

玻璃译丛

《玻璃译丛》编译组 编

上海科学技术文献出版社

玻 璃 译 丛

《玻璃译丛》编译组 编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海新华印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 5.75 字数: 145,000

1980年6月第1版 1980年6月第1次印刷

印数: 1—2,700

书号: 15192·84 定价: 0.74元

《科技新书目》158—95

目 录

1. 玻璃的新应用	1
2. 低膨胀微晶玻璃的发展	9
3. 玻璃焊接的机械和化学问题	14
4. 玻璃表面的物理化学	20
5. 玻璃熔制过程中的澄清机理	29
6. 玻璃作为一种生物活性材料	36
7. 彩色感光玻璃	42
8. 瓶罐玻璃的成分	51
9. 熔化池鼓泡区内池底形状不同时玻璃液的流动特性	57
10. 光学纤维拉制技术	59
11. 用作梯度折射率光学纤维的弗席尔(Phasil)玻璃的分子填充	64
12. 关于机制玻璃器皿发展中若干迫切需解决的问题	67
13. 玻璃与熔铸耐火材料相互作用时气体的逸出	74
14. 钛白搪瓷的结晶研究	77
15. 白金坩埚的合理使用方法	83
16. 光色互变多焦镜片及其制造法	85
消息四则	82、90
专利介绍	13、19、50、56、63、66、84

玻璃的新应用

John D. Mackenzie

在过去的十年中，已构想和发展了许多不同类型玻璃的大量有趣和重要的应用。由于本文篇幅有限，不可能详细地描述所有这些应用。所以现在下面所描述的一些应用的例子都已经被很好地确定了，例如：一些产品在市场上销售，其它一些例子虽还处于早期研究阶段，但在不久的将来可能成为重要的工业产品。

一、能源方面的应用

在过去十年中，要选择一种最终可能同矿物燃料无关的能源已迅速成为我们社会中主要关切的事情。玻璃作为能源发生装置的部件和作为一种必要的研究和发展的工具方面已起着主要作用。

1. 太阳能的利用 发展高效、耐久和成本低的平板太阳能收集器对于大规模的利用太阳能来为民用建筑加热和冷却来说是必不可少的。通常，平板收集器中的黑色吸收板同透明玻璃盖板间由空气空间隔开。为了减少对流消耗，可以采用第二块玻璃板。1974年，由美国国家科学基金会主办的一个研究项目指出，到2000年至少需要8000万平方英尺的板玻璃作为太阳能收集器的盖板。如果某些太阳能收集器装配双层玻璃的话，那末，需要的玻璃数量显然将高于上述数量。因此，近年来，为改进太阳能收集器的效率和降低成本而进行了大量研究工作是可以理解的。造成效率损失的原因是在于平板玻璃中的铁对太阳辐射线的吸收、玻璃表面的反射、吸收器上面空气的对流以及吸收器上的红外线的再辐射等。毫无疑问，降低普通平板玻璃中的铁含量和发展新型的防反射涂层或低

反射表面将可以改进这类太阳能收集器的效率。1976年，美国装配的平板太阳能收集器的成本约为11美元/英尺²。要使太阳能收集器有竞争力，必须大幅度地降低成本。因而提高效率是很重要的。降低对流和辐射损失的一种方法是在盖板和吸收器之间放置一块透明的薄壁蜂窝状结构的玻璃。图1是采用波纹薄玻璃板的层状装配简单设计图。典型的尺寸是：管子直径是3/8英寸；长度2.5英寸；壁厚0.008英寸。表1装有和没有玻璃管蜂窝结构的平板太阳能收集器的效率的比较。尤其在较高温度时，玻璃蜂窝状结构的效果特别显著。在太阳能利用中探索玻璃应用的另一个领域是高温收集器装置。在这里，把太阳辐射线集中到通过由许多聚焦镜加热到500°C左右的一个高温稳定流体上。估计一个年产量为 7×10^5 兆瓦小时的发电厂需要一个有16000个聚焦镜的装置，而每个聚焦镜的表面积为25平方米。

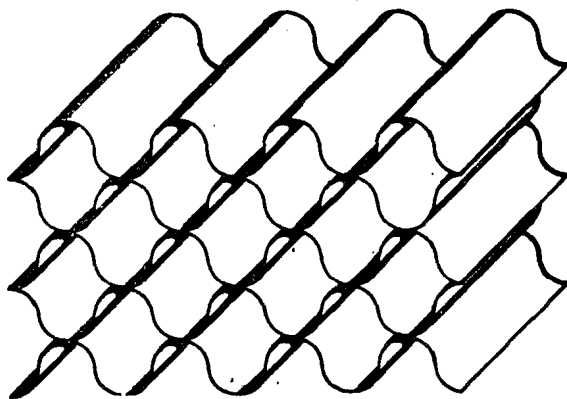


图1 薄壁波纹玻璃板装配成的透明蜂窝结构

表1 装有和没有玻璃管蜂窝结构的两种
平板型太阳能收集器效率的比较

平均流 体温度 °F	效 率 %			比 率	
	单层 (1)	双层 (2)	蜂窝+单层 (3)	(3)/(1)	(3)/(2)
100	73.2	68.1	73.4	1.01	1.08
125	55.2	54.2	63.0	1.14	1.16
150	37.2	40.4	52.6	1.41	1.30
175	19.3	26.6	42.3	2.19	1.59
200	1.3	12.7	31.9	24.54	2.51

2. 激光诱发聚变 最近,激光诱发聚变与磁控聚变相结合成了受控热核能的主要的前景。激光诱发聚变的概念是用激光等熵地爆聚一种由氘和氚的固体混合物组成的小球上。于是使这种混合物的密度比液体的密度增加了约10000倍。1972年通过计算机模拟计算,理论上得到了下述结论,即瞬时脉冲激光器的输入能量为 10^5 到 10^6 焦耳时,而释放出的核聚变能是输入能量的100倍。在过去十年中,玻璃在这类聚变实验中起了两种重要作用,第一是用于高功率掺Nd玻璃激光器。第二是用来作为氘和氚混合物容器的空心的玻璃细珠。

1974年,在美国加利福尼亚州劳伦斯·利弗莫尔实验室成功地使用了掺Nd硅酸盐玻璃来实现热核聚变。这种玻璃激光器系统的聚焦功率是0.2兆瓦(TW)。目前正在使用1兆瓦聚焦功率的新型激光器系统。到1979年,聚焦功率大于20兆瓦和聚焦能量每毫微秒 10^4 焦耳的“Shiva”系统可以投入使用。但是,即使这种大功率的激光器,其热核能量的输出还是比激光能量输出小10%。因此,关键是改进玻璃激光器。有趣的是上面提到的如此高功率玻璃激光器是聚焦在玻璃细珠上的。这种细珠直径仅仅为40~45微米,壁厚为1微米。最初细珠的样品是从市场上售到的钠钙硅酸盐空心细珠中挑选出来的。因为对球的尺寸、壁厚和球状的要求严

格。所以每6000个微珠中只有一个细珠是可以作为聚变靶。在劳伦斯·利弗莫尔(Lawrence Livermore)实验室中改进了合成玻璃微珠的方法使产率提高较多。

强激光束通过固体的传播会引起折射率变化,这种变化可以引起自聚焦和激光束发散。材料的瞬时折射率 n 可由下式表示:

$$n = n_0 + \Delta n \quad (1)$$

式中 n_0 是用低强度激光束测定的正常折射率,而 Δn 是由强激光束引起的折射率的变化。 Δn 用光电场振幅 E 的时间平均值即 $n_2 \langle E^2 \rangle$,其中 n_2 是非线性折射率的系数(静电单位)。用于核聚变的玻璃激光器的相对质量因数同非线性折射指数成反比。在表2中列出了掺Nd激光玻璃的折射指数 n_0 、非线性折射指数 n_2 和激光器基质材料的相对质量因数。

显然,低折射率玻璃很适宜用于激光核聚变。它不仅可以作为激光器的基质材料,而且还可以作为透镜、窗口和法拉弟旋转器,其中特别令人感兴趣的是氟磷酸盐和氟铍酸盐玻璃。

表2 用于核聚变的激光器基质材料的
几种不同玻璃的比较

	Si	P	FP	FB
折射率 n_0	1.57	1.54	1.49	1.35
非线性折射率 n_2	1.4	1.1	0.7	0.4
相对质量因数	1.0	1.2	1.8	2.6

注: Si = 硅酸盐 P = 磷酸盐 FP = 氟磷酸盐
FB = 氟铍酸盐

3. 核能 只有研究出一种满意地安全处理核废物的安全方法后,核能才可以作为一种重要的能源。放射性废物是一种硝酸溶液,其后才转变成固体干粉。这种固体组成十分复杂,含有20多种不同元素。这种固体的“贮藏”方法有很多种,其中最有一种方法看来是把放射性废物转变成化学稳定玻璃。在过去十年中,为得到令人满意的玻

璃成分，已进行了大量的研制工作。所得到的玻璃不仅必须对水溶液有化学惰性和高机械强度，而且由于在贮藏过程中核裂变继续进行，因此玻璃必须在长时间的高温下保持结构稳定。美国的 BPN (Battelle Pacific Northwest) 实验室已经得到了满意的进展。表 3 中列出了一种目前已发展的可采用的玻璃。预料，最终这种有放射性的废玻璃将浇铸到大约 10 英尺长、直径 1 英尺坚固的钢罐中。如果核能按照目前的计划满意地发展下去，那末，到 2000 年仅美国就将积累约 80,000 只这种尺寸的钢罐。目前，虽然还不能确定玻璃能否对核废物处理问题提供最可能的解决办法，如果能的话，最终的玻璃成份又将是什么？但是可以肯定玻璃将是一种主要的可供选择的材料。

表 3 一种放射性废物玻璃的实例

	典型范围%	供参考的玻璃
SiO ₂	27~52	27.3
B ₂ O ₃	9~22	11.1
碱金属	7~19	8.1
碱土金属	0~6	5.9
Al ₂ O ₃	0~1	0
ZnO	0~22	21.3
TiO ₂	0~3	0
放射性的废氧化物	20~40	26.3
粘土低于 200 泊时温度	950~1150℃	960℃

二、环境和物质资源

由于世界范围人口的增加和随着我们生活水平的提高，从而带来了许多严重的问题。其中有两个问题是由于废渣造成环境污染和我们的矿物资源的迅速耗尽。很自然，要考虑把废渣转变成有用产品的可能性，因为不仅可以局部地解决环境污染问题，而同时在某种程度上也缓和矿物资源的耗尽的问题。在过去十年中，玻璃的应用和玻璃技术在这个领域中起了一种重要的作用。下面举一些例

子。

1. 用固体废渣制作的玻璃陶瓷 苏联科学家已经成功地将高炉渣制成有用的玻璃陶瓷，称之为炉渣微晶玻璃("slagsitall")。据估计，到 1969 年，苏联炼铁厂排出的废渣总计达 3 亿吨，它占用了 13 平方英里的土地。其中高炉渣约占 70%，如果不加以利用的话，到 1980 年，所积累的废渣量将成倍的增加。因此，必须努力利用炉渣。据报道，炉渣同一些添加剂(包括：砂、粘土、硫酸钠和氟化硅等)一起熔融，然后，把生成的玻璃转变成玻璃陶瓷。表 4 列出高炉渣和炉渣微晶玻璃的典型组成。

表 4 苏联的高炉矿渣和炉渣微晶玻璃的典型组成

	重量百分数	
	炉 渣	炉渣微晶玻璃
SiO ₂	36.44	59.3
TiO ₂	0.33	0.3
Al ₂ O ₃	11.52	6.9
CaO	43.04	25.4
MgO	3.42	2.1
MnO	2.61	0.9
Fe ₂ O ₃	0.78	0.1
Na ₂ O	1.26	3.7
K ₂ O	—	0.4
S	1.41	0.5

成核和晶化过程是相当复杂的，并且相信包含了硫化物和氟。大部分炉渣微晶玻璃产品用于建筑工业。这种材料化学稳定性极优良，其强度高耐磨性好。现在已可得到白色到黑色的各种颜色的炉渣微晶玻璃产品。据报道，苏联 1975 年炉渣微晶玻璃的产量为 150 万吨，即相当于 6000 万平方米的产品。在苏联也已研究了用其他固体废渣如“粉煤灰”和渣块为基质的其他各种“微晶”产品。

在美国,油页岩已考虑作为一种主要的和有价值的未来的油源。高级油页岩的产油率约为30加仑/吨。在提取油以后,大约有85%的矿石作为固体废渣,这种页岩废渣的典型组成是SiO₂42%,Al₂O₃13%,CaO 23%,MgO 10%,Fe₂O₃ 5%,Na₂O 3%,K₂O 2%。最近发现,这种页岩容易熔化形成玻璃,而不需要往配料中添加其它物质。添加少量的Cr₂O₃可以控制整体结晶而得到良好化学和物理性质的玻璃陶瓷。例如,一种典型样品的断裂模数是33000磅/英寸²和努氏硬度为835。玻璃陶瓷产品可用于地面和壁砖、管道和反应器的衬里。玻璃本身还可以加工成玻璃棉,作热绝缘材料。

2. 用废玻璃制作的泡沫玻璃 仅在美国,每年就产生1000万到1200万吨废玻璃。预计,不久的将来,在大城市中大量废玻璃可以回收。这种废玻璃通常是脏的,颜色杂,并且成碎片状或粉末状。这种脏的废玻璃的一种有希望的利用是将它转变成泡沫玻璃。先将玻璃粉碎并与少量的发泡剂混合。这种混合物能够发泡成块状或球状。它的密度可用发泡剂的浓度或由发泡过程的时间和温度加以控制。主要优点是无须分色和清洗便能直接利用。表5中列出了用废玻璃制成的泡沫玻璃的典型性能。虽然泡沫玻璃容易制成各种形状,而最有希望的应用看来是用作轻质集料。美国矿物局的科学家们报道,将80%的废玻璃与粘土混合约在1550°F时发泡15分钟后,形成了一种单位容重为38磅/立方英尺的轻质集料。若与水泥和砂子混合时,轻质集料可成为一种混凝土,它具有令人满意的强度,低密度和优良的隔热性能。用其制成的混凝土板已广泛用于建筑物上,而在不久的将来泡沫玻璃的应用可能是非常重要的。

3. 废玻璃用作高温粘接剂 玻璃用作高温粘接剂,当然是众所周知的。粉末状玻璃能与任何小尺寸惰性材料混合,这种混

表5 用废玻璃制成泡沫玻璃的典型性能

密度	0.15~1.5克/厘米 ³
抗挠强度	在0.5克/厘米 ³ 时为400磅/英寸 ²
抗压强度	在0.3克/厘米 ³ 时为500磅/英寸 ² 在0.5克/厘米 ³ 时为1000磅/英寸 ²
表面冲击强度	在0.5克/厘米 ³ 时为60英尺·磅
不燃烧性	A级
有效温度极限	1100°F长时期 1400°F短时期
热膨胀系数	7~12×10 ⁻⁶ /°C
热导率	0.4 B. T. U./小时/英尺 ² ·°F/英寸 (密度为0.2克/厘米 ³)
化学稳定性	和瓶玻璃相同
隔音性能	在500赫兹时,声降低系数为0.7 (厚度为5/8英寸,密度为0.25克/厘米 ³) 基本与纤维隔音板(Cellotex)相同
装饰性能	整体和表面均可着色,易上釉
机械加工性能	能钻和锯
其他性能	能涂、胶合或粘贴,容易与灰浆砌合, 无毒无气味

合物能加工成某种人们所希望的形状,并在“流动”点烧结。或将受热的制件热压成一定的形状。云母和玻璃的混合物制成的产品就是玻璃的这种用途的一个好的实例。已经报道了用废玻璃与“粉煤灰”结合制成陶瓷瓦片。这种瓦片抗张强度达8000磅/英寸²和化学惰性。“粉煤灰”由煤的燃烧而产生的。它不仅是一种类似于废玻璃或高炉渣的固体废物,而且由于它很细,所以也是一种空气污染的严重来源。1975年,美国产生了约3500万吨“粉煤灰”。近来,在加利福尼亚帕洛阿尔托的电力研究所,开始研究用废玻璃和“粉煤灰”的混合物制造电线杆计划。这种产品能够代替木头,具有优良的化学稳定性和机械强度,并且可以加热后用直接热挤压或者冷挤压的方法制得。因此,不久的将来废玻璃似乎还能在抑制污染并使自然资源的消耗大大地减少方面起到另一重要作用。

三、多孔玻璃的应用

已经知道某些化学组成的碱硼硅酸盐玻

璃经介稳分解生成了一个富硅相和一个碱硼相,在稀酸中沥滤,碱硼相就被去除而形成了多孔玻璃。这种工艺首先是由 Hood 和 Nordberg 提出。从1940年以来已经研究了多孔玻璃的许多应用。最熟悉的用途是制造了威克尔“Vycor”玻璃。在过去十年内,由于多孔玻璃独特结构和微孔可控制,它又重新引起了人们的兴趣。这种颗粒状的以及纤维状的多孔玻璃可以作香烟的有效过滤器。对美国一般香烟中的多孔玻璃过滤器的效果列于表6。

多孔玻璃另一个有趣的应用是将金属合金压入孔中去以形成超导体。Pb、Bi 和 Sb 为基础的合金压入多孔玻璃中已产生了临界

转变温度高达 8.16K 的材料。

近来,由于多孔玻璃细珠具有高强度和高温稳定性,它用作化学反应催化剂的载体。这种细珠的典型性能列于表7中。

通常,因为含硼矿物的成本高,所以这种细珠的成本也高。然而 Hammel 和 Alersma 发明了一种新工艺,将已分相的玻璃先用热水沥滤,然后,将滤液冷却到 20°C 使 80% 硼酸盐沉淀出。这些盐类重新用于玻璃熔制。而含有余下的溶解的 20% 的硼酸盐的水溶液重新用于沥滤。因此,理论上对于细珠的连续的制造工艺只需很少量的硼酸盐。采用这种循环使用的方法可能降低细珠的实际生产成本。

表6 美国一般香烟中的不同过滤嘴除去微粒物质,尼古丁和焦油的情况

香烟牌号	过滤嘴	总的微粒物质 (毫克)	在微粒物质中的水分 (毫克)	尼古丁 (毫克)	焦油 (毫克)
温斯顿	没有	41.2	5.4	1.78	34.0
温斯顿	醋酸纤维	30.5	3.9	1.47	25.2
温斯顿	多孔玻璃	26.9	2.8	1.28	22.9
云雀	没有	40.3	9.6	1.4	29.3
云雀	活性炭	21.1	4.5	0.9	15.8
云雀	多孔玻璃	17.5	4.0	0.8	12.7
里奇蒙	没有	21.0	8.2	1.3	21.5
里奇蒙	Strickman 过滤嘴	9.5	2.8	0.5	6.3
里奇蒙	多孔玻璃	14.0	3.3	0.6	10.1

表7 多孔玻璃细珠的性能

颗粒尺寸	0.1~5毫米
孔容积	0.4~0.6毫升/克
平均孔径	30~1000埃
吸附 N ₂ 表面积	50~500米 ² /克
热稳定性	800℃~1000℃
抗碎强度	1.5~3.0公斤/厘米 ²
单位容重	0.6~0.7克/毫升
膨胀系数(0~300℃)	0.5~0.8×10 ⁻⁶

碱硼酸盐玻璃熔点较低。将玻璃淬冷粉碎,并把得到的玻璃粉末与少量的发泡剂混合,在高温下可制成一种泡沫硼硅酸盐玻璃。这种泡沫玻璃的特性是它有介稳分相。因而,它能用水溶液沥滤,而得到泡沫石英玻璃是多孔的。因为密度为 0.2 克/毫升的泡沫玻璃容易制得,又因为含有 50%SiO₂ 的碱硼酸盐玻璃是能分相的,因此,最终的泡沫玻璃密度小于 0.1 克/毫升。这些材料的化学组成主要是 SiO₂, 所以它们一定具有良好的高温稳定性和化学惰性。采用同样重复循环使用硼

酸盐的原理可以降低材料成本。这种多孔泡沫玻璃正研究用作高温隔热材料。据报道,热导率可低至 $0.3 \text{ Btu} \cdot \text{英寸} / \text{小时} \cdot ^\circ\text{F} \cdot \text{英寸}^2$ 。

四、玻璃在电子学上的应用

近十年,与 1956~1966 年相比玻璃在电子学方面的新应用报道得较少。然而,许多概念和实验室阶段工作已得到证实,而且成功地发展到在工业上的应用,现将一些例子介绍如下:

1. 半导体玻璃 半导体玻璃一般分成氧化物和硫属化合物二类,以 Ge-Sb-Se 和 Si-Ge-As-Te 为基础的系列硫属化合物制成的电子元件与氧化物相比较,它已成为很活跃开发利用的学科。表 8 列出了硫属化合物型半导体玻璃的应用的总结。

最初阈值开关曾广泛的引人注意,但是它们的重要性随时间而降低了,主要是由于玻璃在连续使用后性能不稳定。最近,已证明应用于光学效应方面看来较有前途。Ovshinsky 和 Fritzsche 已介绍了基于在光辐射下半导体玻璃结构的变化在照相系统,显示和摄影方面成功的应用。毫无疑问,在不久的将来,硫属化合物半导体玻璃在电子器件各方面将起更大的作用。

表 8 硫属化合物半导体玻璃的应用

能量转换方法	受影响的性能	应用
电压	结构没有变化 电导	2 端,4 端闸开关和 3 端的模拟装置
电脉冲	有结构变化 电导	存储器开关 大容量光存储器 全息照相 照相 缩微胶卷
激光扫描电子 束光学图象曝 光,即室内照 明,闪光,紫外 线等	<ul style="list-style-type: none"> 透射 反射 化学反应性 润湿性 导电率 介电弛豫 密度 二次电子发射 	<ul style="list-style-type: none"> 复印 电致发光显示器 静电复印 照相凹版 电子束存储器

2. 二次电子发射 当入射电子或一次电子撞击固体表面时,一部分电子弹性反射

了,而其余的电子则穿过固体表面。一些穿过表面的电子失去能量使网络释放出电子。某些释放出的电子从表面逸出。在一定的条件下,电子逸出的数目比轰击表面的一次电子的多。二次电子与一次电子比称为二次放射系数 δ 。这个系数取决于一次电子能量。在表 9 中列出了玻璃在一次电子能量最大时发生的 $\delta_{\text{最大}}$ 和 $E_{\text{最大}}$ 。虽然 $\delta_{\text{最大}}$ 的值看来相当小,但是如果一次电子在一个电压梯度下,进入长度和直径之比最大的玻璃管道一端时获得 10^5 和 10^6 的增益是有可能的。若在玻璃管前端连结一只光电子阴极,而在出口端安放一萤光屏就可制成高效的光放大器。用铅硅酸盐玻璃为基础玻璃加工成包含许多通道(直径约为 10 微米)的玻璃板,已成功地制造出这种放大器。采用含铅玻璃是因为在氢气中还原,能形成铅金属的电导“岛”。电子电导沿着通道供给电子。这种铅玻璃器件称为微通道板。这种光放大器件首先发展为军事上的应用,而现在已设想了其他各种应用。这些应用包括发展一种称之为“视网膜色素症”的病人戴的特殊眼镜的玻璃。

表 9 各种玻璃的二次电子发射

玻璃	$\delta_{\text{最大}}$	$E_{\text{最大}}$ (伏特)
派来克斯玻璃	2.3	400
铅玻璃	2.9	350
钠钙玻璃	2.6	300
石英玻璃	2.1	400
铁硼酸盐玻璃	2.5	300
钒磷酸盐玻璃	2.1	300
硒化砷玻璃	1.6	750
碲化砷玻璃	1.7	600

五、新型微晶玻璃

在 1967 年到 1977 年十年间广泛应用 Li_2O 、 Al_2O_3 和 SiO_2 为基础的微晶玻璃。在过去十年里发展了一种值得注意的微晶玻璃,并认为有许多新的应用,这就是可机械加

工的氟金云母微晶玻璃。表10列出了典型原始玻璃,晶化后的云母相和剩余玻璃的组成。

表 10 典型云母微晶玻璃组成(重量%)

	原始玻璃	云母晶体	剩余玻璃
SiO ₂	47.2	42.8	50.7
B ₂ O ₃	8.5	0.8	14.4
Al ₂ O ₃	16.7	13.7	19.4
MgO	14.5	27.3	4.5
K ₂ O	9.5	10.7	8.5
F	6.3	8.1	4.4

玻璃在1400—1450°C熔制,并在950—1050°C晶化。氟金云母晶体量可控制在50到75体积%之间。云母微晶玻璃可用一般刀具机械加工到精密公差。目前,这种有趣产品的价格之高(12"×12"×1"薄板高于500美元),大概就是它的许多新应用的不利因素。

六、金属玻璃

金属合金从熔融状态淬冷成为固体而不析晶就形成了所谓的金属玻璃。在1969年首次报道了这些玻璃。近五年来对金属玻璃组成、工艺和结构-性能的关系等进行了大量的研究和发展工作。因为原子由长程金属键结合在一起,所以这些玻璃都是有延展性的,并能导电的;它们的许多性能目前还可能想不到的,所以有希望在多方面得到应用。表11中列出了典型的金属玻璃。

表 11 典型金属玻璃的组成(原子%)

Pd ₈₂ Si ₁₈	Fe ₇₅ P ₁₅ C ₁₀
Pd ₇₈ Si ₁₆ Cu ₆	Ni ₇₆ P ₂₄
Pd ₇₆ Si ₁₆ Ag ₈	Ni ₄₉ Fe ₂₉ P ₁₄ B ₆ Al ₂
Pd ₇₆ Si ₁₇ Au ₇	Co ₇₅ P ₂₅

金属玻璃:因为它不象氧化物玻璃,它具有可塑性因此大有希望用作工程材料。例如,石英玻璃棒当它受到小于1%的弯曲应变时将断裂,而金属玻璃能承受高于50%的弯曲应变。金属玻璃的屈服应力与钢相同,

大约为175公斤/毫米²。

某些金属玻璃的另一有趣的性能是铁磁性,而且是“软”磁性的。金属玻璃带和线容易磁化和去磁。在表12中列出了某些金属玻璃的磁性能。同多晶合金比,金属玻璃的B-H回线磁滞损耗小得多。而且,这些玻璃通常有较高的磁导率和较低的矫顽力。

表 12 某些金属玻璃的磁性能

组 成	居里温度 °K	低温磁化强度 电磁单位/克	每个 Co 原子 的玻尔磁子
Co ₈₁ P ₁₉	750	108	1.28
Co ₈₀ P ₂₀	720	114	1.36
Co ₇₈ P ₂₂	620	97	1.18
Co ₇₆ P ₂₄	550	97	1.15
Co 晶体	1400	143	1.70

金属玻璃差不多在绝对熔融温度的一半左右析晶,这就稍微限制了它在高温下的应用。但是,很多应用并不需要高温稳定性,并且许多金属玻璃直到温度超过400°C时才析晶。高强度(超过240公斤/毫米²)与硬度结合在一起使金属玻璃成为许多固体结构中增强纤维的竞争者。磁性器件的应用是大量的,这些器件包括变压器,放大器,磁带记录器的磁头,双稳态开关和磁性记忆元件。在不久的将来,当有更多的关于它们的组成和性能的资料可供采用时,新应用的前景是美好的。

七、夹层玻璃制品

在陶瓷坯体上釉的应用方面,长期来认为如果釉的膨胀系数是低于陶瓷坯体的膨胀系数,在冷却过程中,表面将产生压应力。在一个圆柱体上加一层薄釉,表面压应力由下式表示。

$$\delta = \frac{E}{1-\mu} (\Delta T) (\Delta \alpha) \frac{A_b}{A} \dots\dots (2)$$

式中E是弹性模量, μ 是泊松比, ΔT 是釉的T₀温度和室温之间的差值, $\Delta \alpha$ 是釉和陶瓷体的膨胀系数间的差值,而A_b和A分别是

坯体和整个样品的面积。对于颇一般的 ΔT 和 $\Delta\alpha$ 的数值,也可以得到非常大的表面压应力。通过应用一种低膨胀釉来增强不是新的事物。然而,最近,美国康宁玻璃公司已经发展了一种制造餐具的连续工艺,在高温时,在较高膨胀系数的蕊体的两个表面上,各加上一低熔点玻璃的薄层,当冷却到室温时,形

成了一种高强的夹心状结构。这种工艺允许连续生产轻质高强度称为“Corelle”的餐具。在1970年投入美国市场并在1972年成为最大销售量的餐具。有趣的是是一个非常老的科学原理得到了新的成功的应用。图2表示一片“Corelle”器皿的横截面。可以看到不透明的蕊体夹在透明的玻璃表面里边。

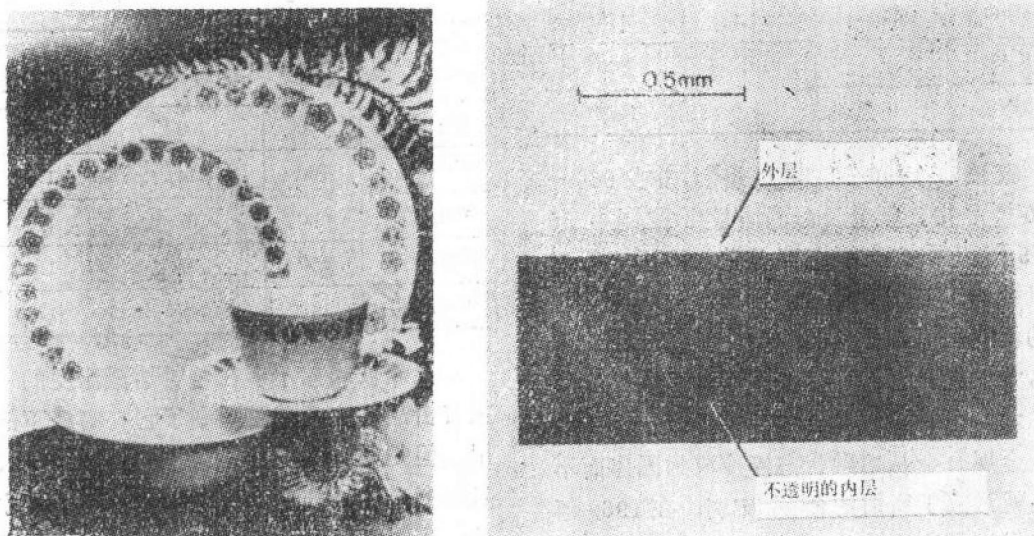


图2 表示了玻璃夹层的一块“Corelle”器皿的横截面

八、未来的新应用

在过去以及上面描述过的例子中可以很明显看到,玻璃的许多有趣的应用都是以玻璃本身的独特性作为基础的,而不是单以玻璃的某一特殊性能为基础的。例如,同其他一些固体相比较玻璃既不是异常的强,也不是只有玻璃是唯一可采用的透明材料。玻璃是一种刚性液体的这一事实,使其在制造和粘接,发泡夹层等工艺中有很大大适应性。就晶体固体来说玻璃是一种亚稳固体的这一事实,使之发展了玻璃陶瓷。从玻璃在高温时

是一种很好的溶剂和在低温时可以是一过饱和的溶液这一事实,可使金属和盐类沉积在玻璃中,并得到了诸如光色玻璃这样的产品。大概在这个范畴中还包括了分相。对玻璃独特性能的认识和材料要求的了解,在将来导致许多新应用将是毫无疑问的。将来必须继续探索新型玻璃并研究和了解玻璃的性能。

季允松 江德华译 黄熙怀校
 《Journal of Noncrystalline Solids》
 1977年 第1-3期,第458~481页

低膨胀微晶玻璃的发展

Zdeněk Strnad, Josef Dusil

布拉格技术玻璃研究所

【摘要】 文章讨论了降低 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 为基的微晶玻璃生产工艺方面苛刻要求的可能性。这些材料具有良好的热稳定性,适合于生产炊具。特别讨论了原始玻璃的熔融、成型条件及结晶过程。给出了一些制备热膨胀系数低或等于零的以 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 为基的微晶玻璃的资料。

微晶玻璃性能方面较大范围的可变性是与玻璃的基础组成和热处理方法有关。这种较大范围的可变性使其应用范围不断扩大。在很多情况下,微晶玻璃促使产品革新、采用较高效率的工艺、能利用较便宜的原料代替那些原来采用的传统的较紧张的材料(有色金属、特种合金、钢及其它)。微晶玻璃制成的元件用于很多装置中,它可促使参数的改进,延长设备寿命等。

值得注意的是,微晶玻璃在电机工程中,特别是在微电子学中的应用。在那里,这些材料用于制备印刷集成电路、半导体、电容器等。在焊接处加热至焊接温度而不发生变形危险的微晶玻璃焊料可广泛用于各种材料的封接中。例如,彩色电视显象管玻壳的各部分的装配、电子器件的封装等。

以云母为基的微晶玻璃,由于具有独特的结晶结构,能用常规的工具加工(钻、车等)而达到所要求的形状。不但这种材料的加工性能类似黄铜,而且还具有较好的化学稳定性及抗热震性,较高的工作温度(可达 1000°C),它是具有高介电强度的良好的电绝缘材料,并适宜于在真空下使用。金属表面涂上微晶玻璃涂层对于延长在腐蚀环境下工作的设备部件与仪器寿命是有效的。

建筑工业中广泛采用微晶玻璃,它们是用下脚原料如炉渣及炉灰制备的。在这类微晶玻璃的生产工艺以及利用方面,苏联达到了较高水平。

具有高抗热震性的低膨胀系数的微晶玻璃是一个大类。这种材料广泛用于生产炊具,并作为技术材料用于热工技术、光学、建筑工业、医药工业等方面。至于产量方面,这类材料以及以下脚原料为基的微晶玻璃占世界上微晶玻璃的最大部分。

它还有很多其它各种用途,但从这几个例子中已很清楚,微晶玻璃在近代技术的很多部门以及日常生活中将得到越来越多的应用。

但它是否能供应市场,尚与掌握新的生产工艺速度及与此相联系的问题有关。今天已能看到,在微晶玻璃生产中,越来越多地注意到努力降低生产工艺的苛刻要求、强化晶化过程和利用廉价原料等问题。

当然,在成批生产时,成功地解决技术与经济问题一般是最困难的。几乎所有玻璃工业发达的国家都已采用微晶玻璃生产家用炊具及平板微晶玻璃。本文就这二个方面着重叙述大量生产低膨胀微晶玻璃的当前世界发展趋势,同时简单地总结了布拉格技术玻璃

研究所在这方面取得的某些成果。

炊具

微晶玻璃制成的耐热器皿是人们所熟悉的,迄今为止它有着广泛的用途。

大多采用含有 β -锂辉石固溶体的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的微晶玻璃。用这类微晶玻璃压制和吹制的产品使用性能很好,并很美观,这为它们的应用提供了良好的条件。与一般玻璃相比,锂辉石型的微晶玻璃产品的生产工艺要求较高。配合料中含有昂贵的锂成分(3~4% Li_2O),熔炼温度达 1600°C 左右。与此相应的操作温度亦很高。成型后,产品按工艺制度在晶化炉中加热,使之产生整体析晶。整个操作通常需持续几小时。

大多数情况下亦对产品进行装饰,这时装饰物在析晶的同时进行焙烧或在析晶后焙烧。这样,成品的价格比相应的硼硅酸盐玻璃或搪瓷的产品要高些。

用锂辉石型微晶玻璃压制及吹制的产品在美国、苏联、日本、西德已供应市场,在其它一些国家中也已获得生产许可证。

一般采用池窑熔炼,自动化或半自动化成型。自动化生产时,必须采用隧道式连续析晶炉。60年代,捷克斯洛伐克赫拉德茨,克拉洛维市国家玻璃研究所发展了5种微晶玻璃,牌号为Kryton 100, 200, 440及Kryton T, [T]。对其中一个用作炊具的品种的研究表明,从经济角度讲,必须降低熔炼和操作温度并缩短析晶周期;另一方面,这些材料的高参数(热稳定性 Δt 至 600°C)尚未发挥作用。因此技术玻璃研究所为解决这些问题而进行了研究。

研究的目的是在保持耐热器皿所必须的性能的条件下,验证调整生产工艺参数的可能性,以使能与西玛克斯(Simax)型玻璃(这是捷克斯洛伐克成批生产的一种耐热玻璃型号——译者注)的数据相接近。当前,二种型号微晶玻璃是处在半生产阶段。以下这些组成标记为1号与2号。

熔炼试验证明,在 Li_2O 含量(3.8~4%)不变的情况下,能使最难熔的氧化物 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量降低到80~81.5重量%。这些氧化物含量的进一步降低可导致对性能(热膨胀、化学稳定性)不利的变化,以致不能达到使用要求。

下列数据可作比较,相同类型的Kryton $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量为86.4~87.7重量%,而同样用途的最熟悉的微晶玻璃Pyroceram 9608是87.3重量%。

Pyroceram 9608, Schott (肖特)8562, 硼硅酸盐玻璃Simax及1, 2号玻璃的原始玻璃在熔炼与成型范围内的粘度曲线的比较示于图1。

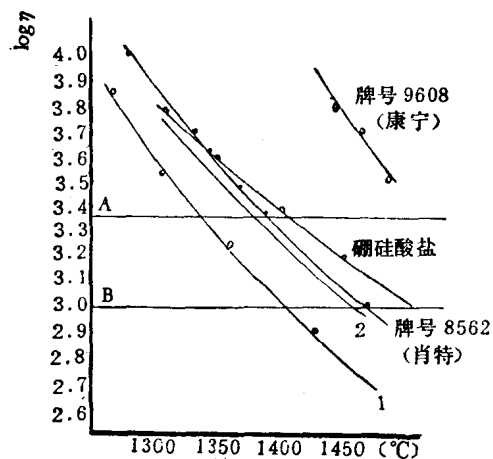


图1 原始玻璃在熔炼及成型范围内的粘度曲线
A—自动化压制成型 B—手工成型

由图可见,1号和2号玻璃的粘度曲线位于熔炼与成型温度较低的区域。除了含有主要氧化物 SiO_2 、 Al_2O_3 及 Li_2O 外,1号与2号玻璃还含有改良氧化物 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 ZnO 、 MgO 以及晶核剂 ZrO_2 与 TiO_2 或者也有 SnO_2 及 MoO_3 (1号玻璃)。

研究过程中发现,较易熔的玻璃(1,2号玻璃的熔炼温度是 $1560 \sim 1580^\circ\text{C}$)却很难保持其最终性能,特别是弯曲强度、热稳定性、表面质量以及着色性能。为了改善技术与经济参数,必须同时保证析晶时具有这样的粘度,以使整个析晶时间缩短至4~6小时而产

品无变形。

必须具有足够大的析晶转变速度，即产品应在因自重而变形的温度以下进行析晶。

为了确定有效的热处理制度，我们用棒弯曲法〔1〕测定了析晶过程中虚拟粘度(因为此时所测得的粘度已是玻璃与晶体合在一起时的粘度，而不是玻璃本身的粘度，故称为虚拟粘度——译者注)。测试时采用西德 Heraeus 公司 TMA500 型仪器。1号玻璃用各种速度加热至析晶温度时的虚拟粘度曲线示于图 2。

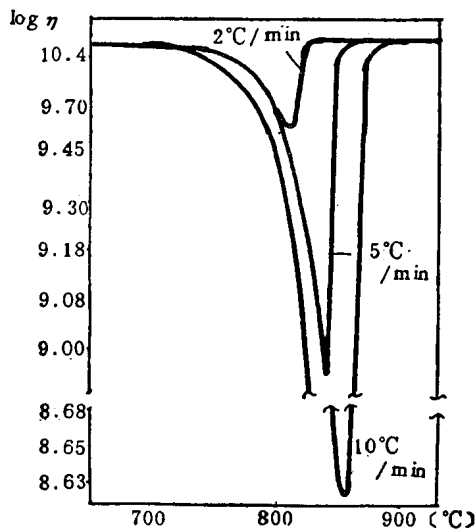


图 2 1号玻璃析晶时虚拟粘度与各种加热速度时的温度关系曲线

从所测出的关系表明，随着温度的升高，粘度开始下降，一直降至析晶速度上升影响占优势的某一瞬间起(曲线最低值)粘度很快上升。

图 2 结果表明，随着加热速度的上升，在较低的粘度下析晶，增加变形的危险性。用同样的方法也测定了热处理后棒整个变形(弯曲)的数据。根据美国专利 2,920,971 中的数据得知，析晶时，10×10 棒在支点距离为 100 毫米时的变形，不允许超过 13 毫米。在加热速度为 2.5~10°C/分的情况下，测得 1 号玻璃的弯曲值为 8.1、11.2 及 14.1 毫

米。由此可见，这时适宜的加热速度为 5°C/分，因为总弯曲值低于 13 毫米。2 号玻璃在同样加热速度时的弯曲值为 7 毫米。

热处理后的性能测试证明，1 与 2 号玻璃无需在成核温度下加热，这样又使整个析晶过程缩短 1—2 小时。

1 号与 2 号两类微晶玻璃以 5°C/分的线性加热速度加热至给定的析晶温度，并保温 1 小时进行热处理，热处理后的某些特性列于表 1。

表 1 1号、2号微晶玻璃的主要性能

	1号玻璃	2号玻璃
析晶温度(°C)	800	980
膨胀系数 $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})} \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	9	17
着色	黑色	白色
热稳定性(°C)(压制品之体积为 0.7 升)	450	400
弯曲强度(MPa)	99.0	-
维氏硬度(负荷 5 公斤)	786	830
化学稳定性 \checkmark SN (捷克斯洛伐克标准) 070531 (毫升数 0.1N 硫酸)	0.03	0.03

低膨胀平板微晶玻璃

美国康宁公司、匹兹堡平板工业公司、欧文斯-伊利诺斯公司，西德美因茨肖特玻璃工厂以及日本电器玻璃公司都生产低膨胀平板微晶玻璃。

值得一提的是，比金顿(Pilkington)兄弟公司不久前发表了制备平板微晶玻璃的专利，这种材料是在熔体时就析晶的，它采用金属浴成型。

虽然各公司的生产工艺处在发展的不同阶段，但其组成都是从 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 这一基本系统导出的。通过添加其它成分及采用不同的热处理制度，制备了以 β -石英固溶体或 β -锂辉石为基的材料。这些材料可以是透明的、半透明的、乳白色的及着色的。其特点是线膨胀系数接近零。由于材料也具有高机械强度，故它们的抗热震性为 700~1000°C。材料可透过红外线并具有优良的化

学稳定性。这种类型的平板微晶玻璃可用于电灶及煤气灶上的炊事垫板、红外及炽热发热体的保护罩、高温炉的窗口以及飞机场建筑物的窗玻璃,实验桌的桌面,加热墙传导层等。

但是,由于生产工艺的苛刻条件就抵消了这种材料的优异性能。可举例说明,如:生产微晶玻璃炊事垫板 PPG—Hercuvit 玻璃含有 93% 的难熔成份(SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 及 TiO_2)。图 3 给出其粘度曲线并与一般的钠钙玻璃曲线相比较。

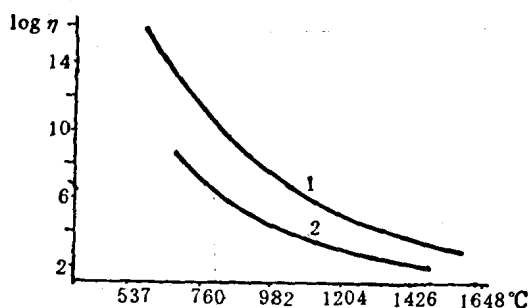


图 3 1号—Hercuvit-PPG 的粘度曲线
2号—钠钙玻璃的粘度曲线

与平板玻璃相比,同样粘度时,这种玻璃的粘度曲线要向高温方向移动约 300—400°C,其害处是熔炼温度较高及玻璃液的澄清与均化时间较长。在这种情况下,耐火材料的问题和成型滚筒的结构成为生产上的最困难的问题。对析晶工艺设备的要求也并不低,首先析晶炉要求达到较大范围的均匀温度区,以使大块材料能均匀加热。由于制备这些材料需要苛刻的工艺条件以及较贵的锂原料,所以有必要探索其它类型的具有膨胀系数低或等于零的微晶玻璃。 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统在这方面是有前途的,这一系统析晶出固溶体 β -石英及 Zn-透锂长石,它具有与 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相类似的低膨胀。

研究中,对于用 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的材料有可能制备具有低膨胀的微晶玻璃,给予很大的注意。从析晶及把晶相与低膨胀

联系起来的观点出发,在宽广的组成范围内,对系统进行了研究。

研究确定,在 50~80% SiO_2 的组成范围内, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的比值小于 1 时,析出 β -石英固溶体,它们的膨胀系数达到很低的负值,直至 $-20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。在较窄的组成范围内析出另一个低膨胀的不稳定相——Zn-透锂长石。

但是,在三组分玻璃中,这些相的析出从表面开始,因而形成粗颗粒结晶的材料。为了达到整体析晶,研究了某些晶核剂的影响。图 4 给出实验确定的 Zn-透锂长石及锌尖晶石的成核速率及析晶速率与温度的关系,其相应的组成为 70% SiO_2 -10% Al_2O_3 -20% ZnO 的基础三组分玻璃中添加 4.5%~6% 的 ZrO_2 。

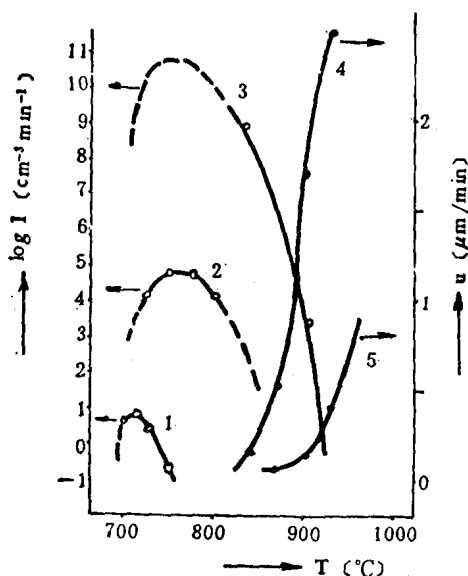


图 4 70% SiO_2 -20% ZnO -10% Al_2O_3 玻璃中 ZrO_2 的添加对与 Zn-透锂长石及锌尖晶石温度有关的成核与析晶速率的影响

- 1—4% ZrO_2 , Zn-透锂长石,
- 2—4% ZrO_2 , Zn-尖晶石,
- 3—6% ZrO_2 , Zn-透锂长石,
- 4—4~6.5% ZrO_2 , Zn-透锂长石,
- 5—4% ZrO_2 锌尖晶石。

在研究另一些晶核剂的影响时认为:相

应克分子数的单独氧化物添加与 $ZrO_2 + SnO_2$ 组合添加相比较, 后者能使整体析晶(首先是 Zn-透锂长石), 且具有较高的成核速率。

在这些资料的基础上制备了一系列微晶玻璃, 它们的膨胀值为 $1 \sim -20 \times 10^{-7}/^{\circ}C$, 并具有弯曲强度以及 1 级抗水性。

这些材料制成的平板应用于工业技术方面, 其某些性能及生产工艺参数比由 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统制备的微晶玻璃更为优越。

姚鹿苹译 沈定坤校

《Sklář a Keramik》1977 年第 7 期

第 205~208 页

专利介绍

SU 506-580(47257A/26)

不透明硅酸盐玻璃的组成

——含有氧化铝、氧化钠、二氧化硅和磷酸钙, 用来制造照明器材、家用器皿和建筑材料

不透明玻璃用于家用器皿, 照明器材和建筑材料等等, 其组成(以重量%计)为: SiO_2 55~75%, Al_2O_3 0.5~6%, Na_2O 10~20%, $Ca(PO_3)_2$ 10~20%。这种配方熔融温度较低, 即 $1440 \sim 1550^{\circ}C$ 。

例如配方组成为: SiO_2 55%、 Al_2O_3 6%、 Na_2O 19% 和 $Ca(PO_3)_2$ 20%, 其熔融温度为: $1440^{\circ}C$, 操作温度为 $1100^{\circ}C$ 。

雪林译

SU 558-878(47373A/26)

制造装饰玻璃板用的二氧化硅涂料的组成

——添加氧化钙和氧化锂能改善化学稳定性和降低熔制温度

制造玻璃板、陶瓷板等等用的瓷釉, 它软化点低和化学稳定性好, 该瓷釉的组成(以重量%计)为: SiO_2 64~68%, TiO_2 1~4.5, ZnO 0.5~4, CaO 1~4, Al_2O_3 0.5~1.0, MgO 2.5~5.0, Na_2O 4.5~6.5, Li_2O 4~5.5, B_2O_3 6.5~10, PbO 2~4 和 Na_3AlF_6

1.5~2.5。其软化点为: $700^{\circ}C \sim 720^{\circ}C$, 在 10% HCl 中 4 小时后, 失重为 82.6~90.4 毫克/分米², 而在 5% Na_2CO_3 中则其失重为: 27.4~34.8 毫克/分米²。

雪林译

玻璃焊接的机械和化学问题

Marcus P. Borom

电子管、照明装置、半导体壳体以及许多科学仪器的共同特点是，都有一个能保证内部元件良好工作的中空包封体。包封体的内腔不论是高真空(如电子管)还是高压(如气体放电光源或闪光灯泡)，都要求能在包封体上装上气密封接的导线。

由于用途不同，包封体可由玻璃、微晶玻璃或金属构成。因此，常需要在不同类型的玻璃之间、玻璃与陶瓷、玻璃与金属之间进行气密封接。

本文首先介绍玻璃封接时应力所引起的一些物理参量，然后介绍有关封接界面粘结的有关化学问题。这些资料有助于分析忽视操作规程而造成事故的原因。

封接的机械问题

玻璃的特性 当玻璃从封接温度冷却下来时，就会产生永久应力。为了解永久应力的产生，必须知道玻璃的特性。首先要了解玻璃是唯一的密封物质吗？其次，玻璃的性质是否与金属或陶瓷有很大差别，而需要进行热处理？

Zachariasen 的规则认为，玻璃是无规则的链状结构。这个定义并不十分确切，因为玻璃的其它一些参量如玻璃成分、光学性质或热学性质也不是固定不变的。

玻璃按成分可分为有机和无机系统两类。通常玻璃生成物包括：在氧化物系统中有硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐；在非氧化物系统或硫族系统中有硒化物和碲化物。有机玻璃包括聚甲基丙烯酸酯的聚合物和橡胶（如能把它的温度冷却到足够低的话）。

玻璃光学性质的范围是从透明到不透

明。

各种玻璃的热学性质，如软化点、退火点、应变点及热膨胀系数的差别很大，但都与粘度有关，因此粘度可作为玻璃定义的基础。根据 Morey 定义，“玻璃是一种材料，它在一定条件下类似于液体，而从熔融状态到冷却后，其粘度很大，实际上已成为刚性体”。

在 Morey 的玻璃定义中有一必要的工艺条件，即必须从熔融状态开始冷却。但用其它的方法(如化学气相沉淀)制造玻璃态物质时，可不受这种工艺条件的限制。Morey 的定义，可以通过晶态固体和同成分玻璃的膨胀特性对比来说明之(如图 1 所示)。

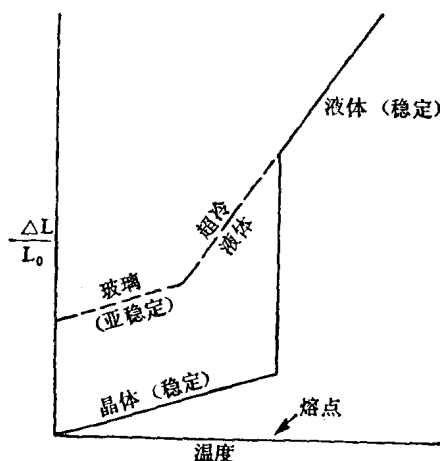


图 1 热力学稳定的结晶体与液体、亚稳定的过冷液态和用热膨胀数据描述的玻璃之间的关系

热力学稳定的固体被加热时，由于晶格振动加剧而固体膨胀，直到固体的软化点才转变为液体。固—液态转变的同时，粘度发生突变。这时由于结构的重新排列引起膨胀。