

科學圖書大庫

琺瑯工藝學

譯者 程道腴

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

監修人 徐銘信 發行人 王洪鏜

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國六十八年七月三日三版

琺瑯工藝學

基本定價 2.20

評者 程道猷 經濟部聯合工業研究所陶瓷研究室主任

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧。

(67)局版臺業字第1810號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686號

發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥賬戶第15795號

承印者 大原彩色印製企業有限公司 台北市西園路2段896巷19號
電話：8611986

原 序

本書之付梓，有兩大願望：其一，給予琺瑯工藝家，工廠經理及學生一本實用手冊；其二，蘇聯的琺瑯術的資料或許對西方各國有所借鏡。

本書在蘇聯國內，是從事於窯業及有關工業之技術專科及大學的規定書籍，由俄國專家們集體執筆，而由 V. V. Vargin 教授編纂者。Vargin 教授在琺瑯工藝上已有傑出的貢獻。

本書全書着重於實際操作上——作者希望因此能引起廣泛興趣，包括有工程師、窯業家、化學家、冶金家，學生同時也有製琺瑯工藝人士等。

本書譯成英文時，作者儘量保存原文，可是，也有幾段，主要都是些蘇聯出產的物料，只有省略或節錄。另一方面，在原書之末，格外補敘一章，主要是關於特殊及高溫塗物，是由許多琺瑯技術所寫成的。

本章（即第 18 章）之編纂，是以最近兩年在蘇俄所發表的技術文獻為張本，編寫而成的。

琺瑯和許多其他窯業物料一樣，因進入太空時代而以嶄新的精神出現，於是高溫的重要性和火箭、飛彈及噴射引擎等部份品的特殊塗料，也日益增加，這是因為高溫的操作的重要，日見增多的結果。

另一個領域也在增加琺瑯的供應，就是化學工程；用來塗覆大件設備、槽檔、器皿及要貯存的部份品，乃至吸取與搬運腐蝕性液體與化學品等。

有許多地方，蘇聯的工藝家們正在做有效的改進，同時本書將指出俄國國內，對琺瑯組成，使用方法和新發展等方面的想法和研究的趨向。

HWA 6/65/17

目次

原序

第一章	琺瑯的玻璃態和結構	1
第二章	琺瑯熔物的性質	9
第三章	琺瑯及塗覆物的性質	21
第四章	原料	71
第五章	琺瑯的組成	83
第六章	琺瑯的性質	113
第七章	施琺瑯的鋼料	139
第八章	鋼器在施琺瑯前清洗	149
第九章	琺瑯塗施法	163
第十章	燒製琺瑯	171
第十一章	琺瑯製品繪法	183
第十二章	特殊物件施琺瑯	187
第十三章	琺瑯塗膜缺陷	195
第十四章	施琺瑯用鐵	203
第十五章	施琺瑯的鐵器	207
第十六章	鋁施琺瑯法	217
第十七章	金、銀、銅及其合金施琺瑯法	221
第十八章	高溫及其他特殊塗料	225
索引		235

第一章 琺瑯的玻璃態和結構

(The Glassy State and The Structure of Enamels)

琺瑯正常的含有成份複雜的鹼硼矽酸鹽玻璃。所以，在測定琺瑯的性質之前，必須先大致研討下物質的玻璃態和玻璃的結構：所謂“玻璃”(glass)一詞，正常是用以敘述所有無定形體(Amorphous Bodies)，其熔融物因超冷而成者，但不論其化學成份，與發生硬化時的溫度範圍，並且因黏度逐漸增加而具備有成堅硬物的機械性質；將液態轉移成玻璃態的方法，必定是可逆的。

所有各種化學性質的物質，其處於玻璃態時，具有某種一般性質，與結晶態物質所不同者。

1. 玻璃沒有規律化的結晶格子。結晶格子的特徵，是將晶體單元，循一定方向和一定距離，參差排列着。單元(原子式離子)間之距離都不相同。結果，晶體的性質，因方向不同而有異。玻璃的性質和方向都是一樣，也就是玻璃是均向物質(isotropic substances)，而不顯雙折光性、劈裂性等現象。

在玻璃中不呈有規律的結晶格子，已由X-射線分析法證明出。由玻璃中所散射出的X-射線，其強度曲線和液體的一樣(見第1圖)。玻璃的曲線，現示擴散最高點，據說這表示玻璃顆粒的排列，尚有一定的規律。這佔優勢的距離，和相當的結晶物質格子的距離相近的，是保存在原子(離子)之間。

2. 玻璃所具有的內在能(internal energy)，比同成份結晶物質的要有多餘。

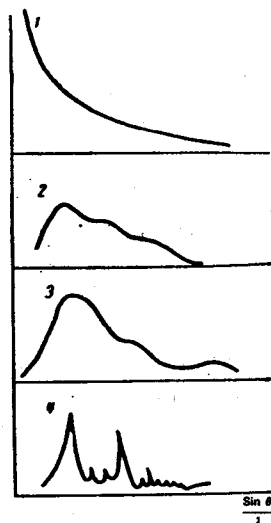


圖1 X-射線擴射強度曲線，①氣體物質，②液體，③玻璃，④固態晶體物質。

從熱動力的觀點上看，玻璃是假安定 (metastable)，未平衡系 (non-equilibrium system)。當玻璃要變成結晶態時，就要放出熱量。可是事實上，不會有結晶作用發生，因為冷的固態玻璃的黏度，大到無以復加。

3. 玻璃沒有熔點，就是某一定溫度，使固態變成液態和液態變成固態。溫度改變時，玻璃的黏度也逐漸地改變。設將液態熔物的溫度降低，玻璃物質就會由液態而變為固體，和易脆的玻璃。這是可逆的轉變。在這種情況下，系內相的數目並不變，自主度 (degree of freedom) 的數目仍舊不變。玻璃的軟化的範圍有寬有窄，視其成份而定。

4. 玻璃的物理—化學性質 (physico-chemical properties)，從熔融液態變成固態時，在性質與溫度關係曲線上，是連續的改變，而沒有跳躍或折裂現象。

第2圖所示，是結晶和玻璃物質，其性質改變與強度間的關係一般性曲線。由圖中可見，在熔點時，曲線則顯示結晶物質性質上的變化，方向變更得突然，而玻璃物質的性質，則變化得漸次。

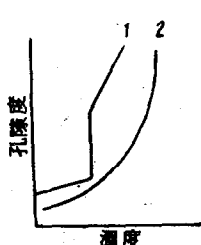


圖2 結晶質及玻璃物質與溫度間關係①結晶質，②玻璃質。

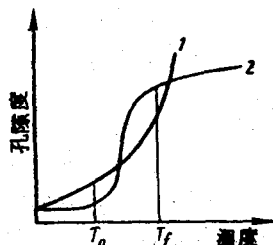


圖3 玻璃的比體積及熱含量與溫度關係，①比體積，②熱含量。

液體熔物的性質是照某條法則變動的，而固體玻璃，則依另一條法則。玻璃的性質與溫度關係的曲線 (第3圖)，表示着性質關係變化，在變遷範圍之內，也就是黏度自 10^8 到 10^{12} n/秒/ m^2 。在這個範圍內，玻璃是現着可塑態。

玻璃物質的特殊性質，却起因於其結構，而玻璃結構的問題，又不單純，到今天仍未窺堂奧。各種化學性質 (單純物質，有機或無機化合物) 的物質，可能具有玻璃態，而矽酸鹽玻璃，却主演一特別重要的角色。Mendeleev 認為矽酸鹽玻璃，並不像化合物一樣的一定化學成份，但是氧化物的熔化，

却像各種成份的合金一樣。照他所說，矽酸鹽玻璃（氧化矽）的主要部份是不變的，並且可以加氧化物以取代或改變的。這主要部份有聚合作用的能力，這作用發現於玻璃全部份。當強度下降時，熔物的過冷作用發生，結晶作用不可能發生，而矽質化合物的非結晶或無定形熔物（固體熔液），於是形成。關於玻璃之視之為過冷液體的觀念，是以後由許多研究人員所發展出來的。

關於玻璃的結構，極大多數研究工作，都涉及玻璃的物理—化學性質，與成份和溫度關係（黏度、電導度、光學性質），還有其他為 X—射線，光譜分析等各種研究的方法。

1932 年，Zacharieson 氏有不規則網狀的假說之提議，以說明矽酸鹽和硼酸鹽玻璃的結構。依據這個假說，玻璃含着連續式網狀結構，正和連續式結晶格子一樣。網狀由於同樣結構用的原素所造成，正和相當的結晶物質的格子一樣。在矽酸鹽玻璃中，這種結構用的原素是四面體 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ；而在硼酸鹽中，其形式則為 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 。在玻璃連續式網狀結構中，這些結構用的原素，都是不規則地排列着，兩相鄰的四角體之間的角度，也沒有一定數值。如第 4 圖所示，就是石英玻璃和結晶石英的結構的排列。

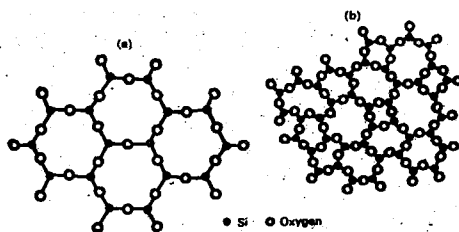


圖 4 結晶氧化矽格子的結構 (a) 及石英玻璃中網狀結構 (b)。

Zacharieson 正式陳述幾種情況，氧化物是玻璃態存在時所必須遵循的：

- (1) 玻璃質氧化物 $A_m O_n$ 所貯存的游離能，一定不能比結晶氧化物大得太多。
- (2) 在結構網狀中的氧原子 O，不能與二原子以上的 A 連接。
- (3) 原子 A 的座標數 (Co-ordination number) 一定要小。
- (4) 網狀結構之形成，結構多面體，能有共同角（多面體和相鄰的多面體相連時，必不得少於三個角），但無共同面或邊。

能滿足上述情況的，只有週期表內第 III，IV 及 V 組某些元素的氧化物： B_2O_3 ， P_2O_5 ， Al_2O_3 ， Sb_2O_3 ， SiO_2 ， GeO_2 ， P_2O_5 ， As_2O_5 ， Sb_2O_5 等等。這

些氧化物，普通都稱之為造玻璃的氧化物（glass-forming oxides）類。它們能單獨地呈現玻璃態，或者和加到玻璃內的其他氧化物化合，則改變玻璃的性質。加其他氧化物於單純的矽酸鹽玻璃時，這些氧化物的氧進入網狀結構，而陽離子則置身於罅隙中（洞孔中）。在這種情況下，氧離子遂在結構中出現，而只和一個離子——

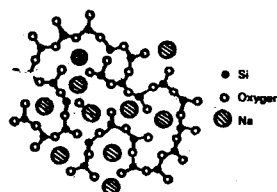


圖5 鈉—矽酸鹽玻璃的結構。

一個造玻璃者（glass-former）相連，這就所謂的不搭橋的氧離子。這結構是脆而弱的。依照 Zacharieson 氏，鈉矽酸鹽玻璃的結構，證明如第 5 圖。其他氧化物，要在一種情況，此連續式網狀結構被破壞時，方可加入。

凡是容易將氧給與玻璃網狀結構的，都有大體積和低電荷（ Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} ）。這批陽離子，稱之為格子改良劑（modifier）的，呈無規則狀而分佈在網狀結構的洞穴中。陽離子，其具有高電荷及小半徑者，在某些情形下，可以和主要造玻璃者（ Si^{++} , B^{3+} , Al^{3+} , P^{3+} ），一齊進入玻璃的網狀結構內。

Zacharieson 的假說後來由許多科學家發展。依據各種成份的玻璃的物理—化學性質的研究，這批工作者，更加詳細的考慮玻璃形成的各種情況，各種現象間的關連，和離子在玻璃內其標座數的改變等等。

除了各原子大小間的幾何上的關係以外，還有一個重要角色，就是所謂的陽離子的電場力（field force）：離子電荷 $z.e$ 與其半徑 r 之比（ z' 為離子之原子價）。不用半徑，普通常用的是 a 的大小，即氧和陽離子間的距離。

陽離子的電場力，和陽離子與氧間的鍵的強度，均列入第 1 表中（電子 e 的電荷方面的數值則略而不記）。由表中可以看見，氧和 Si , B , 及 P 等的鍵力（bond force），都比玻璃中擔任改良劑的陽離子（ Li , Na , K 等等）要大。

在晶體內，關於氧的離子標座數可不一定。對於 Si^{++} ，這是個強陽離子，其標座數是 4，對於 Na^+ 則為 4—8， Ba^{2+} ，6—12。玻璃內有強陽離子， Si^{++} 和弱陽離子（ Na^+ , K^+ ）時，後者遂被不同數目的氧所包圍。例如，假設將強陽離子， Ti^{4+} 引進玻璃時，此強陽離子將會照其標座數而被氧所包圍，而截去陽離子 Si^{++} 附近的氧離子。熔物遂分裂成二相。某些具有強鍵力的陽離子（ Al^{3+} , P^{3+} , B^{3+} , Ti^{4+} ），在有適當數目的氧離子時，可

以和 Si^{4+} 一起引進玻璃的結構格子中，加入氧化物改良劑，就可以滿足所需要的標座。

第 1 表
陽離子和氧離子間吸力 $2z/a^2$ 及陽離子電場力 z/r^2

陽離子	原子價	標座數	離子半徑 Å	R-O Å	$2z/a^2$	z/r^2	電場力, 仟卡
Li	1	6	0.78	2.10	0.45	1.65	36
Na	1	6	1.10	2.42	0.35	0.83	20
K	1	8	1.39	2.71	0.27	0.52	13
Be	2	4	0.31	1.63	1.51	20.80	63
Mg	2	6	0.78	2.10	0.91	3.30	37
Ca	2	8	1.10	2.42	0.69	1.67	32
Sr	2	8	1.32	2.64	0.58	1.15	—
Ba	2	8	1.49	2.81	0.51	0.91	33
Zn	2	4	0.78	2.10	0.91	3.30	36
Cd	2	6	1.03	2.35	0.73	1.89	—
Pb	2	8	1.42	2.74	0.53	1.0	73
B	3	4	0.18	1.50	2.66	92.0	89
B	3	3	0.17	1.36	3.22	104.0	119
Al	3	4	0.57	1.89	1.69	9.20	101 to 109
Si	4	4	0.37	1.60	3.14	29.0	106
Ti	4	6	0.64	1.96	2.08	9.8	73
Zr	4	8	0.95	2.27	1.55	4.5	—
Ce	4	8	1.06	2.38	1.41	3.6	—
Ge	4	4	0.42	1.74	2.65	23.0	—
Sn	4	6	0.74	2.06	1.89	7.3	46
P	5	4	0.32	1.54	4.30	49.0	111 to 8
As	5	4	0.44	1.76	3.20	26.0	87 to 70
Sb	5	6	0.62	1.94	2.66	13.0	85 to 68

鹼性氧化物的弱離子 (Na^+ , K^+)，是如此的容易失去它們的氧，當你將此類氧化物，加進無鹼性陽離子的玻璃熔物中，就會發生分離現象 (segregation)。

凡離子具有大半徑及低電荷者，皆為改良離子 (modifying ions)，而

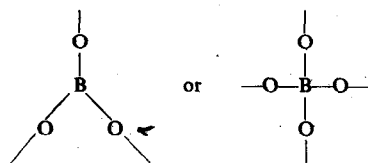
具有小半徑及高電荷者，則為造格子離子 (lattice formers)。然而，還要看玻璃的成份而定，有許多離子既可以當做這種又當做另一種。玻璃顏色的改變，同時離子 Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} 及其他的標座數也在改變，這就表示玻璃內離子的標座數，可以改變的。 z/a^2 數值愈高，氧離子拉到陽離子也就更强。這是場陽離子之間之爭鬥，陽離子本身又和圍繞其四周氧離子爭鬥，氧離子多寡則依標座數而定。

在物系中，鍵的性質佔一重大的地位，除了定位共價鍵力，經一定角度而發生作用外，也有些不定位的鍵力（雜極向的，heteropolar）。

多面體內鍵的性質，以及在多面體本身內造成網狀原子間距離等，可能是不定的。如果網狀結構特別强的話，像 Si-O 這種情形，上述兩種鍵力在一個方向。還有重要的，是由強陽離子將氧離子和矽氧四面體的聚合作用。由於偏光作用，強陽離子和氧之間的有效距離，也就縮短。

玻璃結構的標座理論，述照玻璃的物理—化學性質和成份的關係。若將氧離子和鹼金屬氧化物，一起加到玻璃時，就減弱玻璃的結構。於斯網狀結構就破裂，黏度減小，化學上的抵抗力下降，同時玻璃的熱膨脹係數，也有增加。

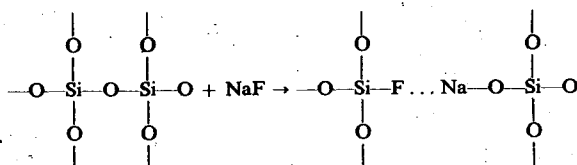
這條理論，述明酸酐，氟和其他在玻璃及琺瑯內的成份的特殊行態。硼酸酐變更鹼金屬矽酸鹽玻璃的物理—化學性質，方法不同，要看玻璃中的成份而定。如果試以圖解來說明玻璃的性質（密度、折光率、化學抵抗性等），和 B_2O_3 含量的關係，這些曲線表示有最高點和最低點。這種現象，和硼的標座數，因鹼金屬氧化物含量不同而變，有相連的關係。在玻璃質硼酸酐中，硼是 3 標座而存在。在三成份玻璃 $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 類中，硼可能是 3- 或 4- 個標座，完全看由鹼金屬氧化物加進的氧的含量而定。



關於金屬氧化物的硼矽酸鹽玻璃，首先是硼原子被氧原子所包圍，而硼的標座數由 3 變為 4。在這種情況下，玻璃的結構變強了。加鹼金屬氧化物於玻璃內，其中硼的標座數改變完全後，遂引起鍵的破裂，而結構亦告變弱。如斯，改變玻璃內硼的標座數，影響玻璃的物理—化學性質。在多成份的

玻璃和珉瑯中，引進硼顯然也會發生同樣的事情。

氟對鹼金屬矽酸鹽玻璃的化學抵抗性，黏度和其他性質等的特定作用，和 F^- 離子的事實相關連，即加入小量的 F^- ，就會進入矽氧網狀結構內，以替代氧。加氟離子於矽氧網狀結構中，及使結構變脆等，也可用下面方法來表明之：



在四面體中，氟佔領氧的位置。在這種情況下，玻璃結構遂變脆，而化學抵抗性和黏度，也會減弱。如果繼續的加氟，於是鹼金屬離子，都給氟離子所包圍，而鹼金屬氟化鹽的晶體，遂生沉澱。玻璃的主體除掉了鹼金屬離子，玻璃的化學抵抗性，就會增加。氟對玻璃的作用，因鹼金屬含量不同而變。將氟加到玻璃和珉瑯成份中，結果是氟化物晶體析出，而發生失透作用（*opacification*）。然而不規則網狀結構假說和標座理論，均不能說明玻璃中所發生的許多現象。在最近幾年內，對有某些規律的玻璃的結構，研究出許多結論來。利用電子顯微鏡，就現示許多透明的，複成份的玻璃，在熱處理過程中，就分成兩個玻璃相，其成份却不相同（微液化作用 *microliquefaction*），這樣情況下所得到的雜相體，其大小不同，由 $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ 不等。

還有提議的是關於玻璃中有微區（*microregions*），其成份不同，但界限却未明顯地劃分。存在於玻璃中的結構變化和轉化，在溫度 T_g （熔點）以下延長熱處理時也是如此。這些轉化的研究，提示玻璃中有帶規律化的結構截面。這種截面假定就稱之為“細微晶形”（*Crystallite*）。細微晶形假說用於玻璃結構，現在已經是大大地發展。雖然，玻璃的細微晶形的數目，尚無完全資料可考，但可以假說這種有規律的截面，可佔全玻璃量的 $10 \sim 15\%$ 。至於細微晶形的大小，就看熱的來歷和玻璃的成份。在普通矽酸鹽玻璃內，可能不超過 $10 \sim 20 \text{ \AA}$ ，亦即 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 某些原始核心的尺寸。X-射線分析，不能解答玻璃內有無細微晶形，因為它只能得出原子排列的平均模樣。玻璃的有細微晶形及轉化作用等，可用分光鏡、電子圖解（*electronographic*）的和其他方法證明之。

在連續式格子和細微晶形理論之間，並無不協調的矛盾。下段假設是很可能的：有許多分離的網狀截面，是規則結晶格子的，逐漸地由有規則而變遷到無規則式形，變了形的結構。

當研究玻璃的物理—化學性質和成份的關係時，指出玻璃對它所有的成份，都顯示有明顯的關係。至於成份複雜的玻璃，就不見再有討論性質的法則。在玻璃內氧化物局部性質，不僅受氧化物份量影響，而且還受其他氧化物的性質和份量影響。玻璃的性質和成份間的關係，已經由全世界許多玻璃工藝家，詳細研究過。

K. S. Evstropov 和其他工作人研究結果，指出鍵的形成佔優勢，換言之，在玻璃中，化學化合物的形成，毫無問題的發生。在玻璃內特殊化合物的形成，有時和狀態圖解相關聯。有些研究人員主張：在分子的組合中，其結構上的元素之聚合與凝聚 (polymerization and aggregation) 等過程，一定在玻璃形成的過程中。例如在矽酸鹽玻璃中，凝聚可能由矽酸鏈而形成。凝聚體可能含一種化學化合物或固體溶液的分子。這些凝聚體，在較低溫度下形成玻璃的網狀結構。如斯，則在玻璃中，所存在的化學化合物和固體溶液，可能是形形色色。關於玻璃中化合物的性質，尚無統一意見。

如果對玻璃的結構的疑問，即使是相當單純成份的，也都沒有圓滿的解答，那麼，複成份玻璃的結構，就墮入五里雲霧。照上所述，多數琺瑯是屬於複成份玻璃的。再者，一種琺瑯不可認為是單相系 (single-phase system)。一般的說，是玻璃主體中有固體物質的顆粒，其他成份的玻璃和氣泡等諸內含物。當在金屬上面加熱時，琺瑯塗料遂和金屬起反應，如此，則影響其成份、性質和結構。

第二章 琺瑯熔物之性質

(Properties of Enamel Melts)

1. 結晶作用容量 (CRYSTALLIZATION CAPACITY)

琺瑯熔物，和熔融的玻璃一樣，在某種溫度範圍內是可以結晶的。結晶的種類不同，可能有：表面的，體積雜相的 (volume-heterogeneous)，體積細微結晶均相的 (volume fine-crystalline homogeneous)。大型晶體，在結晶過程中，正常的都分到前兩種情形。這種結晶在琺瑯裡是缺陷。如所週知的，琺瑯本身一旦有結晶的趨勢，那麼，矽氧或矽酸鹽的大型晶體就是結晶相，而略使琺瑯失透明，但是却嚴重的損害到流動性和光澤，並能增加脆弱性等等。這種結晶，是起因於琺瑯成份的選擇不正當，這是不希望發生而必須避免的。

體積細微晶體的結晶作用，可藉人工發生（如乳白玻璃，不透明琺瑯和熔陶瓷 pyroceram 材料等），在玻璃及琺瑯配料中加進適當的成份就行。這類成份，在琺瑯裡稱之為失透劑 (opacifiers)（氟化物、氧化鈦、及鎢化合物等等）。將琺瑯予以適當的熱處理，則產生失透劑的極細微晶體，折光率却和琺瑯不同，這就是失透作用的原因。在不透明琺瑯中，結晶相的份量，不會超過 10~15%，所以，它的存在並不嚴重地影響到琺瑯的性質。

選擇玻璃的化學成份，結晶的觸媒，和熱處理週期，就可以在玻璃內得到極微細分散的大量晶體，而產生玻璃結晶物 (glass-crystalline materials)，此物在蘇聯稱之為 Sitalls，而在美國及其他地方，都知道是熔陶瓷物質 (pyroceram materials)。在這類物質中，結晶相的含量，可達 60~80%，大大地影響性質。和普通玻璃相反，結晶玻璃物具有較高的熔點，較大的硬度，和較強的耐壓和耐張強度。

結晶玻璃琺瑯也可照玻璃的情形製得，並且兼備各種有價值的性質。

為了控制琺瑯中的結晶方法，就需要知道用於玻璃熔物的重要結晶定律。根據無數的玻璃結晶性質的觀察，建議結晶作用，主要是在相界限的表面發生。這種在相界限發展晶體，有許多研究工作者，把它和界限上所存在的

力的作用相連，由此力而生起物質的原子和分子的重組，並給予結晶作用發展的中心。在理論上，自導的結晶作用並不是不可能發生的。

玻璃用於結晶作用的容量，可由兩個因素測定：(1)在單位時間單位體積內，所形成結晶中心的多寡；(2)在某一定方向，晶體生長的直線速度。

這種中心 K_v 的數目，和晶體生長的直線速度，都是溫度的函數（第6圖）。

某物質結晶的趨勢，可由此曲線的倒排列而測定。在熔物超冷過程中，結晶作用只能在曲線 K_v 和 K_g 重疊時，和只能在 T_1 、 T_2 兩溫度範圍內，也就是說，在這個範圍內，可以察及在晶體生長中，結晶中心的形成具有一定的速度。

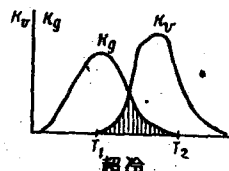


圖6 在超冷過程中結晶核變更數與晶體長成直線率。

玻璃內結晶作用，可從幾種方法發生，依據晶體線生長的速度，和結晶中心形成率之比而定。

通行在施琺瑯中的加熱方法情形，諸如物質熔化後熔物的驟冷，在金屬上的琺瑯短期退火，以及速冷等，都有助於失透劑的細微晶體的析出。

在結晶方法中佔重要地位的，是黏度和熔物的表面張力。而結晶作用的性質和速率，却和琺瑯的化學成份，有密切關聯。例如，已知有些琺瑯，諸如氟和銻等，在熔化後冷卻過程中，都是容易結晶的；而其他如鈦琺瑯，它仍舊是透明的，而只有在一定溫度範圍內再加熱，方能結晶。

許多現有的實驗資料，提議說體積細微擴散結晶（volume finely-dispersed crystallization），是一種典型趨於微液化的（micro-liquefaction）玻璃系。

一種或各種氧化物對結晶影響很大時，可以藉琺瑯的成份，和氧化物的含量來決定（見第五章）。

下面幾種方法，是用來測定玻璃的結晶容量：硬化法（hardening），大量結晶作用（mass crystallization）及複熱法（polythermal）等。前兩法很費事，並主要是用於研究方面。就實用的目的來看，玻璃和琺瑯的結晶容量，正常的是用複熱法（polythermal method）來測定的。將琺瑯做成棒狀，或成幾片熔塊狀，放在瓷質或鉑舟中，置於差溫爐（gradient furnace）中（第7圖），維持一段時間，然後移出，立即冷卻。然後再測定結晶作用的界限和程度，同時研究分離出的結晶相。

用複熱法的研究是最快的，因為每一個試驗，就能得出琺瑯的結晶全貌

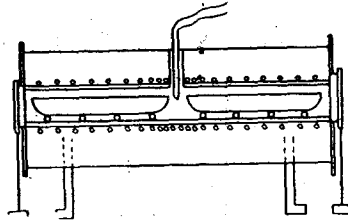


圖 7 檢驗玻璃結晶量爐。

，而且溫度範圍廣寬，本法亦適用於研究玻璃塗料的結晶容量。塗料的這種性質，全靠玻璃成份，熱煅週期和冷卻速率，塗料層的厚度和金屬等。極細微的加添物（additives）却佔有重要的地位。

2. 黏度（VISCOSECITY）

設一熔物內部任何一層，在某一定速度下移動時，則此層迫使其鄰近一層，和它一起移動。可是各層移動的速度，漸漸地比原始致動的一層慢下來。使鄰層移動的力量，稱之為熔物的內摩擦（internal friction）。作用於兩相鄰平行層間的此力 f ，是和接觸層 S 的面積成正比，而速度的差 dv/dx ：

$$f = n S (dv/dx)$$

此處 n 為比例係數，表徵熔物的性質和狀態，即所謂內摩擦係數，簡而言之，黏度。當 $S=1$ 及 $(dv/dx)=1$ 時， $\bar{n}=f$ 。

如斯，黏度包含着熔物兩平行層之間摩擦力，當一層和另一層面積 S 上接觸，同時速度之差等於 1 時，黏度是以每平方公尺每秒的牛頓（newtons）數（ $n \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ ）。黏度的量 $[n] = \text{Kg} (\text{m} \cdot \text{sec})$ 。

黏度的倒數 $[1/n]$ 量稱為流動度（fluidity）。玻璃熔物具有很高的黏度值（見第 2 表）。

玻璃的黏度，和玻璃的一樣，大部份靠溫度，只要溫度稍稍有變，黏度上升將很大（見第 8 圖）。在這條曲線上， T_g 代表一種溫度，在這溫度以下，玻璃變脆。這個溫度相當於黏度 $10^{12} n \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ 。 T_m 相當於玻璃的熔融溫度。在此溫度時，熔物黏度約為 $10 n \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ 。

黏度對失透劑自熔物中析出，也有重大的影響。一定大小的失透劑，其給與最大的失透作用者，在一定熔物的黏度時析出。除了黏度水準外，溫度

第2表
某些液體、矽酸鹽熔物和珐瑯的黏度

物 質	溫度 °C	黏度 η , sec/cm ²
水	20	1×10^{-3}
甘 油	20	1×10
熔化的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1100	1.4×10
硼酸酐	900	1.18×10
珐 瑯：鋼用的硼酸底料	965	6×10
鋼用的無硼酸底料	975	8.5×10
濕法用於施鐵器珐瑯鉛	840	7.5×10
熔融氧化矽	2000	2.8×10^3

曲線也佔重要的角色。例如，若底料珐瑯（ground enamel）的黏度，嚴重地因溫度而變，此時珐瑯在燒成過程中，流動迅速。在這種情況下，欲離開金屬和珐瑯的氣體，在珐瑯熔融之前，是不能逃逸，結果，在塗料中發生氣泡。又在燒成時，因溫度而予底料珐瑯黏度緩緩變更時，則延長空氣中活性氧在金屬上的直接作用時期，而在金屬上形成銹片。在珐瑯塗料下，金屬的強烈氧化，遂產生燒毀的缺陷（burning of defects）。

珐瑯的黏度由其化學成份來測定。珐瑯是複成份系的，含有許多氧化物，比率不同，使黏度和珐瑯組成的關係，非常複雜。

幾乎就沒有過有系統的研究珐瑯的黏度，和它的成份的關係。然而，關於其幾種氧化物對玻璃的黏度較代表型影響，却有些文獻中資料可尋，最熟悉的是鹼金屬氧化物，減低黏度最劇烈。關於鹼金屬對黏度的影響，其陽離子可照下列減弱次序排定：



二原子價的陽離子，就不及單原子價的影響大，它們的作用，依下列順

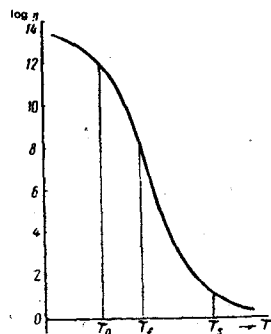
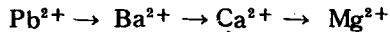


圖8 玻璃黏度的對數變化與溫度間關係。

序而減弱：



鉛玻璃是最不黏稠的，而鎂氧玻璃却是最黏稠的。氧化鈣，在低溫時增加玻璃的黏度，而在高溫下，若加入的量少，比如說 8~10%，它就能減低黏度。氧化鋅，一般而論，會降低玻璃的黏度，特別在高溫度時。

矽氧、鋁氧和鉛氧，在任何溫度下，都會增加玻璃的黏度。硼酸酐在高溫下，很顯著地減低黏度，而在低溫時， B_2O_3 加入量多到 15% 時，則增加玻璃的黏度，而只有繼續在增加硼酸酐含量，方可減低之。玻璃和琺瑯的黏度，因加入二氧化鈦和氟化物而顯著地減低。減低作用要在上述成份都溶化在熔物中才發生。這些成份的結晶作用，就產生失透作用，並減低熔物的流動度。如氧化物 CoO ， NiO 及 Mn_2O_3 等，加入正常的用量時，稍稍減低琺瑯的黏度。

加添物在研磨過程中，對琺瑯的黏度有顯著的影響。石英、長石、皂土礦（bentonite）及黏土等，均增加黏度。底料琺瑯的黏度，也因氧化物溶解於其中而改變。鐵的氧化物，對含硼酸與不含硼酸的底料琺瑯，在其軟化溫度時，於黏度有着不同的影響。對含硼酸的是減低，而不含硼酸的則增加。在高溫下，氧化鐵對二者之黏度，一律減低。

可以用為玻璃而發展相同的方法，在一段寬大的溫度範圍內，來測量琺瑯的黏度，尤其是在熔融狀態下的，對琺瑯（ $1 \sim 10^4 \text{ n. sec/m}^2$ ）最適合實用。熔融琺瑯的黏度，是用各種設計的黏度計來測量的。其中操作最簡單的，就是那些用上升球來設計的儀器。一只鉛球懸在鉑絲上，浸到熔物中，鉑絲和一隻天秤的一端相連（第 9 圖）球的速度可由天秤移動的尺度來判斷。在常溫下，也就是說熔物黏度不變，則球的速度 v ，直接比例於在 P 上的負重作用。

$$v = (1/k) P$$

此處 k 為一常數。

在 $P-v$ 曲線圖上，這種關係是一條通過標座原點的直線來表示，而 k 是直線 $k = (P/v)$ 的傾度（gradient）。

中間物（medium）的黏度愈高， $P-v$ 線的傾度愈大。中間物黏度 η 和 $P-v$ 線傾度間的關係，凡已知黏度的物質都已建立。利用這逐漸變化的曲線，就可以測定正在研究的琺瑯的黏度。