

玻璃及搪瓷工業

呂克明編譯

香港金星書店出版

1976 · 2

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. 退火窯	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

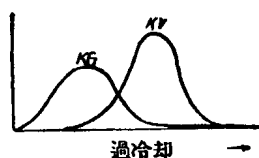
凡具玻璃狀態之物質皆可稱之爲玻璃。所謂玻璃狀態者，乃過冷卻液體或溶液之黏度甚大，其主要之特性爲非結晶質而呈均質性者也。

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。

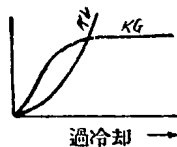
判別某種物質能否爲玻璃，可依 G. Tammann 氏之法，其法如下：第 1 及第 2 圖之 K_G 示晶體成長之速， K_V 爲晶核之生成能，普通保持玻璃狀者，具第 1 圖 K_G 及 K_V 曲線。此曲線之形即高與幅因玻璃而異，高度低下，幅又狹小，則其物質易成玻璃，保持玻璃狀態亦易。若具第 2 圖性質之物質，則其急冷之速度雖大，亦難成玻璃也。

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。

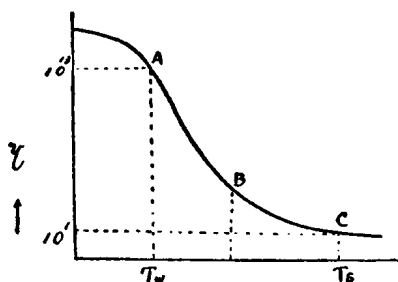


第 1 圖



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^{13} 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，溫度再上昇達某點，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($1/\sqrt{M}$)之關係，表示其 T_s - T_g 範圍之長。

	T_s	$T_s - T_g$	M	O
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 ., 1×10^8 C. G. S. 單位之黏度時，澄清作用顯著；在 10^8 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

$$\log \eta = a + \frac{b}{T^{\frac{1}{3}}}$$

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 $\eta = Ae^{T^{b(1-\theta)}}$ 之式。

Lillie 氏就二個系統之玻璃測定其黏度，得一以 $\log \eta$ 與 $1/T$ 為軸之曲線，在某溫度以下略為直線，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，玻璃之為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，實為最重要者也。

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 之玻璃為最小，約為 0.08，以含有 22.4% Al_2O_3 ，71.8% B_2O_3 ，5.8% Li_2O 之玻璃為最大，約為 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 ₃	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升而增大，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. Tammann 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 之值爲最小，約爲 $1.0827 (K \times 10^3)$ ，以 5% Al_2O_3 ，14% B_2O_3 ，71% SiO_2 ，10% Na_2O 之值爲最大，約爲 $2.2669 (K \times 10^3)$ ；然在 45°C . 左右，20% SiO_2 ，80% PbO 爲 1.60，而後者則增爲 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 $K = Q h / dt q$ 之式求 K (Q 爲給與之熱量， h 爲玻璃之厚， q 爲玻璃板之切斷面積， dt 爲溫度差)。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%	$K \times 10^8$
72% SiO ₂ } 18% Na ₂ O }	B ₂ O ₃	10	2.392
	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 } 20% PbO }	Na ₂ O	15	2.120
	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升而減少，玻璃則反之，普通隨溫度之上升而增大。茲將測定導熱係數之平均

溫度係數之例，列表如下：

J. Krüger 氏 每增加 1°C .

O. 137 0.034%

S. 226 0.034%

O. 709 0.045%

H. E. Semanns 氏

派勒克斯玻璃 $0^{\circ}\text{C} \cdots \cdots 0.0025 \text{ Cal./cm.}/^{\circ}\text{C}$.

$600^{\circ}\text{C} \cdots \cdots 0.0046 \text{ Cal./cm.}/^{\circ}\text{C}$.

Baratt 及 Winter 氏

鈉玻璃 ($D=2.59$) 20°C . 1.72×10^{-3}

100°C . 1.80×10^{-3}

3. 耐熱性 玻璃因其溫度之急變，常致破碎，此種現象隨玻璃而異。其抵抗溫度急變之性質，稱為玻璃之耐熱性。玻璃破碎之主要原因為其熱膨脹作用，熱膨脹係數愈小者，耐熱性愈大而愈難破碎，反之熱膨脹係數甚大之玻璃，難耐溫度之急變。Winkelmann 及 Schott 氏之耐熱係數式如下：

$$W = \frac{Z}{E\alpha} \sqrt{\frac{K}{S \cdot C}}$$

Z 抗張強度

α 線膨脹係數

K 導熱係數

S 比重

E 彈性係數

C 比熱

實驗時曾取各面磨成 2 cm. 及 1 cm. 之立方體，熱至一定之溫度，投入冷水中 (100°C . 以下用水， 100°C . 以上用甘油)，以求破碎時之最小溫度差。就 S 208 玻璃之 2 cm. 立方體實驗，自 15°C . 浸入 480°C . 之錫浴中，不起破碎，急冷時自 460°C . 至溫度差 52.8°C . 而即破碎。由

此觀之，以最小溫度差表示玻璃之耐熱性，實為從高溫急冷時之條件。

H. Hovastadt 氏定球狀玻璃體之耐熱式如下：

$$\theta_1 - \theta_0 = (1 - \mu) \frac{Z}{E\alpha}$$

μ 為帕松比。

H. Stott 氏以石蠟浴代水而測定之，得同樣之式，惟此時溫度差稍大。著者及森谷氏曾定玻璃棒之式如下：

$$\theta_c = \frac{P(1-\mu)}{E\alpha} - \frac{1}{f(hR, at) \frac{R_2}{R_1}}$$

P ……玻璃表面層之破碎強度 t ……時間

α …… $\sqrt{\frac{K}{SC}}$ R ……直徑

h ……放射度 θ_c ……破碎時之最小溫度差

又直徑與 θ_c 之關係曾以次式表之。

$$\theta_c(R^m - nR) = C$$

m ……關於玻璃試料形體大小之常數

n ……關於 h 等之常數 c ……關於 h 及 $P(1-\mu)/E\alpha$ 之常數

就某種硼矽酸玻璃精密實驗之，其結果與理論一致。有關於玻璃耐熱性之事項，有：(a)化學的成分組成，(b)形狀大小，(c)異方性(anisotropy)，(d)端末影響，(e)溫度差，(f)溫度之位置，(g)冷卻劑及其性狀等。

故理論與實驗之一致，僅以某特定之例為限，今後在各方面，尚有許多須加以研究之問題存在也。

玻璃之耐熱性如何，最關重要者為實驗室用之玻璃，汽鍋水表管之玻璃(gauge glass)，照明用之玻璃等。

4. 熱膨脹 某物體 $t^\circ\text{C}$. 之長為 lt ，則

$$l_t = l_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$$

其溫度之範圍狹小時，則 $l_t = l_0 (1 + \alpha t)$

α 為平均線脹係數。

Winkelmann 及 Schott 氏由測定數十種玻璃之熱膨脹結果，就各成分而定其係數如下：

$$3\alpha = \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_3 z_3 + \dots$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ，為各成分氧化和之重量百分率，

z_1, z_2, z_3 ，為係數。

$\text{Na}_2\text{O} = 10$	$\text{BaO} = 3$	$\text{P}_2\text{O}_5 = 2$
$\text{K}_2\text{O} = 8.5$	$\text{PbO} = 3$	$\text{ZnO} = 1.8$
$\text{CaO} = 5$	$\text{As}_2\text{O}_5 = 2$	$\text{SiO}_2 = 0.8$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$	$\text{Li}_2\text{O} = 2$	$\text{MgO} = 0.1$
		$\text{B}_2\text{O}_3 = 0.1$

以此係數計算所得結果與實測值之差，最高為 11%，平均為 4.7%。

Mayer 及 Havas 氏所定之係數如次：

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 7.4$	$\text{AlF}_3 = 4.4$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 = 3.6$
$\text{NaF} = 4.7$	$\text{CeO}_2 = 4.2$	$\text{CaF}_2 = 2.5$
$\text{ThO}_2 = 6.3$	$\text{PbO} = 4.2$	$\text{MnO} = 2.2$
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 5.1$	$\text{TiO}_2 = 4.1$	$\text{CuO} = 2.2$
$\text{BeO} = 4.7$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4.0$	$\text{ZrO}_2 = 2.1$
$\text{CoO} = 4.7$	$\text{NiO} = 4.0$	$\text{SnO}_2 = 2.0$

據 English 及 Turner 氏之研究，於 $25 \sim 90^\circ\text{C}$. 間， $x \times 10^7$ 之值各如次：

$\text{B}_2\text{O}_3 = -1.98$ (12% B_2O_3 為止)	$\text{BaO} = 4.2$
$\text{SiO}_2 = 0.15$	$\text{MgO} = 1.35$
	$\text{CaO} = 4.89$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.42$$

$$\text{ZnO} = 2.1$$

$$\text{K}_2\text{O} = 11.7$$

$$\text{ZrO}_2 = 0.69$$

$$\text{PbO} = 3.18$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 12.96$$

此外亦有就某特定組成之玻璃實驗之，而定出別種之值者。例如 Kstaigo Rodsky 及 Rodin 氏於 $20 \sim 100^\circ\text{C}$. 間，就含有多量 Al_2O_3 之玻璃實驗之，而定 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.52$ 之值，得一致之結果云。

Schott 氏曾調查應變(strain)與熱脹係數(α)之關係，認為受壓縮應變之玻璃，比退火得宜之玻璃，其 α 之值為大。反之 Berndt 氏則認為受抗張應變者，比退火得宜者 α 之值小。Peters 及 Cragoe 氏曾就 32 種玻璃，測定其迄軟化為止之熱膨脹，所得結果，雖因玻璃而異，然至 $350 \sim 300^\circ\text{C}$. 止，殆依直線的隨溫度上昇而伸張，由此以上約 40°C . 之間，稱為界限帶，膨脹急速增大，溫度再昇時，又復前狀。惟界限帶之上方比其下方，熱膨脹係數約大 2~7 倍云。

以上所述玻璃之組成與熱膨脹之關係，皆在界限帶以下，或在更低溫度(例如 100°C . 以下)者，至於界限帶以上之關係，尚未確定。因之在玻璃之耐熱性與對於玻璃成分氧化物之膨脹係數之間，無直接之關係，故不能僅以其值討論玻璃耐熱性之大小。

Samsoen 氏認為磷酸鹽，矽酸鹽，硼矽酸鹽，硼酸鹽及無水硼酸等，軟化之際，膨脹大異。例如 B_2O_3 ：

溫 度	α	溫 度	α
10°C .	14.4×10^{-6}	225°C .	19×10^{-6}
100°C .	14.5×10^{-6}	250°C .	205×10^{-6}
200°C .	15.3×10^{-6}	334°C .	210×10^{-6}

如此現象在有機質玻璃亦然，實為一切玻璃狀物質之一特性。據 Tammann 氏之研究，亦得同樣之結果。茲示其中 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 玻璃之例如下：

%SiO ₂	$\alpha \times 10^8$ 0 ~ 100	$\alpha \times 10^8$ 100 ~ 200	軟化範圍 °C.	$\alpha \times 10^8$
0	1510	1523	265 ~ 285	13.680
5.23	1317	1419	270 ~ 290	12.000
5.99	1181	1260	280 ~ 300	10.230
14.81	1114	1106	280 ~ 300	9.700
24.45	870	897	300 ~ 320	8.990
28.03	719	701	320 ~ 340	6.940
44.51	576	548	350 ~ 370	5.790
52.17	498	598	380 ~ 400	4.500
57.24	475	449	390 ~ 410	3.010

如上表所示， B_2O_3 -SiO₂ 玻璃之線膨脹，在軟化範圍之上下，非常不同，上方約為下方之 8~10 倍。又軟化範圍之溫度，隨 SiO₂ 之增加而昇，但在 50% 以內約為 100°C.，50~100% 之間則急激上昇，終達 1400°C.。

關於玻璃之熱膨脹研究，現今最饒興味者，為熱膨脹係數與組成之關係，及熱膨脹之隨溫度而變化（包含熱膨脹之劇變溫度）。此種研究在學術及工業兩方面，均極重要，自不待言。

第三節 機械的性質

1. 比重 玻璃之比重，比同組成之結晶物為小。例如：

	結 晶	玻 璃
鈉 長 石	2.625	2.373
鈣斜長石	2.750	2.665
水 晶	2.646	2.0~2.213