

微晶玻璃的发展与市场

The Development and Market of Glass Ceramics

郝向国¹ 徐美君²

1 中国建筑玻璃与工业玻璃协会 北京 100831

2 中国建材国际工程有限公司 上海 200063

摘要 本文简介了微晶玻璃的发展与市场现状,文章中并较详细地介绍了国内外以工业废渣(或以工业采矿尾砂)为主要原料,配以其它辅助原料,经熔化、成形、结晶退火等工序制取矿渣微晶玻璃的研制、开发概况。并同时简介了采用烧结法、浮法工艺、压延法等工艺方法制造微晶玻璃产品的状况。这对我国合理使用天然资源、工业废渣以及综合治理环境污染,发展循环经济等方面有着重要意义。

Abstract This article introduces the development and market situation of glass ceramics, and gives a detailed introduction to the manufacture and development situation of glass ceramics home and abroad. It uses industrial residue(or industrial mill tailings) as main material, with other auxiliary materials, and by melting, forming, crystallization annealing and other procedures to produce slag glass ceramics. Meanwhile, this article also gives a brief statement on the situation of using sintering methods, float process, rolling process and other methods to produce glass ceramics. It has attached an important meaning to our country for using natural resource, industrial residue reasonable and giving a comprehensive treatment to environment pollution, developing recycling economy.

关键词 透明微晶玻璃 建筑微晶玻璃 矿渣微晶玻璃 烧结法 压延法 浮法工艺 循环经济

Key words transparent glass ceramics architecture glass ceramics slag glass ceramics sintering process rolling press float process recycling economy

1 前言

微晶玻璃是由特定组成的基础玻璃在一定温度下控制结晶而制得的晶粒细小并均匀分布于玻璃体中的多晶复合材料。目前世界上生产的微晶玻璃种类很多,有耐热微晶玻璃,耐磨、耐腐蚀微晶玻璃,结构微晶玻璃,压电微晶玻璃,生物微晶玻璃和建筑微晶玻璃等。它已经在机械、电子和电工、航天、化工防腐、矿山、道路、建筑、医学等领域得到推广与应用。其中采用工业废渣或有关矿山尾矿作为原料制造的矿渣微晶玻璃,不但性能优异、价格便宜、用途广泛,而且在“三废”利用,合理使用天然资源以及综合治理环境污染,发展循环经济等方面有着重要意义,因而越来越受到重视,被认为是21世纪具有广阔发展前景的新材料。

2 透明微晶玻璃

2.1 发展概况

当今透明微晶玻璃是一种具有优良热、力、光及化学性能的新型功能材料,在国防尖端技术、微电子技术和化学化工等领域有着广阔的应用前景。

透明微晶玻璃是通过母体玻璃进行热处理而获得的一种既含一定量晶相又含残余玻璃相的新型材料,它具有能透可见光、机械强度高及热膨胀系数可调等特性,在航空航天、电子、机械、化工、激光技术等领域有着广泛应用,在今后相当长的时期内将成为材料科学与工程领域研究的热点

之一。

微晶玻璃的发展历史大致可以分为3个阶段：第1阶段为20世纪50年代末期至70年代中期，以低膨胀微晶玻璃的研究为主，并获得了透明微晶玻璃；第2阶段是20世纪70年代中期到80年代中期，开发了与金属类似的具有可切削加工的微晶玻璃；第3阶段是20世纪80年代中期至今，结构更加复杂的多相微晶玻璃得到广泛研究。

对微晶玻璃的尝试性研究可以追溯到1739年，200多年后，美国康宁公司研制出光敏微晶玻璃，并申请了第1项微晶玻璃专利。

20世纪70年代，美国通用电器公司制成了氧化钇透明陶瓷。氧化钇是立方晶系晶体，具有光学各向同性的性质。由于氧化钇陶瓷在宽的频率范围内尤其是在红外区内具有很高的光学透光率，因此这种材料被作为各种检测窗口。同时由于其具有高的耐火度，可用作高温炉的观察窗以及高温环境条件下所应用的透镜。此外，氧化钇透明陶瓷还可用于红外发生器管、天线罩等。该时期透明微晶玻璃的典型代表是德国 Schott 公司所研发的发热 Zerodur 透明微晶玻璃，其具有特别优异的性能，包括接近于0的热膨胀系数、良好的热稳定性、优异的光学均匀性、良好的可机械加工性和高的化学稳定性等。1980年美国的 Corning 公司和 Dentsply 牙科公司联合进行了齿冠修复用微晶玻璃材料的基础研究和临床应用研究。20世纪80年代初，美国的 Coors Porcelain 公司和 Raytheon 公司在美国国防部的大力支持下，成功地制备出了性能良好的热压尖晶石透明陶瓷材料。该材料在紫外、可见与红外光区域都具有良好的光学透过率，其耐磨损、耐腐蚀、耐高温、抗冲击、硬度和抗弯强度较高，同时具有十分优良的电绝缘性能以及电化学稳定性，在导弹头罩、潜艇、坦克的观察窗和各种高温高压设备观察窗领域得到广泛应用。1993年 Wang 等报道了第1块氟氧化物微晶玻璃，获得了具有萤石结构的透明微晶玻璃。1995年 Hirao 等研制出了含 β - PbF_2 微晶的 GeO_2 - PbO - 10PbF_2 系透明微晶玻璃。1995年晶相为 LaF_3 的微晶玻璃研发成功。

2000年美国康宁公司从 Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 - Li_4SiO_4 三元体系生产出主晶相为 α -和 β -硅锌矿的透明微晶玻璃，并通过在该三元体系组成中加入一定量的 Cr_2O_3 改善了透明微晶玻璃的光学活性。

2004年日本株式会社发明了一种超低热膨胀系数的透明微晶玻璃。这种微晶玻璃适于制备新一代 LSI 光刻设备和半导体设备部件（如掩模、光学反光镜、晶圆平台和光罩平台等），其超低热膨胀性能和优良的加工性能使其可用于制备各种精密元件。

2006年中国科学院福建物质结构研究所采用溶胶-凝胶法制备了一种含碱土氟化物纳米晶的透明微晶玻璃。

2006年我国首条透明航天微晶玻璃生产线在晶牛集团成功投入生产以来，产品已经走向国门，出口欧美市场。

2.2 透明微晶玻璃光学原理

2.2.1 微晶玻璃的透过率

微晶玻璃的微观结构由玻璃相、晶粒、晶界、异相杂质、气孔及缺陷构成。当入射光照射到微晶玻璃上时会在表面发生发射与折射，而在微晶玻璃内部会发生多次散射和吸收，其中散射对微晶玻璃的透光率影响最大。当一束入射光照射到透明微晶玻璃上时，其透过率可由式（1）表示：

$$I_0 = I_R + I_A + I_T$$

式中： I_0 为入射光强， I_R 为发射光强， I_A 为吸收光强， I_T 为透射光强，穿过微晶玻璃的光强度越大，微晶玻璃的透过性就越好。

由于空气和透明微晶玻璃的折射率存在差异，所以当入射光照射到透明微晶玻璃表面的时候存在发射。显然，这种差值大小与材料本身的折射率有关，也与入射光的波长有关。

对于一般微晶玻璃材料来讲，光的透过率由材料的吸收系数和厚度来决定。吸收系数越大，则原子对光的吸收越多，透射光强越弱，微晶玻璃材料越不透明。

对于微晶玻璃材料来说，除了式（3）中中子对光的吸收之外，还有由于晶粒的存在而引起的散射。对于透明微晶玻璃，光散射遵循瑞利散射理论。根据 Reyleight 定律，散射光强度主要由晶

相与玻璃相的折射率比值和晶粒尺寸决定。对于微晶玻璃来说，散射体主要是微晶体，所以为了减少由散射引起的光衰减，增大透过率，必须减小晶粒尺寸。

当晶粒尺寸小于可见光波长时，其散射率较小，就可以得到较高的透明度。

2.2.2 透明微晶玻璃的组成体系

微晶玻璃是否透明主要是由微晶玻璃中的晶粒大小及晶相与玻璃相之间的折射率差值决定的。为了保证微晶玻璃的透明性，必须满足2个条件：一是晶粒足够小，使光束通过时不发生衍射；二是晶体与玻璃相的折射率相近，光通过时由散射引起的能量损失最小。

透明微晶玻璃主要可分为氧化物体系、氟氧化物体系和氟化物体系，其中对氧化物体系中的LAS系统研究得较多。LAS系统透明微晶玻璃的主晶相为 β -石英，而 β -石英晶体的折射率与LAS系统基础玻璃的折射率相近，从而保证了微晶玻璃的透明性。基础玻璃的组成体系和各组元的含量是影响透明微晶玻璃结构和性能的主要因素之一。选择某种组成体系来制备透明微晶玻璃，应保证以下2个条件：①选择的组成体系应易于控制析晶，使母体玻璃中能够析出细小的晶粒；②易于控制析出晶相的种类，以便控制玻璃相与晶相折射率的差值。

2.3 透明微晶玻璃主要制备工艺

微晶玻璃的制备目前已经有多种方法，但主要为有4种方法：

(1) 通过熔融法（或称为熔体冷却法）制得基础玻璃，然后再对基础玻璃进行热处理而获得微晶玻璃。该方法简称为基础玻璃热处理法。

(2) 通过溶胶-凝胶法制得干凝胶，然后再对干凝胶进行热处理而获得微晶玻璃。此方法又称为凝胶热处理法。

(3) 通过原料混合、压型、干燥然后烧结来制备微晶玻璃。该法简称烧结法。

(4) 高分子网络凝胶法，由于通过高分子网络的阻碍，使得分子接触和聚集的机会减少，有利于形成团聚少的纳米粉体。原料要求简单，成本低，合成速度快。

有关方面专家指出，虽然微晶玻璃的制备方法较多，其中研究和生产比较广泛的有传统的熔融法、烧结法、高分子网络凝胶法和溶胶-凝胶法。表1列出了几种制备方法的要点及优缺点。溶胶-凝胶法是制备材料的湿化学方法中一种崭新的方法。

表1 几种微晶玻璃制备方法的比较

成型方法	特 点	优 点	缺 点
熔融法	原料熔融后急冷，退火后经一定热处理进行成核晶化已获得晶粒微小，含量多，均匀的制品。可采用压延和浮法成型获得制品。	成型容易，制品致密，玻璃制品成型方法多，成本低，玻璃缺陷少	耗能，生成周期长，晶体尺寸分布不易控制，加工成本高
烧结法	将微晶玻璃粉末置于一定形状的模具中进行热处理，在玻璃粉末软化融化的同时结晶成制品	烧成易控制，熔融时间短，加工成本低，析晶易控制	耗能，生产时间较长，易析晶，制品缺陷多，光学性能差
高分子网络凝胶法	高分子网络的阻碍，分子接触和聚集的机会减少，使得有利于形成团聚少的纳米粉体	原料要求简单，成本低，合成速度快	工艺过程复杂，热处理时间长，收缩大
溶胶-凝胶法	原料经过水解缩聚过程，逐渐凝胶化，相应后期处理得到成品	均匀性可达分子级水平，可进行有选择掺杂	起始物成本高，后期热处理时间长，且收缩大，易变形
浮法	采用浮法成型获得制品。熔融后急冷，退火后经一定热处理进行成核晶化可获得均匀透明的微晶玻璃制品。	制品致密、缺陷少，可批量生产；河北晶牛集团已首家获得成功	原料成分要求高，熔融工艺制度和成核晶化要求严格；一般不易控制

2.4 透明微晶玻璃几种制备方法简介

(1) 基础玻璃热处理法

微晶玻璃最早是由基础玻璃热处理法制得的。这种方法至今仍是制备微晶玻璃的主要方法。其先决条件是基础玻璃应具有析晶能力。通常是在原料中加入一定量的成核剂是玻璃在热处理过程中充分形核，然后进一步升温使晶核长大成微晶体。由于晶体的内能比玻璃低，玻璃中有微晶析出时，在差热曲线上会显示出明显的放热峰，如果基础玻璃容易析晶，则放热峰对应的温度就较低。因此，可由差热分析法来确定基础玻璃是否能析晶及析晶的难易。同时，也可根据差热曲线确定玻璃的转变温度和成核温度。核化的目的是为了使母体玻璃中充分成核，依据的原理是温度变化引起溶液浓度起伏。浓度起伏达到核化要求时开始形核。核化过程完成后，继续升温，由于质点向核坯迁移而使晶核进一步长大成微晶体。通常，采用基础玻璃热处理法制备微晶玻璃时，一般都要经历核化与晶化两步法热处理过程（简称两步法热处理制度）。也有一些析晶能力强的基础玻璃在加热过程中就已完成核化，因此，将其直接加热到晶化温度就可以获得微晶玻璃，这就是通常所说的一步法热处理制度。

UnRegistered