



14

玻璃及搪瓷工業



商務印書館

增訂化學工業大全

(14)

玻 璃 工 業

田端耕造原著

章繼南原譯

呂克明補譯修訂

搪

瓷

藏書業章

內田十喜治原著

章繼南原譯

呂克明補譯修訂

商 務 印 書 館 出 版

(364022N)

增訂化學工業大全

(14)

玻璃及搪瓷工業

★版權所有★

原主編者	周	昌	壽
增訂主編者	鄒	尙	熊
原著者	田端耕造	內田十喜治	
原譯者	章	繼	南
補譯修訂者	呂	克	明
出版者	商務印書館		
	上海河南中路二一號		
	三聯中書商務印書館聯合組織		
發行者	中國圖書發行公司		
	北京張線胡同六十六號		
印刷者	商務印書館印刷廠		

1952年1月第1版

定價¥14,000

(滬)1-5,000

榮

增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社 1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間徹底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售罄，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

增訂化學工業大全分冊總目

1. 化學工業概論（附工廠測定及操作自動化）
2. 化學工程學
3. 無機酸工業
4. 食鹽及鹼工業
5. 化學工業原料
6. 氮固定工業及肥料工業
7. 氣體工業及冷凍冷藏工業
8. 電池及電化學工業
9. 煤及煤氣工業（附燃料概論、煤之低溫乾餾工業、煤渣工業）
10. 石油及頁岩油工業（附土瀝青工業）
11. 人造液體燃料工業（附木材乾餾工業、酸性白土及活性炭）
12. 金屬冶煉及合金工業
13. 陶瓷及耐火物料工業
14. 玻璃及搪瓷工業
15. 水泥工業
16. 炸藥工業
17. 染料及染色工業
18. 油脂工業（附硬化油工業）
19. 肥皂及甘油工業（附脂肪酸及蠟燭工業）
20. 顏料及塗料工業（附樹脂及漆、油氈及油布）
21. 糖及澱粉工業
22. 釀造工業（附清涼飲料工業）
23. 食物滋養品及調味品工業
24. 橡膠工業
25. 皮革工業
26. 天然纖維及人造纖維工業
27. 塑料工業（附照相材料工業）
28. 造紙工業（附墨水工業）
29. 香料及香粧品工業
30. 藥物工業
31. 化學熱力學
32. 應用膠體化學
33. 分光化學及應用X射線化學
34. 接觸反應

玻 璃 工 業

目 次

第一章 玻璃之物理的及化學的性質	1
第一節 玻璃之定義與特性	1
第二節 熱的性質	5
1. 比熱	5
2. 導熱係數	7
3. 耐熱性	9
4. 熱膨脹	10
第三節 機械的性質	13
1. 比重	13
2. 彈性係數	15
3. 怕松比	16
4. 扭轉係數	16
5. 壓縮係數	16
6. 抗張強度	17
7. 壓縮強度	18
8. 彎曲強度	21
第四節 光學的性質	22
1. 光學玻璃之分類	22
2. 折射及色散	24
3. 由反射所生之損失	28
4. 吸收	29
第五節 耐久性	31

第六節 電的性質	40
1. 電之傳導	40
2. 介質常數	43
3. 介質損失	44
4. 絕緣耐力	47
5. 表面傳導	49
第七節 失透現象	50
第二章 玻璃之種類及用途	56
第一節 分類	56
第二節 無色玻璃	57
第三節 晶質玻璃	60
第四節 器皿玻璃及管玻璃	64
1. 日用品玻璃	72
2. 壓型玻璃	73
第五節 色玻璃	74
1. 直接着色劑	74
2. 飽和着色劑	74
3. 彩料	74
第六節 乳白玻璃	81
第三章 玻璃之製造	84
第一節 原料與調合	84
第二節 熔融	87
1. 坩堝熔融	87
2. 槽窯熔融	88
3. 熔融之經過狀況	90
4. 熔融溫度	90

5. 因調合物粒子之大小所生之影響	91
6. 溼分之作用	93
7. 熱之消費量	94
第三節 脫色	96
第四節 清澄	98
第五節 退火	103
1. 永久應變之生成	103
2. 退火帶(或界限帶)	104
3. 退火溫度	104
4. 退火速度	104
5. 暫時應變之生成及其防止	105
6. 應變之狀態	105
7. 退火速度之一例	106
8. 退火之作用	106
9. 玻璃之組成與退火之條件	107
10. 退火釜	108
11. 最近關於退火之說明	111

玻 璃 工 業

第一章 玻璃之物理的及化學的性質

第一節 玻璃之定義與特性

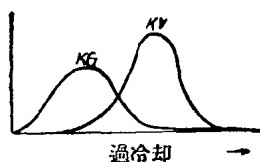
凡具玻璃狀態之物質皆可稱之爲玻璃。所謂玻璃狀態者，乃過冷卻液體或溶液之黏度甚大，其主要之特性爲非結晶質而呈均質性者也。

具此性質得名之爲玻璃者爲數頗多，金屬氧化物多具此性，有機物亦不少，如硒，無水硼酸，無水矽酸，磷酸，硫化銻，硫化砷，蔗糖，甘油，樹脂質等，均具有此性。故所謂玻璃者，一方面對結晶而言，他方面可區別爲暫時玻璃與永久玻璃二種。日常所用玻璃物質，種類甚多，爲量亦宏，即學術方面，工業方面，均不能不用玻璃。

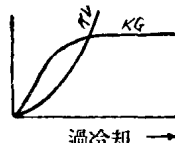
判別某種物質能否爲玻璃，可依 G. Tammann 氏之法，其法如下：第 1 及第 2 圖之 K_G 示晶體成長之速， K_V 爲晶核之生成能，普通保持玻璃狀者，具第 1 圖 K_G 及 K_V 曲線。此曲線之形即高與幅因玻璃而異，高度低下，幅又狹小，則其物質易成玻璃，保持玻璃狀態亦易。若具第 2 圖性質之物質，則其急冷之速度雖大，亦難成玻璃也。

玻璃或其中之某成分呈結晶化之現象，謂之失透現象。欲認識存在於玻璃中之化合物，可使其化合物結晶化，是謂之失透現象法。用顯微鏡或 X 射線以觀察生成之結晶，能識別之，此乃判別玻璃所不可缺者，

且爲一獨立之學問。

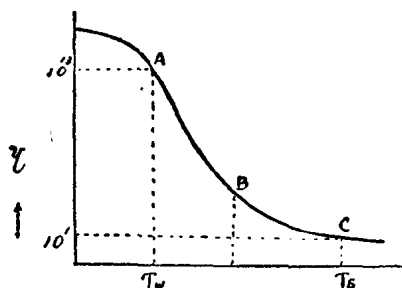


第 1 圖



第 2 圖

過冷卻狀態之液體或溶液之內成玻璃者，黏度甚大，爲其特質，此雖物質固有之性質，實爲玻璃物質所共有之特長。玻璃之黏度與溫度有密切之關係，如第 3 圖所示：



第 3 圖

A 點約爲 10^{12} C. G. S. 之黏度。黏度溫度曲線在此點轉向，即曲線在此點由凸而變凹。玻璃無一定溫度之熔融點，今假定約有 10^1 C. G. S. 之黏度點爲 C，則 A-B-C 爲一雙曲線，相當於 A 及 C 之溫度 T_w 及 T_s 之間，謂之軟化範圍 (Erweichungs Intervalle)。

有此軟化範圍，正爲玻璃特質之最著者。據 G. Tammann 氏之說明，隨溫度之上升，玻璃失其脆性，漸至不能以較小之力使生龜裂之狀態，此狀態名爲高黏性。冷卻此高黏性物，則又回復其脆硬狀態。表示此二性質之境界溫度，尙能正確決定之 (t_g)。玻璃在高黏狀態時尙未充分成液體狀態，溫度再上升達某點，始成液態 (t_s)。

結晶在某溫度熔化，以熔融點 (t_s) 爲境界，所有之熱容量，體積及其他物理性質，皆急激而成不連續之變化。在熔融點時兩個異相即固相與液相成平衡狀態，兩者相接而存在，此方增則彼方應之而減。

玻璃則不然，其變化決不飛躍。例如熱膨脹，比熱(C_p)之值，從失其硬脆性之溫度起急激增大，其增加率一旦達最大後，則漸漸減小，終成液體狀態之值。結晶在熔融點二相分離，玻璃仍為均質。由此觀之，二者性質不同之點，可以知之矣。

各種(就組成言)玻璃之硬脆狀態之值及高黏狀態之值，以其熱膨脹與溫度之關係可以測定之。在高黏狀態之膨脹約為硬脆狀態之 2~3 倍，甚者 7~10 倍。又其變化以溫度(t_g)為境界。

此外各種物理的性質例如介質常數，導電係數，光之折射率，又化學的性質，如對於水之溶解度，風化作用等，均於硬脆狀態及高黏狀態呈顯著之變化，此亦玻璃之特性也。

玻璃之黏度為玻璃之根本性質，已如前述，故關於玻璃黏度之研究甚多。G. Tammann 氏曾就易熔之某種物質，測定黏度，得實驗式如下：

$$\log \eta = -A + \frac{B \cdot 10^3}{T - T_\infty} \quad (A, B \text{ 及 } T_\infty \text{ 均為常數})$$

適合此實驗式之範圍，在與結晶之熔融溫度相當之溫度 T_s 及過冷卻液體變為硬脆之溫度 T_g 之間。據多次實驗之結果， T_g 時內部之阻力即黏度約為 10^{13} C. G. S. 之值。此 T_s - T_g 間，稱為玻璃之軟化範圍，其體積，熱容量，電之性質等一切物理的性質，機械的性質及化學的性質，均異於玻璃狀態時。溫度若由 T_g 下降，則其黏度隨之急激增大，遂成硬脆狀態。此狀態中當其為液態時，黏度不能測定。又各種物質，得以其熔融點與分子量($1/\sqrt[3]{M}$)之關係，表示其 T_s - T_g 範圍之長。

	T_s	$T_s - T_g$	M	C
酒 精	154°C.	76°C.	46	1.8
甘 油	292	108	92	1.7

胡椒鹼 (piperine)	400	114	285	1.9
水楊素 (salicin)	474	153	286	2.1
馬錢子鹼 (brucine)	451	93	466	1.6

由此等結果觀之，可知 T_s ， $T_s - T_g$ 及 $1/\sqrt[3]{M}$ 之間，成立一定之關係。其 $T_s - T_g$ 之大小，在酒精為 76°C 。在矽酸鹽玻璃，則甚少為 500°C 。程度者。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃 (16% Na_2O , 12% CaO , 72% SiO_2) 之溫度與黏度及玻璃加工與細工之關係如次：在 1200°C ., 1×10^2 C. G. S. 單位之黏度時，清澄作用顯著；在 10^3 單位時，可以吹桿捲之；由此至 10^7 單位之間，可行加工。玻璃細工則可在 $10^5 \sim 10^7$ 之間行之， 10^{13} 時玻璃之變形極緩。退火 (見第三章第五節) 可將玻璃加熱至 10^{13} 單位程度行之。

黏度隨溫度而變化，殆由其組成而決定。黏度隨溫度變化時，在加工溫度中進行徐緩者，稱為長玻璃；反之，黏度急激增大者，稱為短玻璃。茲就研究玻璃黏度最著名者舉二三例如下：

Fulcher 氏推定 English 氏之測定式

$$\log \eta = a + \frac{b}{T^{\frac{2}{3}}}$$

可適用於某種玻璃後，特改正為

$$\log \eta = a + \frac{b}{T\theta}.$$

Andrade 氏則試用 $\eta = Ae^{\frac{b}{T}}$ 之式。

及知此式可適用於單純的非締合液體 (non-associated liquid) 後，乃就締合液體 (associated liquid) 創出 $\eta = AeT^{b(1-\theta)}$ 之式。

Lillie 氏就二個系統之玻璃測定其黏度，得一以 $\log \eta$ 與 $1/T$ 爲軸之曲線，在某溫度以下略爲直線，在該溫度以上則稍曲之結論。若應用 Andrade 氏之締合 (association) 式，則 Lillie 氏之 $\log \eta - 1/T$ 曲線之 $\log \eta = 8$ 以上，玻璃之爲非締合或締合的程度是否因溫度而變，其作用恰如 non-associate，在較高的溫度解離急進。任何玻璃在此轉移點，其本身均起變化。

研究玻璃之組成，黏度與溫度之關係者甚多，其實驗之結果均有發表。關於其工業的價值雖當另有所述，然用此關係以示玻璃性質之動向，實爲最重要者也。

第二節 熱的性質

1. 比熱 Winkelmann 氏曾於 $15 \sim 100^\circ\text{C}$. 測定各種玻璃之比熱，其結果以含有 22% SiO_2 , 78% PbO 之玻璃爲最小，約爲 0.08，以含有 22.4% Al_2O_3 , 71.8% B_2O_3 , 5.8% Li_2O 之玻璃爲最大，約爲 0.2318，普通之矽酸鹽玻璃，約在 0.2 左右。

Winkelmann 氏曾由組成比熱之值計算之，其式如下：

$$C_p = \frac{p_1 k_1 + p_2 k_2 + p_3 k_3 + \dots}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots}$$

k_1, k_2, k_3 各氧化物成分之比熱，

p_1, p_2, p_3 各氧化物成分之重量百分率。

各成分氧化物之係數如下：

PbO	51.2	K ₂ O	186.0	B ₂ O ₃	227.2
BaO	67.3	P ₂ O ₅	190.2	MgO	243.9
ZnO	124.8	CaO	190.3	Na ₂ O	267.4
As ₂ O ₅	127.6	SiO ₂	191.3	Li ₂ O	549.7
Mn ₂ O ₃	166.1	Al ₂ O ₃	207.4		

以此等數值算出比熱之值與實測值相差甚微，較其他性質以同樣計算之結果為優。

玻璃之比熱隨溫度之上昇而增大，W. P. White 氏曾就各種礦石及玻璃實驗之，得結果如下：

溫 度	長石玻璃	軟質玻璃
100	——	0.1976
500	0.2298	0.2404
700	——	0.2643
800	0.2469	——
900	——	0.2794
1,100	0.2590	0.2908
1,300	——	0.2055
1,500	——	0.3007

又據 A. Magnus 氏之實驗，某種軟玻璃之結果如下：

溫 度	比 熱
17 ~ 100°C.	0.2004 ± 0.0002
17 ~ 213°C.	0.2172 ± 0.0001
17 ~ 329°C.	0.2304 ± 0.0004

派勒克斯玻璃(Pyrex glass)之比熱如次：

溫 度	比 熱
20 ~ 100°C.	0.1956
20 ~ 135°C.	0.2011
20 ~ 200°C.	0.2157
20 ~ 265°C.	0.2252

又 G. Tamman 氏有關於玻璃在軟化範圍中比熱增大之報告。

2. 導熱係數 玻璃之導熱係數甚難測定，不易得正確之值。O. Paachorn 氏曾就各種玻璃測定之，據其結果，約 25°C . 時，以 21% SiO_2 , 79% PbO 之值為最小，約為 $1.0827 (K \times 10^3)$ ，以 5% Al_2O_3 , 14% B_2O_3 , 71% SiO_2 , 10% Na_2O 之值為最大，約為 $2.2669 (K \times 10^3)$ ；然在 45°C . 左右，20% SiO_2 , 80% PbO 為 1.60，而後者則增為 2.71 之值云。A. Eucken 氏測定被電熱後之銅板，曾以玻璃板二枚挾之，測定時玻璃板之外面保持一定溫度，而由 $K = Q h / d i q$ 之式求 K (Q 為給與之熱量， h 為玻璃之厚， q 為玻璃板之切斷面積， dt 為溫度差)。其測定各種玻璃之結果如次：

種 類			$K \times 10^3$ 在 0°C .
重燧石玻璃	O	165	1.70
磷酸鹽 Crown	S	367	1.80
硼酸鹽 Crown	S	399	1.80
重燧石玻璃	O	102	1.87
燧石玻璃	O	118	1.90
硼矽酸 Crown	O	3453	2.67
硼矽酸 Crown	O	3572	2.80
硼矽酸 Crown	O	3832	2.82
熔融石英			3.32
水晶 軸			32.50
水晶 ⊥ 軸			17.31

由此觀之，可知非結晶物之導熱係數，遠小於同組成之結晶物。A. Russ 氏，曾就玻璃之組成與導熱係數之關係而實驗之，所得之結果如次：

	氧化物	添加量%	$K \times 10^3$
72% SiO ₂	B ₂ O ₃	10	2.392
18% Na ₂ O	MgO	10	2.325
	Al ₂ O ₃	10	2.266
	Fe ₂ O ₃	10	2.245
	ZnO	10	2.220
	CaO	10	2.188
	BaO	10	2.140
	PbO	10	2.140
65% SiO ₂	Na ₂ O	15	2.120
20% PbO	K ₂ O	15	1.930

A. Russ 氏又曾以各氧化物之係數計算之，其誤差小於 1.66%，認為最適合云。其式係求導熱係數之逆數者，即

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{100} \left(\frac{V_1}{K_1} + \frac{V_2}{K_2} + \dots \right) \left(\frac{V_1, V_2 \dots \text{容積百分率}}{K_1, K_2 \dots \text{導熱係數之逆數係數}} \right)$$

成 分	$1/K \times 100$	成 分	$1/K \times 100$
Fe ₂ O ₃	6.25	Na ₂ O	10.70
Al ₂ O ₃	6.25	BaO	11.85
SiO ₂	3.00	K ₂ O	13.40
MgO	4.55	ZnO	8.65
CaO	8.80	PbO	11.70
B ₂ O ₃	3.7		

玻璃之導熱係數因溫度而異。水晶之導熱係數隨溫度之上昇而減少，玻璃則反之，普通隨溫度之上昇而增大。茲將測定導熱係數之平均