

✓ 8/581
wcy 029997

仪器玻璃的成分和原料处理

王承遇 編著



輕工業出版社

仪器玻璃的成分和原料处理

王 承 遇 編 著

輕 工 业 出 版 社

1 9 6 0 年 • 北 京

內 容 介 紹

解放以来,特别是从一九五八年大跃进以后,我国的仪器玻璃生产有了极大发展,生产出的玻璃仪器已能大部分满足国内生产和进行科学研究的需要,而且质量也有显著提高。为了进一步提高仪器玻璃的生产技术,改进产品的质量,对仪器玻璃的成分和原料处理进行较深入的探讨是完全必要的。

本书作者根据讲授玻璃工艺学并从事仪器玻璃实际生产的经验写成了这本理论与实际相结合的书作。在本书中,首先介绍了仪器玻璃的要求、分类以及一般生产流程;其次叙述了仪器玻璃的成分及其物理化学性质;最后又分专章论述了仪器玻璃的常用原料及选料原则,以及原料的处理和配料。

本书取材于生产实际,又结合了理论说明,可供国内从事仪器玻璃生产的技术人员和科学研究人员以及教学人员参考学习。

仪器玻璃的成分和原料处理

王承恩 編 著

轻工出版社出版

(北京广安门内白广路)

北京市书刊出版业营业登记证出字第670号

轻工出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行

各地新华书店经销

开本: 1092毫米×1728毫米 5 1/16 印张: 1 插页: 123,000字

1960年6月第1版

1960年6月北京第1次印刷

印数: 1—4,500 定价: (10) 0.80元

统一书号: 15042·993

目 录

前言	4
第一章 概論	6
第一节 对仪器玻璃的要求	9
第二节 玻璃仪器的分类	30
第三节 仪器玻璃生产流程	33
第二章 仪器玻璃成分及其物理化学性質	37
第一节 选择成分的原则	37
第二节 特硬质玻璃成分与性能	52
第三节 硬质玻璃成分与性能	70
第四节 无碱玻璃与少碱玻璃成分与性能	75
第五节 温度计玻璃成分与性能	81
第六节 一般仪器玻璃成分与性能	85
第七节 灯工玻璃与厚壁制品玻璃成分	91
第八节 仪器玻璃成分的发展方向	96
第三章 仪器玻璃的原料	99
第一节 仪器玻璃常用的原料	99
第二节 选择原料的原则	119
第四章 原料的处理与配料	130
第一节 原料的处理	130
第二节 配方的計算	142
第三节 原料的称量与混和	155
第四节 混合料的质量	165
参考文献	169

前 言

自从1837年捷克卡外利尔工厂生产玻璃仪器起，在这120年中，仪器玻璃获得了巨大的发展。目前仪器玻璃的应用，已由实验室转向工厂，由小型转向大型。我国已自制了大型的玻璃反应锅、分馏设备、交换器、耐酸泵；在以“玻璃代金属”方面已取得了辉煌的成就。仪器玻璃需要量随着经济建设和文化建设的需要而日益增长。

从1896年俄国学者季申柯第一次引用了氧化硼，到现在为止，组成仪器玻璃的氧化物已日益增加。除了石英玻璃、高硅氧玻璃、硼硅酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、无碱玻璃外，还广泛的应用了助熔剂 Li_2O ，稳定剂 ZrO_2 、 TiO_2 、 BeO 等，活性剂 F^- 、 P^- 及 WO_3 、 Mo_2O_3 、 Bi_2O_3 等。价廉的无硼无碱玻璃很有希望成为仪器玻璃的主要品种。

采用微粒原料使难熔玻璃的熔化温度降低了，同时也使原料处理方面发生了变化。采用了振动磨和分离器，粉料也用压缩空气输送。

熔融方面除了使用固体燃料、液体燃料、气体燃料外，还广泛的应用了高频电流和太阳能。高频电炉，可以加热到碳粒电炉所不能获得的高温（1700°以上），太阳炉可加热到2000°C。各种高质量玻璃都可顺利熔化。

自从大跃进以来，国内仪器玻璃发展非常迅速。很多单位制造高质量仪器玻璃已超过资本主义国家。我国也自行设计难熔玻璃的间隙式池窑和全煤气坩埚窑，制造了石英玻璃坩埚、石英玻璃池砖、刚玉、氧化铝坩埚等高级耐火材料。至于

成型、灯工上的技术革新更不胜枚举。

仪器玻璃生产发展很快，各方面都需要图书资料。有关灯工的书籍很多，但有关仪器玻璃生产工艺的书籍却很少见。

作者根据教学中及实际生产中积累的一些资料，写成此书。

此书编写中尽可能避免与玻璃工艺学重复，对一般工艺学材料皆不选入。只有一些新技术，虽属一般工艺学范围，但因希望能早日推广介绍，故予引入。玻璃成分部分大部份系采用最新材料。

本书写作过程中，部分资料承苏联《玻璃与陶瓷》杂志编辑克来伏卓娃 (Э. Кравцова) 同志供给，特此感谢。

由于作者水平有限，时间又很短促，因而谬误之处一定难免，尚希读者批评教正！

編著者

于沈阳，1959年11月。

第一章 概 論

仪器玻璃在国民經济中占有很重要的地位。在科学研究、文化教育、医药卫生以及各种工业上都要应用仪器玻璃。近代工业生产中常常用具有一定化学稳定性及热稳定性的仪器玻璃制造管路、分餾設備，如我国已制成50升填充式减压分餾設備和200毫米的泡罩式分餾塔⁽¹⁾国外有587毫米、高10米的蒸馏塔⁽²⁾，我国还制成了填充式过氧化氢分餾塔(75、100、150升的反应鍋)。国外有直径700毫米、容积380升的蒸煮器和热交换器(蛇形管)以及耐酸泵(我国已制成扬程7米、輸出量8000升/小时的耐酸泵)和管路、玻璃鍋炉(我国沈阳某厂也在制造)。仪器玻璃目前已由實驗室到工厂，由小型到大型，品种繁多，其使用范围是极为广泛的。其所以能这样，是由于具有下列特点：

(一) 高度的化学稳定性，能够抵抗化学試剂的侵蚀：其他金属材料(不銹鋼与特殊合金除外)大都是不能耐酸、耐碱的。而普通硅酸盐仪器玻璃，除了氢氟酸以外，对其他化学試剂基本上是稳定的。即使对于氢氟酸，也制造了无硅質玻璃，可耐氢氟酸的侵蚀。

(二) 有一定的热稳定性，可以作加热容器。有些仪器玻璃其热稳定性是很高的。如派来克斯短时期使用，溫度可达到700°C⁽³⁾，高硅質玻璃短時間最高使用溫度可达2000°C。而普通材料，在此溫度下都軟化了。

(三) 具有一定的机械强度，特别是玻璃抗压强度很大。作为高压鍋炉上的水表玻璃，可以抵抗60大气压以上⁽⁴⁾，

即使普通溫度計玻璃如耶那59一貫，其抗压强度也达33.8公斤/毫米²⁽⁶⁾。普通鋼中最好的CT-7⁽⁶⁾鋼，其抗压强度不过在70公斤/毫米²以上，而比CT-7較差的一种CT-6鋼，其抗压强度不过在60~72公斤/毫米²之間。

(四) 透明而又清洁。由于玻璃透明，可以观察到内部的反应进行情况。在化学反应槽、蒸煮鍋、吸收塔、窑炉上面常常用玻璃片盖住，以观察内部反应情况。鍋炉上水位表也用仪器玻璃的水表玻璃来做，以观察水位高度。近代原子反应堆、加速器及放射化工中，常常用防护玻璃作吸收中子及 γ 射线的保护小窗。

玻璃另一特点是去污容易，玻璃器皿内部容易保持清洁。还可以用透紫外光线玻璃做成制药工业与有机合成工业用的反应器，以加速反应进行。

(五) 价钱便宜，原料供应方便。除了少数特殊玻璃中须要加入稀有元素外，大部份仪器玻璃的原料都是采用普通矿物。在目前元素中，已有75~80%⁽⁷⁾可以作为玻璃原料。很多地方都可以找到原料，而成本也便宜得多。

(六) 成型和加工方便。玻璃可进行热加工（吹、拉、鑄、压、軋制）和冷加工（鉗孔、鋸切、磨光、磨砂、磨蝕）。玻璃还可进行淬火和灯工操作。仪器玻璃制造中常常利用各种加工方法，特别是灯工，制成各种复杂的仪器。

这些特点使仪器玻璃的应用日益广泛，并以此代替价昂的不锈钢和合金。无碱玻璃管路可代替不锈钢应用于化学工业上，耐碱的离心泵也可用玻璃代替合金与不锈钢。

近代制造的玻璃涂层可以塗在反应器的内部以作衬里，也可以塗在烟囱上，以防二氧化硫、碳酸气及水分的侵蚀。

防水的电線保护管，已很广泛的应用了仪器玻璃去代替

鉄管，以節約鋼鐵。

紡織的紗錠也用了玻璃棒來代替，至于軸與軸承采用玻璃制造也已經不少。

在这里不可能將儀器玻璃的用途完全列举，只是列举几个例子來說明在近代工业中的应用。

从十八世紀瓦尔夫制造三口瓶开始⁽⁸⁾到目前為止，只有两个世紀。如果以1837年捷克卡外利尔工厂制玻璃仪器为儀器玻璃工业历史起点的話⁽⁹⁾，到目前為止，只有123年左右。在这短促的一段時間內（与其他工业相比），儀器玻璃发展是很迅速的。現在儀器玻璃已由實驗室走向工厂，从小型的生产走向大型的生产。同时生产也由人工逐漸走向机械化。

我国儀器玻璃发展是很迟的。由于反动派的統治，过去一直依靠美国和日本进口。直到1932年，我国上海五洲药房、中华书局才合股設立了儀器厂。在解放以前，虽有几个儀器玻璃厂，但由于美貨的傾銷，都面临倒閉状态。

解放后，在党的领导下，儀器玻璃工业才有了蓬勃的发展，差不多各重要省市都兴建了玻璃儀器厂。我国上海、北京等地也有較比新式的設備与較大的規模。大跃进以来，由于工业、农业、科学研究、文化卫生事业的飞跃发展，儀器的需要量猛增，儀器玻璃也就随着有了飞跃的发展。

目前正面临着一天等于二十年的时代，在党的正确领导和总路綫的光輝照耀下我国各种工业已取得了巨大的成就。华东化工学院⁽¹⁰⁾和厦門大学已制成稳定性高的儀器玻璃，中国科学院冶金陶瓷研究所也已制成了无碱玻璃⁽¹¹⁾，其性能很好。至于各工厂在配方改进上、工艺流程改进上、机械化代替人工操作上的創造与改进，更是不胜枚举。

在党的领导下，我們完全有可能在最短期間使我国儀器

玻璃超过英美。

下面我们即分节讨论对仪器玻璃的要求，仪器玻璃的分类，以及其生产流程。

第一节 对仪器玻璃的要求

随着玻璃仪器用途的不同，对仪器玻璃的要求也就不同。对于各种仪器，虽然具体要求不同，但总的来讲不外乎下列几项要求：

一、化学稳定性

大家都知道，仪器玻璃的化学稳定性是很重要的。所谓化学稳定性即玻璃抵抗周围介质（水、酸和碱）的各种化学因素的作用能力。

在化学试剂中，水是较活泼的因素，而玻璃与水接触的机会也最多，所以常常按耐水性而将玻璃分类。

玻璃对酸是比较稳定的（氢氟酸除外）。玻璃对碱是很不稳定的。通常认为碱侵蚀时，玻璃是不生成保护膜，所以碱可以继续侵蚀。玻璃耐碱性要比耐酸性或耐水性小14~19倍。

化学稳定性与其测定的方法有关，方法不同所得的结果也不同。仪器玻璃常用的测定方法有下列几种：

粉末法

失重法（全苏国家标准仪器玻璃部份3184—46）⁽¹²⁾

德国工业标准法（DIN）（包括粉末法与失重法）⁽¹³⁾

美国材料试验学会法（ASTM C225—54）

密留斯法 (溫度計玻璃ГОСТ1224-41用此法)

碱性反应法 (厚壁制品用此法, OCT НКТП4296)

在測定方法中由于采用的样品 (重量、顆粒大小) 試剂、工作条件不同而又分为很多的方法。茲分述如下:

(1) 粉末法

将玻璃磨成一定顆粒的粉末,加入一定量的水,在水浴上加热到一定溫度,維持一定時間,再用酸滴定游离出来的碱。各种不同方法所采用試样及操作条件列表如下:

方法名称	玻璃試样 重量(克)	試样顆粒度 (毫米)	顆粒与极限 顆粒的比例	加热 時間 (小 时)	加水 量 (毫 升)	加热的 溫度°C
密留斯 ⁽¹⁴⁾	20克 $d^*=2.58$	0.57—0.73	1:1.28	5	70	沸騰
克勃尔 ^{(15) I}	20克 $d=2.58$	0.62—0.73	1:1.18	5	70	"
佩得尔 ⁽¹⁶⁾	5	<0.08	1:1.8	1	100	80
图涅尔 ^{(17) I}	5	0.5—0.8	1:1.6	1	250	沸騰
图涅尔 ^{(18) II}	10	0.5—0.8	1:1.6	1	500	"
克勃尔 ^{(19) II}	20克 $d=2.58$	0.116—0.193	1:1.78	5	100	"
費需尔 ⁽²⁰⁾	1	0.15—0.8	1:2	3	50	80
恩斯 ⁽²¹⁾	8克 $d=2.5$	0.5—1.0	1:2	7	100	100
ВНИИХ ⁽²²⁾	2	0.60—0.8		1	50	100
DGG ⁽²²⁾	10	0.45—0.73		5	100	100
德国 ⁽²³⁾	10克 $d=2.5$	0.2—0.49	1:1.63	5	100	100
美国 ⁽²⁴⁾	10克 $d=1.5$	0.3—0.49	1:1.63	4	50	90
美国(CASTM) ⁽²⁴⁾	40克	40孔~50目篩		0.5	50	121

* d 指玻璃密度

以上方法中比較常用的是苏联的全苏玻璃研究院^①

①全苏玻璃研究院有舊法与新法两种,此处为新法。

(ВНИИО) 与德国的玻璃工业协会(D. G. G)法。我們重点討論全苏玻璃研究院的方法, 这个方法应用起来简单和方便, 其所用的仪器装置如图 1。取玻璃粉末 2 克(顆粒度在 0.60~0.85 毫米之間), 加入 50 毫升水, 置于高稳定性的玻璃烧瓶中。然后将此烧瓶放在电热的水浴中, 或以本生灯加热的水浴中(图 1 是以本生灯加热的水浴)。为了防止水份过多的蒸发, 烧瓶上有冷凝器。在 100 °C 以下, 加热 1 小时。冷却后, 用 0.01N 的 HCl 进行滴定, 以消耗的 HCl 量表示玻璃的化学稳定性, 也可以用游离出的 Na_2O 毫克表示之 (0.01N HCl 一毫升相当析出 Na_2O 0.81 毫克)。按此法将玻璃分为五級, 列表如下:

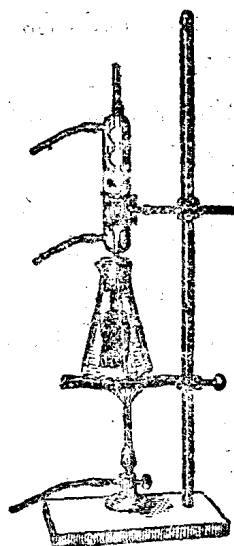


图 1 用本生灯加热的水浴

玻 璃 等 級	化学稳定性 (以滴定时消耗的 0.01N HCl 毫升表示)	化 学 稳 定 性 (以析出的 Na_2O 毫克表示)
I. 与水无作用的玻璃	0~0.32	0~0.11
II. 稳定性玻璃	0.32~0.65	0.11~0.20
III. 硬質容器玻璃	0.65~2.80	0.20~0.87
IV. 軟質容器玻璃	2.80~6.50	0.87~2.0
V. 劣質玻璃	6.50 以上	2.0 以上

化学仪器玻璃属于上述等級的 I 級或 II 級。

粉末法使用比較方便, 实验時間也較短。但顆粒度对化

学稳定性也有影响，采用粉末法时，常常因为颗粒组成关系，而不容易测量准确。

苏联化学仪器玻璃有采用全苏玻璃研究院方法测定的，我国也有用粉末法的。

(2) 失重法

此法是以玻璃表面被试剂侵蚀后的失重来表示化学稳定性，所以又称表面法。

苏联失重法是按全苏国定标准111—54(ГОСТ111-54)⁽²⁵⁾来进行，此标准适用于一般玻璃化学稳定性的测定。对于仪器玻璃（化学器皿——烧杯、烧瓶等），则采用全苏国定标准3184-46(ГОСТ 3184—46代替ОСТ10033-39及ГОСТ 2202-43)的方法进行测定。在此处我们简述一下全苏国定标准3184-46的方法。

采用热的电热丝或砂轮在每一种仪器玻璃的制品上各割取正确几何形状的样品，每一样品的总面积为100~200厘米²。计算样品总面积时，要计算内外表面及截面。样品经过磨光，除去肉眼可见的斑痕及凹凸，再用蒸馏水和酒精洗涤，最后再用蒸馏水洗涤一次，以除去不洁物，再烘干至恒重。随后称取样品重量，其精确度达0.0002克，将样品放入蒸馏水溶液中煮沸5小时。煮沸时用带活塞的漏斗不断的加入蒸馏水，保持液面经常在样品1厘米以上。煮沸应和缓的进行。

煮沸结束后，取出样品，用水洗并烘干到恒重。称其失重，并换算到每100分米²面积上样品的失重。

耐碱性，按上法同样进行之。试液用2N氢氧化钠(NaOH)。试样煮沸取出后，除用蒸馏水洗涤外，还需以稀盐酸洗涤之。

耐酸性，也按上法同样进行。试样系采用1N硫酸(H_2SO_4)。

至于在全苏国定标准111-54上，耐碱性测定还有采用碳酸钠溶液的。系用1N的含结晶水的碳酸钠($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ГОСТ84-41)溶液600~700毫升为试液。

我国仪器玻璃标准还未正式公布，草案上及各厂现在多采用失重法测定。

按全苏国定标准3184-46，对不同类型的仪器玻璃，其化学稳定性的要求也不同。兹分述之如下：

試 剂	在100平方厘米样品表面的失重,以毫克表示之		
	№ 23	№ 816	派来克斯
2N氢氧化钠(NaOH)溶液	60	70	90
1N硫酸(H_2SO_4)溶液	0.5	0.4	0.15
蒸馏水	2.0	1.8	1.7

(3) 密留斯法⁽²⁰⁾

密留斯法有旧法和新法两种，目前旧法已为新法所代替。

新法将试验的玻璃容器中盛满蒸馏水，于80°C下加热3小时，以甲基红为指示剂（甲基溶液的制备是将0.1克甲基红溶于100毫升96%的酒精中），用0.01N HCl (HCl的当量用硼砂测定，以甲基红为指示剂)滴定之。对水的碱度，用空白试验校正之。

旧法样品要先处理7天，指示剂用碘曙红($C_{20}H_8O_5I_4$)，手续比较麻烦。

玻璃容器可采用欲测定化学稳定性的烧杯、锥形烧瓶、

圓底和平底燒瓶。化學穩定性以1平方米表面所析出的 Na_2O 表示，按此法將玻璃分等級如下：

玻 璃 等 級	化學穩定性 (以析出的 Na_2O 表示) (毫克/1000) Na_2O /分米 ²
I. 與水無作用的玻璃	0~15
II. 穩定性玻璃	15~45
III. 硬質盛器玻璃	45~150
IV. 軟質盛器玻璃	150~600
V. 劣質玻璃	600以上

儀器玻璃有採用此方法測定的，如蘇聯溫度計玻璃（-200~+300°C ГОСТ 1224-41代替ГОСТ 40117）即採用密留斯法，要求其化學穩定性為I級。

（4） 德國工業標準(DIN)方法

以德國工業標準方法來測定化學穩定性，不僅德意志民主共和國應用，在東歐很多國家（如捷克）都應用此標準。簡介如下：

A、耐水性 DIN 12111 是用粉末法，玻璃粉末重量2克，於沸水中煮1小時，用0.01N HCl 滴定。以消耗的HCl量或析出的 Na_2O 毫克數來表示化學穩定性。

B、耐鹼性 DIN 12116 是用失重法，樣品在20% HCl溶液中於103°C下煮三小時，以每平方分米失重毫克數表示之。

B、耐酸性 DIN 12122 是用失重法，採用 N/2NaOH 和 N/2 Na_2CO_3 混合溶液，在100.5°C煮三小時，以每平方分米失重毫克數表示之。

德國⁽¹⁷⁾與捷克儀器玻璃的三級標準如下：

化学稳定性	德 国			捷 克		
	里梭逊尔姆 (Rasotherm)	奕 米 (Duran)	儀器-20 (Geräte-20)	西馬克斯 (Simax)	西 尔 (SIAL)	克斯 (KS)
耐水性 (DIN 12111)	0.020	0.024	0.019	0.03	0.08	0.07
耐酸性 (DIN 12116)	0.3	0.4	0.2	0.5	0.3	7.4
耐碱性 (DIN 12122)	112	144	80	128	90	410

(5) 碱性反应法

对于化学稳定性要求不高的化学仪器，只要求其不呈碱性反应，如对于厚壁制品即可用此法。苏联 OCT НКТН4296 代替 OCT НКТН8187/1131，对于厚壁仪器玻璃采用下法进行之：将制品盛满四分之三的指示剂，在沸水浴上加热半小时，此试液的玫瑰红色不应消失。指示剂试液的成分为：1 公升无碱质蒸馏水中加入 1 毫升 0.1N 盐酸和 10 滴 0.1% 浓度的甲基红，溶于纯度为 90% 酒精之溶液中。

以上介绍了四种测定仪器玻璃化学稳定性的方法，各种方法之间的关系如何，是否可以换算，这些都是大家所关心的问题。

根据研究，将换算系数分述于下：

(1) 从密留斯法换算到粉末法的换算系数（以密留斯法为 1）：

克勃尔 II——7.2, DGG——13.0, 图涅尔 II——53.8, 玻璃研究院——700。

(2) 从德国玻璃协会 (DGG) 失重法换算成粉末法 (以

DGG失重法为1)：

克勃尔 I——22.2, DGG (粉末法)——39.4, 图涅尔 I——161.1, 玻璃研究院——2200。

3) 粉末法之間的彼此換算：

DGG: 克勃尔 = 1 : 0.54

图涅尔: 克勃尔 = 1 : 0.14

图涅尔: DGG = 0.25

玻璃研究院: 克勃尔 = 1 : 0.01

玻璃研究院: DGG = 1 : 0.018

玻璃研究院: 图涅尔 = 1 : 0.073

在文献上和实际工作中, 常常会碰到不同方法測定出的化学稳定性数据, 要将它們換算是比較困难的, 有了上述換算系数, 使用起来即非常方便。

实际工作中所采用測定化学稳定性的方法系根据要求而决定。对于要求比較高的仪器玻璃 (如烧杯、烧瓶等) 則用失重法測定之, 对于要求不太严格的仪器玻璃 (如厚壁制品) 則用碱性粉末法測定之。

我国仪器玻璃标准尚未正式公布, 化学稳定性要求的具体数据尚未公布, 标准草案上所列出的測定方法也是用失重法。

二、耐 热 性

耐热性是指玻璃經受急剧的溫度变化而不破裂的性能。耐热性对化学仪器玻璃来讲, 是很重要的, 它决定了仪器玻璃是否可做加热容器。

耐热性的表示方法通常有：

(1) 耐热性指数 此指数由計算而得来的, 采用維盖