica-Based Materials Laboratory of Anhui Province, Bengbu 233010, China)

Abstract: Due to its excellent chemical stability and thermal stability, neutral pharmaceutical glass is widely used in pharmaceutical, food and other packaging fields. In this paper, the effects of oxide refining agent CeO_2, halide refining agent NaCl, and compound refining agent NaCl-CeO_2 and NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ on the clarification effect of neutral pharmaceutical glass were studied. The changes of area fraction, number of bubbles, and mean bubble size were quantitatively analyzed, and the refining agent suitable for neutral medical glass was explored. The research results show that after adding NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ to the neutral pharmaceutical glass liquid, the area fraction and number of bubbles are smaller, and the mean bubble size is larger. Thus, the clarification effect of adding NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ is better than adding NaCl and CeO_2. When 0.4% (mass fraction) NaCl-0.20% (mass fraction) CeO_2-0.005 0% (mass fraction) $NaNO_3$ is added, within 3 h after the temperature raising to 1 550 ℃, the area fraction of neutral pharmaceutical glass is reduced to 0.6%, the number of bubbles is reduced to 3, and the mean bubble size is 0.60 mm, the clarification effect is better.

Key words: neutral pharmaceutical glass; refining agent; area fraction; number of bubbles; mean bubble size

0 引 言

近年来,随着我国制药行业的高速发展,医药玻璃由于具有诸多优良性能[1-2],如透明性、光洁性、阻隔性、化学稳定性、耐温性、遮光性、相容性、再生性等,成为众多医药产品和生物制剂不可替代的包装材料,被广泛应用于疫苗、高端输液剂、抗生素、普粉、冻干、血液、生物制剂等药品包装。医药玻璃按成分可分为钠钙玻璃和硼硅玻璃,其中 B_2O_3 含量为 8% ~12%(质量分数)的中硼硅玻璃是国际上常说的中性医药玻璃,被

收稿日期:2022-08-15;**修订日期**:2022-09-15
基金项目:安徽省自然科学基金(2008085ME173);安徽省科技重大专项(202003a05020004);安徽省重点研究与开发计划(202004a05020031);中国建材集团原创技术策源地"揭榜挂帅"项目(2021YCJS03)
作者简介:张晓雨(1995—),女,助理工程师。主要从事特种玻璃的研究。E-mail:2941284620@qq.com

公认为是安全包装材料[3-4]。

气泡是玻璃熔制过程中比较常见的一种缺陷。气泡的存在会极大影响玻璃的均一性、热稳定性、机械性能及透光性,澄清过程即排出可见气泡的过程。中性医药玻璃气泡熔占比高且气泡个数多,气泡上升速率低,澄清相对困难[5-6]。气泡上升速率(v_p)如式(1)所示[7-8]。

$$v_p^2 = \frac{4}{3C_D}\frac{\rho_1 - \rho_D}{\rho_1} g d_p \tag{1}$$

式中:ρ_1 和 ρ_D 分别为液体和空气的密度;g 为重力加速度;d_p 为气泡直径;C_D 为阻力系数。

从式(1)可以看出,气泡上升速率的平方与气泡直径成正比,与阻力系数成反比。由于液体黏度与阻力成正比,那么气泡上升速率与玻璃液的黏度成反比[7]。因此,要想达到澄清效果,可以通过降低玻璃液黏度和增大气泡直径两种方法来实现。

本文选用添加澄清剂的方式来提高玻璃液澄清效果,根据作用机理可将澄清剂分为:(1)氧化物澄清剂,主要有 SnO_2、CeO_2 等;(2)硫酸盐型澄清剂,主要是 Na_2SO_4、$BaSO_4$;(3)卤化物澄清剂,主要有氟化物、NaCl、NH_4Cl 等;(4)复合澄清剂,主要利用协同效应和叠加效果,充分发挥复合澄清优势,可达到持续澄清的效果,显著增强澄清能力,是单一澄清剂无法比拟的[9-10]。

本文选用了氧化物澄清剂 CeO_2,卤化物澄清剂 NaCl 和复合澄清剂 NaCl-CeO_2、NaCl-CeO_2-$NaNO_3$,通过定量分析熔化过程中气泡面积与熔化面积的比例(简称"气泡熔占比")、气泡个数和气泡平均直径的变化规律,研究不同澄清剂对中性医药玻璃液澄清效果的影响。

1　实　验

1.1　原料及设备

玻璃基础组成如表 1 所示。在保持玻璃基本组成不变的情况下,添加不同种类、不同含量的澄清剂进行中性医药玻璃澄清效果的研究。添加的玻璃澄清剂为 CeO_2、NaCl、NaCl-CeO_2 和 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$,具体见表 2,其中 A-1 ~ A-6 中添加不同含量氧化物澄清剂 CeO_2,B-1 ~ B-6 中添加不同含量卤化物澄清剂 NaCl,C-1 ~ C-3 中添加不同含量复合澄清剂 NaCl-CeO_2,C-4 ~ C-6 中添加不同含量复合澄清剂 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$。

表 1　玻璃样品组成

Table 1　Composition of glass sample

Composition	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	$Na_2O + K_2O$	$BaO + CaO + ZrO_2$
Mass fraction/%	70 ~ 80	10 ~ 15	1 ~ 10	5 ~ 10	1 ~ 10

表 2　澄清剂组成

Table 2　Composition of refining agent

Sample No.	Mass fraction/%		
	CeO_2	NaCl	$NaNO_3$
A-1	0.05	0	0
A-2	0.10	0	0
A-3	0.15	0	0
A-4	0.20	0	0
A-5	0.25	0	0
A-6	0.30	0	0
B-1	0	0	0
B-2	0	0.2	0
B-3	0	0.4	0
B-4	0	0.6	0
B-5	0	0.8	0
B-6	0	1.0	0
C-1	0.10	0.2	0
C-2	0.20	0.4	0
C-3	0.30	0.6	0

续表

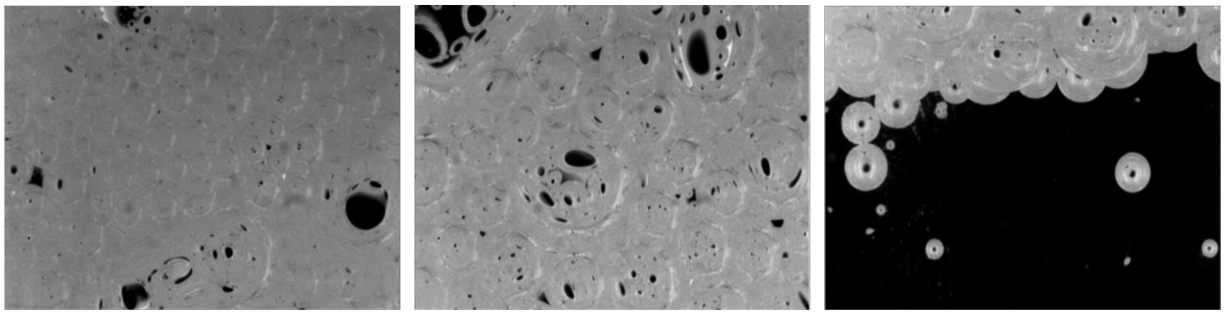
Sample No.	Mass fraction/%		
	CeO_2	NaCl	$NaNO_3$
C-4	0.10	0.2	0.002 5
C-5	0.20	0.4	0.005 0
C-6	0.30	0.6	0.007 5

1.2　性能测试

使用捷克 GLASS SERVICE 公司生产的高温熔融观察系统来观察试验过程。利用仪器的高温炉体对玻璃配合料进行加热熔融,最高可加热至 1 700 ℃,同时利用仪器的图像采集系统来观察和记录不同温度下玻璃熔融过程的状态,最后通过对记录的数据信息进行处理,可得到玻璃液熔融状态时的气泡熔占比、气泡个数和气泡平均直径。该系统程序设置初始温度为 500 ℃,炉体内样品加热至 1 600 ℃,持续保温 3 h 后,再进行降温,随后取出样品。

2　结果与讨论

由于中性医药玻璃组成中 SiO_2、Al_2O_3 的含量多,熔制温度达 1 540 ~ 1 600 ℃,图 1 是加入了复合澄清剂 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ 后中性医药玻璃液的高温观察图像。由图 1 可以看出,该玻璃液中气泡开始明显减少的初始温度主要在 1 550 ℃,所以将 1 550 ℃作为初始点,观察 3 h 内玻璃液的气泡熔占比、气泡个数和气泡平均直径,并借此判断其澄清效果。其中,气泡熔占比从 0 min 开始统计,气泡个数和气泡平均直径均从气泡个数达到最大值的时间点进行统计,由于石英坩埚失透后无法获取数据,因此试验数据的最后一个点为石英坩埚失透点[11-12]。



(a) 1 500 ℃　　(b) 1 550 ℃　　(c) 1 600 ℃

图 1　不同温度下中性医药玻璃液的高温观察图像

Fig. 1　High temperature observation images of neutral pharmaceutical glass at different temperatures

2.1　CeO_2 对澄清效果的影响

CeO_2 是一种常用的氧化物澄清剂,其澄清机理为:CeO_2 为变价氧化物,在温度高于 1 300 ℃时会分解出 O_2,随着温度升高,从 CeO_2 的化学结合键中分离出的 O_2 越多,释放出的 O_2 扩散到周围[13],使玻璃液中气泡的气体分压降低,体积增大,气泡加速上升[7-8],达到好的澄清效果,反应式为

$$Ce^{4+} + 1/2O^{2-} \longrightarrow Ce^{3+} + 1/4O_2 \qquad (2)$$

图 2 是不同 CeO_2 含量样品气泡熔占比的变化。从图 2 中可以看出,加入澄清剂后,当温度达到 1 550 ℃后玻璃液中气泡熔占比开始呈下降趋势。在澄清 3 h 后,A-1 ~ A-6 对应的气泡熔占比分别下降至 10.6%、

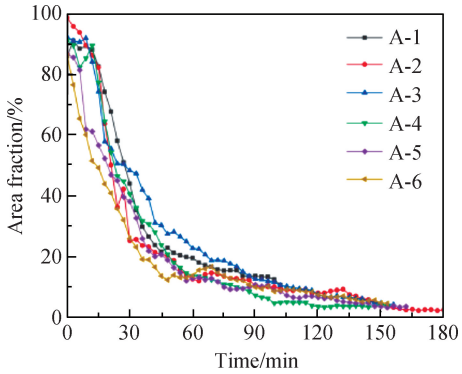


图 2　不同 CeO_2 含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡熔占比的变化

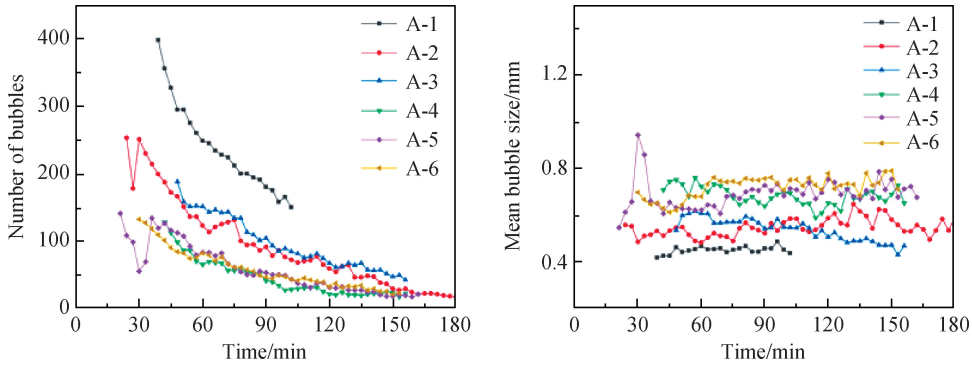
Fig. 2　Changes of area fraction of samples with different content of CeO_2 from 1 550 ℃ within 3 h

2.4%、4.2%、3.7%、3.5%、4.5%。这是因为高温下 CeO_2 释放出的 O_2 使玻璃液中形成大量的小气泡,在表面能作用下,小气泡富集长大后上升,气泡上升过程中与玻璃液中的大气泡结合,增加气泡体积,加速排出,但玻璃液的黏度较大,仍有少量小气泡残留在玻璃液中[14]。

图 3(a)是不同 CeO_2 含量样品气泡个数的变化。从图 3(a)中可以看出,加入澄清剂后,气泡个数随时间延长呈减小趋势。A-1 的气泡个数从 398 个减少至 150 个,A-2 的气泡个数从 253 个减少至 18 个,A-3 的气泡个数从 188 个减少至 42 个,A-4 的气泡个数从 128 个减少至 22 个,A-5 的气泡个数从 108 个减少至 21 个,A-6 的气泡个数从 132 个减少至 23 个。

图 3(b)是不同 CeO_2 含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡平均直径的变化。从图 3(b)中可以看出,加入澄清剂后,随含量增加,气泡平均直径几乎不断增大。这是由于添加的 CeO_2 较多时,样品在高温时放出的气体更多,更容易形成大气泡。从样品自身来看,气泡平均直径变化不大,大部分在 0.4 ~ 0.8 mm。当样品在1 550 ℃保温 3 h 时,A-1 ~ A-6 气泡平均直径分别为 0.43 mm、0.62 mm、0.47 mm、0.65 mm、0.66 mm、0.71 mm。随着 CeO_2 含量的增加,释放出的 O_2 越多,气泡平均直径越大,越有利于样品的澄清。

从图 2 和图 3 综合来看,A-4 的气泡熔占比降至 3.7%,气泡个数从 128 个减少至 22 个,气泡平均直径从 0.71 mm 减小至 0.65 mm,由此认为 A-4 的澄清效果较佳。



(a) Number of bubbles　　(b) Mean bubble size

图 3　不同 CeO_2 含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡个数和气泡平均直径的变化

Fig. 3　Changes of number of bubbles and mean bubble size of samples with different content of CeO_2 from 1 550 ℃ within 3 h

2.2　NaCl 对澄清效果的影响

NaCl 是高温挥发型澄清剂,沸点是 1 413 ℃,在高温时会挥发,从玻璃液中扩散到周围气泡里,使气泡体积增大[15-16],气泡上升速率增加。图 4 是不同 NaCl 含量样品气泡熔占比的变化。从图 4 中可以看出,随 NaCl 含量的增加,在温度上升至 1 550 ℃后的 3 h 内,气泡熔占比不断下降,前 30 min 下降明显。B-1 ~ B-6 的气泡熔占比分别下降至 9.6%、8.7%、2.3%、0.3%、0.6%、1.2%。NaCl 含量较多时,自身气化效果较好的同时,降低玻璃液黏度的效果更为明显,更容易排出气泡。

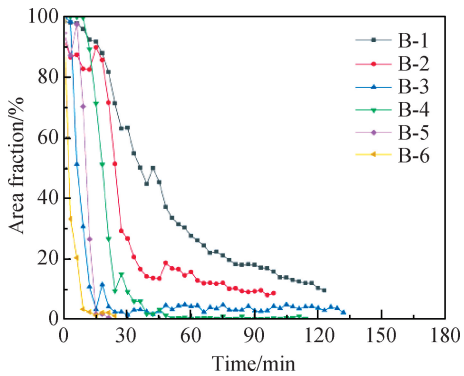
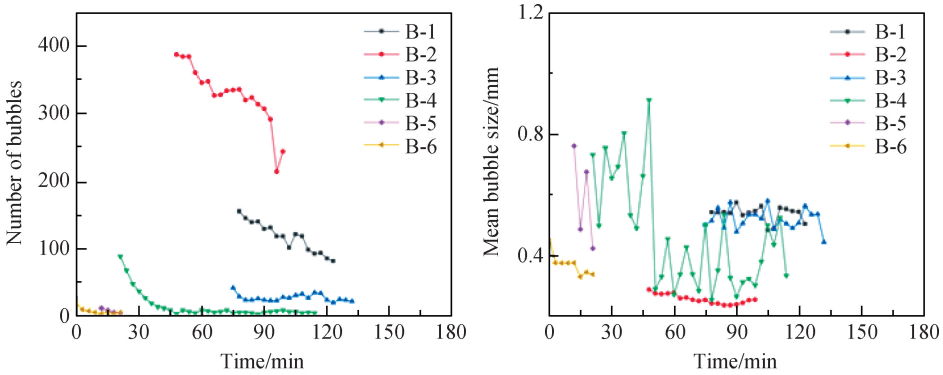


图 4　不同 NaCl 含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡熔占比的变化

Fig. 4　Changes of area fraction of samples with different content of NaCl from 1 550 ℃ within 3 h

图 5(a)显示了不同 NaCl 含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡个数的变化。从图 5(a)中可以看出,在 1 550 ℃开始后 3 h 内,气泡个数随澄清时间延长呈减少趋势。B-2 和 B-3 气泡个数分别从 156 个减少至 82 个,389 个减少至 245 个。B-4 的气泡个数从 89 个减少至 5 个,B-5 的气泡个数从 12 个减少到 6 个,B-6 的气泡个数从 19 个减少到 6 个,澄清效果显著。

图 5(b)是不同 NaCl 含量样品从 1 550 ℃开始保温 3 h 气泡平均直径的变化。从图 5(b)中可以看出,随着 NaCl 含量的增加,前 30 min 气泡平均直径呈下降趋势。添加不同含量的 NaCl 后,B-1 气泡平均直径从 0.55 mm 减小至 0.50 mm,B-2 气泡平均直径从 0.29 mm 减小至 0.26 mm,B-3 气泡平均直径从 0.50 mm 减小至 0.44 mm,B-4 气泡平均直径从 0.73 mm 减小至 0.33 mm,B-5 气泡平均直径从 0.76 mm 减小至 0.43 mm,B-6 气泡平均直径从 0.46 mm 减小至 0.33 mm。因此,从气泡熔占比、气泡个数和气泡平均直径可知,B-5 玻璃液中的气泡在较短时间内被完全排出,澄清效果较佳。对比 B-4 与 A-4 澄清效果,NaCl 作澄清剂时玻璃液中气泡熔占比较小,气泡个数减少较快,气泡平均直径较大,相对于 CeO_2 作澄清剂时澄清效果较佳。



(a) Number of bubbles　　(b) Mean bubble size

图 5　不同 NaCl 含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡个数和气泡平均直径的变化

Fig. 5　Changes of number of bubbles and mean bubble size of samples with different content of NaCl from 1 550 ℃ within 3 h

2.3　NaCl-CeO_2 和 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ 对澄清效果的影响

单一澄清剂使用量往往都有临界值,达到临界值后再添加用量会影响澄清效果。添加 NaCl 时澄清效果较佳,但添加量较大时会侵蚀耐火材料,因此考虑以部分 CeO_2 来替代 NaCl 形成复合澄清剂。为了防止 CeO_2 用量较多时造成玻璃着色,加入 $NaNO_3$ 组合使用,同时 $NaNO_3$ 自身的分解温度为 380 ℃,分解后会释放出 O_2、NO 和 NO_2,使玻璃液中的气泡数量变多,气泡平均直径增大,同时 Na^+ 可以进一步降低玻璃黏度,有助于玻璃澄清[17-18]。NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ 作为复合澄清剂使用时,CeO_2 自身排出 O_2 的同时,NaCl 也会自身气化,使气泡体积增加更多,气泡上升速率增加,降低玻璃液的黏度,使澄清效果更好。两种澄清过程互不干扰,起作用时甚至可能会使气泡体积更大,气泡排出速度加快[19]。

图 6 是不同复合澄清剂含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡熔占比的变化。由图 6 可以看出,保温 3 h 内 C-1 ~ C-6 的气泡熔占比分别可降至 0.8%、2.8%、1.4%、2.8%、0.6%、1.9%。除 C-1 外,随时间延长,其余样品的气泡熔占比都呈先下降后平缓的趋势,这是由于一定时间范围内,CeO_2 和 NaCl 迅速氧化和气化,同时 NaCl 减少黏度,使气泡上升速率增加,CeO_2 和 NaCl 反应完成后,气泡上升缓慢甚至不再上升。30 min 内,C-5 的气泡几乎排尽。C-1 在保温 2 h 后,气泡熔占比又开始增大,然后迅速减小。这是由于 CeO_2 和 NaCl 在短时间内放出较多的气体,使气泡体积增加,气泡上升速率迅速增加,气泡熔占比不断下降,直至趋于平缓;NaCl 含量较少,随后剩余的 CeO_2 被消耗放出 O_2,增加气泡个数和体积,气泡熔占比上升,同时随着气泡个数和体积不断增大,气泡上升速率增加,排出较多,气泡熔占比下降直至平缓。

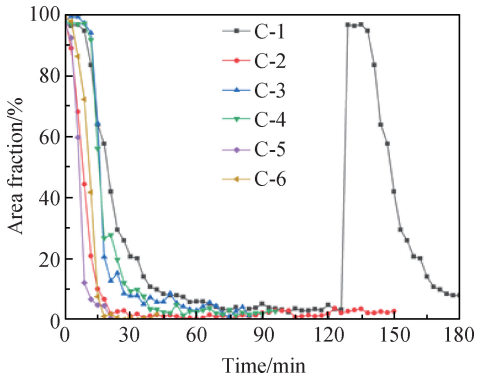
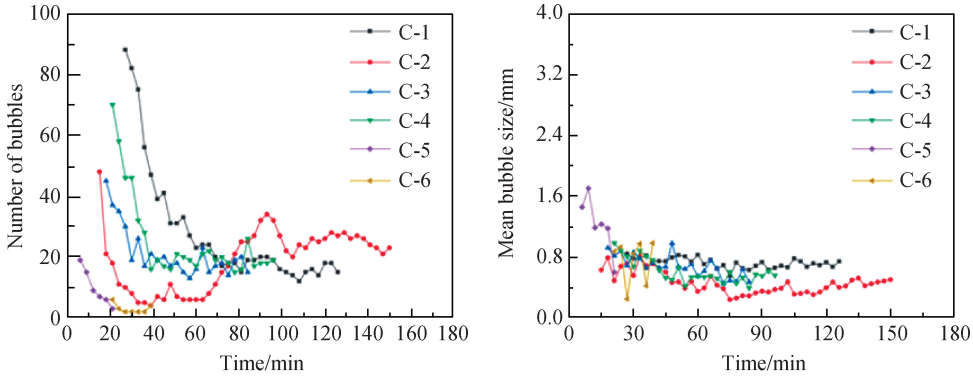


图 6　不同复合澄清剂含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡熔占比的变化

Fig. 6　Changes of area fraction of samples with different content of compound refining agent from 1 550 ℃ within 3 h

图 7(a)是不同复合澄清剂含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡个数的变化。从图 7(a)中可以看出,C-1 ~ C-6 气泡个数分别从 88 个减少至 15 个,48 个减少至 23 个,45 个减少至 15 个,70 个减少至 19 个,19 个减少至 3 个,6 个减少至 4 个。C-2 气泡个数先减少后略微增加,这是由于 NaCl 和 CeO_2 含量较多,NaCl 消耗完后,剩余的 CeO_2 放出 O_2,使气泡个数增加。除此之外,其他样品的气泡个数随保温时间的增加而减少。可以看出,C-5 和 C-6 气泡个数较少,保温 40 min 内,气泡个数几乎为 0。

图 7(b)显示了不同复合澄清液含量样品从 1 550 ℃开始保温 3 h 气泡平均直径的变化。从图 7(b)中可以看出,C-1 ~ C-6 的气泡平均直径分别从 0.84 mm 减小至 0.73 mm,0.63 mm 减小至 0.50 mm,0.92 mm 减小至 0.47 mm,1.46 mm 减小至 0.60 mm,0.87 mm 减小至 0.42 mm。前三组复合澄清剂样品中,C-2 的气泡熔占比较小;后三组中 C-5 的气泡熔占比较小,剩余气泡个数较少,气泡平均直径较大。综合来看,C-5 的澄清效果较好。



(a) Number of bubbles　　(b) Mean bubble size

图 7　不同复合澄清剂含量样品从 1 550 ℃开始 3 h 内气泡个数和气泡平均直径的变化

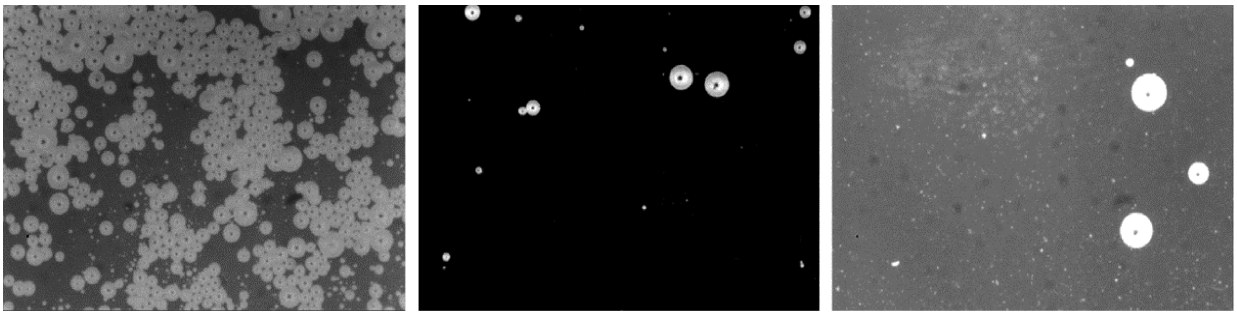
Fig. 7　Changes of number of bubbles and mean bubble size of samples with different content of compound refining agent from 1 550 ℃ within 3 h

选取在 1 550 ℃下 21 min 时 A-4、B-5 和 C-5 的气泡熔占比、气泡个数和气泡平均直径,见表 3。图 8 是 1 550 ℃下保温 21 min 后 A-4、B-5 和 C-5 的高温观测图像。从表 3 和图 8 中可看出,C-5 的气泡熔占比较小,气泡个数较少,气泡平均直径较大。综合图 5 和图 7 来看,与加入 NaCl 和 NaCl-CeO_2 相比,加入 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ 的样品在 1 550 ℃时的整体气泡平均直径较大,气泡个数较多。这是因为 $NaNO_3$ 分解温度较低,在 NaCl 和 CeO_2 高温分解前,$NaNO_3$ 会提前分解出气体,同时引入更多 Na^+,可以进一步降低玻璃液黏度,使澄清效果更好。综合来看,C-5 的澄清效果最好。

表 3　1 550 ℃开始保温 21 min 时样品的气泡熔占比、气泡个数和气泡平均直径

Table 3　Area fraction, number of bubbles and mean bubble size of samples from 1 550 ℃ for 21 min

Sample No.	Area fraction/%	Number of bubbles	Mean bubble size/mm
A-4	54.30	141	0.55
B-5	0.60	8	0.43
C-5	0.61	3	0.60



(a) A-4　　(b) B-5　　(c) C-5

图8　1 550 ℃开始保温21 min时样品的高温观测图像

Fig. 8　High temperature observation images of samples from 1 550 ℃ for 21 min

3　结　论

(1)CeO_2 作为氧化物澄清剂,通过放出 O_2 来提高玻璃液的澄清效果。CeO_2 的质量分数从0.05%添加至0.30%,在升温至1 550 ℃后3 h内,当添加0.20% CeO_2 时,气泡熔占比降至3.7%,气泡个数减少为22个,气泡平均直径为0.65 mm,澄清效果一般。

(2)NaCl作为卤化物澄清剂,通过高温气化和降低玻璃液黏度来提高澄清效果。NaCl的质量分数从0%增至1.0%,在升温至1 550 ℃后3 h内,添加0.8% NaCl的玻璃液气泡熔占比降至0.6%,气泡个数减少为6个,气泡平均直径为0.43 mm,整体澄清效果较佳,在玻璃实际生产过程中,NaCl会导致耐火材料的腐蚀,影响玻璃制备。

(3)NaCl-CeO_2 和 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$ 作为复合澄清剂,通过 CeO_2、NaCl 和 $NaNO_3$ 的协同作用来提高玻璃液的澄清效果。在升温至1 550 ℃后3 h内,添加复合澄清剂 NaCl-CeO_2 和 NaCl-CeO_2-$NaNO_3$,澄清效果较佳。加入0.4% NaCl-0.20% CeO_2-0.005 0% $NaNO_3$ 后,气泡熔占比降至0.6%,气泡个数减少至3个,气泡平均直径为0.60 mm,与添加 CeO_2 和 NaCl 相比,整体澄清效果更好。

参　考　文　献

[1]　王明瑞. 中硼硅玻璃与药用玻璃瓶生产[J]. 新材料产业,2021(4):54-57.
WANG M R. Production of borosilicate glass and medicinal glass bottles[J]. Advanced Materials Industry, 2021(4): 54-57 (in Chinese).

[2]　陆　刚. 诠释药用包装玻璃瓶市场的发展前景乐观[J]. 网印工业,2014(12):47-51.
LU G. Production of borosilicate glass and medicinal glass bottles[J]. Screen Printing Industry, 2014(12): 47-51 (in Chinese).

[3]　姚忠华,邢文忠,章　林,等. B_2O_3 对无碱铝硼硅酸盐玻璃纤维成形性能的影响[J]. 玻璃纤维,2019(4):9-13.
YAO Z H, XING W Z, ZHANG L, et al. Effects of B_2O_3 on the forming propreties of non-alkali aluminoborosilicate glass fiber[J]. Fiber Glass, 2019(4): 9-13 (in Chinese).

[4]　程金树,陈珍霞,钟韵鸣,等. Al_2O_3 对低熔点硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[C]//2009年全国玻璃科学技术年会,2009:1-4.
CHENG S J, CHEN Z X, ZHONG Y M, et al. Effects of Al_2O_3 on the structure and properties of low melting point borosilicate glasses[C]// 2009 National Glass Science and Technology Annual Conference, 2009: 1-4 (in Chinese).

[5]　田英良,孙诗兵,张　磊. 泡沫玻璃气泡缺陷与解决方案[J]. 玻璃与搪瓷,2009,37(4):33-36.
TIAN Y L, SUN S B, ZHANG L. The defects of bubble structure in foam glass and their solutions[J]. Glass & Enamel, 2009, 37(4): 33-36 (in Chinese).

[6]　李志毅. 浮法玻璃气泡缺陷的成因及其判断方法[J]. 建材技术与应用,2004(3):21-22.
LI Z Y. Causes and judgment methods of bubble defects in float glass[J]. Research & Application of Building Materials, 2004(3): 21-22 (in Chinese).

[7]　程　文,周孝德,郭瑾珑,等. 水中气泡上升速度的实验研究[J]. 西安理工大学学报,2000,16(1):57-60.
CHENG W, ZHOU X D, GUO J L, et al. Experimental study of the velocity of bubble rising in water[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2000, 16(1): 57-60 (in Chinese).

[8]　李小明,王　冶,毕勤成,等. 气泡在不同液体中上升速度的实验研究[J]. 西安交通大学学报,2003,37(9):971-974+978.
LI X M, WANG Y, BI Q C, et al. Experimental study on gas bubble rising velocity in different liquids[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University,

2003, 37(9): 971-974 +978 (in Chinese).

[9] 王敬轩,楼关林. 二氧化铈作为玻璃澄清剂在中性玻璃生产中的应用效果[J]. 玻璃技术,1990(1):9-11.
WANG J X, LOU G L. Application effect of ceria as glass fining agent in neutral glass production[J]. Glass Industry, 1990(1): 9-11 (in Chinese).

[10] 宋秀霞. 稀土氧化铈复合玻璃澄清剂的研究[D]. 济南:山东轻工业学院,2008.
SONG X X. Study on the RE ceria composite glass fining agent[D]. Jinan: Shandong Polytechnic University, 2008 (in Chinese).

[11] 贾　阳,姜　宏,俞　琳,等. 浮法玻璃用复合澄清剂的 HTMOS 研究[J]. 硅酸盐通报,2017,36(4):1358-1364.
JIA Y, JIANG H, YU L, et al. Compound fining agent of float glass by HTMOS[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(4): 1358-1364 (in Chinese).

[12] 马立云,单传丽,赵凤阳,等. 澄清剂对高铝硅酸盐玻璃的澄清效果研究[J]. 燕山大学学报,2018,42(1):53-58.
MA L Y, SHAN C L, ZHAO F Y, et al. Research on clarification of refining agent on high alumina silicate glass[J]. Journal of Yanshan University, 2018, 42(1): 53-58 (in Chinese).

[13] 王世岚. 基板玻璃澄清剂及澄清机理的研究[C]//2016 光电子玻璃及材料技术交流研讨会论文集. 中国硅酸盐学会,2017:74-77.
WANG S L. Research on substrate glass clarifier and clarification mechanism[C]//2016 Opto-Electronic Glass and Materials Technology Exchange Conference Proceedings. The Chinese Ceramic Society, 2017: 74-77 (in Chinese).

[14] 杨　剑,姜　宏,赵会峰. 超白浮法玻璃生产过程中气泡与液流的特征及其相互关系[J]. 玻璃与搪瓷,2015,43(2):10-16.
YANG J, JIANG H, ZHAO H F. Features of glass bubble and melt flow in ultra clear float glass production and their relations[J]. Glass & Enamel, 2015, 43(2): 10-16 (in Chinese).

[15] 李铭涵,赵会峰,潘国志,等. 不同澄清剂对高铝硅玻璃的澄清作用[J]. 材料科学与工程学报,2018,36(6):998-1002.
LI M H, ZHAO H F, PAN G Z, et al. High aluminosilicate glass fining with various fining agent[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(6): 998-1002 (in Chinese).

[16] 程继健,吕梦龙. 提高玻璃澄清剂效果的研究[J]. 硅酸盐学报,1979,7(4):370-379 +413.
CHENG J J, LÜ M L. A research on increasing the effect of refining agents for glass melting[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1979, 7(4): 370-379 +413 (in Chinese).

[17] 陈习旬,张　冲,赵　雷,等. 澄清剂对 TFT-LCD 基板玻璃澄清影响研究[J]. 玻璃搪瓷与眼镜,2021,49(6):7-11.
CHEN X X, ZHANG C, ZHAO L, et al. Study on the effect of clarifier on TFT-LCD substrate glass clarifying[J]. Glass Enamel & Ophthalmic Optics, 2021, 49(6): 7-11 (in Chinese).

[18] 王　倩,应　浩,韩高荣. 高硼硅玻璃的复合澄清剂研究[J]. 玻璃,2006,33(1):6-10.
WANG Q, YING H, HAN G R. Investigation on compound refining agent of borosilicate glass[J]. Glass, 2006, 33(1): 6-10 (in Chinese).

[19] 周　莉,赵会峰,崔永红,等. 铝硅酸盐玻璃中澄清剂的使用研究[J]. 玻璃与搪瓷,2012,40(6):1-5.
ZHOU L, ZHAO H F, CUI Y H, et al. Application of refining agents for aluminosilicate glass[J]. Glass & Enamel, 2012, 40(6): 1-5 (in Chinese).