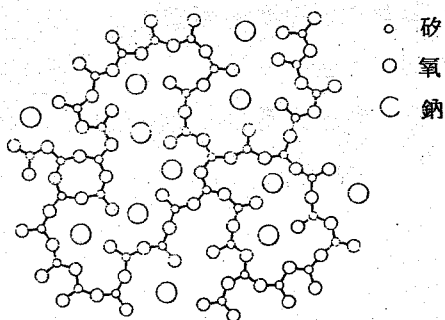


認識玻璃

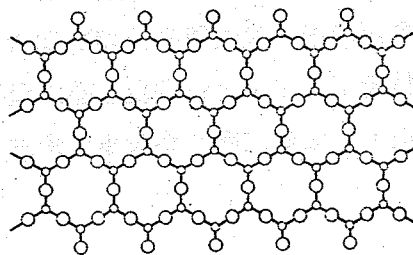
方金祥

國立高雄師範學院化學系

玻璃 (glass) 在我們日常生活中，是一種非常普遍的東西，諸如燈泡、窗戶、鏡子、瓶子、杯子……等等都是玻璃加工的成品。玻璃本身可說是一種硬且脆的物質，通常是呈透明到半透明的，雖然它的外部看起來是固體狀態 (solid state)。但嚴格來說，卻不能算是真正的固體，而只是黏性非常大的液體，因為一般固體 (晶體) 在加熱時其溫度必須升高到它的熔點 (melting point) 時，才會開始熔化變成液體；然而玻璃在加熱時，卻會慢慢的越變越軟，一直到變成流動性很大的液體為止。因玻璃沒有結晶構造，內部的原子排列雜亂無章，無固定熔點，在加熱過程中無法明顯的看出何時開始熔化，其結構倒是有點類似液體，因此像此類物質一般常把它稱之為「過冷液體」 (supercooled liquids)，表示它們是屬於介在液體和固體間之一種特別狀態，其中玻



玻璃的結構



水晶的結構

圖 1 玻璃和水晶構造上的不同

璃便是最具代表性的一種物質，因此也有人把此種特殊的物質狀態稱之為「玻璃狀態（glassy state）」，而玻璃狀態和水晶的結晶構造不同，玻璃中的原子（鈉、矽、氧）是不規則排列，不具結晶構造，稍施壓力即可破裂。而水晶中的原子（矽、氧）排列極為規則有結晶構造，如圖1所示。

玻璃的歷史

人類在尚未發明玻璃製造方法之前，早就已經開始使用天然玻璃了，在紀元前七萬五千年，人們已經會用黑曜石（obsidian）來做刀和矢了，黑曜石是一種火山玻璃（volcanic glass），它是由一種花崗岩經火山爆發的熔融作用，在未經冷卻而形成晶體。李時珍所作的本草綱目上曾描寫玻璃謂「其瑩如水，其堅如玉，又稱水玉。」，玻璃在地球上首先是以一種天然形態出現於海邊，在海邊常常可發現一種玻璃細管狀的閃電石，那是海灘被雷電轟擊，雷電的熱把海灘的沙和其他物質熔合而成了玻璃。科學家們曾在中東找過一些古代的玻璃碎片，屬於紀元前三千年的產品，因此人類知道製造玻璃已有很長的歷史了。

玻璃的起源，相傳腓尼基人在敘利亞的海邊由於找不到石頭來砌成爐灶以供炊事，不得已之下只好從船上拿來硝石塊來代替石頭。等到炊事完畢並熄去餘燼時，才赫然發現爐灶中的砂堆裏已有玻璃形成了。此外在克里特島上的一座約有三千多年歷史的古墳中也發現到了玻璃製品，由此可知玻璃的起源應該是很久很久以前的事了。此後腓尼基人發明了吹管的方法，而使玻璃的製造加工有了革命性的進展。而當羅馬入侵中東，勝利回到歐洲時把中東人製造玻璃的知識與技巧帶回去。直到一二〇〇年代，義大利的威尼斯的技術工人才又重新發現製造玻璃器皿的方法，做成非常精美的玻璃製品，因此到現在為止，威尼斯玻璃乃是最著名的玻璃。

玻璃的成份與性質

玻璃並非一種具有特殊組成的物質，它是由金屬矽酸鹽、細砂和灰石所組成，其中最主要的原料是矽砂（二氧化矽， SiO_2 ），如純粹由二氧化矽加熱熔融在一起而成的玻璃叫做矽玻璃或稱石英玻璃。由於二氧化矽熔點很高約在 1700°C 以上，而且在熔化時其黏滯性太大，很難塑造出我們所需要的物品。因此若在一般的玻璃製造過程中加入一

些金屬氧化物作為助熔劑，以降低二氧化矽的熔點及使其黏滯性大為降低，使其更易於塑造加工。例如加入碳酸鈉（Soda, Na_2CO_3 ），可使其熔點降至 900°C 左右，同時在加熱時會有二氧化碳逸出來，剩下的氧化鈉（ Na_2O ）將和二氧化矽結合形成矽酸鈉（ Na_2SiO_3 ）。然而當矽酸鈉冷卻固化形成玻璃時，有一最大的缺點——會溶於水，故矽酸鈉俗稱水玻璃（water glass）。如欲使其變為不溶於水，則可藉加入生石灰（lime, CaO ）做為安定劑（stabilizing agent），能使矽酸鹽的構造變得更緊密且不溶於水而更安定。若將玻璃磨成粉末後加入蒸餾水，然後以紅色石蕊試紙試之，則試紙由紅色變為藍色，由此可知一般玻璃皆呈鹼性。典型的玻璃形態有六種，其組成如表 1 所列。

表 1 一些主要玻璃之組成

玻璃形態	氧化物(%)								產品
	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	B_2O_3	Al_2O_3	PbO	
1. 水玻璃 (water glass)	(組成變化不定, $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1.6 \sim 3.7$)								清潔劑添加物、黏著劑、海底花園。
2. 石灰玻璃 (lime glass)	72.1	21.1	—	2.8	2.0	—	2.0	—	燈泡。
	72.1	14.0	—	9.9	3.2	—	0.3	—	瓶子、窗戶。
	63.7	20.6	0.5	9.1	5.2	—	1.0	—	埃及玻璃(1400 B.C.)。
3. 硼玻璃 (Borosilicate)	81.0	4.5	—	—	—	12.5	2.0	—	實驗室玻璃。
4. 鋁玻璃 (Aluminosilicate)	54.5	—	—	17.5	4.5	10.0	14.0	—	玻璃纖維(E型)。
	59.0	11.0	0.5	16.0	5.5	3.5	4.5	—	玻璃纖維絕緣體。
	65.8	3.8	—	10.4	—	—	6.6	—	乳白餐桌(opal tableware)玻璃(5.3%F)
	53.3	9.1	5.8	3.2	—	—	20.7	—	維蘇威火山黑曜石(5% FeO)。
5. 鉛玻璃 (Lead silicate)	56.0	2.0	13.0	—	—	—	—	29	雕花玻璃
	3	—	—	—	—	11	11	75	銜接玻璃
	5	—	—	—	—	10	3	82	抗輻射玻璃
6. 高矽質玻璃 (High silica)	96.3	—	—	—	—	2.9	0.4	—	VYCOR® 玻璃
	99.9	—	—	—	—	—	—	—	熔融石英(或矽石)

玻璃的製造

玻璃的製造過程是將矽砂（ SiO_2 ）、生石灰（lime, CaO ）和碳酸鈉（Soda）等原料混合研磨成粉末後，再送入熔爐中加熱到 $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ 左右，熔化後再經處理，

冷卻後便可成形。工廠大量製造玻璃時必須使用大型槽爐 (tank furnace)，把原料混合加熱到 $1500 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 左右，待其熔化後再用滾筒予以壓延或者倒入模子內製成瓶子或其他熔器，其製造過程如圖2所示。到目前為止，人類用來製造玻璃的各種配方已經超過十萬種之多，而現今作為商業產品者只有600種以上，其中有四分之三是在1950年後才發展出來。

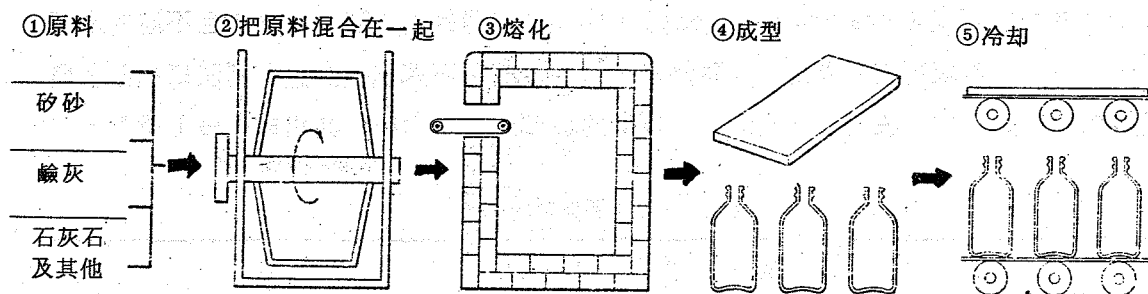


圖2 玻璃製造的過程

玻璃種類及用途

玻璃種類很多，其中最主要的有下列幾種：

(1) 鈉玻璃——又名鈉鈣玻璃或軟玻璃，係由碳酸鈉、灰石和矽砂等原料熔融而成，其熔點較低 ($400 \sim 500^{\circ}\text{C}$)，價廉常作成瓶子、窗戶或一般器皿。其缺點為耐熱性低，容易受藥品侵蝕。

(2) 鉀玻璃——又名硬玻璃，係由碳酸鉀、灰石及矽砂等原料所製成的玻璃，質硬熔點高，宜製成實驗室器材如試管、燒杯或其他裝飾玻璃。

(3) 鉛玻璃——又名光學玻璃，係由碳酸鈉、碳酸鉀、二氧化鉛及矽砂等原料混合製成的玻璃。英格蘭雷文史考夫 (G. Ravenscroft) 於一六七四年研製出第一塊鉛玻璃。由於鉛玻璃的密度大，具有很高的折射率，有穩定的光澤，質地較軟，易於加工。因此適合於製造高級的玻璃製品，如透鏡、稜鏡、光學儀器及裝飾品。若含鉛量較高的玻璃 (82% PbO)，具有抗伽瑪射線 (γ -ray) 的能力，可用於製造「輻射玻璃」，如電視機銀幕前之保護鏡。另玻璃含有 75% 的 PbO 於 400°C 時即可熔化，利用此一特性可供銜接玻璃之用。

(4) 硼玻璃——又名派熱斯玻璃 (Pyrex glass)，係由碳酸鉀、灰石、矽砂、三

氧化二硼 (B_2O_3) 及三氧化二鋁 (Al_2O_3) 等原料混合製成的玻璃。一九一二年，康寧玻璃公司 (Corning glass) 研製出一種含有 12.5% B_2O_3 之玻璃，此玻璃具有耐熱、耐化學藥品的侵蝕，又由於熱膨脹係數小，不易破裂，所以多半用來製造實驗室用的玻璃器皿及其他可直接加熱的烹調用具。

(5) 鋁玻璃——又名礬土硼矽玻璃，係由矽砂、碳酸鈉及灰石等原料再加入三氧化二鋁 (Al_2O_3 ，礬土) 以提高玻璃的熔點，因此比硼玻璃更能耐熱，更不容易為化學藥品所侵蝕，但是加工不易，價格昂貴為其缺點。一般用於製造玻璃纖維及強化塑膠或製造燃燒管。

(6) 高矽質玻璃——由矽砂、碳酸鈉、灰石再加入多量的二氧化矽製成的玻璃。耐熱性最佳，一般玻璃在 $400^{\circ}C$ 左右即會變軟，而含二氧化矽成分高的高矽質玻璃即使在 $1200^{\circ}C$ 的高溫之下，也不會變軟，仍可使用。分為三類：熔融石英、熔融矽石、及 VYCOR[®] 96% 矽石等。一般用於製造太空船上的窗戶或高溫作業時之面罩。若純由二氧化矽熔融而成的玻璃便稱為石英玻璃，其組成與天然水晶相同，熱膨脹率很小，體積不會因為溫度的改變而有很大的變化，耐驟冷驟熱，即使將其加熱到紅色，再突然放入水中冷卻，也不會破裂，此外由於耐酸鹼性強以及不吸收紫外線，因此很適合於製造雷射光的反射板或水銀燈管以及分光透鏡和其他高級的光學實驗器材等。

化學處理之特殊玻璃

於玻璃中加入一些化合物，便可使玻璃的物理性質有顯著的變化（如玻璃的顏色）。經化學處理後可得用途較特殊的玻璃如下：

(一) 彩色玻璃 (Colored glass)

早期製造出來的玻璃本身便有顏色，但是這些顏色大半是由於原料中天然的不純物所致，如玻璃中只要有 0.01% 的鐵，就會出現棕色。真正的彩色玻璃是藉加入過渡金屬化合物（元素或氧化物）於玻璃中，便可呈現各種顏色，其顏色之形成主要乃決定於過渡金屬之價數，玻璃之組成和熱處理的技術等。通常被用來加到玻璃中呈現特殊的顏色的過渡金屬氧化物有：鈷（藍色）、錳（紫色）、鉻（綠色）、銅（Ⅱ）（藍綠色）、鐵（Ⅱ）（藍綠色）、鐵（Ⅲ）（黃色）等。若在鈉玻璃中加入氧化鎳則呈橘色，而在鉀玻璃中則呈紫色。另氧化鈦及氧化鈾可使玻璃變成黃色；而含有氧化釷的玻璃在不同的光線下可呈現不同的顏色，在螢光下呈藍色，而在日光下則呈紫紅色。此外黑色玻

璃是由於加入二氧化錳 (MnO_2)。若加入銅或硒等元素於玻璃中則呈紅色，而橙色玻璃則是加入 CdS 及 CdSe 的混合物所致。

(二) 安全玻璃 (Safety glass)

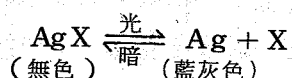
在兩層玻璃之中夾一層乙烯塑膠或賽璐珞，以適當的黏著劑接合而成，如此當受到撞擊時破裂成顆粒狀而不致粉碎飛濺成尖銳的玻璃碎片，通常用來製造汽車玻璃等。

(三) 表面塗膜玻璃 (Surface coated glass)

利用金屬或金屬氧化物塗佈在玻璃表面而呈現出獨特的性質，其中最常見的例子為加入銀離子到乾淨的玻璃表面並將其還原成金屬銀的薄膜 (thin film) 便成了鏡子。

(四) 光敏感玻璃 (Photosensitive glass)

把光敏感物質 (photosensitive materials) 如鹵化銀 (AgCl/AgBr) 之微小晶體加到玻璃中熔製而成，這種玻璃見光後顏色變暗，因其在光照之下會有銀析出來，而使玻璃呈現藍灰色，而在光弱或黑暗處則呈無色。



(五) 乳白色玻璃 (Opal glass)

當玻璃中加入氟化物 (NaF 或 CaF_2) 或者加入 5% 磷酸鈣 [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]、硫化鋅 (ZnS)、氧化錫 (SnO_2)、氧化砷 (As_2O_3) 等熔融而成，此玻璃熔融時呈透明狀，但冷卻時則變成半透明至模糊狀，此乃由於玻璃內部之一些內含物 (inclusion) 分離而造成光散射的結果。

(六) 玻璃纖維 (Glass fiber)

玻璃纖維是由鉛玻璃熔融後拉成非常細小的纖維狀而成。其性質受其成分及拉成細絲的方法來決定，玻璃纖維很強韌、耐水性強、富有彈性、耐腐蝕性、高導熱、耐熱、防火及低導電性等特性。因此常將玻璃纖維與多種塑膠材料或樹脂混合研製出各種複合物，如此以強化塑膠，其用途很廣，常被用來製造浴池、遊艇、安全帽、車身、牆板、桌椅、容器、廚具及運動器材等等。

(七) 其他玻璃

除了以上幾種特殊玻璃外，另外還有一種玻璃產品——多孔玻璃 (porous glass)，由 96% 矽砂或將經熱處理的鹼性硼玻璃浸於熱硝酸中，使玻璃中的可溶物質溶解出來，便出現「多孔」的玻璃，平均孔徑大約為 $40 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$)，孔的總體積約佔整塊玻璃的 35%，具有很大的表面積。因此可利用此多孔玻璃充當接著酵素的支持

物，以便於酵素固定化之用。例如固化轉化酵素（invertase）可將蔗糖（sucrose）水解產生葡萄糖（glucose）和果糖（fructose）。其他也有很多不同的酵素成功地固化在玻璃表面以維持數日的活性。

參考資料

1. 方金祥：淺談玻璃化學，師院化學第八期第3頁，70年6月。
2. 李世琛：玻璃化學，科學月刊第十二卷、第七期第47頁，70年7月。
3. 國中理化第六冊第二次修訂本，第55頁。
4. 牛頓科學研習百科，第4輯化學。
5. 中華兒童百科全書第一輯，第79頁，68年版。
6. D. Kolb, and F. E. Kolb., The Chemistry of glass. J. Chem. Education. 56,604(1979).

◎古中國科學管窺◎

縱談九章算術

祖冲之子祖暅之亦為數學家且精於天文，球體體積的計算，即係暅之的發明而得精確的計算法，氏首由圓柱與其內接球體體積的關係着手，其所得算式代於現代數學公式即為：設體積為 v ，其直徑為 d 則： $v = \frac{11}{22} d^3$

但圓周率則為採用『約率』的 $\frac{22}{7}$ ，其結果求得之值與 $v = \frac{\pi}{6} d^3$

完全同值而正確，由此可鑒如後起有人不為既往中國數學的特殊性格所限，則直接推衍以至如現代積分法所適用的『點』的範疇，並非難事。況劉徽著述中已列有「無限小」的思考了。

劉徽，祖冲之、暅之父子，三人者其數學的思想、造詣可稱世界數學史中一級人才，而劉徽之圓的算法；祖暅之之球體的求積法。衡諸希臘號稱物理學鼻祖的阿基米德所用算法，並無二致！

（本刊資料）