

玻璃新产品开发参谋

嵇兆震 编

(第二册)

上海市轻工业局科技情报研究所

玻璃新产品开发参谋

嵇兆震 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

上海市轻工业局科技情报研究所

序 言

我国目前处于进一步改革开放的形势，经济正在全面回升、人民生活逐步改善、市场比较活跃、竞争机制亦正在形成和发展之中。在这样的客观形势下，为使我国产品能进入国际市场并满足国内日益高涨的消费需求，作为广大生产企业来说首先应该想到和着眼于新产品的开发。因为在当今竞争日趋激烈的社会里，新产品是企业的生命，没有新产品的企业最终必将失去市场、失去效益、失去一切。

由于我国过去长期来实行计划经济的模式，许多企业的产品亦都习惯于“几十年一贯制”。因此要通过积极开发新产品的途径来适应新的形势、从而求得企业的生存和发展在思想上和技术上均显得不太适应。为满足企业对于新产品开发方面所体现的日益增长的迫切愿望，我们在这里系统地介绍国外近十年中（1982年至今）较有开发价值的玻璃新产品、新材料共三十四种。我们力求书中所介绍的内容既是具体的技术，又是对于新思路的有益启发。

本书中所叙述的玻璃新产品、新材料以喷涂法化学钢化的玻璃制品、玻璃餐具、新型光色玻璃、新型微晶玻璃、新型晶质玻璃、场致变色玻璃、抗辐射玻璃及各种新型玻璃涂料等为主，其用途除民用（玻璃器皿、玻璃容器、装饰玻璃、艺术玻璃等）、工业用（建筑业、化学工业、食品工业、制药工业、电子工业、原子核工业等）、医用（骨科及齿科临床）之外，还广泛地涉及激光信息存储、生物技术、环境保护、节能技术等高科技领域。

为了便于阅读和参考，本书在编写形式上采用按新产品、新材料

分类别和品种列项叙述的形式，每一个品种用1000~2000 字的篇幅进行具体介绍，力求在这样的篇幅和格式中使读者通过扼要的叙述能很快了解相应新产品的基本原理、制造过程、配方和技术关键问题。此外，每个新产品或新材料后均附有主要参考文献，查找十分方便。

本书是我们为国内广大科研人员和工程技术人员较系统地介绍国外玻璃新产品的初次尝试，也是我们力图努力将情报转化为生产力的又一次积极试探，不足之处在所难免，希望广大读者提出宝贵意见。

编 者

一九九二年十月

总 目 录

第一册 (喷涂法化学钢化的玻璃制品、玻璃餐具、新型光色玻璃、 场致变色玻璃、新型晶质玻璃)

前 言	1-1
1. 喷涂法化学钢化的玻璃制品	1-4
2. 透明-乳白双层结构的玻璃餐具	1-8
3. 高强度复合玻璃制品	1-10
4. 彩色光致变色玻璃	1-13
5. 不含卤化银的彩色光致变色玻璃	1-16
6. 表层具有光致变色特性的变色玻璃	1-19
7. 光色玻璃光记忆元件	1-21
8. 高灵敏度的光致变色玻璃	1-23
9. 快速复明(褪色)的光致变色玻璃	1-25
10. 场致变色玻璃	1-29
11. 无铅晶质玻璃	1-30
12. 无钡无铅晶质玻璃	1-32

第二册 (新型微晶玻璃)

前 言	2-1
13. 生物微晶玻璃	2-3
14. 人造齿微晶玻璃	2-6
15. 生物玻璃涂层材料	2-9

16. 透红外微晶玻璃·····	2-11
17. 具有彩色装饰花纹的微晶玻璃·····	2-13
18. 具有光滑表面的微晶玻璃·····	2-15
19. 用烧结工艺制备的高强度微晶玻璃·····	2-16
20. 封接用微晶玻璃·····	2-18
21. 可机械加工的微晶玻璃·····	2-19
22. 固定核废料用的微晶玻璃·····	2-22

第三册 （新型建筑饰面玻璃、泡沫玻璃、抗辐射玻璃、微孔玻璃、 玻璃补齿粉及各种玻璃涂料等）

前 言·····	3-1
23. 泡沫玻璃·····	3-2
24. 新型建筑饰面玻璃·····	3-6
25. 高吸收系数彩色电视显像管屏幕玻璃·····	3-8
26. 化学及生物化学技术用微孔玻璃·····	3-12
27. 玻璃补齿粉·····	3-14
28. 吸收X-射线和紫外线的视力保护镜玻璃·····	3-15
29. 经表面化学处理的无硼药用玻璃·····	3-17
30. 工业用玻璃鳞片状涂料·····	3-19
31. 金属除锈用玻璃·····	3-20
32. 新型木材粘结剂·····	3-21
33. 新型聚合硅酸盐涂料·····	3-22
34. 耐磨玻璃球·····	3-23

目 录

前 言	1
十三、生物微晶玻璃	3
十四、人造齿微晶玻璃	6
十五、生物玻璃涂层材料	9
十六、透红外微晶玻璃	11
十七、具有彩色装饰花纹的微晶玻璃	13
十八、具有光滑表面的微晶玻璃	15
十九、用烧结工艺制备的高强度微晶玻璃	16
二十、封接用微晶玻璃	18
二十一、可机械加工的微晶玻璃	19
二十二、固定核废料用的微晶玻璃	22

前 言

我国微晶玻璃的研制已经有三十年左右的历史、具有一定的基础。在品种方面，研究比较多的是高强度微晶玻璃、低膨胀微晶玻璃、可切削微晶玻璃和矿渣微晶玻璃等几种。存在的问题主要是：

1. 我国微晶玻璃新材料的开发尚基本处于科研阶段，目前只有个别工厂能生产少数品种的微晶玻璃产品（如低膨胀微晶玻璃的烧器或红外取暖器灯管等），而且生产亦不够正常。

2. 我国微晶玻璃新品种的研制和开发步子较慢，某些品种尚属空白。

微晶玻璃是一种具有一系列优良物理和化学性质的特殊材料，在民用、国防和高科技等领域中都有着广泛的用途和应用前景。本书中主要介绍下述三类的微晶玻璃新材料。

1. 生物微晶玻璃

主要包括人造骨、人造齿和生物微晶玻璃涂料等。

生物微晶玻璃是一种与生物体具有优良亲和性的微晶玻璃，国外于六十年代末期研制成功、七十至八十年代进入生产和应用领域。

生物微晶玻璃的化学组成基本属 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系，它们不仅具有良好的生物活性与相容性、高度的化学稳定性，而且各种物理性能亦与生物骨骼十分接近。生物微晶玻璃能与生物体骨骼间产生优良的生物化学结合，是目前用于骨科临床的最佳材料。

2. 建筑装饰用微晶玻璃

主要包括具有彩色装饰花纹的微晶玻璃、具有光滑表面的微晶玻

璃和用烧结工艺制备的高强度微晶玻璃等几种。

上述三种微晶玻璃都是利用烧结工艺制备的，这在工艺上具备许多优点。

随着开放政策的实施，我国的建筑业正在发展成为一个基础产业，在经济上正在纳入良性循环的轨道，故微晶玻璃作为一种高级建筑装饰材料在我国具有很大潜在的市场。

3. 其他特种微晶玻璃

这里主要指透红外微晶玻璃、封接用微晶玻璃、可机械加工的微晶玻璃和固定核废料用的微晶玻璃等。

关于低膨胀微晶玻璃、高强度微晶玻璃等品种由于国内已研究较多。这里不再提及。

编 者

一九九二年十月

十三、生物微晶玻璃

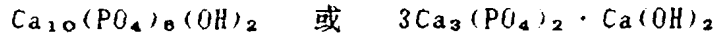
生物玻璃是一种与生物体具有优良亲和性的玻璃，主要应用于骨科临床中。

在骨科手术中传统的人造骨材料主要是不锈钢和烧结刚玉二类，其基本缺点都是生物惰性的。不锈钢或合金钢虽然机械强度高，但价格昂贵，溶出的金属离子对人体有一定的毒性。烧结氧化铝陶瓷材料虽然不溶出有毒物质，但不能与骨骼产生化学结合，植入体内后容易产生局部应力集中导致手术失败。

我们知道人体成熟骨的主要组成物是：

有机物（胶原）	35%，
无机物	65%。

无机物中85%是磷酸钙，其基本分子式为：



这就成为探索生物玻璃的基础。

生物玻璃于六十年代末期研制成功，其基本组成属 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系。为提高玻璃的强度，玻璃需要晶化处理。

例如，生物微晶玻璃的化学组成为（重量%）：

MgO	4.6，
CaO	44.9，
SiO ₂	34.2，
P ₂ O ₅	16.2，
CaF ₂	0.5。

玻璃在1450℃下熔融，在1050℃经2小时晶化处理，析出的晶相主要是磷灰石和矽灰石。磷灰石晶体能确保玻璃与骨骼间的生物化学结合，而矽灰石晶体能提高玻璃本身的强度。

用上述组成的微晶玻璃人造骨进行了家兔的骨骼移植手术。结果是微晶玻璃人造骨与骨骼的结合强度高于家兔本身骨骼的结合强度并能与周围软性生理组织之间建立良好的生物相容性。

另有一种可进行机械加工的生物微晶玻璃，其组成范围为：

(重量%)

SiO_2	19~52,
Al_2O_3	12~23,
MgO	5~15,
Na_2O	0~8,
K_2O	0~8,
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	3~10,
CaO	9~30,
P_2O_5	4~24,
F	0.5~7。

微晶玻璃的主晶相为磷灰石与云母的固溶体或者磷灰石、云母和钙长石的固溶体。

关于生物微晶玻璃材料及其应用的文献报道很多，这是一个从七十年代初期发展起来的新领域。

主要参考文献

- [1] Kokubo Tadashi, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ, 60, No.3~4, 260~268 (1982).
- [2] US 4783429
- [3] DD 248351
- [4] JP 60-239341
- [5] Plesingerova Beatrice, Sklar a Keram, 37, No.6 165~168 (1987)
- [6] JP 60-180933
- [7] GB 2122986
- [8] Krajewski Adriano, Amer. ceram. Soc. Bull, 64, No. 5, 679~683(1985).
- [9] Pernot F, Bull. Soc. chim. Fr, No.4, 519~522 (1985).
- [10] DE 3710200
- [11] US 4608350
- [12] DD 219017

十四、人造齿微晶玻璃

用特定组成的生物微晶玻璃还是制成人造齿的优质材料。生物微晶玻璃人造齿不仅具有良好的生物活性和相容性、高度的稳定性，而且它的各种物理性质亦与天然齿十分接近。

基础玻璃可采用 $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 多元系统，例如：（重量%）

P_2O_5	5~30,
CaO	12~40,
SiO_2	20~55,
MgO	4~20,
Al_2O_3	10.1~25,
R_2O	0.5~12,
TiO_2	0.5~15,
ZrO_2	0~10,

过渡金属及稀土氧化物 0.001~5。

具体的实例为：（重量%）

MgO	16.9,
CaO	24.8,
SiO_2	16.3,
TiO_2	22.8,
P_2O_5	15.7,
CaF_2	2,
Al_2O_3	1,

ZrO ₂	0.5,
MnO	0.001.

玻璃在1550℃熔融，粉碎成3mm左右的碎块，然后在1350℃下二次熔融使组成充分均化。玻璃熔好后用离心浇注法成型并在650℃下退火。

玻璃经晶化处理(940℃)，析出晶体的平均大小为~0.1μ左右。

据文献报道，微晶玻璃人造齿还可采用非磷酸盐系统的玻璃。

通常说，由于人造齿微晶玻璃析出的晶体很小，故其外观光滑、洁白、致密、与天然齿极为相似。此外，它的强度比普通玻璃高得多（抗折强度可达3000~4000Kg/cm²左右）。

人造齿的另一种制备工艺是先将玻璃熔成然后粉碎成粉末，粉末模压成齿坯后加热烧结并析晶。

例如，玻璃的基础化学组成如下：（重量%）

MgO	1~7
CaO	42~53
SiO ₂	22~41
P ₂ O ₅	10~27
MgO+CaO+SiO ₂ +P ₂ O ₅	>90

其余≤10%的组成物为Li₂O、Na₂O、K₂O、SrO、B₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、CaF₂中的一种或几种。

将上述组成的玻璃粉碎成<0.074mm的粉末，成型成齿坯并加热烧结、晶化。

经烧结后，人造齿中含有大量磷灰石和矽灰石的微晶。前者使微

晶玻璃具有生物活性，后者可提高材料的机械强度。

玻璃的晶化温度为1000℃左右。

主要参考文献

- [1] JP 62-123042
- [2] Kokubo Tadashi, J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed, 97, Spec.
issue, 236~240 (1989).
- [3] US 4515634
- [4] US 4798536
- [5] FR 2612918
- [6] JP 57-191252
- [7] JP 61-141641
- [8] Pernot F, Ceram. Int, 9, No.4, 127~131 (1983)
- [9] JP 60-96544
- [10] JP 60-96543
- [11] JP 63-151644
- [12] JP 61-201642
- [13] US 4626514
- [14] JP 61-91041
- [15] JP 61-295259
- [16] JP 62-113728
- [17] JP 63-174909

十五、生物玻璃涂层材料

生物玻璃可以作为一种涂层材料涂复在生物惰性材料（如陶瓷、金属）的表面，使原来生物惰性的材料具有生物活性。

氧化铝陶瓷具有较高的机械强度。如在表面涂上一层生物玻璃涂层后，可使它具有生物活性。但由于基体氧化铝在涂层烧成时向生物玻璃涂层扩散将影响其表面生物活性，故应采用双层涂复（即先涂过渡层）的方法。

生物玻璃粉末可掺入搪瓷釉浆中涂在金属表面。但烧成后的搪瓷由于生物玻璃颗粒不可能遮盖整个表面而影响整体的生物活性。

目前研究和应用最为广泛的是在金属上直接涂复生物玻璃，可得到具有很高机械强度和生物活性的材料。制备这种材料的关键是应注意涂层与金属基体热膨胀系数的匹配。

例如，金属假齿表面生物微晶玻璃涂层的组成为（重量%）：

SiO_2	$65.5 \pm 4,$
Al_2O_3	$15 \pm 2,$
K_2O	$12.5 \pm 1,$
助熔剂	$4 \pm 1,$
MO	$2 \pm 1.$

上述配方中MO 为 CaO 、 MgO 或它们的混合物，助熔剂为 Na_2O 、 Li_2O 或 B_2O_3 。

将氧化物和原料的粉末混合后置于球磨机中搅拌1~3小时，将配料在 $1300 \pm 100^\circ\text{C}$ 的温度下熔炼1~4小时，在水中急冷。

把所得的玻璃碎块重新在 $1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$ 的温度下重新熔炼1~6小时。重熔后的玻璃再度在球磨机中粉碎1~6小时，然后过160~170目筛。所得玻璃粉末的组成为（重量%）：

SiO_2	65.53,
Al_2O_3	14.88,
K_2O	12,
Na_2O	3.67,
Li_2O	1.25,
CaO	1.29,
MgO	0.81.

玻璃的热膨胀系数为 135×10^{-7} ，与金属的热膨胀系数比较接近。

主要参考文献

US 4455383