

微晶玻璃

[英]P. W. 麦克米伦

王仞千 译

李家治 校

中国建筑工业出版社

微 晶 玻 璃

[英] P·W·麦克米伦

王 仞 千 译

李 家 治 校

中国建筑工程出版社

本书深入分析了玻璃的形成和结构，论述了晶体成核及生长过程的方法，研讨了玻璃中的介稳相分离；书中用大量的数据分析了各种微晶玻璃的优异性能，并介绍了其在各个领域中的应用。对微晶玻璃的历史也作了简要介绍。

本书理论结合实践，对科研和生产都有实用参考价值，适合有关技术人员和大专院校师生阅读。

P.W. McMILAN
GLASS CERAMICS
ACADEMIC PRESS 1979

* * *

微 晶 玻 璃

王 仞 千 译

李 家 治 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：9⁷/₈ 字数：221 千字

1988年8月第一版 1988年8月第一次印刷

印数：1—2,370册 定价：3.70元

ISBN7-112-00114-5/TU·71

统一书号：15040·5426

序

自本书第一版出版以来，微晶玻璃领域已有了很大的发展，包括对作为微晶玻璃工艺过程基础的基本因素的广泛研究，微晶玻璃的性能与其组成间关系的研究，新微晶玻璃系统的推出以及在专门工程应用中和消费领域中实质性的商业上的开发。

微晶玻璃科学及工艺的迅速发展说明了出版本书新版的必要。此外，这些年来有关这种材料的科学技术文献的大量出版也可证明这种材料的重要性还会继续下去，并且也说明了对这一技术当前状况予以评价的必要。

本书第二版的目的是基本上和第一版相同。也就是对微晶玻璃的理论与实践两方面加以阐述。希望本修订版对从事于材料研究及开发的人们以及对那些正在寻求具有优异的综合性能的材料的设计工程师们能够有所裨益。

本书还是以类似于第一版所采用的计划编写，先简述了微晶玻璃的历史，在玻璃的形成及结构的基本方面讨论之后，接着对成核与晶化过程作了广泛深入的分析，因为正是对这些过程的控制才为成功的生产高强度微晶玻璃提供了钥匙。对玻璃中介稳相分离的这个重要课题作了研讨，因为它对晶体成核及生长过程具有深远的影响。对各种类型的晶核剂的实用方面以及与它们的作用方式有关的基本研究也进行了讨论。

由于研究晶体成核及生长过程的方法可作为材料基础研

究的工具以及有助于控制微晶玻璃生产过程的重要性，本书对此作了论述，并举实例予以说明。

书中包括高强度微晶玻璃，表面结晶玻璃及复合材料的新资料，因为这些方面的发展大大地扩大了这种材料在工程上的潜力。

关于微晶玻璃的性能的分析作了大量的修正，增加了许多新的数据，并涉及到更多的方面。可以认为微晶玻璃的性能和它的显微结构（不仅包括结晶相，而且也包括剩余玻璃相）之间的关系是头等重要的。由于这个原因，凡是可能，对微晶玻璃的性能总是以显微结构的观点来讨论。

关于微晶玻璃的应用，从已经牢固地建立起来的领域起，如，消费品、真空管壳、以及雷达天线罩等，到这种材料的潜力还有待于充分开发的领域，如用于核动力工程及医药方面，都作了论述。

在编写本修订版时，与本大学及工业界的同事们的讨论是大有助益的，我对此表示感谢。康宁玻璃公司同意我使用了他们的商标为Pyroceram的9606号及9608号微晶玻璃的数据，在此一并致谢。我也要对我妻卡拉南及路易斯夫人为本手稿打字表示谢意。最后对我妻及我的家属在本书整个编写过程中的耐心和理解也表示感谢。

目 录

序

第一章 绪 论.....	1
A. 微晶玻璃: 定义及历史.....	1
B. 微晶玻璃的科学重要性.....	3
C. 微晶玻璃的工艺上的意义.....	4
第二章 晶化及失透.....	7
A. 玻璃态.....	7
B. 过冷却液体的晶化.....	27
C. 玻璃的成核与析晶.....	42
第三章 控制晶化的晶核剂及玻璃类型.....	66
A. 晶核剂类型.....	66
B. 玻璃类型的选择.....	97
第四章 微晶玻璃的工艺过程.....	109
A. 玻璃的制备.....	109
B. 玻璃向微晶玻璃的转变.....	113
C. 微晶玻璃特殊工艺.....	160
第五章 微晶玻璃的性能.....	172
A. 一般的物理和化学性质.....	172

B. 力学性质	180
C. 电学性质	220
D. 热学性质	245
 第六章 微晶玻璃的应用	270
A. 一般的及机械工程的应用	270
B. 电力工程及电子技术中的应用	274
C. 照明及光学的应用	287
D. 航天工程中的应用	289
E. 核工程中的应用	291
F. 医学及其相关领域中的应用	294
 第七章 微晶玻璃的研究及发展趋势	296
A. 微晶玻璃研究	296
B. 工艺与应用	300
 参考文献	304

第一章

绪 论

A. 微晶玻璃：定义及历史

微晶玻璃是由玻璃的控制晶化制得的多晶固体。晶化就是通过把适当的玻璃经受仔细制定的热处理制度使玻璃中成核及结晶相生长。在许多情况下，晶化过程几乎可以全部完成，通常只存在小部分的剩余玻璃相。

在微晶玻璃中，晶相是全部从一个均匀玻璃相中通过晶体生长而产生，这 and 传统陶瓷材料不同。在陶瓷材料中，虽然由于固相反应可能出现某些重结晶或新的晶体，但大部分结晶物质是在制备陶瓷组分时引入。微晶玻璃和玻璃的不同处是在于它大部分是晶体，而玻璃则是无定形或非晶态。

实用微晶玻璃的发展是比较近代的事，虽然很久就知道多数玻璃在适当的温度下加热足够的时间就可能结晶或失透。这一认识促使法国化学家鲁米汝尔进行了从玻璃制备多晶材料的早期尝试。他指出，如果把玻璃瓶安放在砂子和石膏的混合物中经受数天赤热处理，它就将变成不透明的类瓷的物体。虽然鲁米汝尔能够把玻璃转化成多晶陶瓷，但他没有完成对晶化过程的控制，而这对于制造真正的微晶玻璃是必要的。按照他的工艺过程所制备的材料具有低的机械强度，并且在热处理过程中制品可能会产生变形。

在鲁米汝尔的研究之后约二百年，美国康宁玻璃厂进行

了研究，才使微晶玻璃发展到今日的面貌。第一个重要的步骤是光敏玻璃的发现。这种玻璃含有小量的铜、银合金，在玻璃的热处理中它们能以极小的晶体析出。如果玻璃在热处理之前用紫外光照射，则析出过程的进行可容易得多。若用适当的掩模或照相底板进行选择性的照射，就可以在玻璃上产生摄影的图象。

在嗣后的发展中，证明感光玻璃中被照射的区域，由于在原先的金属晶体上再析出一些晶体而能不透明。但是用这种方法制成的材料，不应该认为是微晶玻璃，因为其中晶体只占最终材料的一小部分。

康宁玻璃厂斯徒基把感光后不透明的玻璃加热到比平常在热处理过程中所用的更高温度，获得了重要的基本的发现。他发现玻璃没有熔化，而是转变为不透明的多晶陶瓷材料。这种材料具有比原始玻璃高得多的机械强度以及其它的性能，如电绝缘性能，也显著改善。在这种从玻璃到陶瓷形态的转变中，制品没有变形，只有微小的尺寸改变。这种材料代表第一批真正的微晶玻璃。显然，这些微小的金属晶体成为玻璃中主晶相析晶的成核位。大量晶核的存在，以及它们在整个玻璃中的均匀分布，保证了晶体的均匀生长以及晶体骨架的形成，以维持当温度提高时玻璃制品的刚性。

感光金属成功地用作玻璃控制晶化的晶核剂，为其它类型晶核剂的发展开辟了道路，它们不再要求把玻璃照射作为必要的步骤。这后一方法通常依靠在玻璃中析出的胶体颗粒作为成核位。斯徒基推出以二氧化钛为晶核剂的范围很广的玻璃组成。英国的迈克米兰及其同事们发现了利用金属磷酸盐促使玻璃的控制晶化。嗣后在许多国家的研究者的研究中发现了很多不同类型的用于微晶玻璃生产的晶核剂。

B. 微晶玻璃的科学重要性

微晶玻璃的研究和发展与过冷液体的成核与晶化密切相关，因此在这方面是有它的普遍意义的。对于这类基础研究，玻璃是一种非常合适的介质。因为像玻璃的液体具有高的粘度，从而使控制着成核和晶体生长的扩散过程及原子的重新排列进行得较慢。因为当温度降低时所发生的粘度的急剧增长，从而使借快速冷却来阻止结晶过程成为可能。因此可以“冻结住”晶体生长及其发展的各个阶段，以便采用合适的实验方法。

和晶体成核及生长的研究密切相关的是无定形相分离的研究。这个问题从所包含的基本现象的观点以及玻璃性质随着结构变化而改变这两方面来说都是有意义的。此外，事先的相分离对玻璃晶化过程的影响，对微晶玻璃的形成和玻璃的稳定性这两个方面都是极其重要的。

能以很广的玻璃组成制成玻璃态是特别宝贵的。因为它可以使我们在许多不同的化学场合下进行相变研究。许多晶体类型的发展，包括介稳相及稳定相以及固溶体的形成，都可以在控制的条件下进行研究。由于玻璃熔体对于大多数的氧化物、某些金属、对有些卤化物、以及其它的化合物，都是一种很好的溶剂，以少量存在的这些组分对晶体成核及生长过程的影响就可以进行研究。这种研究，除了它的基本重要性外，对于微晶玻璃显微结构的发展是有巨大意义的。

微晶玻璃除了提供对物理—化学作用的研究价值外，对某些物理性能的基础研究也是很有价值的。其中一个重要的领域是关于脆性固体的机械强度及断裂过程的研究。微晶玻

璃对这种研究是特别有价值的，因为它可以制成非常细的显微结构，而且可以含有多种的晶体类型。另一个有价值的可能性是，对于同一化学组成，其结晶程度可以从无定形玻璃这一极端变化到几乎是完全结晶的微晶玻璃的另一极端。这一可能性不仅对于机械破坏的研究，而且对于与扩散过程有关的性质的研究，如离子电导性，都是有价值的。

微晶玻璃系统的基础研究对于材料科学的其它方面也是有很大意义的。在整个领域中它们都是重要的，因为它们可以兼有别的类型的材料所不能达到的物理性能。对于玻璃工艺学家来说，微晶玻璃的发展是具有重大意义的。这不仅是由于它扩展了玻璃制造工艺的应用范围，而且也由于对新型微晶玻璃的寻求促进了对不同类型的玻璃的组成和相对稳定性的研究。这里的很多数据对于通常的玻璃及其制造过程的发展都会是有价值的。在通常的陶瓷领域中，对于晶相组成与物理性能之间的关系的意义是有意义的。微晶玻璃的研究可能特别有价值，因为它的晶相可以在控制情况下加以改变，并可制出化学组成相同但晶相不同的材料。研究微晶玻璃中玻璃相的化学组成及其比例变化的可能影响也很有价值，因为在有些通常的陶瓷中，玻璃相对于决定某些性质起着重要的作用。

最后，微晶玻璃的研究对于矿物学家也很有意义，因为有可能使材料成为含有少见的已知晶体的组合体，而且有可能发展出全新的晶相，它除在特殊组成的玻璃中析晶外就不能形成。

C. 微晶玻璃的工艺上的意义

微晶玻璃的制造过程，首先是玻璃的制备，它在熔融或

塑性状态成型以制成要求的形状的制品。随后将玻璃制品经受一个有控制的热处理过程，从而促使各种相的成核与晶化，以便最终产品成为多晶陶瓷。这种制造陶瓷材料的方法代表一种根本不同于陶瓷的制造工艺，并提供一系列的重要优点。

由于熔融玻璃可以得到均匀的状态，因此极易获得化学组成均匀的微晶玻璃。原始玻璃的均匀性，连同控制析晶方法，使得材料具有极细晶粒的没有孔隙的均匀结构。这种结构在很多情况下都是有利的，因为它有利于获得高机械强度和，并还导致好的电绝缘性能。

微晶玻璃生产工艺的一个重要特点是它可适用于广阔的组成范围，这一特点，连同可以变化的热处理过程，说明各种类型的晶体都可以按控制的比例产生出来。因此，微晶玻璃的性能可以有控制的改变。这一事实对微晶玻璃的实际应用有重要影响。例如，微晶玻璃的热膨胀系数可以在一个很大范围内改变，以致一种极端材料可能具有低的热膨胀系数和好的抗热震性，而又可获得另一种具有和普通金属相匹配的很高的热膨胀系数的极端材料。

由于玻璃适合于使用高速度的自动化机械，所以玻璃加工方法，如压制、吹制或拉制等方法的使用提供了超过通常的陶瓷成型工艺的若干优点，一般地说，通常陶瓷的成型工艺，如挤压、旋压或泥浆浇注，都比玻璃成型方法慢，另外还有，陶瓷制品通常要求长的干燥和烧成周期，以避免变形和开裂。微晶玻璃工艺的优点表现在生产薄壁空心制品和其他具有小截面形状的制品时特别明显，因为没有烧成的这类陶瓷制品是易碎的，而微晶玻璃工艺中的原始玻璃制品则比较坚固。

在由玻璃转变到微晶玻璃时会发生尺寸变化。但这种变化是小的和可控制的。因此，实现微晶玻璃制品的形状和尺寸的控制没有太大的困难。通常的陶瓷在干燥和烧成过程中发生相当大的收缩（体积的40%到50%），并且这种尺寸的变化可能伴有变形。因此，最后尺寸的控制，普通陶瓷要比微晶玻璃难得多。

微晶玻璃工艺具有某些能使用新的操作方法的特殊性质。由于这种材料是由玻璃开始，基于玻璃在熔融状态下能够“润湿”别的材料，因而就可以用比较简单的方法把它和金属结合在一起。这就有可能把原始玻璃焊接在一种合适的金属上，并把这个复合的制品进行热处理，以便把玻璃转变成多晶的微晶玻璃。这种制造微晶玻璃和金属焊接的方法，比起通常的陶瓷使用的方法有许多优点。

近年来，在控制微晶玻璃的显微结构方面有了重要的发展，结果导致可切削微晶玻璃的问世，以及具有定向显微结构的整块和纤维状微晶玻璃的生产。

微晶玻璃在消费品、真空管壳、望远镜坯面、空间工业的天线罩以及金属的保护涂层等领域中已经成为重要的商品材料。

微晶玻璃可以认为是设计师们可以采用的材料中一个最有价值的补充。玻璃-陶瓷是无机材料和非金属，这两者有效地结合而具有可贵的耐高温性、高度化学稳定性和抗腐蚀性能。玻璃和陶瓷的一些性能的独特结合，或许使它们对一系列专门工程的应用具有吸引力。

第二章

晶化及失透

A.玻璃态

1.玻璃及晶体

玻璃可以说是一种具有硬度、刚性和脆性的透明物质。因此,除了透明外,通常认为表征玻璃的那些性质是和固体相关联的。然而,我们将会看到,玻璃却具有一系列表征液态的性质,并且把玻璃看作是粘度很高的液体,而不认为是固体,将会符合现代的观点。

虽曾提出很多玻璃定义,但广为采纳的一个定义是美国材料试验协会(A.S.T.M)所建议的;玻璃是由熔融冷却到刚体状态而没有结晶的一种无机产品。

这个定义排除了某些有机物质如葡萄糖或甘油,它可以过冷到刚体状态而不结晶,并将具有许多玻璃的特征。本书主要将涉及到无机玻璃及其晶化,虽然我们并不否认对于有机玻璃的过冷和晶化的研究可作为获得基本知识的有效工具。

上述定义也将排除由熔体冷却外的其它方法所制备的无定形物质,如用真空蒸发工艺。其中某些材料的结构和性质十分近似于以上所定义的玻璃,因此可以认为是人为地把它排除在玻璃态的一般定义之外。

将包括更多种材料的另一定义是:无定形物质是一种其

中不存在原子排列大于10毫微米的远程有序的物质。

根据这个定义，由尺寸小于10毫微米的晶体构成的多晶固体将是无定形的，而不是每立方厘米含有多于 10^{19} 个点缺陷的“结晶”固体。

虽然没有一个先验的推理足以说明为什么一种不同于熔体冷却方法制备的无定形物质就不能用控制晶化制成微晶玻璃，即使有的话，在实践中也很难做到。因此我们将不考虑这种可能性。

研究一下固态与液态之间的关系以便对玻璃所具有的结构类型有一个较清楚的理解是有用的。液体的 x -光衍射测试说明液态存在着一定程度的规律性，因为衍射花样包含一个或多个弥散光环。这个结果意味着，一种液态不可能像气态那样是无结构的，而是肯定存在着像固态所具有的某种类型分子的集聚或排列。液体和晶态固体的结构的单元（原子的或分子的集团）是一样的，不过液体的这些单元并不排成有规律的方式。因此，液态具有近程有序而不具有远程有序，而晶态固体则兼有近程有序和远程有序，从而使完整的规律性遍布于固体。

如果把一个纯物质的熔体予以冷却，通常可以见到一个固定的冰点。由于晶体的形成，在这个冰点出现凝固。但有时可能使液体继续冷却到冰点以下而没有遇到晶体的形成。在这种情况下液体被说成是过冷。过冷并不是一种稀有的现象，特别是在能谨慎避免可作为晶体赖以生长的晶核的任何物体（例如灰尘）进入其中时。过冷液体表现一种介稳状态，因为它的自由能高于相应的晶体，但是过冷液体的结构所具有的自由能比任何与之相邻的结构所具有的都要低。

玻璃态和正常的固态及液态之间的关系，可根据熔体在冷却时所发生的现象予以理解，可以看到一种物质在结晶时出现一个近似固定温度，在这个温度下发生固化；并且发生不连续的体积变化（通常是收缩）。此外当固化发生时还放出热量。另一方面，一种物质能够冷却到玻璃态，没有发生不连续的体积变化，在由液态变为固态时没有相应的放热效应。而是熔体的粘度随着温度的降低不断地增长，最后其粘度达到如此高的程度，对于一切实际应用，这种物质表现为刚硬的固体。因此，玻璃态是液态的继续，它和正常的液态的不同在于它具有高粘度。在这个基础上，很明显，玻璃可以看作是一种过冷液体，因为熔体冷过可以发生结晶的温度区域，而仍保持着似液态的结构。随着过冷度的增加，加大了固态与液态平衡的自由能之差，但是随着温度的降低，粘度的急剧升高，使结晶所需的结构重排变得越来越不可能。玻璃和其它过冷液体一样，是一种介稳状态的物质，它将因结晶而达到更低的自由能。但除去在一个相当有限的温度范围内之外，玻璃表现为完全稳定。

许多性质都证明玻璃的似液本性。例如，玻璃的透明可认为通常是表征液态而不是结晶的固态的性质。不错，非金属单晶常常是透明的，但多晶材料就不是，而且玻璃的透明是玻璃中完全不存在能够引起光散射的晶界或包裹物的结果。和结晶物质所显示的清晰的线条花样相比玻璃的 x -光衍射花样只显示出弥散光环。因此，实际上难以区分玻璃和液体所给出的花样，这就为玻璃的似液态本性提供了确证。玻璃是各向同性的，也就是，不论从那一方向测量都是一样的。各向同性是液体结构而不是晶体结构的特征。玻璃的结构可渗透微小的粒子如钠离子，因此它表现为电解质导体，

这和它的较为“敞开的”似液体结构有关。同样，有的玻璃可以渗透微小的气体原子如氢原子及氮原子。

2. 玻璃的形成条件

α. 结构的考虑 有些氧化物从熔融状态冷却时可以很容易地得到玻璃，而有的则总是析晶。一种氧化物能否形成玻璃具有巨大的科学意义，而且弄清楚决定玻璃形成的基本原理是很重要的。

高尔德施密特（1926）是发现形成玻璃的氧化物共有特性最早的研究者之一。他认为，一种氧化物形成玻璃的能力可能和氧离子围绕阳离子形成一个晶体结构单元的排列方式有关。在稳定的晶体结构中，直接围绕一个阳离子的阴离子数目（配位数）取决于阴、阳离子的相对大小。可从几何关系证明，对于一种氧化物 M_xO_y ，如果它们的半径比率位于0.225与0.414之间，则M阳离子的配位数将是4，氧离子将配列在四面体的各个角上，而阳离子则处在中心位置。高尔德施密特指出，一系列玻璃形成氧化物，其中包括 SiO_2 、 GeO_2 及 P_2O_5 在结晶状态下是四面体排列，他认为这可能是形成玻璃的能力的一个准则。

但扎哈里阿森（1932）指出，一种氧化物形成四面体构形的能力不能作为形成玻璃能力的绝对准则，因为象 BeO 的半径比率可让氧离子环绕铍离子形成四面体集团，但是这种氧化物并不能形成玻璃态。这就促使他更仔细地研究了形成玻璃的氧化物的特性，从而提出玻璃结构无序网络理论。

扎哈里阿森从玻璃和晶体中原子间的力必须基本相似以及玻璃中的原子须在一定的平衡位置振动这些基础出发推论，玻璃中的原子必须象在晶体中那样联结成三维网络。但