

中國科學院冶金陶瓷研究所專刊

乙種 第7號

高 矽 氧 玻 璃

殷之文 王麗君

中國科學院冶金陶瓷研究所編輯
中 國 科 學 院 出 版

中國科學院冶金陶瓷研究所

專刊編輯委員會

主任委員 周 仁
副主任委員 周 行 健
委 員 汪 厚 基 李世瓊
李 林 張福康

中國科學院冶金陶瓷研究所專刊

乙種 第7號

高 矽 氧 玻 璃

中國科學院冶金陶瓷研究所編輯

中 國 科 學 院 出 版

北 京 (七) 文 津 街 3 號

藝文書局鑄字印刷廠印刷

上 海 嘉 善 路 113 號

新 華 書 店 發 行

(專)54028

自然: 056

(滬)0001-1,360

字數: 29,400

1954年9月第一版

1954年9月第一次印刷

開本: $787 \times 1092 \frac{1}{16}$

印張: $1 \frac{7}{8}$

定價: 4,000 元

目 次

一、引言.....	1
二、製造高矽氧玻璃的理論根據.....	2
(一) 硼質玻璃的構造和它的反常性質.....	2
(二) 硼質玻璃中原子組的形成.....	6
(三) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中相的變化.....	9
三、實驗經過.....	12
(一) 實驗程序.....	12
(二) 實驗數據和結果.....	18
(三) 討論.....	24
四、今後研究方向.....	26
參考文獻.....	28

高 矽 氧 玻 璃

(中國科學院冶金陶瓷研究所)

一、引 言

在工業上以及科學研究中，往往需用某些器材，它們的性能非但能夠耐高溫 and 忍受溫度的急變，同時必須能夠抵抗酸、鹼等物質的侵蝕。有的時候，爲了特殊的要求，更必須具有某些特殊的光學性能或電性。

石英玻璃（又稱熔融石英）是我們所熟知的能耐高溫，忍受溫度急變和抵抗酸鹼侵蝕的良好材料。特製的石英玻璃更是一種透明而且良好地透過紫外光線的玻璃。所以石英玻璃無論在工業上，醫療衛生以及科學研究等方面的用途極廣。但是製造石英玻璃並不容易，而製造品質優良的石英製品更是困難。所以它的價格一般說來相當昂貴。

高矽氧玻璃（原名高矽質玻璃，又稱 Vycor 玻璃）是一種含 SiO_2 高達 95% 以上的玻璃，因此這種玻璃在性能上，有很多地方和石英玻璃非常相似。高矽氧玻璃的製造，雖比普通玻璃要複雜得多，但是較之石英玻璃還是比較簡單。因此高矽氧玻璃的製造成本要比石英玻璃低廉得多，而是一種石英玻璃極好的代用品。

某些特殊成分的硼質玻璃，在一定的溫度下經過熱處理後可以分成在成分上完全不同的兩個相。一個相主要包含矽氧，稱之爲高矽氧相，因其不溶於酸，所以又稱爲不溶相；另一個相主要包含氧化硼，能溶於酸，所以稱之爲可溶相。我們就是利用硼質玻璃的這種性質來製造高矽氧玻璃，所以高矽氧玻璃製品是從硼質玻璃製品經過一系列的處理之後而製造成功的。這些處理包括硼質玻璃的熱處理（使玻璃分相），酸處理（浸出硼質玻璃中的可溶相）等。所得的多孔性高矽氧玻璃，在較高溫度下使之燒結，成了透明的高矽氧玻璃製品。然而在這些處理過程中存在着很多的科學技術問題，例如所採用硼質玻璃的成分，熱處理和酸處理的條件以及它們間的關係等。所以高矽氧玻璃製品的製造並不是

想像的那樣簡單，必須先了解有關硼質玻璃構造上的理論並從實踐中找出了它們的規律性，這樣才可以掌握整個的操作過程，製造出良好的高矽氧玻璃製品。

1952年冬我所開始進行高矽氧玻璃的試製工作。試製過程是一方面掌握硼質玻璃的構造理論作為在製造工作中的理論根據；另一方面蒐集有關此項玻璃的資料作為參考。經過一年多的時間，初步獲得了一些結果，現在將這些結果寫出來以供大家參考。

二、製造高矽氧玻璃的理論根據

(一) 硼質玻璃的構造和它的反常性質

氧化硼 (B_2O_3) 是主要的玻璃造成氧化物。它對玻璃的構造性質有着非常重

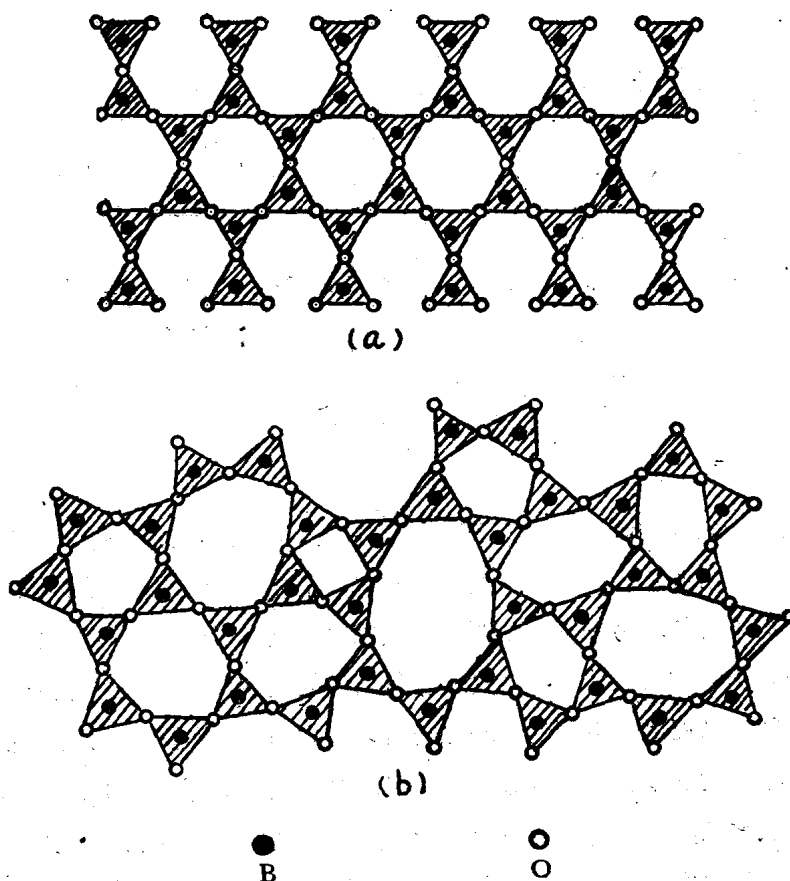


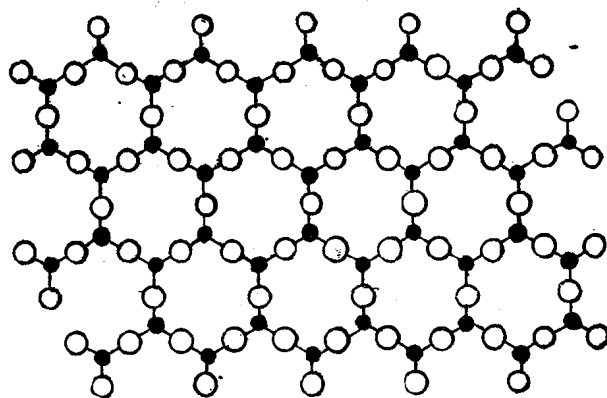
圖1 B_2O_3 三角體的二度構型：(a) B_2O_3 晶體 (b) 玻璃 B_2O_3 [3]

要的意義。根據 X-射線衍射型，說明了玻璃態氧化硼的構造是一種以 B_2O_3 三角體為構造單位的無規律網狀組織^[1]。每一個硼原子配位着三個氧原子，而 B-O 間的平均距離約等於 1.39 埃 (Å)，這和氧化硼晶體的 B-O 間距 (1.36 埃) 非常接近。假定三個氧原子對硼原子的配位是以硼原子為中心的三角體，那麼從已知的 B-O 間距即可計算出 O-O 間距等於 2.42 埃。這和從 X-射線衍射實驗得出的數據 (O-O 間距等於 2.4 埃) 非常符合，因而證實了玻態氧化硼的構造單位與氧化硼晶體一樣，是硼-氧三角體，而各構造單位是由共有角上的氧原子相互連接的。因為氧化硼的硼-氧原子比為 1:1.5，所以每一個氧原子應接連二個硼原子。但是由於這種三角體在構造上缺乏了有規律的重複性，因此不成為晶體而成為無規律的網狀組織。圖 1 示出氧化硼晶體與玻態氧化硼在構造上的不同。

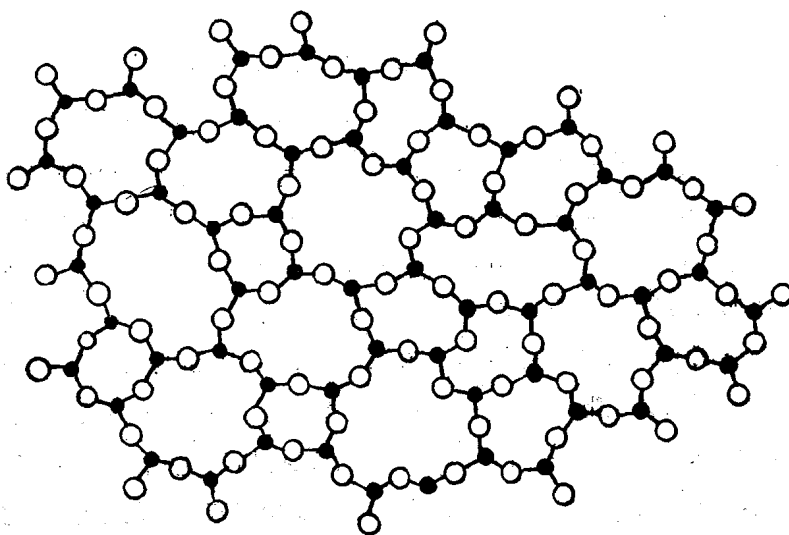
玻態氧化硼與玻態矽氧 (SiO_2)，在構造上基本相同，都是在三度空間相互連續的無規律網狀組織。所不同者，硼原子的配位數是 3，有三個化學鍵，而矽原子的配位數是 4，有四個化學鍵，因而矽氧的構造單位不是三角體而是四面體。所以 B_2O_3 的網狀組織較 SiO_2 的組織弱，這說明了為什麼玻態氧化硼遠較玻態矽氧具有低的軟化溫度，低的粘度和高的膨脹係數，因而限制了玻態 B_2O_3 的實際用途。圖 2 示出矽氧晶體與玻態矽氧在構造上的不同。

若把 B_2O_3 加入玻態矽氧中，將減弱矽-氧四面體的網狀組織。所成的 B_2O_3 - SiO_2 玻璃的構造是由 SiO_4 四面體與 BO_3 三角體互相接連所組成的無規律網狀組織。圖 3 示出 B_2O_3 - SiO_2 玻璃的構造。硼質玻璃 (含有相當量氧化硼的玻璃) 與矽氧玻璃在配位上的不同，解釋了許多它們在物理性質上的主要分歧，但是其中最重要而特殊的，就是所謂硼質玻璃的反常性質。

在矽氧玻璃中加入鹼性氧化物，則鹼性氧化物將增加網狀組織中氧-矽原子數的比率，因而破壞了組織中的一部分 Si-O-Si 鍵。加入的鹼性氧化物愈多，則被破壞的 Si-O-Si 鍵也愈多^[5]。但是若將鹼性氧化物加入 B_2O_3 玻璃中，則所產生的影響不同，所發生的現象非常不規則。經過多少年來研究的結果，認為這是由於硼原子的配位數能夠從 3 改變成 4，而氧化硼的構造單位也從三角體改變成四面體的緣故^[6]。當有少量 Na_2O 進入 B_2O_3 玻璃中時，將破壞玻璃中一部分的 B-O-B 鍵，而微微地減弱了玻璃的構造；但是當加入的 Na_2O 量漸漸增多時，則由 Na_2O 所供給的氧原子將幫助硼原子從配位數 3 變為配位數 4，因而在原

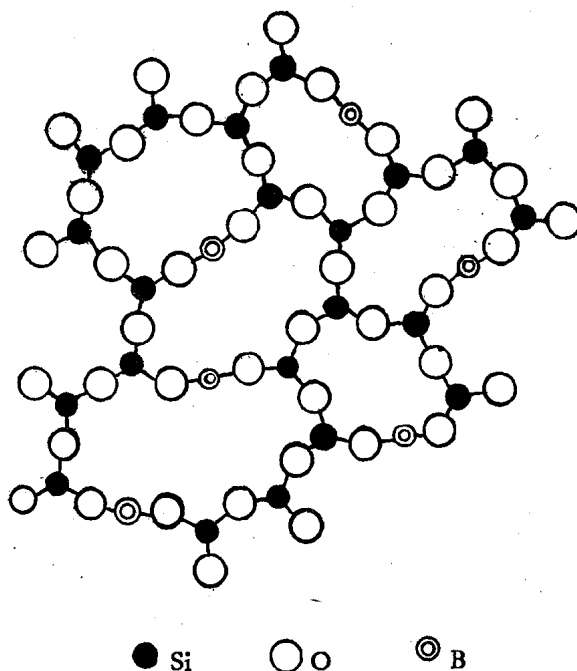


(a)



(b)

圖2 SiO_2 四面體的二度構型: (a) SiO_2 晶體 (b) 玻璃 SiO_2 [9]

圖3 B_2O_3 - SiO_2 玻璃的二度構型^[4]

來三角體組織中產生了新的四面體組織。這樣使硼原子的配位數漸漸增高，而 B-O 間距也漸漸加大，漸漸接近於四面體的排列。所以，加入的 Na_2O 達到一定限度時，能使 B_2O_3 玻璃的組織加強。硼原子在玻璃中配位數的變化，解釋了硼質玻璃在化學隱定性、熱膨脹係數、軟化點等性質上的許多反常情況。

加 B_2O_3 於 Na_2O - SiO_2 玻璃中，最初硼原子成配位數為 4 的四面體存在。 BO_4 四面體進入網狀組織，相似於在玻璃中增加矽氧的含量，因而加強了玻璃的組織。所以在玻璃中加入少量的 B_2O_3 ，非但不表現出熔劑作用，相反地降低玻璃的膨脹係數，增高了它的軟化溫度 and 加強了它的化學隱定性。但是四面體並不是硼原子的正常配位，因而在玻璃中僅是有限數量的 BO_4 是穩定的。若在 Na_2O - SiO_2 玻璃中，繼續加入 B_2O_3 ，當超過一定的數量時，硼原子將恢復正常的三角體配位，這樣使玻璃的組織開始減弱，而其性質的變化也趨向相反方向進行^[7]。所以，一般硼質玻璃，若以它的各種性質作縱軸，而以 B_2O_3 的含量作橫軸所建立

的曲線，將在硼原子改變配位數的 B_2O_3 含量上表示出最高或最低的臨界數值。圖 4 示出硼質玻璃的粘度隨 B_2O_3 含量而變化的情形^[8]。

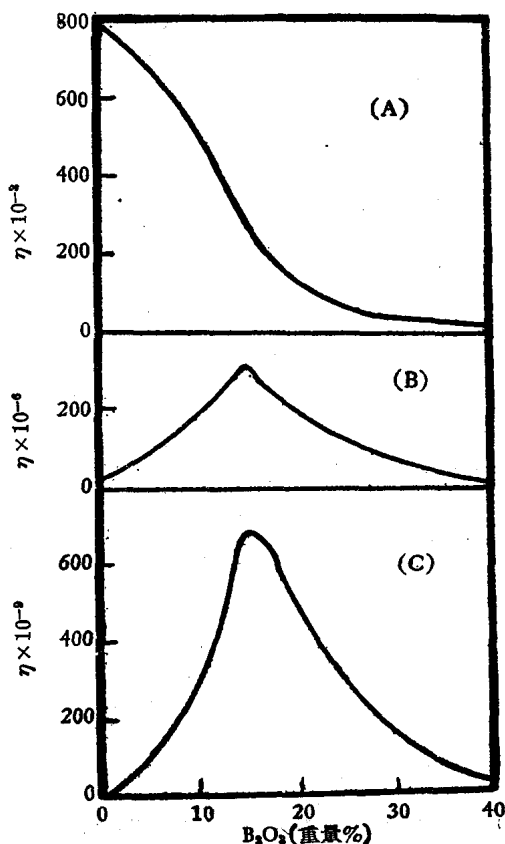


圖 4 硼質玻璃的粘度隨 B_2O_3 含量而變化的情形。硼質玻璃的成分 $Na_2O \cdot \alpha B_2O_3 \cdot (4-\alpha) SiO_2$ (A) 800°C 時測量，(B) 700°C 時測量，(C) 600°C 時測量。 η = 粘度 (單位泊)。

(二) 硼質玻璃中原子組的形成

前節已經指出，加 Na_2O 於 B_2O_3 玻璃中，將改變硼原子的配位數。近年來研究關於改變配位的原因和趨向，已得出了初步的結論^[9]；並且利用這個結論解釋了硼質玻璃許多性質上的變化。

1. xy_4 原子組的形成

將 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃加熱到超過它的軟化溫度，則玻璃中硼原子的配位與未加熱時無異。1 個硼原子與 3 個氧原子連接， Na^+ 離子則無規律地分佈於硼-氧網狀組織中，惟遠較在常溫時活躍。

在某些情況下，有些 Na^+ 離子將在 BO_3 三角體上占有它們的位置，但是它們並不破壞 B-O 鍵，相反地與三角體中的 3 個氧原子連結起來，這樣非但減弱了三角體中 3 組 B-O 的鍵強，並且使硼原子成為不飽和狀態。不飽和的硼原子將吸取位於 BO_3 三角體相對面的氧原子，因而形成了 BO_4 四面體。每一四面體的周圍有 4 個供 Na^+ 離子停留的相當位置。因為 Na^+ 離子在這些位置上所受的引力不大，並且在高溫時 Na^+ 離子在玻璃中是非常活躍的，所以可以想像 Na^+ 離子能夠自由地在這 4 個位置上輪轉行動而平均地中和了 BO_4 四面體中的 4 個不飽和氧原子。同時 Na^+ 離子並又阻止其他 Na^+ 離子的接近，因而在玻璃中形成了 $\text{BO}_4(\text{BO}_3)_4$ 原子組。為簡單起見，以 x 代表 BO_4 ， y 代表 BO_3 ，則 $\text{BO}_4(\text{BO}_3)_4$ 可用 xy_4 來表示。

根據熱膨脹係數實驗，知道 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的最小膨脹係數是相當於 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 的玻璃成分（重量百分率相當於 12.4% Na_2O ），用幾何方法演算的結果，完全符合於 xy_4 的組成。

當玻璃溫度漸漸下降，直到玻璃中 Na^+ 離子的活動力不能再影響原子組中氧原子的活動時，則新原子組的形成將告停止。

由上可見，硼質玻璃中 xy_4 原子組的形成，必須在一個相當狹隘的溫度範圍內進行。這時的溫度必須夠高，使玻璃中的原子可能由粘滯變形而重行排列；但是也不能過高，以至於在玻璃尚未形成 BO_4 之前， Na^+ 離子因受熱振盪的影響而從 BO_3 三角體上分離開來。根據實驗結果^[10]，指出這個溫度應在玻璃烘煉溫度以上， $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 的液態溫度（很接近於硼質玻璃的軟化溫度）以下，並且應在這個溫度範圍內維持相當的時間，使 xy_4 原子組的形成趨向完全。

2. xy_4 原子組的構造^[9]

根據上節所述可以演算出 xy_4 原子組的構造如下：

(1) 每 1 個 x 與 4 個 y 互相鍵連。 x 不與其他 x 直接鍵連，而 y 則僅與 1 個 x 互相鍵連。 x 上剩餘的負電荷由圍繞着它的 Na^+ 離子中和之。

(2) xy_4 原子組祇成共有角的接連，不成共有邊或共有面的接連。當玻璃中

同時存在有 BO_3 及 SiO_4 原子組時，則 xy_4 、 BO_3 、 SiO_4 各組間也祇成共有角的接連。

圖 5，圖 6 示出 xy_4 原子組的構造情形，在硼質玻璃中形成 xy_4 原子組的觀念對研究硼質玻璃十分重要。因為在硼質玻璃範疇內，各種不同成分的玻璃生成 xy_4 原子組的數量對玻璃的性質有着密切的關係。

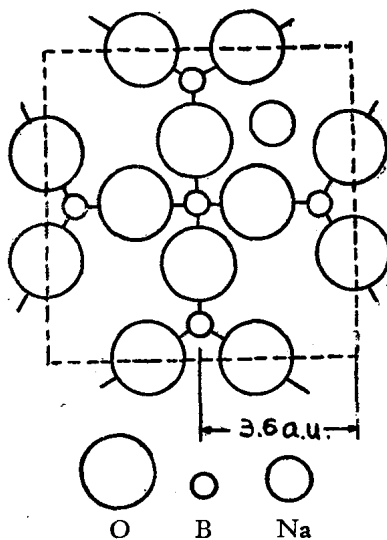


圖 5 xy_4 原子組的二度構造

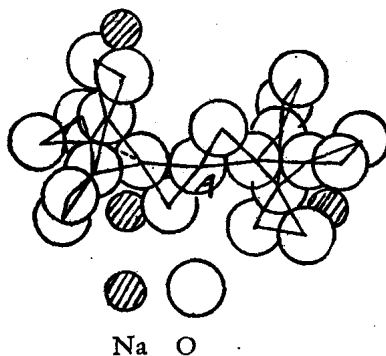


圖 6 xy_4 原子組的接連情形。圖中示出 2 個 xy_4 原子組以共有氧原子 A 的接連情形。硼原子位於氧四面體和氧三角體的中心，圖中並未表示出來。

(三) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中相的變化

1. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中的各原子組 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中，除 xy_4 原子組以外，尚有 xy_3z ， xy_2z_2 ， xyz_3 ， xz_4 等原子組的存在。z 代表 SiO_4 四面體，它替代 xy_4 原子組中的 y，而形成了除 xy_4 以外的各原子組。根據研究的結果，當 z 替代 xy_4 原子組中的 y 時，降低了原子組的隱固性，因此 xy_3z ， xy_2z_2 ， xyz_3 ， xz_4 各原子組的形成，將依所列次序愈趨困難，所以在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中， xy_4 仍是組系中的主要原子組。

2. xy_4 原子組的形成與玻璃的分相

因為 xy_4 原子組仍是 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中的主要原子組，所以當 xy_4 原子組在玻璃中進行結聚的結果，引起了把整個玻璃組系分成在成分上和性質上完全不同的兩個相。其中一個相是以 xy_4 為主體而另一個相則以 SiO_4 為主體。

根據實驗和研究的結果^[9]，說明了改良劑在玻璃中起着促進 xy_4 原子組結聚的作用。改良劑 RO 非但起着使硼原子改變配位的作用（從 BO_3 三角體變成 BO_4 四面體），並且促使 xy_4 原子組的結聚。圖 7 (A) 與 (B) 示出 RO 改良劑在硼質玻璃中促使 xy_4 原子組的情形。當改良劑中 R 離子的原子價愈大，則較少的 R 離子就可結聚較多的 xy_4 原子組。

由於 xy_4 原子組結聚的結果，使 SiO_4 四面體也結聚起來，因而形成了以 xy_4 原子組和以 SiO_4 四面體為主體的兩個相。同時因為改良劑中的氧原子常被

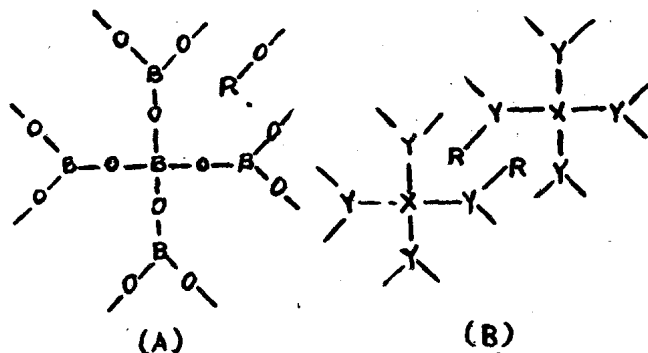


圖 7 改良劑 RO 促使 xy_4 原子組的結聚作用。(A) 改良劑 RO 中的氧原子使 BO_3 三角體改變為 BO_4 四面體，生成了 xy_4 原子組。(B) 兩個 xy_4 原子組受 R 離子牽引的結果互相結聚起來。

用來改變硼原子的配位(從 BO_3 變成 BO_4)，所以 R 離子常被吸着在 xy_4 原子組中 BO_4 四面體的周圍。這使 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中的各玻璃在分相時，其中一相的主要成分為 Na_2O 與 B_2O_3 ，而另一相的主要成分為 SiO_2 。

由於硼質玻璃的分相，使玻璃顯出了乳光色。至於產生乳光色的原因，則所具的解釋不一。有的認為是由於高矽氧相中，因缺乏 Na^+ 離子的緣故，白矽石成極小的晶體結晶出來^[9]。有的認為是由於高硼相中，有鈉-硼化合物結晶出來的緣故^[11]。有的認為是由於所成兩個相的折光率不同而造成的^[12]。到底那種解釋最為正確，或許各種解釋都有它一定的正確性，到目前尚無肯定的答案。

3. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中利於分相的成分範圍

圖 8 示出 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中，各種玻璃組成的膨脹係數等高曲線^[13]。

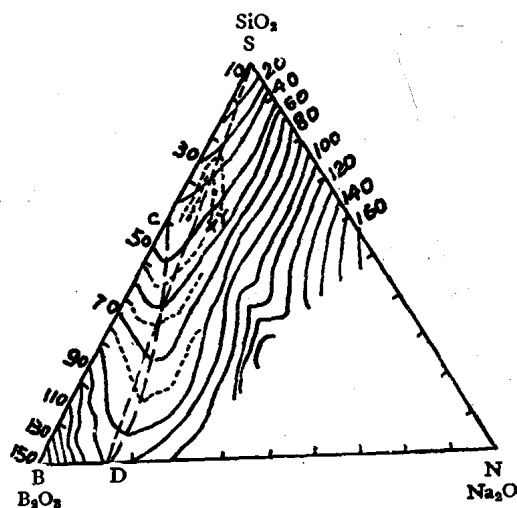


圖 8 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中，玻璃膨脹係數的等高曲線。圖中所注數字表示在 $0^\circ-100^\circ\text{C}$ 溫度範圍內，玻璃的平均線膨脹係數 (以 $10^{-7} [^\circ\text{C}]^{-1}$ 為單位)。圖中 C 點相當於 56.4% SiO_2 。D 點相當於 15.1% Na_2O (以重量計算)。圖中 D 點接近於 $\text{Na}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3$ 的組成，具有最低的膨脹係數，是 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 組系中最利於形成 xy_4 原子組的理想成分。SD 線是 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組系中，維持 $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = \text{BD}:\text{ND}$ 關係的各種組成。

從圖上可以看出 SD 線通過大部的膨脹係數等高曲線上的突出部分，也就是在此組系中最利於形成 xy_4 原子組的各理想成分。實際上，最小膨脹係數各點是沿着圖中所示 CD 曲線的，而 SiO_2 的含量愈高，CD 與 SD 的偏差也愈大。這種不符合的情形可以解釋為當 SiO_2 的含量提高時， Na_2O 作用於 B_2O_3 而造成 xy_4 原子組的機會也就降低。所以在 SCD 區域中，需在適當的溫度下維持一個相當長的時間，才能完成 xy_4 原子組的排列。

因為，沿SD線的各玻璃成分是最利於形成 xy_4 原子組的，所以也是在 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 組系中最利於分相的各組成。但是當 SiO_2 的含量過低或過高時，都不適於製造玻璃，所以適宜於製造玻璃而又利於分相的各組成應在SD線附近而含 SiO_2 在55—75%的成分範圍內。

4. 硼質玻璃的分相與高矽氧玻璃

前面已經說明，在 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 組系中，沿SD線的各玻璃成分，在適當的溫度下經過熱處理可以將它們分成在成分上和性質上完全不同的兩個相；其中一個相主要包含 SiO_2 ，而另一個相主要包含 Na_2O 和 B_2O_3 。因為高矽氧相中主要是 SiO_2 ，所以高矽氧相的性質很接近於熔融石英：膨脹係數小，軟化溫度高和具有良好的化學穩定性。同時因為高硼相中主要是 B_2O_3 和 Na_2O ，所以高硼相的性質與高矽氧相完全相反：膨脹係數大，軟化溫度低和它們的化學穩定性很差，易被酸所溶解。這樣就有可能將已經分相的玻璃在一定酸度與溫度的溶液中，將高硼相浸出而剩下一個多孔性的高矽氧質軀殼，這也就提供了製造高矽氧玻璃的可能性。

實際上，高矽氧玻璃就是根據這個原理製造的。它的成分範圍在圖8中的X與Y兩曲線內^[14]。X曲線內的各種成分，即使不經過熱處理，在冷卻過程中也很易分成兩相。在X與Y曲線之間的各成分，則必須在 $600^{\circ}C$ 左右經過相當時間的熱處理之後才能分相。Y曲線以外就很難分相了。圖8更示出了這兩個區域都是沿着SD直線的，也就是利於形成 xy_4 原子組的區域。這完全符合於前述的許多論證。

5. 少量 Al_2O_3 在硼質玻璃性質上的影響

在熔製過程中，由於玻璃侵蝕坩堝，難免有少量的 Al_2O_3 進入玻璃組成中。這些 Al_2O_3 在硼質玻璃性質上的影響對高矽氧玻璃的製造和性質有着非常重要的意義。

實驗結果指出^[9]，在 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 組系中引入少量的 Al_2O_3 將增高玻璃的膨脹係數，拉長玻璃轉化溫度與收縮溫度間的距離。這可以解釋為當玻璃冷卻時， AlO_4 四面體在較高溫度時比 xy_4 原子組超先形成；同時與形成 xy_4 原子組的情形一樣，將吸取改良劑的陽離子，位於它自己的周圍。生成的 AlO_4 四面體在較低溫度時進入 SiO_4 四面體， BO_3 三角體與 xy_4 原子組所組成的玻璃網狀組織中。由於部份改良劑中的陽離子被 AlO_4 四面體所吸取，因而減少了游離陽

離子的數目，形成 xy_4 原子組的數目也相當地降低。所以在硼質玻璃中引入 Al_2O_3 ，將影響玻璃中 xy_4 原子組的形成。

由上可見，引入少量 Al_2O_3 到 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 組系的玻璃中，對硼質玻璃的構造和性質是有影響的。並且當引入的 Al_2O_3 數量增高到一定限度時，可以使玻璃分相變成了不可能。

三、實驗經過

(一)實驗程序

根據以上所述的關於硼質玻璃的理論和參考美國康寧玻璃公司^[14] (Corning Glass Works) 在製造高矽氧玻璃上的許多經驗開始了我們的試製工作。在敘述實驗各階段的情形以前，先將製造高矽氧玻璃的步驟和方法加以簡單說明。

在圖 8 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 組系中適合於製造高矽氧玻璃的成分範圍內 (X 與 Y 曲線之間的區域) 選定幾種成分，按照一般製造玻璃的方法，包括計算料方、稱料、混合、加料、熔製和製作各種形狀的玻璃製品如玻璃管、燒杯、錐形瓶等。然後將這些製品在一定的溫度下進行熱處理使玻璃分相。分相後的玻璃用酸處理以浸出可溶的高硼相而剩下了多孔性的高矽氧相。最後將多孔性高矽氧相燒結，獲得了透明的高矽氧玻璃。

茲將實驗各階段的情形分述於後：

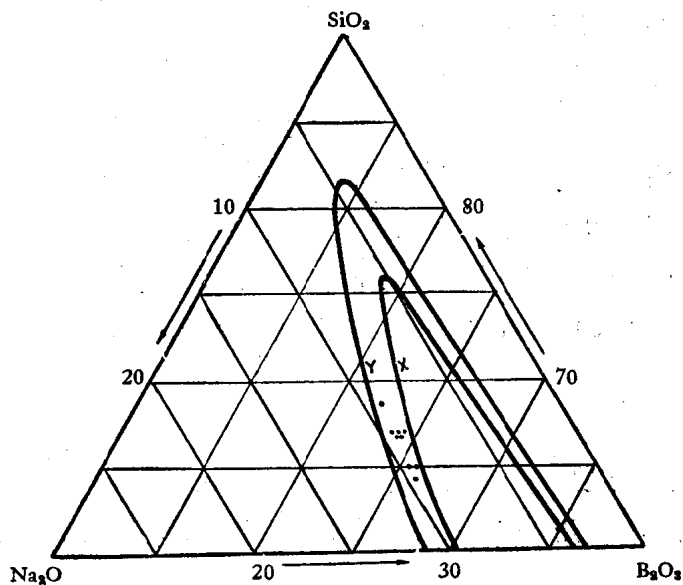
1. 硼質玻璃成分的擬定

因為硼質玻璃的成分和製品的厚度對熱處理，酸處理等手續有着非常密切的關係。同一種玻璃成分，一定的製品厚度，必須用一定的熱處理和酸處理手續方可在浸出過程中不因產生應力而遭破裂。所以在實驗開始時並不擬定很多的成分進行逐一實驗，而是先擬定幾種認為最合式的成分，熔製成玻璃，結合熱處理與酸處理等手續試探進行的。從初步的實踐與認識，得到了它們間的規律性，然後進行重點改進。

我們實驗的成分分兩類：第一類是在 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 組系中適合於製造高矽氧玻璃的成分範圍內選擇的。第二類是在第一類的各成分中加入少量氧化鋁，希望從這個實驗獲得一些關於 Al_2O_3 在高矽氧玻璃製造上和性能上的影響。今將它們的成分列於表 1，並將第一類的成分示於圖 9。

表1 硼 質 玻 璃 成 分

玻璃編號 \ 氧化物 %	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
A ₁	64.40	26.00	—	9.60
A ₂ ✓	64.79	26.21	—	9.00
A ₃ ✓	64.80	26.20	—	9.00
A ₄ ✓	65.00	26.00	—	9.00
A ₅	65.00	25.60	—	9.40
A ₆	66.80	24.20	—	9.00
A ₇	66.83	23.83	—	9.34
A ₈	66.90	23.87	—	9.23
A ₉ ✓	66.98	24.22	—	8.80
A ₁₀	67.00	23.50	—	9.50
A ₁₁	68.69	22.21	—	9.10
B ₁ ✓	62.97	27.45	0.98	8.60
B ₂	64.86	25.62	0.98	8.54
B ₃	63.00	27.50	1.00	8.50
B ₄ ✓	62.94	27.26	1.47	8.33
B ₅	65.58	24.49	1.48	8.45
B ₆	63.00	26.90	1.50	8.60
B ₇ ✓	63.39	26.51	1.97	8.13
B ₈ ✓	65.25	24.81	1.97	7.97

圖9 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 組系中經過實驗的各玻璃成分

2. 原料、配方和混和

熔製上述成分的玻璃所用的原料有硼砂、硼酸、碳酸鈉、氫氧化鋁和石英砂五種。它們的化學分析成分列於表 2。

表 2 玻璃原料分析成分

原料名稱 \ 氧化物	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	水份	灼熱 損失	不溶 物質
石 英 砂	99.7			0.09	0.005	0.06	0.04					
硼 砂		36.60	16.20				0.0008	0.01	0.0265	47.07		微量
硼 酸		56.39						0.089	0.0067			0.011
*碳酸鈉			56.04					0.034	0.527	3.09		0.04
氫氧化鋁				65.28			0.011			0.32	34.35	

* 碳酸鈉在空氣中容易吸收水份故在使用之前必須經過分析。

石英砂是採用 40—80 篩眼間的顆粒、硼砂、碳酸鈉、硼酸均通過 80 眼篩。碳酸鈉容易吸收空氣中的水份而改變它的成分，所以在每次應用之前都經過分析。硼酸、碳酸鈉及氫氧化鋁的顆粒很細，過篩稱料時極易飛揚，所以在處理時宜小心以防止損失。經過分析的原料，將它們裝在密閉的盛器內。

硼質玻璃配方原則大致如下：SiO₂ 用石英砂引入。石英砂中含有少量的 Al₂O₃，故必同時引入玻璃組成內。Al₂O₃ 用氫氧化鋁引入，但須扣除由於石英砂所引入的部份氧化鋁。碳酸鈉容易吸收空氣中的水份而使成分難於掌握，所以我們盡量少用碳酸鈉，祇約占 Na₂O 含量的 30%，其餘的 Na₂O 用硼砂引入。計算硼砂所引入的 B₂O₃，其餘的 B₂O₃ 用硼酸引入。

稱料以後，先用人工混和，然後在正方形對角旋轉混合箱中混和 2 小時，將混和後的粉料再用 60 眼篩過篩，經過這樣的手續所得的粉料，成分上已相當均勻，準備熔製。

3. 玻璃熔製和成形

玻璃熔製試驗是分三個階段進行的。第一階段是在矽碳發熱棒電爐中進行 200 克粉料的熔製，用自動溫度控制儀控制溫度。這一階段熔製的主要目的是在試探所配各種料方在熔製上的可能性。第二階段是用粉料 2 公斤在同一電爐中熔製。這個階段是將由第一階段試驗出來的比較合適的料方，進行較大容量的