微晶玻璃

程金树　李宏　汤李缨　何峰　编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北京·

需要全本请访问 www.ertongbook.com

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

微晶玻璃/程金树，李宏，汤李缨，何峰编著．—北京：化学工业出版社，2006.1
ISBN 7-5025-7820-X

Ⅰ.微… Ⅱ.①程…②李…③汤…④何… Ⅲ.微晶玻璃 Ⅳ.TQ171.73

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 126824 号

微 晶 玻 璃
程金树 李宏 汤李缨 何峰 编著
责任编辑：李晓文 仇志刚
责任校对：洪雅姝
封面设计：潘 虹

*

化 学 工 业 出 版 社
材料科学与工程出版中心 出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
购书咨询：（010）64982530
（010）64918013
购书传真：（010）64982630
http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印装
开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11¾ 字数 318 千字
2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-7820-X
定 价：35.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前　言

微晶玻璃问世已近 50 年了，这种性能优越的新型材料的应用领域在这 50 年里有了惊人的增长。近年来，随着微晶玻璃工业化的迅速发展，其应用范围已从军事国防、航空航天、光学器件及电子工业等领域扩大到人们的日常生活领域，我国建筑装饰微晶玻璃的产量居世界第一位，但目前系统论述微晶玻璃的书籍很少。为了使广大科研人员、生产技术人员和大专院校的师生等使用者，都能充分了解微晶玻璃的组成、结构、性能、生产工艺、工业装备、质量控制、应用技术以及国内外研究动态与技术发展趋势，在大量查阅国内外文献资料的基础上，编者根据自己 20 多年的教学和科研实践，编写了这本《微晶玻璃》。本书内容全面，深入浅出，理论联系实际，充分论述了微晶玻璃的理论知识，详细介绍了微晶玻璃领域的新工艺、新技术、新产品，全面反映了该领域国内外研究的最新成就，具有很强的实用性。

全书共分 7 章，第 1 章对微晶玻璃的定义、种类、发展历史、制备工艺以及应用现状和发展前景作了全面的评述。第 2 章～第 6 章分别对微晶玻璃的组成、微晶玻璃的结构、微晶玻璃的性能以及微晶玻璃的应用作了深入、系统的论述。第 7 章详细介绍了微晶玻璃的国内外研究动态及发展趋势。

本书由武汉理工大学程金树教授等编写。第 1 章、第 4 章由李宏、程金树编写，第 2 章由汤李缨、程金树编写，第 3 章由何峰、李宏编写、第 5 章由何峰、程金树编写，第 6 章由程金树、裴新美编写，第 7 章由韩建军、李宏共同编写。全书由程金树、李宏、汤李缨审校定稿。

虽然我们有多年从事无机非金属材料，特别是微晶玻璃材料的

教学、科研与产业化方面的理论成果和实际经验，但是由于时间有限，书中错误及疏漏之处实属难免，敬请读者及各界同仁批评指正。

编　者

2005 年 6 月

目　录

1　绪论 …… 1

1.1　微晶玻璃的定义与分类 …… 1

1.1.1　定义及特性 …… 1

1.1.2　微晶玻璃的种类 …… 2

1.2　微晶玻璃的发展历史及在材料科学中的作用 …… 6

1.2.1　发展历史 …… 6

1.2.2　我国建筑装饰用微晶玻璃的发展历史 …… 8

1.2.3　微晶玻璃在材料科学中的作用 …… 9

1.3　制备工艺 …… 10

1.4　应用现状及发展前景 …… 12

1.4.1　我国建筑装饰用微晶玻璃的研究及现状 …… 12

1.4.2　目前我国微晶玻璃工业水平差距及对策 …… 16

1.4.3　发展趋势 …… 17

参考文献 …… 20

2　组成 …… 21

2.1　概述 …… 21

2.2　晶核剂 …… 22

2.2.1　金属晶核剂 …… 23

2.2.2　氧化物晶核剂 …… 23

2.2.3　氟化物晶核剂 …… 26

2.3　铝硅酸盐微晶玻璃 …… 27

2.3.1　Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统微晶玻璃 …… 27

2.3.2　Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O 系统微晶玻璃 …… 35

2.3.3　CaO-Al_2O_3-SiO_2 系统微晶玻璃 …… 36

需要全本请访问 www.ertongbook.com

2.3.4 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统微晶玻璃 …… 45
2.3.5 $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统微晶玻璃 …… 50
2.4 磷硅酸盐微晶玻璃 …… 51
2.4.1 $SiO_2-CaO-Na_2O-P_2O_5$ 系统（磷灰石）微晶玻璃 …… 51
2.4.2 $SiO_2-MgO-CaO-P_2O_5-F$ 系统（磷灰石-硅灰石）微晶玻璃 …… 51
2.4.3 $SiO_2-MgO-Na_2O-K_2O-CaO-P_2O_5$ 系统（磷灰石）微晶玻璃 …… 52
2.4.4 $SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-Na_2O-K_2O-P_2O_5-F$ 系统（云母-磷灰石）微晶玻璃 …… 53
2.4.5 $SiO_2-MgO-CaO-TiO_2-P_2O_5$ 系统（磷灰石-镁钛酸盐）微晶玻璃 …… 55
2.4.6 $SiO_2-MgO-CaO-Na_2O-K_2O-P_2O_5$ 系统（磷灰石-白榴石）微晶玻璃 …… 56
2.4.7 $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O-P_2O_5-F$ 系统（针状磷灰石）微晶玻璃 …… 59
2.5 其他系统微晶玻璃 …… 59
2.5.1 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统微晶玻璃 …… 59
2.5.2 铁硅酸盐微晶玻璃 …… 62
2.5.3 $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-R_2O-RO$ 系统（玄武岩）微晶玻璃 …… 64
2.5.4 $SiO_2-Al_2O_3-ZnO-MgO$ 系统（尖晶石-锌尖晶石）微晶玻璃 …… 66
2.5.5 氟硅酸盐微晶玻璃 …… 68
参考文献 …… 76
3 结构 …… 79
3.1 玻璃的定义、通性与结构 …… 79
3.1.1 玻璃的定义 …… 79
3.1.2 玻璃的通性 …… 80
3.1.3 玻璃的结构 …… 81

3.2 熔体和玻璃体的成核过程及晶体生长…… 98
3.2.1 均匀成核…… 98
3.2.2 非均匀成核 …… 100
3.2.3 晶体的生长速度 …… 101
3.2.4 影响结晶的因素 …… 101
3.3 玻璃的分相 …… 102
3.3.1 概述 …… 102
3.3.2 玻璃分相机理 …… 104
3.3.3 两种不同分相机理的特征 …… 106
3.3.4 玻璃分相的实质 …… 107
3.3.5 分相对玻璃性质及结晶的影响 …… 107
3.4 玻璃的析晶 …… 109
3.4.1 玻璃析晶的原因 …… 109
3.4.2 影响玻璃析晶的因素 …… 110
3.5 微晶玻璃的控制析晶 …… 112
3.5.1 晶核的形成 …… 112
3.5.2 晶体的生长 …… 113
3.6 微晶玻璃的显微结构 …… 121
3.6.1 枝晶结构 …… 122
3.6.2 超细颗粒 …… 122
3.6.3 多孔微晶玻璃 …… 123
3.6.4 残余结构 …… 123
3.6.5 积木结构 …… 124
3.6.6 柱状互锁结构 …… 125
3.6.7 孤岛结构 …… 125
3.6.8 几种常用微晶玻璃结构 …… 126
参考文献…… 141
4 性能 …… 143
4.1 密度 …… 144
4.1.1 玻璃、陶瓷与微晶玻璃密度的比较 …… 144

4.1.2 组成对密度变化的影响 …… 145
4.1.3 密度与玻璃热历史的关系 …… 146
4.2 力学性质 …… 148
4.2.1 强度 …… 148
4.2.2 弹性与弹性模量 …… 159
4.2.3 硬度与耐磨性 …… 160
4.3 热学性质 …… 162
4.3.1 热膨胀系数和抗热冲击性能（抗热震性） …… 162
4.3.2 比热容和热导率 …… 171
4.3.3 热稳定性和机械应力变形 …… 171
4.4 电学性质 …… 173
4.4.1 电阻率 …… 173
4.4.2 介电常数、介电损耗和介电强度 …… 175
4.4.3 铁电性和铁磁性 …… 180
4.5 化学性能 …… 182
4.6 光学性能 …… 183
参考文献 …… 184
5 生产工艺过程 …… 186
5.1 原料 …… 186
5.2 制备工艺方法 …… 201
5.2.1 整体析晶法 …… 201
5.2.2 烧结法 …… 204
5.2.3 溶胶-凝胶法 …… 211
5.2.4 浮法 …… 211
5.3 烧结法微晶玻璃的生产装备 …… 212
5.3.1 原料车间 …… 213
5.3.2 熔制车间 …… 216
5.3.3 玻璃颗粒的储存、烘干与筛分 …… 221
5.3.4 晶化 …… 222
5.3.5 微晶玻璃的切、磨、抛工艺与设备 …… 240

5.3.6 微晶玻璃装饰板的装饰施工 …… 259
5.4 微晶玻璃的缺陷及质量控制 …… 261
5.4.1 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统烧结微晶玻璃的缺陷与控制 …… 261
5.4.2 锂铝硅系统微晶玻璃的缺陷与控制 …… 271
参考文献 …… 276
6 应用 …… 282
6.1 在建筑上的应用 …… 283
6.1.1 微晶玻璃装饰板材 …… 283
6.1.2 新型透明防火微晶玻璃 …… 289
6.2 在电子工业中的应用 …… 290
6.2.1 绝缘材料及封接材料 …… 290
6.2.2 硬盘基板 …… 293
6.2.3 液晶显示器 …… 298
6.2.4 集成电路基板 …… 299
6.2.5 电容器 …… 299
6.3 在生物医学领域中的应用 …… 300
6.3.1 微晶玻璃用作牙齿材料 …… 301
6.3.2 可加工生物活性微晶玻璃人工骨 …… 301
6.3.3 铁磁性生物活性微晶玻璃 …… 303
6.4 在其他领域的应用 …… 304
6.4.1 在日常生活中的应用 …… 304
6.4.2 在光学领域的应用 …… 308
6.4.3 在工程领域的应用 …… 312
6.4.4 在军事领域的应用 …… 314
参考文献 …… 317
7 国内外研究动态及发展趋势 …… 320
7.1 研究动态与发展方向 …… 320
7.1.1 微晶玻璃低温阳极键合技术的探索 …… 323

7.1.2 高密度纳米孔微晶玻璃载体的研究 …… 326
7.1.3 稀土掺杂氟氧化物微晶玻璃 …… 330
7.1.4 高力学性能与耐高温微晶玻璃 …… 332
7.1.5 多孔微晶玻璃 …… 338
7.1.6 低介低烧微晶玻璃 …… 339
7.1.7 铁电、铁磁性与压电微晶玻璃 …… 339
7.1.8 微晶玻璃/金属复合装饰材料…… 340
7.1.9 其他新型功能微晶玻璃 …… 341
7.2 微晶玻璃生产技术的新发展 …… 348
7.2.1 溶胶-凝胶新工艺 …… 348
7.2.2 梯温场中定向析晶新工艺 …… 349
7.2.3 浮法工艺新应用 …… 350
7.3 微晶玻璃与废弃物利用 …… 351
7.3.1 废渣微晶玻璃的主要优点及应用前景 …… 352
7.3.2 研制微晶玻璃所用的废渣种类 …… 353
7.4 有待进一步研究的问题 …… 360
参考文献…… 361

1 绪论

1.1 微晶玻璃的定义与分类

1.1.1 定义及特性

微晶玻璃（glass-ceramic）又称玻璃陶瓷，是将特定组成的基础玻璃，在加热过程中通过控制晶化而制得的一类含有大量微晶相及玻璃相的多晶固体材料。

玻璃是一种非晶态固体，从热力学观点看，它是一种亚稳态，较之晶态具有较高的内能，在一定的条件下，可转变为结晶态。从动力学观点看，玻璃熔体在冷却过程中，黏度的快速增加抑制了晶核的形成和长大，使其难以转变为晶态。微晶玻璃就是人们充分利用玻璃在热力学上的有利条件而获得的新材料。

微晶玻璃既不同于陶瓷，也不同于玻璃。微晶玻璃与陶瓷的不同之处是：玻璃微晶化过程中的晶相是从单一均匀玻璃相或已产生相分离的区域，通过成核和晶体生长而产生的致密材料；而陶瓷材料中的晶相，除了通过固相反应出现的重结晶或新晶相以外，大部分是在制备陶瓷时通过组分直接引入的。微晶玻璃与玻璃的不同之处在于微晶玻璃是微晶体（尺寸为 0.1～0.5μm）和残余玻璃组成的复相材料；而玻璃则是非晶态或无定形体。另外微晶玻璃可以是透明的或呈各种花纹和颜色的非透明体，而玻璃一般是各种颜色、透光率各异的透明体。

尽管微晶玻璃的结构、性能及生产方法与玻璃和陶瓷都有一定

需要全本请访问 www.ertongbook.com

的区别，但是微晶玻璃既有玻璃的基本性能，又具有陶瓷的多晶特征，集中了玻璃和陶瓷的特点，成为一类独特的新型材料。

微晶玻璃具有很多优异的性能，其性能指标往往优于同类玻璃和陶瓷。如热膨胀系数可在很大范围内调整（甚至可以制得零膨胀甚至是负膨胀的微晶玻璃）；机械强度高；硬度大，耐磨性能好；具有良好的化学稳定性和热稳定性，能适应恶劣的使用环境；软化温度高，即使在高温环境下也能保持较高的机械强度；电绝缘性能优良，介电损耗小、介电常数稳定；与相同力学性能的金属材料相比，其密度小但质地致密，不透水、不透气等。并且微晶玻璃还可以通过组成的设计来获取特殊的光学、电学、磁学、热学和生物等功能，从而可作为各种技术材料、结构材料或其他特殊材料而获得广泛的应用。

微晶玻璃的性能主要决定于微晶相的种类、晶粒尺寸和数量、残余玻璃相的性质和数量。以上诸因素，又取决于原始玻璃的组成及热处理制度。热处理制度不但决定微晶体的尺寸和数量，而且在某些系统中导致主晶相的变化，从而使材料性能发生显著变化。另外，晶核剂的使用是否适当，对玻璃的微晶化也起着关键作用。微晶玻璃的原始组成不同，其主晶相的种类不同，如硅灰石、β-石英、β-锂辉石、氟金云母、尖晶石等。因此通过调整基础玻璃成分和工艺制度，就可以制得各种符合预定性能要求的微晶玻璃。

1.1.2 微晶玻璃的种类

目前，问世的微晶玻璃种类繁多，分类方法也有所不同。通常按微晶化原理分为光敏微晶玻璃和热敏微晶玻璃；按基础玻璃的组成分为硅酸盐系统、铝硅酸盐系统、硼硅酸盐系统、硼酸盐和磷酸盐系统；按所用原料分为技术微晶玻璃（用一般的玻璃原料）和矿渣微晶玻璃（用工矿业废渣等为原料）；按外观分为透明微晶玻璃和不透明微晶玻璃；按性能又可分为耐高温、耐腐蚀、耐热冲击、高强度、低膨胀、零膨胀、低介电损耗、易机械加工以及易化学蚀刻等微晶玻璃以及压电微晶玻璃、生物微晶玻璃等。表 1-1 列出了常用微晶玻璃的基础玻璃组成、主晶相及其主要特性。

表 1-1　常用微晶玻璃的组成、主晶相及主要特性

基础玻璃	组　　成	主　晶　相	主　要　特　性
硅酸盐玻璃	Na_2O-CaO-MgO-SiO_2	氟锰闪石	易熔融
	Na_2O-Nb_2O_3-SiO_2	$NaNbO_3$	强介电性、透明
	PbO-TiO_2-SiO_2	钛酸铅($PbTiO_3$)	强介电性
	Li_2O-MnO-Fe_2O_3-SiO_2	$MnFe_2O_4$	强磁性
	F-K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2	四硅酸云母($KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$)	易机械加工
铝硅酸盐玻璃	Li_2O(少)-Al_2O_3-SiO_2	β-锂辉石($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)	白色不透明
	Li_2O(少)-Al_2O_3-SiO_2	β-石英	透明
	Li_2O(少)-Al_2O_3(多)-SiO_2	β-锂辉石＋莫来石	白色不透明、耐腐蚀
	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5	β-石英	低膨胀
	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3	β-石英	
	Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2	β-锂辉石	
	Li_2O(多)-Al_2O_3(少)-SiO_2	$Li_2O \cdot 2SiO_2$	高膨胀
	Na_2O-Al_2O_3-SiO_2	霞石($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	
	Na_2O-BaO-Al_2O_3-SiO_2	霞石＋钡长石($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	
	Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2	β-锂辉石	易熔、透明、低膨胀高强度
	Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2	硅酸锌	易熔、高强度
	Li_2O(多)-Al_2O_3-SiO_2	$Li_2O \cdot SiO_2$，$Li_2O \cdot 2SiO_2$	可光照 、蚀刻

续表

基础玻璃	组　　成	主　晶　相	主　要　特　性
铝硅酸盐玻璃	$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ $BaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ $PbO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ $PbO-Nb_2O_5-SiO_2-TiO_2$ $Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2-TiO_2$	堇青石($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 六方硅铝钡石($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 钡长石、金红石 钛酸铅 $PbNb_2O_7$ $NaNbO_3$	低介电损耗、耐热、高强度、绝缘性好 耐热、低膨胀性、强介电性、高强度 强介电性
	$ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ $BaO-Al_2O_3-SiO_2$	钙黄长石 尖晶石 莫来石	透明、耐热、低膨胀
	$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ $MgO-BaO-CaO-Al_2O_3-TiO_2-CeO_2$	β-硅灰石($CaO \cdot SiO_2$)、钙长石 钛硅钇铈石($Ce_2Ti_2 \cdot SiO_2$)等	耐腐蚀、耐磨 耐酸、抗冲击、耐磨
	$F-K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$	氟金云母 透辉石、钙黄长石	易机械加工
硼酸盐、硼硅酸盐玻璃	$B_2O_3-BaO-Fe_2O_3$ $PbO-ZnO-B_2O_3$ $ZnO-SiO_2-B_2O_3$ $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$	$BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 硅锌矿($2ZnO \cdot SiO_2$) $\beta-2PbO \cdot B_2O_3$ $\alpha-2PbO \cdot B_2O_3$	强磁性 耐腐蚀 耐腐蚀、低膨胀、封接性好 高膨胀封接料

微晶玻璃的组成在很大程度上决定其结构和性能。按照化学组成微晶玻璃主要分为四类：硅酸盐微晶玻璃，铝硅酸盐微晶玻璃，氟硅酸盐微晶玻璃，磷酸盐微晶玻璃。

1.1.2.1 硅酸盐微晶玻璃

简单硅酸盐微晶玻璃主要由碱金属和碱土金属的硅酸盐晶相组成，这些晶相的性能也决定了微晶玻璃的性能。研究最早的光敏微晶玻璃和矿渣微晶玻璃属于这类微晶玻璃。光敏微晶玻璃中析出的主要晶相为二硅酸锂（$Li_2Si_2O_5$），这种晶体具有沿某些晶面或晶格方向生长而成的树枝状形貌，实质上是一种骨架结构。二硅酸锂晶体比玻璃基体更容易被氢氟酸腐蚀，基于这种独特的性能，光敏微晶玻璃可以进行酸刻蚀加工成图案、尺寸精度高的电子器件，如磁头基板、射流元件等。矿渣微晶玻璃中析出的晶体主要为硅灰石（$CaSiO_3$）和透辉石［$CaMg(SiO_3)_2$］。据研究，透辉石具有交织型结构，比硅灰石具有更高的强度、更好的耐磨耐腐蚀性。

1.1.2.2 铝硅酸盐微晶玻璃

它包括 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统、MgO-Al_2O_3-SiO_2 系统、Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统、ZnO-Al_2O_3-SiO_2 系统。Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统是一个重要的系统，因为从这个系统可以得到低膨胀系数的微晶玻璃。当引入 4%（质量分数）(TiO_2+ZrO_2) 作晶核剂时，玻璃中能够析出大量的钛酸锆晶核。在 850℃左右热处理时，这些晶核上能够析出直径小于可见光（$\lambda<0.4\mu m$）的 β-石英固溶体，这种超细晶粒结构使微晶玻璃材料透明。MgO-Al_2O_3-SiO_2 系统的微晶玻璃具有优良的高频电性能、较高的机械强度（250～300MPa）、良好的抗热震性和热稳定性，已成为高性能雷达天线保护罩材料。Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统中引入一定量的 TiO_2，可以获得以霞石（$NaAlSiO_4$）为主晶相的微晶玻璃。由于这类微晶玻璃具有很高的热膨胀系数（$100\times10^{-7}℃^{-1}$左右），可以在材料表面涂一层膨胀系数较低的釉以强化材料。ZnO-Al_2O_3-SiO_2 系统玻璃组成或热处理制度不一样，析出的晶体类型也不一样，在 850℃以下，只析出透锌长石（$ZnO\cdot Al_2O_3\cdot 8SiO_2$），而在 950～1000℃析出锌尖晶

石（$ZnO \cdot Al_2O_3$）和硅锌矿（$2ZnO \cdot SiO_2$）。

1.1.2.3 氟硅酸盐微晶玻璃

它包括片状氟金云母型和链状氟硅酸盐型。片状氟金云母晶体沿（001）面容易解理，而且晶体在材料内紊乱分布，使得断裂时裂纹得以绕曲或分叉，而不至于扩展，破裂仅发生于局部，从而可以用普通刀具对微晶玻璃进行各种加工。云母晶体的相互交织将玻璃基体分隔成许多封闭或半封闭的多面体，增加了碱金属离子的迁移阻力。同时，由于云母晶体本身是一种优良的电介质材料，因此云母型微晶玻璃具有优良的介电性能。链状氟硅酸盐微晶玻璃中可析出氟钾钠钙镁闪石（$KNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$）及氟硅碱钙石［$Na_4K_2Ca_5Si_{12}O_{30}(OH,F)_4$］。当主晶相为针状的氟钾钠钙镁闪石晶体时，这种晶体在材料中致密紊乱分布，形成交织结构，分布在方石英、云母及残余玻璃相中，可使断裂时裂纹绕过针状晶体产生弯曲的路径，因而具有较高的断裂韧性（$3.2MPa \cdot m^{1/2}$）和抗弯强度（150MPa）。由于其热膨胀系数高达 $115 \times 10^{-7}℃^{-1}$（0～100℃），可在材料表面施以低膨胀釉，使抗弯强度提高到 200MPa。

1.1.2.4 磷酸盐微晶玻璃

氟磷灰石微晶玻璃已经从含氟的钙铝磷酸盐玻璃以及碱镁钙铝硅酸盐玻璃中制备出来，它具有生物活性，现已成功地被植入生物体中。

1.2 微晶玻璃的发展历史及在材料科学中的作用

1.2.1 发展历史

由玻璃制备多晶材料的思想可追溯到 18 世纪，那时人们就知道玻璃在适当的温度下，经过足够时间的热处理后，会失透或结晶。法国科学家鲁米汝尔就进行过以玻璃制备多晶材料的尝试，但是他没有完成对晶化的控制，而这对于制造真正的微晶玻璃是非常

必要的。

从 20 世纪 30 年代开始，由玻璃体结晶而形成致密的陶瓷的想法已得到了较高的关注。但微晶玻璃的研制成功并实现工业化，则始于 20 世纪 50 年代末，1957 年美国康宁公司著名的玻璃化学家 S. D. Stookey 首先研制成功了商品光敏微晶玻璃，此次发现对以后的研究是非常有意义的。Stookey 在研究感光玻璃时，无意中发现了所制得的玻璃具有较高的机械强度，他意识到这种玻璃在结构上与其他的玻璃是有所不同的。他把感光后的不透明玻璃加热到比平常热处理温度更高的温度，获得了微晶玻璃重要的基本发现。他发现玻璃并没有熔化，而是转变为不透明的多晶陶瓷材料，这种材料所具有的机械强度比原始玻璃有明显的提高，而且其他的性质，如电绝缘性也得到了显著的改善。

在早期的微晶玻璃材料研究中，人们发现这种从玻璃到陶瓷的形态转变中，制品并没有像陶瓷材料一样发生变形。显然，材料中微小的金属晶体成为了玻璃中主晶相析晶的晶核剂。大量分布均匀的晶核的存在，保证了晶体的均匀生长以及晶体骨架的形成，使得玻璃制品在温度升高时能保持一定的强度。1959 年，Stookey 在锂铝硅玻璃中加入二氧化钛作为晶核剂，制成了强度高、耐热冲击好、热膨胀系数低的微晶玻璃。从而获得了以二氧化钛为晶核剂的范围很广的玻璃组成。英国的 P. W. McMILAN 发现可以利用金属磷酸盐作为晶核剂来控制玻璃的晶化。以后，众多研究者对微晶玻璃的组成、晶核剂、析晶理论以及成形工艺等方面进行了广泛、深入的研究。

自微晶玻璃出现以来，在性能、制造工艺等诸方面都有了较大的突破。其中人们对 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统微晶玻璃研究得最为透彻。该系统微晶玻璃无论在研制、开发、工业化生产方面，还是在理论研究方面都取得了很大的成就。Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统微晶玻璃的主晶相多为 β-锂霞石、β-锂辉石及 β-石英固熔体等，具有优良的耐热冲击性、较高的强度和较低的甚至接近于零或负数的热膨胀系数，因此引起玻璃工作者的广泛关注。

需要全本请访问 www.ertongbook.com