

# 玻璃译丛

第七輯

上海市硅酸盐学会編

上海市科学技术編译館

玻 璃 译 丛

第 七 輯

上海市硅酸盐学会編

\*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

\*

开本 787×1092 1/16 印张 3 12/16 字数 120,000

1965年6月第1版 1965年6月第1次印刷

印数 1—2,400

編号：15·295 定价：0.55元

## 目 录

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 水对玻璃的作用                                                               | 1  |
| 銅紅玻璃中顏色形成的机理                                                          | 5  |
| 玻璃与金属的封接机理                                                            | 10 |
| 玻璃的特殊制取方法                                                             | 20 |
| 玻璃色釉印花的热轉印法                                                           | 24 |
| 熔融石英的加工                                                               | 27 |
| 現代玻璃鍍銀法的主要物理化学过程                                                      | 30 |
| 用作玻璃原料的碎玻璃                                                            | 33 |
| 粉料与熟料的配合比对玻璃机械性能的影响                                                   | 37 |
| 玻璃池窑的发展                                                               | 38 |
| 玻璃窑炉上燃油噴咀的选用                                                          | 44 |
| 影响鈦珐琅顏色的因素(續)                                                         | 49 |
| 文摘                                                                    | 55 |
| 092 玻璃上霉菌的生长                                                          |    |
| 093 气泡的移除速率                                                           |    |
| 094 玻璃不均匀度的自动測定                                                       |    |
| 095 基础玻璃組成与次要組份对碱-硫茶色玻璃顏色的影响                                          |    |
| 096 利用控制乳浊剂結晶法制造含氟乳浊玻璃                                                |    |
| 097 在玻璃熔制中采用硫酸鈹作加速剂                                                   |    |
| 098 二氧化鉀在玻璃工业中的应用                                                     |    |
| 099 利用稀土元素合成器皿玻璃及对其研究                                                 |    |
| 100 用稀土氧化物着色的 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 系統玻璃 |    |
| 101 带透明导电薄膜的玻璃                                                        |    |
| 102 无成型部流液洞池窑                                                         |    |

# 水对玻璃的作用

土橋正二

当用玻璃容器贮存各种液体时，或者用玻璃仪器进行化学实验时，经常发生自玻璃中溶解出某些物质，从而引起种种弊害的不良现象。

因此，玻璃能否被水侵蚀的问题，在实际使用上也是一个非常重要的课题。这种性能称为玻璃的耐水性，有人在这方面进行过许多研究工作。

因玻璃中含有碱的成份（它非常容易移动，而且容易与水发生反应），所以当玻璃与水接触时，碱自然便会很容易被溶解出来，从而使溶液慢慢地变成碱性。于是表面层便被剥离下来，呈鳞片状凝胶悬浮于水中。

含有碱以外的其他金属氧化物的玻璃也是如此，即容易与水化合的金属氧化物含量愈多，则玻璃的耐水性也愈低。

特纳(Turner)等人对玻璃的耐水性与其成份的关系，进行过许多研究。

他们所用的玻璃组成是： $6\text{SiO}_2 \cdot (2-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO}$ ，如将其中的 RO 顺次替换为  $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  时，则玻璃的耐水性能按下列顺序降低：

$\text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{MgO} > \text{PbO} > \text{CaO} > \text{BaO}$

除玻璃的耐水性能以外，也有人提出了不少耐酸、耐碱及耐其他物质等性能的试验法，其中实际应用的有下列几种：

## (一) 表面法

(1) 米留斯法(Myilius)：将样品玻璃容器中装满蒸馏水，在  $80^\circ\text{C}$  下保持 3 小时后，用甲基红作指示剂进行滴定，根据自每  $1\text{分米}^2$  所溶出的碱量，按表 1 来分级。

(2) 西德玻璃工业协会法：将样品玻璃容器中盛满蒸馏水，在  $100^\circ\text{C}$  下保持 3 小时后，按(1)项中的方法进行滴定，并按表 2 分级。

(3) 米留斯固有碱度试验法：用厚 6 毫米、长 6 厘米、宽 3 厘米的玻璃板为试样。用玻璃刀沿侧面划破，并小心地折断。将新断面浸入由 0.5 克四

碘荧光黄溶于 1 升被乙醚所饱和的水溶液中，1 分钟后取出，用乙醚洗涤。然后将新断面上所生成的四碘荧光黄钠盐溶于少量水中，并与已知浓度的四碘荧光黄钠盐溶液进行比色测定。

表 1

| 等 级         | $\frac{\text{毫克 Na}_2\text{O}}{100 \text{ 分米}^2}$ |
|-------------|---------------------------------------------------|
| I. 耐水性玻璃    | 0~15                                              |
| II. 抵抗性玻璃   | 15~45                                             |
| III. 硬质器皿玻璃 | 45~150                                            |
| IV. 软质器皿玻璃  | 150~600                                           |
| V. 劣质器皿玻璃   | 600 以上                                            |

表 2

| 等 级         | $\frac{\text{毫克 Na}_2\text{O}}{100 \text{ 分米}^2}$ |
|-------------|---------------------------------------------------|
| I. 耐水性玻璃    | 0~50                                              |
| II. 抵抗性玻璃   | 50~150                                            |
| III. 硬质器皿玻璃 | 150~400                                           |
| IV. 软质器皿玻璃  | 400~1600                                          |
| V. 劣质器皿玻璃   | 1600 以上                                           |

(4) 米留斯风化碱度试验法：按上述(3)的方法制备试样。将切断生成的新断面，在  $180^\circ\text{C}$  饱和的水蒸汽中放置 7 昼夜，然后用上述方法测定其游离碱量，并按表 3 进行分级。

表 3

| 耐久性顺序 | 每平方米的四碘荧光黄量(毫克) |
|-------|-----------------|
| 1     | 0~5             |
| 2     | 5~10            |
| 3     | 10~20           |
| 4     | 20~40           |
| 5     | 40 以上           |

(5) 维贝(Weber)，萨维尔(Sauer)法：用容积为 100 毫升的玻璃容器为试样，装满水，煮沸 5 小时后改装酸或碱溶液，再煮沸 3 小时，洗净并干燥后测定其重量的减量。

(6) 考伍德(Cauwood)，英格利须(English)，

特納(Turner)法: ①耐水性試驗: 在容積為500毫升的玻璃容器中, 裝入300毫升水煮沸2小時, 使其蒸發200毫升, 然後用1/100當量的酸滴定殘留的溶液, 求出溶解的鹼量, 並稱量玻璃的減量。②耐酸性試驗: 裝入250毫升的溶液, 只煮沸蒸發100毫升, 將殘留溶液取出後蒸干, 灼熱後稱量。

(7) 考伍德, 英格利須, 特納等加壓釜法: 在容積為500毫升的玻璃容器內, 裝入250毫升導電水, 並將玻璃器放入加壓釜中加熱。在4~5分鐘內使其溫度升到183°C。然後在180°C下保持3小時, 再使其在1小時內冷卻到20°C, 測定玻璃容器的減量與溶液中的鹼量。

(8) 考伍德, 英格利須, 特納等石蠟浴法: 此法為耐鹼性試驗。在容積為500毫升的玻璃試件中, 裝入150毫升2當量的苛性鈉溶液, 裝上逆流冷凝器, 放在100°C的石蠟浴中, 於3小時後測定玻璃容器的減量與溶液中的鹼含量。

## (二) 粉末法

(1) 凱普勒(Keppeler)法: 從粒度介於按DIN 1171號標準制定的30號篩與50號篩中間的玻璃粉中, 取比重為2.584的部分稱量20克試料, 用酒精洗除附著的微細粉末, 與100毫升水一同裝入附有逆流冷凝器的硬質玻璃燒瓶內。在沸騰水浴上放置5小時後, 將瓶內溶液過濾蒸干, 再對殘渣進行稱量。

(2) 西德玻璃協會法: 從粒度為按DIN 1171號標準所制定的12號篩與20號篩中間的玻璃粉中, 取比重為2.5的部分稱量20克試料, 用酒精將微粉末洗去, 與100毫升水一同裝入容積為200毫升的三角燒瓶內, 裝上逆流冷凝器, 放在保持108°C的鹽類浴槽上。5小時後, 將瓶內溶液過濾蒸干, 並進行稱重。

(3) 丁布萊比(Dimbleby), 謬海德(Muirhead), 特納法: 試料為英國標準篩20與30篩孔中間的玻璃粉末。取10克放入90篩孔的白金網籠中, 用酒精洗去微細粉末, 乾燥後稱量。將裝有玻璃粉末的白金網籠吊在裝有500毫升沸騰的水或藥品的石英燒杯中, 使粉末完全浸入溶液內繼續煮沸1小時, 然後將粉末取出, 乾燥後稱重。

作耐水性試驗時, 滴定所溶出的鹼量。此外, 還有簡易的試驗法, 如使用鹽酸那可汀的方法。所用的試劑是: 將1份鹽酸那可汀溶解在1000份熱水中配成溶液。可將試劑保存在硬質玻璃燒瓶中。在實驗以前, 須將玻璃容器樣品依次用醋酸、水和酒精

洗淨, 然後放入沸騰的水浴中。至樣品與水的溫度一致時, 再將預先用其他容器加熱至該溫度的試劑移入此玻璃容器內, 然後根據試劑變化的時間來判斷好壞。特納與丁布萊比, 按用此法測定的結果, 劃分等級如下:

① 在10分鐘以內試劑溶液變渾濁的, 為不良玻璃。

② 在10分鐘後生成沉淀, 並隨著時間的延長而逐漸增加的, 不宜用於貯藏生物鹼容器之用。

③ 在15~20分鐘內生成針狀結晶, 而後經過1小時也不再增加的, 為優質玻璃。

④ 經過1小時後, 並不引起任何變化的, 為最優質玻璃。

辛普森(Simpson)的耐久性試驗法是: 將玻璃樣品放入55°C的水浴中, 約以2小時為周期, 對玻璃反復地進行潤濕與乾燥, 約經過15~30天後, 則表面上呈朦朧霧狀。利用這種變化的程度, 來比較玻璃的耐久性。當然, 玻璃的“履歷”對這種試驗的結果是有一定影響的。在乾燥狀態下保存的, 結果良好; 在高濕度下保存的, 結果不好。經過火拋光的玻璃, 結果比較好; 但是將此面加以研磨時, 其耐久性就要變壞。經過酸處理的, 耐久性增高, 其中尤以硫酸的效果最為顯著。

必須注意, 不論用什麼方法進行耐久性試驗, 都必須充分考慮樣品的形狀(粉末狀或塊狀等等)和它的“履歷”, 以便斷定它的等級。

關於水對玻璃的作用的理論性研究, 由於玻璃的結構十分複雜, 所以過去只就比較簡單的玻璃進行了一些研究, 在一定程度上闡明了這種反應的机理。

鐵茨(Tietze)認為, 將玻璃粉末溶解於水時, 溶出鹼量與時間的關係曲線呈階段狀。這是由於其表面被水侵蝕而生成的與基底玻璃不同的薄膜, 被自玻璃溶出的鹼所溶解或解膠, 因而產生剝落的緣故。

濟默(Zimmer)等發現, 將玻璃浸漬在水中, 用顯微鏡測定其表面上生成的薄膜厚度的過程中, 即使在溶解速度迅速增加的時候, 薄膜並不消失。因而推斷, 薄膜中產生龜裂的現象可能是侵蝕速度急增所致。

伯格(Berger)在用干涉法測定將玻璃表面浸漬在水中所生成的薄膜厚度時, 發現在溶解曲線上有彎曲的玻璃的場合, 其干涉色不明顯, 並且在溶液中懸浮着鱗片狀的硅胶, 因而得出了與鐵耳施(Tielsh)相同的結論。

如上所述,关于玻璃溶解于水的机理,有以下两种解释:

(1) 第一种解释认为有水和硅胶膜生成。就是说,在碱类物溶出的同时,残留的硅酸也发生水和现象,从而形成凝胶状物质。水分子通过此层,并继续向深部侵蚀。

(2) 第二种解释认为是因单纯的碱置换而生成现象。

以上两种学说,可以从下述实验得到证明。泽井等人用一种巧妙的方法,使不断流动的水流作用于玻璃,直接用显微镜来观测水对玻璃表面侵蚀的情况。实验装置如图1所示。图中(F)为厚橡胶环,夹在上下两块玻璃板(B)的中间。垫上铁板(H)、(G),并用三根螺栓夹紧。为便于用显微镜观察,上方玻璃板(B)用的是薄板,并用特制的铁环(I)轻轻的压住。当中放入切成适当长度的玻璃试样。为了使切断面与上方玻璃板(B)紧密接触,利用橡胶片(C)将其托向上方。将已装入试样的装置固定在显微镜载物台上。自(D)处不断供给一定温度的蒸馏水,同时观察侵蚀情况。玻璃样品有  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.3 \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , 和  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  三种,都是非常易溶于水的钠硅2成份玻璃。

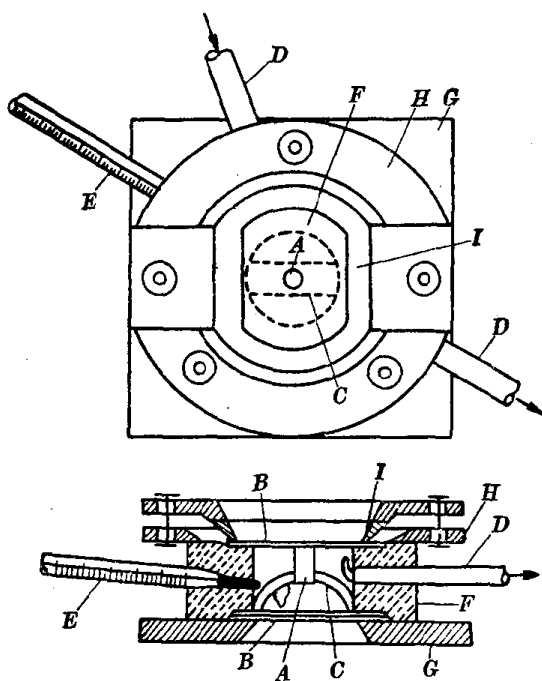


图 1

从研究结果得知,在玻璃表面上首先生成折光率不同的薄膜。此膜不断地增厚,而后剥裂露出新的破面,因此,溶解曲线呈现阶段式的弯曲。值得注意的现象是,薄膜内部不断地发生与玻璃面平行或垂直的裂纹(参见图2)。由于水容易通过裂纹向内部

渗透,所以使侵蚀速度急剧加大。

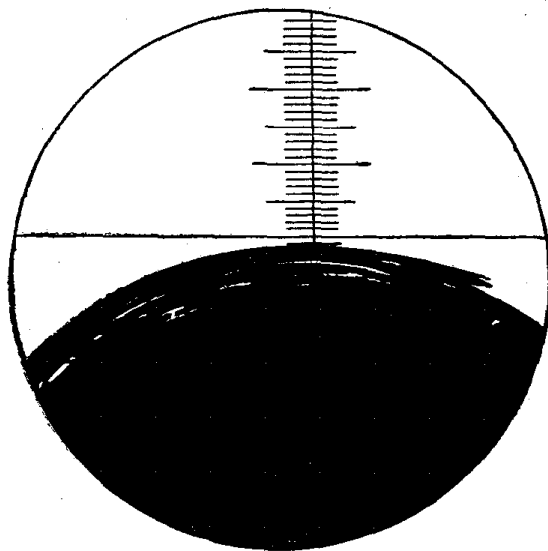


图 2

泽井等人还对玻璃进行了水浸,干燥,再水浸,再干燥的反复水作用试验。结果证明,反复作用比长枝进行的连续作用试验的侵蚀程度要严重得多。他们认为,水侵蚀时发生层状裂纹,而干燥时则生成纵向裂纹。干燥时由于水份蒸发,从而膜收缩现象增大,再加上由于表面蒸发而产生的曲折现象,致使具有抵抗侵蚀能力的硅酸薄膜几乎全部脱落。当再进行水浸时,受作用的仍然是新表面,因此,侵蚀现象非常严重。

森谷太郎研究了水对窗玻璃及碱硅酸盐玻璃粉末的溶解现象。他用 1/50 当量的盐酸滴定自玻璃中溶出的碱量,得出了溶出碱原子的量(S)与时间(t)之间的关系:

$$S = at + b(1 - e^{-at}) \quad (1)$$

式中, a, b 皆为常数。

他又进一步研究了碱溶出量与溶解温度之间的关系。溶出  $\text{Na}_2\text{O}$  量的对数与  $\frac{1}{T}$  之间的关系如下:

$$\log S = a - \frac{b}{T} \quad (2)$$

$\log S$  与  $\frac{1}{T}$  的关系(如图3所示)并不成为一直线,而成为弯曲的2直线。他称 b 为溶出能。经计算,组成为 20%  $\text{Na}_2\text{O}$ ·80%  $\text{SiO}_2$  的玻璃,在常温时为 7 卡,在 70°C 以上时,则为 10 卡。

泽井等人认为,玻璃向水中溶解的过程,在玻璃表面上会生成含有硅酸较多的薄膜。易溶性成份会通过此薄膜向水中逸出,同时又自水中侵入水分子或氢离子;这种相互扩散支配着侵蚀速度。假使扩

散物质在薄膜内部进行扩散所需要的能量(扩散的活化能)为 $Q$ ,则侵蚀进度(或碱溶出量)的对数与绝对温度逆数的关系如下:

(1) 在薄膜剥裂以前为直线关系,由此直线斜度所求得能量为 $\frac{Q}{2}$ 。

(2) 侵蚀与薄膜剥裂同时进行,亦为直线关系,此直线斜度为(1)的2倍,即为 $Q$ 。

(3) 如果只在高温下侵蚀时才发生剥裂,有时亦成直线关系;在高温下其斜度相当于(2)的情况,在低温下,则相当于(1)的情况。

泽井等人认为前述森谷太郎的研究,乃是属于(3)的范围。

在高温高压下,水蒸汽的侵蚀作用更为严重。根据清浦等人的报告,用高压釜将组成为 $K_2O \cdot PbO \cdot 6SiO_2$ 、 $K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ 的玻璃及含有5%  $V_2O_5$ 的玻璃在40~85大气压、250~300°C下处理190~400小时后,则几乎所含K的半数流入水中。

作者用普通玻璃所做的实验也说明:在6大气压及16大气压的条件下,被侵蚀情况也要比在常温条件下严重得多。

(三) 热处理与耐水性

泽井和柳井等人的研究表明,热处理可以使玻璃的耐水性发生变化。

凯普勒曾用一种冕牌玻璃所制造的烧瓶进行过试验。为了避免在徐冷过程中受气体的影响,将烧瓶口熔融封闭后冷却,然后充满水,在80°C下加热3小时,然后用米留斯法测定 $Na_2O$ ,其结果如下:

|      | $Na_2O$ 毫克/米 <sup>2</sup> |
|------|---------------------------|
| 徐冷者  | 42.5                      |
| 未徐冷者 | 29.9                      |

上田清曾将玻璃试片放在电炉中加热处理后把表面洗净,在60°C的饱和湿气中放置1昼夜,然后用米留斯法测定其表面的风化度,所得的结果如下:

|                | $Na_2O$ 毫克/米 <sup>2</sup> |
|----------------|---------------------------|
| 原试料            | 19.8                      |
| 在500°C下加热15分钟的 | 38.9                      |
| 在600°C下加热15分钟的 | 42.2                      |

上述实验说明,徐冷玻璃的耐水性较未徐冷者要弱。由于在徐冷时受气体的作用,实际情况与此会有很大的出入。这个问题已在《气体对玻璃的反应》一文中阐述过(详见本译从第四辑——译者注)。

中西健治曾用形状、尺寸和品质都相同的玻璃作为试样,在120°C的干燥空气中进行种种不同时间的加热,而后试验其耐水性。他发现:在加热时间为0,100,和200小时三种样品中,加热时间愈长,其耐水性愈大;加热200小时的,其耐水性要比未加热处理的大3倍(在160°C水中处理5小时时,从每平方毫米玻璃表面溶入水中的碱量)。

图莱(Tooley)等人曾就 $Na_2O$ 与 $K_2O$ 比例的变化对玻璃在水中的溶解性进行过研究。其研究结果如图3所示。他们发现,在5% $Na_2O$ 及13% $K_2O$ ( $CaO$ 为10%, $SiO_2$ 为72%,并均为一定值)时,其溶出量最小。 $Ca$ 的溶出量与 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 含量无关,大体上为一定值。

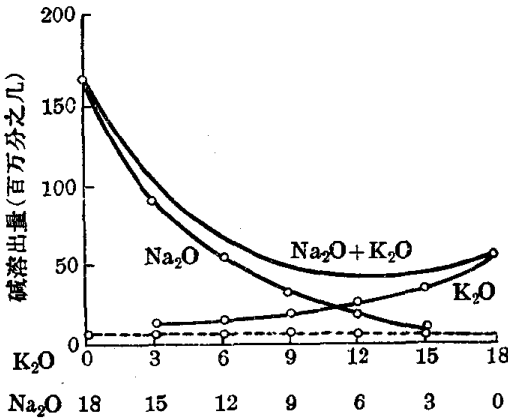


图 3

魏世魁译

《ガラスの表面化学》p.88~98

# 銅紅玻璃中顏色形成的机理

Atma Ram, S.N. Prasad

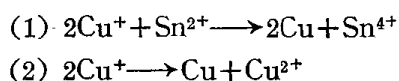
## 有关銅紅顏色的現有理論

銅紅玻璃是通过显色得到紅色的。在显色以前,玻璃几乎是无色的。一般认为,紅色是由于分散在玻璃中的金属銅胶体顆粒的聚集体而产生的。这一点,銅紅顏色和金紅顏色是一样的,即顏色的产生主要是由于光被金或銅胶体顆粒散射而引起的。

在解釋显色时玻璃中形成銅聚集体的各种机理中,应注意下面几点:

1. 在淬冷玻璃中,銅以銅原子的形式存在,并且銅原子使玻璃处于过饱和状态。显色时,銅原子形成胶体顆粒聚集体而引起紅色。

2. 在无色淬冷玻璃中,銅以亚銅离子的形式存在。显色时,亚銅离子通过两种方式形成銅原子:



这样,銅原子便形成聚集体,并长大成胶体顆粒,从而产生紅色。

根据上述观点,可以看出,在每一种情况下,顏色都是由于銅原子的聚集体而产生的,其差別仅在于形成聚集体的方式。有关这些聚集体形成的实验論据是很不足的。埃倍尔(P.Ebell)认为,当硝酸銀溶液和銅金星玻璃細粉末作用时,有金属銀沉淀。奥格尔(V. Auger)用冷氫氟酸处理金星玻璃时会观察到金属銅分离,因而认为在銅金星玻璃中以及

在銅紅玻璃中有金属銅存在。但是,除了元素銅以外,当硝酸銀和氧化亚銅作用时也会产生金属銀。同样,用氫氟酸处理氧化亚銅,也会产生銅:



因此,埃倍尔和奥格尔的观察不仅能表明元素銅的存在,而且也表明氧化亚銅的存在。

所以,以上試驗观察显然未能肯定銅紅玻璃的顏色来自金属銅聚集体,而是在論据并不令人信服的情况下假定,这些玻璃,如同金紅玻璃中存在金顆粒、銀黄玻璃中存在金属銀一样,其顏色来自金属銅。

作者对这些观点的正确性有相当怀疑,因此,想在这方面簡略地論述一下自己的实验观察。

1. 当銅紅玻璃熔制条件是强还原时,玻璃不显紅色,最多只能得到深灰紅色。如果顏色是由于淬冷玻璃中存在的銅原子在显色时形成元素銅聚集的結果,則無論在多大还原条件下顏色都将产生,因为在更严重的还原条件下銅原子已不能再变化了。在熔制中,銅原子将被保留,并且一直是有效的。

2. 如果銅原子存在于淬冷玻璃中,則它們将不被联結在玻璃結構中。显色时,銅原子只是长大些,而玻璃結構,与任何玻璃的正常热处理情况相比,不会有任何明显的变化。所以,淬冷玻璃的結構敏感性,与热处理玻璃沒有本质上的差別。玻璃化学稳定性是这种性能之一。某些銅紅玻璃的化学稳定性

表 1 銅紅玻璃的組成和化学稳定性

| 玻璃編號 | 組成 (从 料 粉 中 計 算) |                   |                     |     |     |     |     | 化学稳定性(0.01NHCl 毫升数) |      |
|------|------------------|-------------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------|------|
|      | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | CaO                 | SnO | CuO | Si  | C   | 淬冷                  | 热处理  |
| 1    | 71.7-y*          | 20                | 8                   | 0.3 | 0   | 0.2 | 0.1 | 8.4                 | 8.3  |
| 2    | 71.7-y           | 20                | 8-x <sub>1</sub> ** | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 8.7                 | 9.4  |
| 3    | 71.7-y           | 20                | 8-x <sub>2</sub>    | 0.3 | 1   | 0.2 | 0.1 | 8.9                 | 9.6  |
| 4    | 71.7-y           | 20                | 8-x <sub>3</sub>    | 0.3 | 2   | 0.2 | 0.1 | 8.8                 | 10.1 |
| 5    | 71.7-y           | 20                | 8-x <sub>4</sub>    | 0.3 | 4   | 0.2 | 0.1 | 9.1                 | 11.1 |

\* y 表示相当于 0.2 份 Si 的 SiO<sub>2</sub> 重量

\*\* x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub> 表示相当于所用 CuO 的 CaO 重量

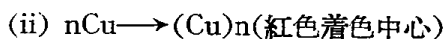
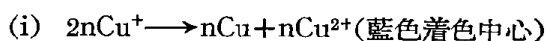
測試結果示于表 1, 其結果是依据 5 克玻璃粉(—25 +35 BS 篩孔)于 100 毫升試液中用水浴煮沸 30 分钟后中和甲基橙顏色时所消耗 0.01 NHCl 的数量。这些玻璃是鈉鈣硅酸盐类型, 并在大約 1400°C 还原条件下熔制的。試样用熔融玻璃澆成圓片状, 任其在大气中冷却。热处理样品从这些圓片中制取。

热处理以后的玻璃結構要比淬冷后的結構更加稳定。所以, 玻璃經退火后, 其化学稳定性会有所改进。但从表 1 可以看到, 銅玻璃的化学稳定性在热处理后却会变坏。这一相反效果表明: 玻璃結構中发生了促使鈉离子迁移的变化。根据以上所述, 如果淬冷玻璃中含有銅原子, 則这种变化不会发生。因此, 元素銅不可能存在于淬冷玻璃中。

根据上述两种观点, 必須排除由于淬冷玻璃中存在的銅原子聚集而产生紅色的可能性。此外, 在淬冷玻璃中还存在何种物质可以产生顏色呢? 紅色的产生对熔制时还原性的程度是很敏感的。很可能銅在淬冷玻璃中以亚銅离子存在, 特别是因为它们和玻璃都是无色的。用淬冷玻璃中存在亚銅离子的假設, 可以而且已經解釋了化学稳定性的測量結果。

3. 其他两种机理是基于淬冷玻璃中存在亚銅离子的假定, 但是却难以說明显色时的变化。根据理論之一, 錫的存在是必要的。沒有錫时, 淬冷玻璃中存在的亚銅离子在显色时不会变成銅, 因而得不到紅色。但是作者认为, 在鈉硼硅酸盐或  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  玻璃料粉中, 用不加錫的分析試剂化合物也可以产生鮮艳的銅紅顏色。勃朗 (Brown) 和諾而頓 (Norton) 也观察到这一点。

4. 并不精确知道一个聚集的銅顆粒中的銅原子数量, 但是, 銅原子的半徑是  $1.24 \sim 1.28 \text{ \AA}$ 。假定銅顆粒的大小和金紅玻璃中金顆粒同样大 (即直徑  $100 \sim 600 \text{ \AA}$ ), 則一个銅顆粒将由許多銅原子組成。淬冷玻璃中亚銅离子产生这些銅原子的康尼查来 (Cannizzare) 反应亦产生相应的銅离子:



由于許多許多銅原子才能形成一个銅顆粒, 因而銅离子是紅色着色中心数字的  $n$  倍,  $n$  可能是几千。这样, 显然藍色着色中心的数字比紅色着色中心的数字要大得多。当这两种不同的着色中心存在于同一玻璃中时, 玻璃的最終顏色将是藍色和紅色的結合, 呈灰紅色。但是事实上却产生了鮮紅色, 如某含銅 0.09% (以  $\text{CuO}$  計) 的玻璃透射曲綫所示 (見圖 1 中  $G_1$ )。这与显色时淬冷玻璃中亚銅离子进行

康尼查来反应的預期結果是背道而馳的。这个观点的支持者還會假設銅离子是很弱的着色剂。与此相反, 作者认为銅离子完全是强着色剂, 至少比原来想象的着色力大十倍。紅色和藍色着色中心并存的玻璃的最終顏色可以通过透射曲綫看出 (見圖 1 中  $G_2$ )。該曲綫是用样品厚度相同的  $G_1$  和仅含 0.05%  $\text{CuO}$  的銅藍玻璃結合起来得到的。 $G_2$  的透射率比  $G_1$  的小得多, 同时, 紅色組份也减弱很多。这样, 由于淬冷玻璃中通过康尼查来反应存在亚銅离子而产生銅紅色的可能性也必須加以排除。

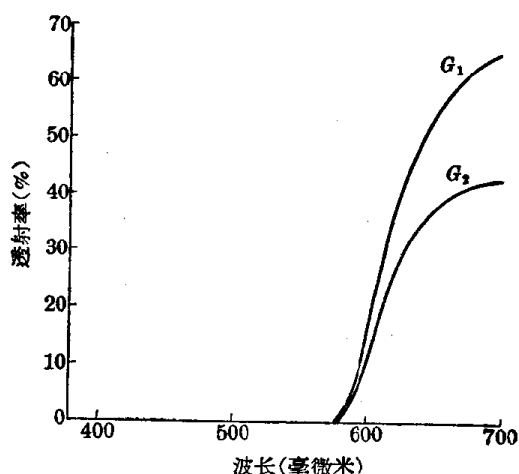
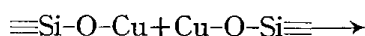
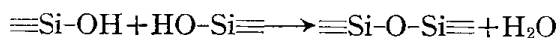


圖 1 銅紅鈉鈣硅酸盐玻璃在单独时( $G_1$ )和与銅藍玻璃結合时( $G_2$ )的透射率曲綫

### 作者关于銅紅顏色起因的看法

从前面的討論可以看出, 沒有一种观点能够恰当地解釋銅紅顏色产生的机理。作者最近根据早期工作的測定結果和試驗观察得出了以下結論: 銅紅玻璃中的顏色是由于淬冷玻璃显色时形成的氧化亚銅而产生的。根据上面討論的間接試驗数据, 作者认为淬冷玻璃中含有亚銅离子, 而沒有銅原子。亚銅离子以  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}$  方式存在于淬冷玻璃中, 与水以  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$  方式存在于玻璃中相同。显色时形成氧化亚銅的方式和玻璃在真空加热时形成水的方式相同:



当氧化亚銅顆粒达到一定的大小和充分的数量时, 就可以得到鮮艳的紅色。玻璃的顏色, 从紫到深紅, 取决于顆粒的数量和大小。

上面关于作为顏色中心的  $\text{Cu}_2\text{O}$  形成机理的假設能滿意地解釋各研究者們所做的实验观察, 而不与前面的討論有任何矛盾。这和硃紅玻璃中产生紅

色的方式有些类似。后者是在显色时形成由硫硒化錳組成的紅色着色中心，并由于这些顆粒的吸收而产生紅色的。

作者这种关于銅紅玻璃中顏色起因的观点，得到了林氏 (Masakazu Hayashi) 和图納 (Turner) 与洛克斯貝 (Rooksby) 的支持。林氏观察到氧化亚銅薄膜在 560~580 毫微米外呈現吸收带。这一点和銅紅玻璃吸收特征相同 (图 2)。銅紅玻璃在这一区域具有吸收峰。图納和洛克斯貝在用 X 射綫衍射技术对古代銅紅玻璃的研究中发现，在有些試样中存在氧化亚銅。同时，在埃倍尔和奥格尔所研究的玻璃中同样发现有氧化亚銅和金属銅存在。

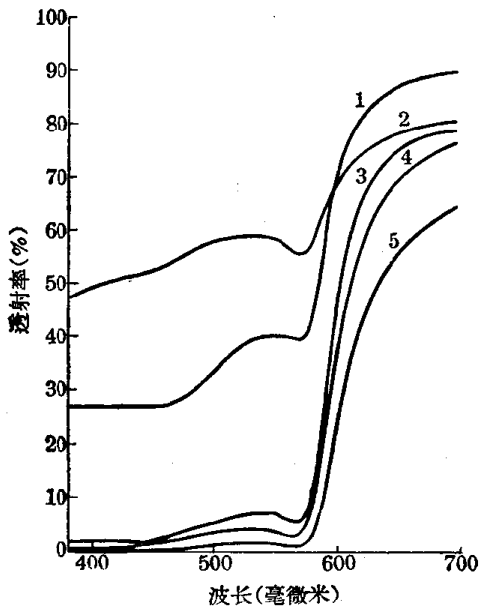


图 2 銅紅玻璃透射率曲綫

1 和 3—鈉鈣硅酸盐玻璃含 0.09%  $\text{CuO}$ ，于 550°C 热处理 10 分钟 (厚度分别为 0.3 和 2.2 毫米)；  
2 和 5—鈉硼酸盐玻璃含 0.24%  $\text{CuO}$ ，分别于 400°C 淬冷和于 550°C 热处理 10 分钟；4—与 5 相同，但有較少还原剂

### 氧化亚銅胶体

在菲林 (Fehling) 試驗中，氧化亚銅是用葡萄糖在碱介质中将銅盐还原而成。为了防止剛形成的氧化亚銅顆粒聚集，这个反应应在明胶存在时进行 (这时可得到鮮紅色的胶体溶液)。将 20 毫升菲林溶液 (由含 34.639 克含水硫酸銅的 500 毫升溶液和含 173 克洛歇尔盐和 125 克氫氧化鉀的 500 毫升溶液各 10 毫升混成) 与 40 毫升明胶溶液 (8 克/100 毫升) 混合，并在約 95°C 水浴中保持 1 分钟。然后，将 18 毫升葡萄糖溶液很快地加入混合液，并在热水浴中放 4 分钟后立即在冰中冷却。再加入 10 毫升明

胶溶液，并将混合液保持在抽空并密封的容器中，以防止氧化亚銅发生氧化。这种黄橙色的溶液經過 3~4 天便可变成鮮紅色。将制得的紅色胶体溶液过滤分离出橙紅色的沉淀渣。将溶液在真空中透析，并进一步用电泳法純化。移出濃縮在阳极臂处的紅色胶体顆粒。将一部份用 4000 轉/分离心分离 5 小时，有些胶体物质便可以分离。这种溶液是乳浊的，在显微镜下仅能以反射光檢驗。其顏色范围从粉紅到血紅色，并微带多色性。有时可以看出表明顆粒为氧化亚銅組成的不規則的各向异性。也曾用 X 射綫檢驗試样，发现其主要組成是氧化亚銅，但是也有一些金属銅存在的征兆 (表 2)。葡萄糖将菲林溶液还原成  $\text{Cu}_2\text{O}$  而不成  $\text{Cu}$ 。为了找出葡萄糖和明胶是否可将  $\text{Cu}_2\text{O}$  还原成  $\text{Cu}$ ，須将用于菲林溶液反应的葡萄糖比例增加一倍以上，并且反应時間和溫度也应增加。

表 2 紅胶体顆粒 X 射綫衍射数据

| d(A) | I/I <sub>1</sub> |
|------|------------------|
| 3.03 | 2                |
| 2.46 | 7 (很寬的帶)         |
| 2.13 | 9                |
| 2.09 | 8                |
| 1.32 | 8                |
| 1.51 | 3                |
| 1.39 | 4                |
| 1.28 | 3                |
| 1.34 | 4                |
| 1.17 | 2                |
| 1.09 | 1                |
| 1.07 | 0.5              |

下划綫者为存在  $\text{Cu}$ ；其余存在  $\text{Cu}_2\text{O}$

在加入 50 毫升明胶的情况下，将葡萄糖的数量从 18 毫升增加到 40 毫升，并且将溶液煮沸時間从 4 分钟增长到 10 分钟，煮沸后立即分离，則唯一的还原产物是  $\text{Cu}_2\text{O}$ ；煮沸后六天分离，則得到  $\text{Cu}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的混合物；14 天以后进行分离，則只能发现  $\text{Cu}$  (表 3)。随着  $\text{Cu}_2\text{O}$  还原成  $\text{Cu}$ ，溶液顏色从紅色变成黄褐色。于是，可以看出，立即还原的产物是  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，但是在过量葡萄糖和明胶共同存在时，如果接触保持 6~14 天，則  $\text{Cu}_2\text{O}$  可以还原成  $\text{Cu}$ 。然而，这一还原所需的葡萄糖数量，要比用于制备紅色胶体溶液时增加一倍以上。同时，溫度是較高的，持續時間也是較长的。

表 3 还原产物X射线衍射数据

[20 毫升菲林溶液+40 毫升葡萄糖溶液 (1.5 克/100 毫升)+50 毫升明胶 (8 克/100 毫升)——煮沸 10 分钟,并将产物分离]

| 1<br>煮沸后立即分离 |                  | 2<br>煮沸后 6 天分离 |                  | 3<br>煮沸后 14 天分离 |                  |
|--------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|
| d(A)*        | I/I <sub>1</sub> | d(A)†          | I/I <sub>1</sub> | d(A)‡           | I/I <sub>1</sub> |
| 3.04         | 0.3              |                |                  |                 |                  |
| 2.47         | 10               | 2.45           | 10B              |                 |                  |
| 2.13         | 7                | 2.09           | 9                | 2.07            | 10               |
|              |                  | 1.81           | 3                | 1.79            | 6                |
| 1.50         | 8                | 1.51           | 1                |                 |                  |
| 1.23         | 8                | 1.28           | 1                | 1.27            | 7                |
| 1.23         | 1                |                |                  | 1.09            | 9                |
| 1.07         | 0.2              | 1.09           | 1                |                 |                  |
| 0.98         | 6                |                |                  | 1.04            | 4                |
| 0.95         | 5                |                |                  | 0.83            | 3                |
| 0.87         | 5                |                |                  | 0.81            | 3                |
| 0.82         | 5                |                |                  |                 |                  |

\* 所有各行都表明存在 Cu<sub>2</sub>O;

† 三行(划綫)表明存在 Cu, 其余三行是 Cu<sub>2</sub>O;

‡ 所有各行都表明存在 Cu

#### 吸收测定

含氧化亚铜的紅色胶体的视觉顏色与銅紅玻璃物体(如飾器, 信号透鏡, 平板等)相同。顏色定量测定采用 Hardy GE 记录型分光光度計。从透射率曲线(图 3)可以看出, 在所有情况下都存在着林氏所

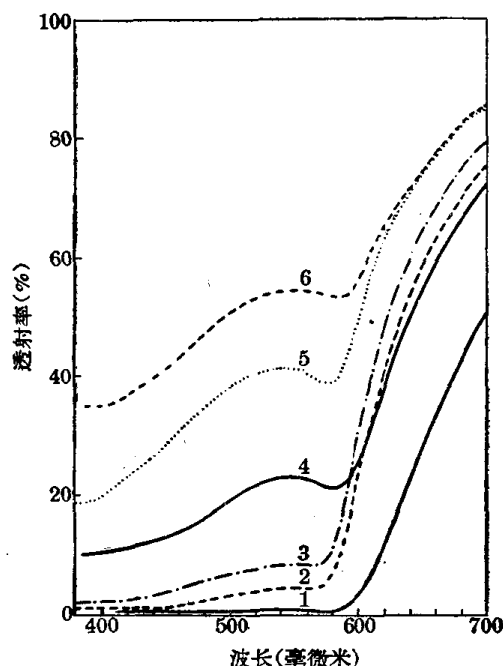


图 3 胶体氧化亚铜溶液透射率曲线

1~3—原始溶液; 4—1 号溶液稀释約 10 倍; 5—3 号溶液稀释約 13 倍; 6—2 号溶液稀释約 16 倍

提供的 Cu<sub>2</sub>O 薄膜中 560~580 毫微米处的吸收峰。这些曲线和銅紅玻璃的相同(图 2)。由于在水溶液系統中和玻璃中的顏色特性相同, 因而銅紅玻璃中的顏色是由分散在玻璃中的胶体 Cu<sub>2</sub>O 顆粒的吸收性, 而不是由金属銅聚集体的存在而产生的。

#### 金属銅胶体

在制备胶体氧化亚铜时曾发现, 如果用过量的葡萄糖, 则当它与作用剂长时期接触时, 最初形成的 Cu<sub>2</sub>O 便会被还原成金属銅(見表 3)。这一作用对制备金属銅胶体是有用的。通过适当地調节作用剂的比例, 作用时间和溫度, 以及作用剂接触的时间, 可以获得顏色为灰黃到黃褐的金属銅胶体溶液。将 20 毫升菲林溶液 (和用于制备胶体 Cu<sub>2</sub>O 溶液的强度相同)和 40 毫升明胶溶液(8 克/100 毫升)混合, 并在約 95°C 水浴中浸漬 1 分钟。然后, 很快地加入 40 毫升葡萄糖溶液(1.5 克/100 毫升), 并在热水浴中放 4 分钟后, 将混合液很快地在冷水中淬冷。再加入 10 毫升明胶溶液。将溶液倒入一端封閉的抽空并密封的大管子中。于是, 最初微呈黃橙色的混合物, 在 30 天左右便会变成灰黃色。将它过滤, 并把滤液在真空中透析, 然后用电泳法进一步純化。将濃縮在阳极室的胶体移出并进行离心分离。分离的胶体顆粒有金属銅光輝。将其用 X 射线檢定, 可发现它是由金属銅組成, 并含有痕量 Cu<sub>2</sub>O(見表 4)。

表 4 有金属銅光輝的胶体顆粒的 X 射线衍射数据

|   | d(A) | I/I <sub>1</sub> |
|---|------|------------------|
| 1 | 1.81 | 5                |
| 2 | 2.10 | 10               |
| 3 | 2.48 | 0.5              |

第 1 和第 2 两行是金属銅最强的, 其高强度值表明 Cu 存在; 第 3 行是 Cu<sub>2</sub>O, 但其微弱强度值表明只有痕量 Cu<sub>2</sub>O 存在

銅胶体的视觉顏色为灰黃色到黃褐色, 顏色的深淺取决于胶体的厚度。这一顏色和由于在强还原条件下熔制或在高于适当的显色溫度进行热处理而被破坏的銅紅玻璃的顏色相同。不同稀释程度的胶体透射率值可用 Hardy GE 分光光度計測定(图 4)。可以看出, 并不存在作为 Cu<sub>2</sub>O 的特征的在 560~580 毫微米处的吸收峰。而且, 在强还原条件下熔制的被破坏的銅紅玻璃的透射率曲线(图 4)和胶体銅的曲线相同。被破坏的銅紅玻璃, 由于其顏色与水

溶液中胶体铜产生的颜色相类似，因而它的灰黄到黄褐色很可能是由于金属铜的存在而产生的。

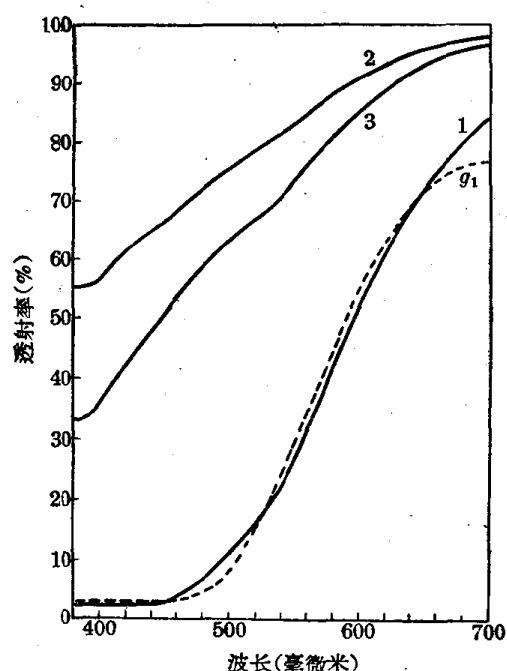


图4 胶体铜溶液和被破坏的铜红玻璃的透射率曲线

g1—强还原条件下熔制的被破坏的铜红玻璃；  
1—胶体铜溶液；2—1号溶液稀释约13倍；  
3—1号溶液稀释约7倍

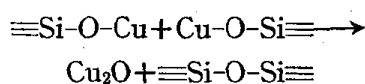
现在可以理解为什么在强还原条件下熔制铜红玻璃料粉时所产生的的是破坏颜色而不是鲜红色了。在这种情况下，料粉中的氧化铜大多数被还原成元素铜，而亚铜离子很难存在于淬冷玻璃中。因此， $\text{Cu}_2\text{O}$ 的形成是不可能的，因而也得不到红色。显色时，由元素铜形成的金属铜聚集体将引入其特征颜色（灰黄色到黄褐色）。在氧化亚铜红色胶体溶液中也可见出同样的特性。如前所述，当用过量葡萄糖并增加作用温度和时间时，溶液的红色便会变成黄褐色。这是由于 $\text{Cu}_2\text{O}$ 还原成Cu而产生的（表3）。这样，在铜红玻璃和水介质氧化亚铜红色胶体溶液中，金属铜的形成会在过度还原条件下使红色遭到破坏，而变成灰黄色到黄褐色。

作者也曾观察到，仅在适当的还原条件下，当接近于适当的熔制阶段时，才能制得鲜红色的玻璃。这一适当阶段以淬冷玻璃出现微草黄色为标志。在熔制早期阶段，加于料粉中的氧化铜会还原成 $\text{Cu}^+$

离子。进一步熔制，则会使 $\text{Cu}^+$ 还原成金属铜。形成金属铜的开始可以用出现微草黄色作为标志（它也可标志亚铜离子的消失）。这种玻璃在显色时会产生鲜红色。

## 结 论

铜红玻璃中的红色是由于分散在玻璃中的胶体氧化亚铜颗粒的光吸收，而不是由于金属铜聚集体的存在而产生的。这说明了淬冷玻璃中含有亚铜离子，而不是金属铜。显色时， $\text{Cu}^+$ 离子以 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}$ 存在，以利于氧化亚铜的形成，氧化亚铜聚集成各种大小的颗粒。按照热处理制度的温度和时间不同，会产生微红色到深红色玻璃。



这一观点得到下列观察的证实：

1. 水介质中胶体氧化亚铜溶液是鲜红色的；其颜色和吸收特征与铜红玻璃相同。
2. 在 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜的吸收光谱中存在于560~580毫微米处的吸收峰值，也同样存在于铜红玻璃中。
3. 水介质中胶体铜溶液是灰黄到黄褐色。在玻璃中，它所引入的颜色是灰黄色到黄褐色，而不是红色。
4. 在各种古老的铜红玻璃样品中，发现有 $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

有金属铜的红色玻璃可以通过高温显色制得。这时，较低温度所形成的 $\text{Cu}_2\text{O}$ ，主要分解成金属铜，少量未分解的 $\text{Cu}_2\text{O}$ ，由于其强着色作用，足以将红色引入玻璃。但是，在大量元素铜存在时，可能不足以被X射线发现。

在强还原条件下熔制时铜红玻璃的被破坏，说明氧化亚铜被还原成金属铜（金属铜将灰黄到黄褐色引入玻璃）。铜红玻璃也会由于在高于适宜的温度下显色而被破坏。这是由于氧化亚铜热分解，形成金属铜，氧化亚铜的红色变成了黄褐色。

馬继麟译 袁怡松校

«Advances in Glass Technology»p.256~269

# 玻璃与金属的封接机理

池田 豊

要获得良好的玻璃-金属封接,需要满足许多基本要求,其中最主要的有以下两点:

(1) 玻璃与金属的热膨胀相配合,在玻璃中不产生有害应力。

(2) 玻璃对金属有良好润湿,并且很好地溶合在一起。

第(1)点的技术发展已有较久的历史,且在论及玻璃和金属封接时必然会涉及到这一问题,因此本文只讨论关于玻璃与金属的“溶合”问题。

## 玻璃与金属的溶合

### 关于溶合的研究

现在一般认为,玻璃与金属的溶合与金属表面氧化物的形式有关。

一般来讲,洁净的金属与玻璃通常是不易溶合在一起的。例如,在充分脱水的氢气流中,即使将玻璃和金属加热到玻璃的软化温度以上,玻璃也不容易流到金属表面上。然而,如果在氧化气氛中使金属表面生成氧化物,则玻璃便很容易地润湿金属,并且在某些情况下玻璃可以克服重力作用爬上金属表面相当高处。因此,在玻璃与金属封接的场合,通常是使金属表面氧化,因而封接技术也称为氧化技术。

可是,另一方面,并不是所有金属都必须形成氧化物才能与玻璃封接的。例如,白金便能与软质玻璃很好地封接。对这种情况,有人认为是由于白金在受热时不会形成氧化膜;也有人认为在白金表面形成的薄到难以检测出的氧化层起了封接的作用。此外,也有人认为,铁和玻璃封接也不一定需要氧化。

现把历来研究者提出的关于玻璃与金属封接的机理的各种学说介绍如下:

### (1) 机械结合论

这种说法,根据玻璃的珐琅质与经过酸洗和沙喷作用的铁能牢固地接合在一起这一事实,认为玻

璃包围着铁表面的突起部分并渗入凹坑,从而机械地牢固结合。

这一假说认为,表面的凹凸程度对封接有影响。这点在显微观察中没有得到确证;并且也有表面光滑的铁能象表面粗糙的铁一样与玻璃牢固封接。因此,这一假说是没有根据的。

### (2) 树枝状结晶论

在向铁板喷涂搪瓷料后进行干燥烧熔的场合,铁的表面便会氧化。这种氧化物在搪瓷中一经溶解后,便解析出 $\alpha$ 铁。这种 $\alpha$ 铁便在表面上析出生长。这一学说便是根据铁表面析出的树枝状晶体来解释搪瓷与铁的牢固结合。

这一学说认为,即使搪瓷只处于数分钟的熔融状态, $\alpha$ 铁已经析出。而 $\alpha$ 铁的树枝状结晶的存在,在显微镜和X射线的检验中已得到证实。

### (3) 电解论

电化序高的金属,同处于饱和溶液的场合一样,可以将熔融状态的玻璃中的电化序低的金属进行置换。根据这点,认为玻璃基质珐琅中的氧化镍和氧化钴,在铁板表面溶解扩散,与铁置换,且在铁表面上析出,从而把这点作为封接的基础。

这一假说与搪瓷不能与在电化序上较铁高的铬很好地封接、而能与电化序较低的铜很好地封接这一事实相矛盾。再者,这种假说认为,在玻璃与铁之间可以没有氧化物中间层存在,但实际上,并没有不存在氧化物中间层的证据。

### (4) 氧化物层论

在珐琅质融结以前,铁的表面便会氧化。这种氧化物不断溶解在珐琅质中,直到珐琅与铁直接接融为止。随后溶解在珐琅质中的二氧化碳和氧便把铁表面氧化,结果形成由二价的氧化铁构成的氧化物层,这一氧化物层便是封接的基础。

直到现在,对于玻璃与金属封接机理的解释,几

乎都认为是氧化物层起中介作用。

### 溶合的必要条件

封接物的密封性取决于构成封接物的金属和玻璃材料以及由封接加工技术所形成的封接界面状态。

除由于金属本身的“坑”、“裂缝”和玻璃材料自身的裂纹所引起的影响以外，能影响玻璃与金属溶合的，并为获得良好密封性所必需的因素有下列几点：

#### (1) 玻璃

玻璃要充分熔融脱泡。在封接时，不应由于加热而在封接界面形成气泡。

#### (2) 金属

金属表面应平滑，不应有使玻璃不能润湿的条痕、斑点和表面粗糙。

#### (3) 金属热处理

1. 金属用氩处理或真空处理，以充分除气。
2. 金属表面层充分脱碳。
3. 通过热处理使晶粒生长适度。

#### (4) 金属的氧化

1. 金属氧化物要致密。
2. 金属与金属表面氧化物要牢固粘附。
3. 氧化物层的厚度要均匀一致。

#### (5) 封接时的加热

加热要均匀，要使接触的玻璃和金属的各部位同时融接。

#### (6) 氧化物溶解入玻璃中

1. 氧化物和玻璃的溶解扩散要容易进行。
2. 氧化物熔入玻璃后，对玻璃的性质没有太大的影响。

#### (7) 溶合中间层

1. 中间层中的玻璃和金属要很好地溶合在一起。
2. 所形成的中间层必须不成为产生有害应力的因素。

### 金属的氧化机理

金属氧化机理，是影响玻璃与金属溶合的最重

要的因素，也是阐明封接理论、讨论封接技术的最重要的问题。

### 氧化反应速度

**控制氧化速度的因素** 金属在高温下氧化时，控制反应速度的因素是：金属与氧的结合速度，这些元素离解为离子而进入氧化物层的速度，以及在氧化物层中扩散的速度。前两项表示表面反应速度，后一项表示扩散速度。显然，氧化速度是被这些因素中的慢的一个所控制。

(1) 表面反应是控制因素时 表面反应时，温度不变则氧化速度不变。氧化物重量用  $m$  表示，时间用  $t$  表示，则  $m$  与  $t$  的关系由下式表示（即氧化与时间成线性关系）：

$$dm/dt = A$$

式中，

$A$ ——常数。

(2) 扩散速度是控制因素时 假定氧化物层的两个表面上的反应物浓度为一定，则在一定温度下扩散速度由扩散离子的浓度梯度决定。由于浓度梯度与膜层的厚度成反比（以  $x$  表示厚度），则扩散速度  $dx/dt$  与  $x$  成反比，因此可得出下式：

$$dx/dt = A/x$$

$$\therefore x^2 = 2At$$

式中，

$A$ ——常数。

即氧化物层的厚度与  $t$  的平方根成正比地增大。普遍用作封接材料的费尔尼可铁钴镍合金（20~30Ni，20~40Co，余量 Fe）和科伐铁钴镍合金（29Ni，17Co，0.2Mn，余量 Fe）大致按这一平方法则而氧化。

**氧化速度和温度** 影响氧化速度的因素很多，但温度是最重要的因素。

氧化是通过氧化物层的金属离子和置换的氧的扩散程度来控制的。这种扩散程度以比扩散阻的值来表示。比扩散阻受温度影响的情况如表 1 所示。

表 1 金属的比扩散阻

| 金属 | 温度(°C) | 比扩散阻    |
|----|--------|---------|
| 铁  | 800    | 2,200   |
|    | 900    | 310     |
| 铜  | 800    | 10,500  |
|    | 900    | 2,800   |
| 镍  | 800    | 430,000 |
|    | 900    | 42,000  |
|    | 1,000  | 950     |

**氧化速度和容积变化** 金属氧化所引起的容积变化对金属的氧化速度有影响。如在形成氧化物时容积减少而不形成致密层,则氧化速度成直线;如容积增大,则成抛物线。但实际上这一见解所不能说明的情况也很多。表2是有代表性的金属在氧化时发生的容积变化值。

表 2 金属氧化物的致密性

| 金属 | 氧化物                            | $Md/mD$ |
|----|--------------------------------|---------|
| Mg | MgO                            | 0.85    |
| Al | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.38    |
| Zn | ZnO                            | 1.41    |
| Ni | NiO                            | 1.64    |
| Cu | Cu <sub>2</sub> O              | 1.71    |
| Mn | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.75    |
| Fe | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 2.10    |
| Fe | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.16    |
| Mo | MoO <sub>3</sub>               | 3.01    |
| W  | WO <sub>3</sub>                | 3.50    |

$M$ ——氧化物分子量  
 $D$ ——氧化物比重  
 $m$ ——氧化物一分子中的金属原子量之和  
 $d$ ——金属比重

**氧化速度和氧化增量** 金属的氧化速度受温度的影响,并随时间的增加而不断氧化。在各种温度下科伐的氧化增量与氧化时间的关系示于图1。

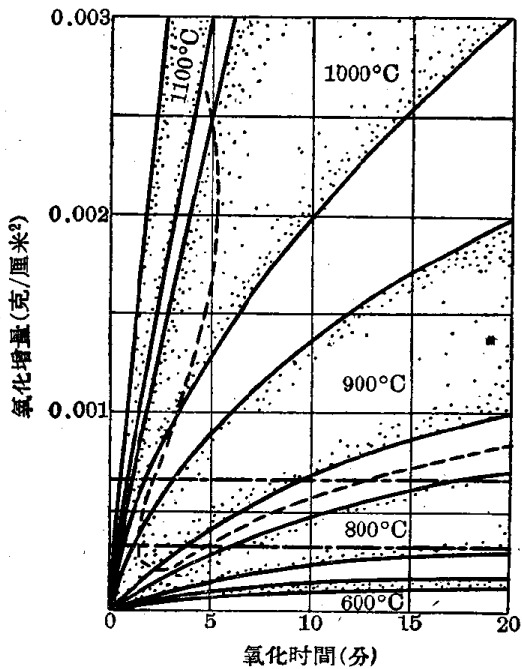


图 1 科伐的氧化时间和氧化增量

从图1可以看出,钴是按抛物线方式氧化的。图中两条平行的破折线之间的范围是有良好的氧化

复膜的,而V形虚线所包括的范围则是氧化膜容易脱落的范围。

氧化物的组成和性质

**与封接有关的氧化物** 用于封接的主要金属氧化物的成份如表3所示。

表 3 与封接有关的金属氧化物

| 金属  | 组成                          | 金属表面氧化膜的组成                                                                                                         | 在玻璃封接物中熔解成的氧化物                                                                                                                       |
|-----|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 钨   | W                           | WO <sub>3</sub> , WO <sub>2</sub> , W <sub>4</sub> O <sub>11</sub>                                                 | WO <sub>3</sub> , WO <sub>2</sub> , W <sub>4</sub> O <sub>11</sub> , Na <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>                                 |
| 钼   | Mo                          | MoO <sub>3</sub> , MoO <sub>2</sub>                                                                                | MoO <sub>2</sub>                                                                                                                     |
| 镍   | Ni                          | NiO                                                                                                                |                                                                                                                                      |
| 铁   | Fe                          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO                                              |                                                                                                                                      |
| 铬   | Cr                          | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                     |                                                                                                                                      |
| 镍铁  | { Ni 50<br>Fe 50 }          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>+ NiO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 主要是 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                                   |
| 镍铬铁 | { Ni 42<br>Cr 6<br>Fe 52 }  | FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>+ NiO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>+ NiO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 主要是 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                  |
| 铬铁  | { Cr 26<br>Fe 74 }          | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>或 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 科伐  | { Ni 29<br>Co 17<br>Fe 54 } | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                     | 主要是 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                                   |
| 铜   | Cu                          | CuO, Cu <sub>2</sub> O                                                                                             | Cu <sub>2</sub> O                                                                                                                    |

各种金属在封接时并不是必定生成一种氧化物,例如钨便形成如表4所示的许多种类的氧化物。

表 4 钨的氧化物

| 氧化物                                                                               | 色泽        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| WO <sub>3</sub>                                                                   | 黄色        |
| WO <sub>3</sub> + W <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (W <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) | 深青色       |
| W <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (W <sub>4</sub> O <sub>11</sub> )                   | 深青色或带青的紫色 |
| WO <sub>2</sub> + W <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (W <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) | 紫褐色       |
| WO <sub>2</sub>                                                                   | 巧克力褐色     |
| WO <sub>2</sub> + W                                                               | 黑褐色       |
| W                                                                                 | 灰黑色       |
| W                                                                                 | 灰色        |
| W                                                                                 | 有金属光泽的灰色  |

**氧化物的组成和氧化温度** 在许多场合下,当金属的氧化温度改变时,则生成的氧化物便不同。

例如,铜在高温下氧化,一般生成 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO。在与玻璃封接时,需要形成牢固粘合的 Cu<sub>2</sub>O 复膜。图2是铜在氧气中氧化时 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 的比率与氧化温度的关系。

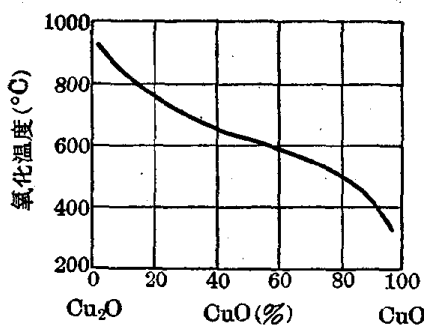


图 2 铜的氧化物组成与氧化温度的关系

**氧化复膜层的构成** 金属的氧化物复膜并不一定要保持均匀的组成。一般来讲，在表面层和在与金属接触的部分的成份是不同的。

铁在 750~1050°C 下强氧化时，其表面氧化层是由如表 5 所示的三层构成的。

表 5 铁表面氧化层的构成

|     | Fe(%) | FeO(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) |
|-----|-------|--------|------------------------------------|
| 表面层 | 71.6  | 21.3   | 78.7                               |
| 中间层 | 75.5  | 71.4   | 28.6                               |
| 内面层 | 76.5  | 84.1   | 15.9                               |

但是，也有人认为，在金属内侧是低价氧化物，在外侧是高价氧化物，在这两者之间是连续的中間固溶体。

**氧化物的致密性** 金属氧化物的致密性，在氧化物作为封接物的剩留中间层的情况下，是影响密封性的重要因素。有代表性的金属氧化物的致密性如表 2 所示。

**氧化物的热膨胀** 金属氧化物的热膨胀系数

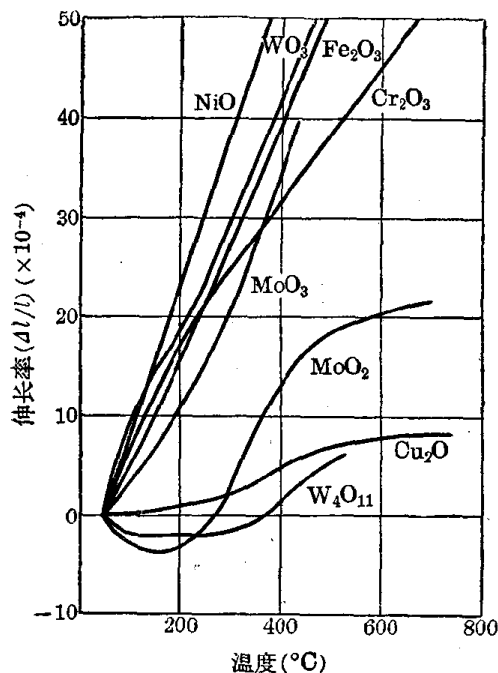


图 3 金属氧化物的热膨胀曲线

与金属本身不同。这与氧化层的致密性有关，并且也受氧化速率的影响。有代表性的封接用的金属氧化物的热膨胀曲线如图 3 所示。

**氧化物的粘附性** 金属与它的表面氧化物的良好粘合，是保证密封的一个重要因素。当金属氧化物与金属粘附不良时，无论表面氧化物与玻璃有多么好的润湿，也不能保持密封性。

检验粘附性的一个简便方法是，把玻璃纸带粘贴在试样的表面，然后把它剥下，观察试样上的氧化膜有没有被粘下来。

图 4 是使用这种方法来检验科伐的氧化复膜的粘附性的结果。图中的纵坐标是试样的氢处理温度，横坐标是氧化增量(表示试样在 750°C 空气中氧化时的氧化程度)。曲线的下部区域是密封性良好的范围。曲线 a 是经压延后的试样板，曲线 b 是试样经氧化后用浓盐酸除去锈皮而使表面粗糙的试样板。

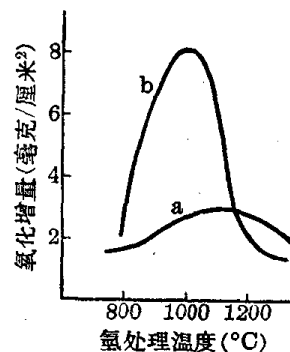


图 4 科伐的表面氧化物的粘附性

(1) 氧化增量过大(即复膜过厚)，则粘附性不佳。

(2) 氢处理温度过高或过低，则氧化物的粘附性都不佳。

(3) 底料上凹凸均匀，则粘附性良好。

在铜的氧化表面上，CuO 的缺陷是不能与其下层的 Cu<sub>2</sub>O 很好地粘附。因此，在将它用于杜米特(デュメット)线等场合时，要预先在硼酸钠溶液中浸渍后在空气中加热，使形成红黑色的 Cu<sub>2</sub>O，然后才能使用。

在使用锡的情况下，则先在金属表面上形成粘附性好的 WO<sub>2</sub>，使表面层生成与玻璃有良好润湿的 WO<sub>3</sub>，而在中间层则必须是 W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、W<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 等中介物。

## 氧化物的结晶学观察

**金属的氢处理和晶粒粒度** 在进行封接氧化

之前,通常把金属置于氩气流中加热处理,以达到表面净化和表面层脱碳的目的。这时的处理温度对金属结晶的粒度有重大影响。

图5是科伐的氩处理温度与晶粒粒度的关系。图中所示的粒度值,是试样在以20°C的水饱和的氩气流中,在所定温度下于加热炉中保温15分钟的情况下,从电子显微照片上计算出的晶粒平均直径值。图5表明,在某一温度以上,晶粒粒度便急剧增大。

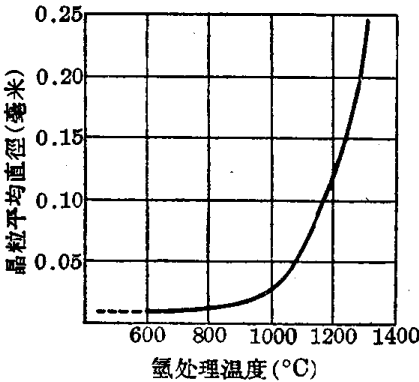


图5 科伐的氩处理温度和晶粒粒度

**晶粒粒度和氧化速度** 金属的氧化速度受晶粒大小的影响。图6是通过不同温度的氩处理而得到不同晶粒大小的3种科伐试样,在空气中750°C下氧化时的氧化增量和氧化时间的关系。

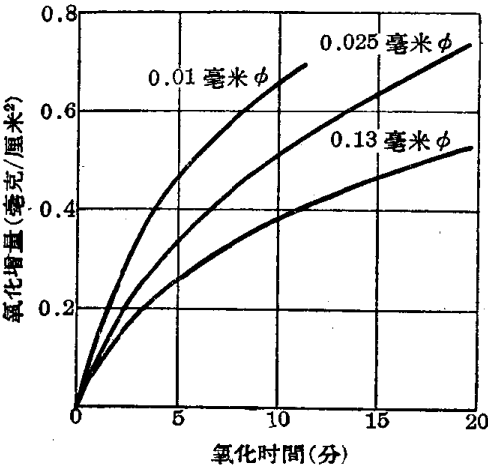


图6 科伐的晶粒粒度和氧化增量

**从晶粒边界的氧化** 科伐的晶粒边界较晶粒内部易于氧化。在氧化的初期,几乎只有晶粒边界发生氧化。这种在晶界上形成的氧化物,在逐渐向上隆起的同时,也向横向扩展,结果使晶粒内也均匀地氧化。

图7是在1200°C下经15分钟氩处理后在750°C的空气中进行瞬时氧化的科伐的表面状态照片。图

中,a是用金相显微镜拍摄的放大50倍的照片。它清楚地显示出科伐的结晶晶粒。b是用电子显微镜放大约2000倍的照片。照片中清楚显示出晶粒边界上氧化隆起的状态。

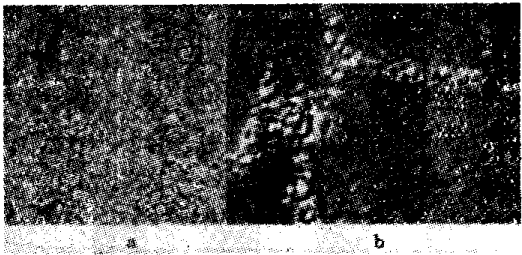


图7 科伐从晶粒边界上的氧化

### 氧化物的晶粒结构

#### (1) 氧化温度和晶粒形状

科伐在空气中的氧化是以800°C附近为界,在高温侧形成凸角的多面体氧化物,在低温侧形成海绵状氧化物。

图8a是在600°C下氧化后形成的海绵状氧化物表面的照片;b是在900°C下氧化后形成的多面体结晶表面的照片(都是用电子显微镜放大2000倍拍摄的)。根据X射线衍射的结果,发现氧化物晶粒的方向性与氧化温度间有明显的关系。在膜较薄的情况下,晶面的方向容易一致;随着氧化温度上升,晶粒的取向便变为不规则性。

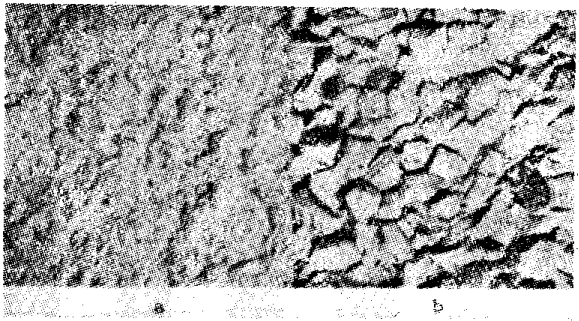


图8 科伐的表面氧化物晶体

#### (2) 氧化物的晶粒结构

在空气中于600~1000°C氧化的科伐中,都有尖晶石型氧化物和赤铁矿型氧化物。其生成形态是差不多相等的合金的(100)、(110)和(111)三种晶面,且随着温度增高,赤铁矿型氧化物会减少。微束X射线分析证实了晶粒边界较晶粒内易于形成尖晶石型氧化物。图9是在1000°C氧化后的科伐表面上(100)面的微束X射线衍射照片。箭头所指的是赤铁矿型氧化物的特征线,其他是尖晶石型氧化物的特征线。