

# 透明玻璃陶瓷材料组成、结构及光学性能

侯朝霞 苏春辉 著

东北大学出版社

• 沈摇阳 •

定摇摇价：猿圆元

# 前摇摇言

现代科学与技术对材料提出了更高的要求，具有特殊性能的新型材料备受青睐。其中，结构与性能优良的玻璃陶瓷越来越受到人们的重视。19世纪 80年代中期，著名的玻璃化学家和发明家 刘德恩首先制得玻璃陶瓷；到了 20世纪 30年代，玻璃陶瓷的研究取得了进一步发展；目前，玻璃陶瓷被专家誉为 21世纪的新型陶瓷材料。

玻璃陶瓷是通过控制玻璃体析晶而获得的多晶陶瓷材料。它兼有玻璃和陶瓷的优点，在热学、化学、生物学、光学以及电学性能方面往往优于金属及有机聚合物材料。玻璃陶瓷的最大优点是它具有其他材料所不具备的多种特殊的显微结构。此外，玻璃陶瓷的制备工艺技术简单、成本低，可工业化大规模生产。不同的显微结构可以通过控制成核、结晶以及选择不同的基质玻璃组分来实现。玻璃陶瓷的性质主要由析出晶相的种类、晶粒的大小、晶化率、残余玻璃相的种类及比率决定。而这些因素又取决于玻璃的组成及热处理制度。另外，晶核剂的使用是否恰当，对玻璃的微晶化起着关键作用。正是由于玻璃陶瓷的上述特点，才使它无论在玻璃工业的发展上，或者是对玻璃科学的促进上，都取得了可喜的成就。玻璃是一种高黏度的过冷液体，这为研究其在晶化过程中的成核和生长提供了非常合适的介质。玻璃陶瓷的出现，不仅给人们提供了一种性能优越、应用广泛的新材料，而且开拓了玻璃晶化行为的基础研究的新领域，从而使其成为研究力学性质和电学性质的新材料。在玻璃陶瓷出现之前，人们并未认识到它的重要性，只是在玻璃陶瓷出现之后，才吸引了广大玻璃科学工作者从事这方面的研究工作。在

[illegible]

本书综述和总结了玻璃陶瓷特别是透明玻璃陶瓷的研究成果，书中的大部分内容取材于侯朝霞在苏春辉老师指导下攻读博士学位期间的研究成果。鉴于该领域有关书籍出版得较少，希望本书能够起到抛砖引玉的作用，希望更多的科研工作者从事该领域的研究和开发工作，使透明玻璃陶瓷材料得到更加充分的研究、开发与应用。此外，书中引用的文献资料可供相关科学研究人员参考。

本书阐述了透明玻璃陶瓷组成工艺结构性能之间的关系。主要内容包括：玻璃陶瓷的特点、分类、主要组成体系、显微结构、表征方法和制备方法，以及透明玻璃陶瓷的研究现状和发展趋势；玻璃陶瓷成分设计原理；月韵器管的器管系透明玻璃陶瓷制备工艺及结构和性能；在韵器管的器管系透明玻璃陶瓷制备工艺及结构和性能；蕴韵器管的器管系透明玻璃陶瓷制备工艺及结构和性能；掺钕蕴韵器管的器管系透明玻璃陶瓷的光学性能；月韵器管的器管系

系、在的常的系透明玻璃陶瓷显微结构与光透过率的关系；  
月的常的系透明玻璃陶瓷晶相析出和长大动力学机理探讨。

为使本书尽可能具有系统性、完整性和新颖性，作者广泛地查阅了国内外公开出版的文献资料，在此对书中所引用文献资料的中外作者致以诚挚的谢意。由于作者的知识水平和能力有限，对文献的提炼和总结不一定到位，感兴趣的读者可以查阅相关章节后的参考文献，以便深究。

本书的出版得益于沈阳大学科学技术研究中心才庆魁教授、张宁教授的鼓励和支持，在此致以深深的谢意！

同时，还要感谢沈阳大学研究生部对本书出版的资助。

由于作者水平有限，书中有疏漏、不妥甚至错误之处，还望读者批评指正。

作摇者

圆园年 月于沈阳

# 目 录

|                     |   |
|---------------------|---|
| 第 员章 摇玻璃陶瓷概述        | 员 |
| 员员 摇玻璃陶瓷及其发展历史      | 员 |
| 员圆 摇玻璃陶瓷的特点和性质      | 猿 |
| 员猿 摇玻璃陶瓷的分类         | 苑 |
| 员源 摇玻璃陶瓷的显微结构       | 猿 |
| 员缘 摇玻璃陶瓷的表征方法       | 猿 |
| 员远 摇玻璃陶瓷的合成方法       | 怨 |
| 员苑 摇玻璃陶瓷的应用         | 圆 |
| 员愿 摇透明玻璃陶瓷          | 圆 |
| 员怨 摇玻璃陶瓷发展方向        | 圆 |
| 本章参考文献              | 圆 |
| 第 圆章 摇玻璃陶瓷设计原则      | 猿 |
| 圆员 摇玻璃陶瓷成分设计        | 猿 |
| 圆圆 摇核摇化             | 猿 |
| 圆猿 摇晶摇化             | 源 |
| 圆源 摇玻璃陶瓷结构对性能的影响    | 源 |
| 圆缘 摇本章小结            | 源 |
| 本章参考文献              | 源 |
| 第 猿章 摇硼铝硅系透明玻璃陶瓷    | 源 |
| 猿员 摇材料制备            | 源 |
| 猿圆 摇硼铝硅系基质玻璃热特性     | 源 |
| 猿猿 摇硼铝硅系透明玻璃陶瓷的晶化行为 | 缘 |
| 猿源 摇硼铝硅系透明玻璃陶瓷微观形貌  | 缘 |

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| 第 缘章 摇 硼铝硅系透明玻璃陶瓷红外光谱分析 .....   | 远 |
| 第 缘章 摇 硼铝硅系透明玻璃陶瓷结构的 载券表征 ..... | 苑 |
| 第 缘章 摇 硼铝硅系透明玻璃陶瓷透光性 .....      | 苑 |
| 第 缘章 摇 本章小结 .....               | 苑 |
| 本章参考文献 .....                    | 苑 |
| 第 源章 摇 锌铝硅系透明玻璃陶瓷 .....         | 愿 |
| 第 源章 摇 材料制备 .....               | 愿 |
| 第 源章 摇 锌铝硅系基质玻璃热特性 .....        | 愿 |
| 第 源章 摇 锌铝硅系透明玻璃陶瓷晶化行为 .....     | 愿 |
| 第 源章 摇 锌铝硅系透明玻璃陶瓷红外光谱 .....     | 愿 |
| 第 源章 摇 锌铝硅系玻璃陶瓷透光性 .....        | 愿 |
| 第 源章 摇 锌铝硅系玻璃陶瓷微观形貌 .....       | 愿 |
| 第 源章 摇 本章小结 .....               | 愿 |
| 本章参考文献 .....                    | 愿 |
| 第 缘章 摇 锂铝硅系透明玻璃陶瓷 .....         | 愿 |
| 第 缘章 摇 材料制备 .....               | 愿 |
| 第 缘章 摇 锂铝硅系基质玻璃热特性 .....        | 愿 |
| 第 缘章 摇 锂铝硅系玻璃陶瓷晶化行为 .....       | 愿 |
| 第 缘章 摇 锂铝硅系玻璃陶瓷微观形貌 .....       | 愿 |
| 第 缘章 摇 锂铝硅系玻璃陶瓷红外光谱 .....       | 愿 |
| 第 缘章 摇 本章小结 .....               | 愿 |
| 本章参考文献 .....                    | 愿 |
| 第 远章 摇 掺钕锂铝硅系透明玻璃陶瓷光学性能 .....   | 愿 |
| 第 远章 摇 掺钕锂铝硅系玻璃陶瓷制备 .....       | 愿 |
| 第 远章 摇 掺钕锂铝硅系玻璃陶瓷透光性 .....      | 愿 |
| 第 远章 摇 掺钕锂铝硅系玻璃陶瓷吸收光谱 .....     | 愿 |
| 第 远章 摇 掺钕锂铝硅系玻璃陶瓷荧光光谱 .....     | 愿 |
| 第 远章 摇 本章小结 .....               | 愿 |
| 本章参考文献 .....                    | 愿 |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 第 苑章 摇 显微结构与光透过率的关系 .....         | 猿园 |
| 苑.1 摇 月 系透明玻璃陶瓷显微结构与光透过率的关系 ..... | 猿园 |
| 苑.2 摇 在 系透明玻璃陶瓷显微结构与光透过率的关系 ..... | 猿远 |
| 苑.3 摇 运用分形学研究显微结构与光透过率的关系 .....   | 猿猿 |
| 苑.4 摇 本章小结 .....                  | 猿愿 |
| 本章参考文献 .....                      | 猿怨 |
| 第 愿章 摇 透明玻璃陶瓷晶相析出和长大动力学 .....     | 猿园 |
| 愿.1 摇 理论基础 .....                  | 猿园 |
| 愿.2 摇 样品制备 .....                  | 猿员 |
| 愿.3 摇 晶化行为研究 .....                | 猿圆 |
| 愿.4 摇 晶相析出和长大动力学 .....            | 猿猿 |
| 愿.5 摇 晶体生长的分形动力学 .....            | 猿缘 |
| 愿.6 摇 本章小结 .....                  | 猿怨 |
| 本章参考文献 .....                      | 猿怨 |



# 第 1 章 玻璃陶瓷概述

## 1.1 玻璃陶瓷及其发展历史

### 1.1.1 玻璃和玻璃陶瓷

玻璃陶瓷是通过玻璃在加热过程中进行控制成核和析晶而获得的一种含有大量微晶体的多晶固体材料。从它的生产工艺来看,应该叫它玻璃,因为除去晶化热处理这道工序外,它和普通玻璃的制造方法完全相同;但从最后获得的产品来看,它是一种透明或不透明的多晶物质,在大多数情况下又非常像陶瓷。实际上,它是用玻璃工艺方法制得的陶瓷,所以叫玻璃陶瓷,又叫微晶玻璃。

玻璃经熔融、成型、热处理后获得玻璃陶瓷。有效成核是控制析晶的基础。在有效成核的基础上,获得无气孔、无孔隙、无微裂纹的随机定向好的细小晶粒,如图 1.1 所示<sup>[1]</sup>。

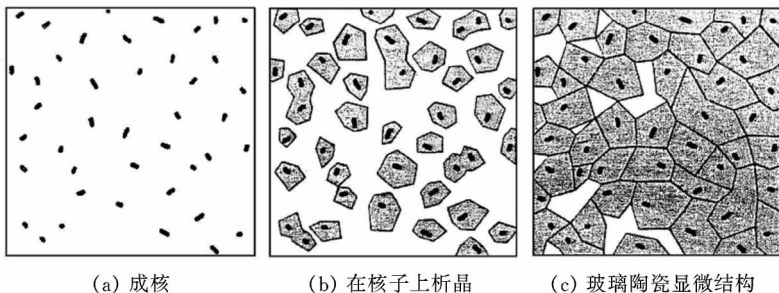


图 1.1 玻璃到玻璃陶瓷的转变

玻璃是一种非晶态固体,或称为玻璃态物质。从热力学观点出发,它是一种亚稳态,与晶态相比具有较高的内能,在一定条件下可转变成结晶态。但从动力学观点来看,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,使它来不及转变成晶态。玻璃陶瓷就是人们充分利用玻璃在热力学上的有利条件,而又充分克服了它在动力学上的不利条件而获得的新材料。通

常，在玻璃组分中引入适当的晶核剂，在随后的热处理过程中，成核和生长而析出大量均匀的微小晶体。不用晶核剂，通过热处理使玻璃发生液相分离也可以促进玻璃微晶化。这种在玻璃组成中引入晶核剂或通过热处理使其分相，然后在固体状态的玻璃中成核、生长而形成微晶的方法是近代玻璃工艺上的一项新成就。

顾名思义，玻璃陶瓷是介于无机玻璃和陶瓷之间的一类材料。玻璃陶瓷由一种或多种玻璃相和晶相所构成，可以高度晶化也可以残留大量玻璃相。玻璃陶瓷是基质玻璃通过控制析晶获得的，新晶体直接在玻璃相中析出长大，与此同时，残余玻璃相的组成逐渐地发生变化。

玻璃陶瓷一问世，就以其组成广泛、品种繁多而著称。这不仅由于可以制造玻璃陶瓷的组成有极大的选择范围，而且在组成相同的玻璃中，只要所用的晶核剂不同或分相的进度不同以及所采用的热处理制度不同，就可以制成性能相差很大的玻璃陶瓷。Stookey 在宣布获得玻璃陶瓷时，曾指出有数百种化学和矿物组成能够形成玻璃陶瓷。而今可能已有逾千种组成的玻璃陶瓷——不仅有氧化物玻璃陶瓷，还有非氧化物玻璃陶瓷。

玻璃陶瓷最大的优点是具有多种不同的微观结构。其中多数的微观结构是其他任何材料所不具备的。玻璃相本身展示出不同的结构特性，而且其在微观结构中以不同的形态排列。晶相甚至显示出更广泛的特性。不同的结构展示不同的形态，不同的晶体生长模式决定了不同的表现特征性。所有这些不同的微观结构取决于控制成核和析晶以及基质玻璃组分。

玻璃陶瓷所含晶体的大小一般小于  $10\mu\text{m}$ 。由于这些晶体是在均匀的原始玻璃中生长出来的，在各个方向上受到应力的影响也相同，因而它们的取向是无序的。这就保证了玻璃陶瓷在性能上不受各向异性很大的晶体的影响，有利于玻璃陶瓷强度的提高——它可以具有比一般玻璃差不多高一个数量级的强度，也有利于在很大的范围内改变它的热膨胀系数，譬如说从负膨胀、零膨胀，一直到具有  $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  以上的热膨胀系数。其中零膨胀系数的玻璃陶瓷具有能与石英玻璃媲美的抗抗震性能。

玻璃陶瓷在热学、力学、生物学及介电方面所具有的优异性能往往优于金属和有机聚合物材料。毫无疑问，玻璃陶瓷的优异性能确保了其终端产品的良好特性。目前，应特别注重对不同组成和具有特殊微观结构的玻璃陶瓷的探索与研究。

在玻璃陶瓷材料的开发过程中，基质玻璃的合成是非常重要的一环。除传统熔融和成型方法外，采用溶胶-凝胶法、化学气相沉积等方法制备基质玻璃也是可能的。尽管玻璃陶瓷的发展道路是曲折的、复杂的、耗时的，但多样的

化学合成方法对于实现玻璃陶瓷不同性能是有益的。

### 1.1.2 玻璃陶瓷的发展历史

早在18世纪,法国化学家鲁米汝尔(Reamur)<sup>[2]</sup>就提出了用玻璃制备多晶材料的设想,并通过实验将玻璃转化成了多晶陶瓷,但他没有对制备玻璃陶瓷所必要的晶化过程进行控制,因而没有真正发现形成玻璃陶瓷的过程。直到20世纪50年代,美国康宁公司经过大量的研究,实现了鲁米汝尔的设想。玻璃陶瓷最初(1953年)是由感光玻璃发展而来的,经过紫外线照射并在析晶温度下进行热处理,感光玻璃就变成了光敏玻璃陶瓷<sup>[3]</sup>。后来(1957年),美国康宁公司发表了不经紫外线照射而通过调整热处理制度获得玻璃陶瓷的方法,所合成的玻璃陶瓷被称为热敏玻璃陶瓷。玻璃陶瓷自1957年作为商品问世以来,到现在已有50多年的历史。玻璃陶瓷的发展大致可以划分为三个阶段。第一个阶段为20世纪50年代末至70年代中期,主要研究的是具有低膨胀系数的玻璃陶瓷,并获得了透明材料,其中最典型的是 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃陶瓷<sup>[4,5]</sup>。第二个阶段是从20世纪70年代中期到80年代中期,开发了具有与金属类似的可加工性好、强度高与韧性好的可切削玻璃陶瓷<sup>[6]</sup>,如片状氟金云母型玻璃陶瓷,其商品Macor已在航天飞机的部件、微波窗口、电真空等多方面获得应用。第三个阶段是从20世纪80年代中期至今,在这一阶段,结构更为复杂与多相的玻璃陶瓷得到广泛的研究——特别是在生物材料、超导材料及核废料处理等方面,极大地扩展了玻璃陶瓷的应用领域<sup>[7-11]</sup>。特别是20世纪90年代,对玻璃陶瓷制备技术的研究取得了令人瞩目的成就,开发了新的合成工艺,如溶胶-凝胶法和烧结法。玻璃陶瓷的出现,不论在玻璃制造工艺上或它的性能上都有了一个较大的突破,而且使玻璃陶瓷具备了既不同于玻璃,又不同于烧结陶瓷的特点。

## 1.2 玻璃陶瓷的特点和性质

### 1.2.1 玻璃陶瓷的特点

与其他材料相比,玻璃陶瓷的主要特点表现在以下几个方面。

#### 1. 性能优良

熔融玻璃可以得到均匀的状态,而且析晶过程能够严格控制,因而可获得极细晶粒、没有孔隙等缺陷的均匀结构,这种结构使得玻璃陶瓷比一般陶瓷、玻璃具有更好的强度、耐磨性、电绝缘性和硬度等。

2. 尺寸稳定

通常的陶瓷在干燥或烧成过程中会发生较大的体积收缩(40%~50%)，这种尺寸的变化容易产生变形，而由玻璃转变为玻璃陶瓷时，发生的尺寸变化小且可控。

3. 制备工艺简单

玻璃陶瓷可利用整个玻璃制造工艺，形成各种形状复杂的制品。

4. 性能可设计

玻璃陶瓷组成范围广泛，其热处理过程可控制，因此，各种类型的晶体都可按照控制的比例产生出来，从而使玻璃陶瓷的性能可以通过对组成和结构的控制来设计，如玻璃陶瓷的膨胀系数可以从负值调整到正值。

5. 可与金属焊接

由于玻璃陶瓷是从玻璃熔制开始的，它在熔融状态下能够“润湿”别的材料，因此可用较简单的方法把它和金属结合到一起。

6. 制造成本低

制造玻璃陶瓷的原料非常广泛，特别是生产矿渣玻璃陶瓷时，可利用工业废料，有利于环境保护和可持续发展。

1.2.2 玻璃陶瓷的性质

玻璃陶瓷之所以能展示出特殊的优异性能，归因于两个关键因素：一是化学组成的多样性；二是微观结构的多样性。

玻璃陶瓷具有许多优良性能，如密度小，质地致密没有气孔，不透水、不透气，软化温度高，化学稳定性及热稳定性好，机械强度和硬度高，电学性能优良，等等，如表 1.1 和表 1.2<sup>[12]</sup>所列。

表 1.1 玻璃陶瓷特别有利的性能

|       |                                            |
|-------|--------------------------------------------|
| 加工性能  | 可采用轧制、铸造、压制、旋涂、压延、吹制等方法                    |
| 热学性能  | 可按需控制膨胀特性，获得零膨胀甚至负膨胀系数<br>耐高温              |
| 光学性能  | 透明、半透明或不透明<br>可产生光诱导效应<br>可着色<br>可产生乳白光或荧光 |
| 生物性能  | 生物兼容性<br>生物活性                              |
| 力学性能  | 可机械加工<br>强度高、硬度高                           |
| 电磁学性能 | 绝缘特性(低介电低损耗，高电阻)<br>离子导电和超导性能<br>铁磁性       |

表 1.2

玻璃陶瓷特别有利的组合性能

- ◆ 力学性能(可机械加工)+热性能(耐高温)
- ◆ 热特性(零膨胀+耐高温)+化学稳定性
- ◆ 力学性能(强度)+光学性能(透明/半透明性)+有利的加工特性
- ◆ 强度+半透明性+生物特性+有利的加工特性

### 1. 加工性能

研究发现,玻璃的基本成型技术也适用于玻璃陶瓷材料,因此可通过轧制、铸造、压制、旋涂等方法获得块体玻璃,通过压延、吹制等方法获得棒状或环状玻璃,通过薄层方法可制得薄玻璃板。此外,玻璃粉末或颗粒亦可制备出玻璃陶瓷。

### 2. 热学性能

采用不同的组成及热处理制度,可以获得膨胀系数 $\alpha$ 值为 $(-12\sim 200)\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的玻璃陶瓷。如以 $\beta$ -石英为主晶相的 $\text{Li}_2\text{O}(\text{少})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃陶瓷, $\alpha$ 值为 $(-4\sim 4)\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,最高使用温度为 $800^{\circ}\text{C}$ (长时间) $\sim 850^{\circ}\text{C}$ (短时间)。由于这种玻璃陶瓷是透明的,所以可代替透明石英玻璃。以 $\beta$ -黝辉石为主晶相的 $\text{Li}_2\text{O}(\text{少})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃陶瓷, $\alpha$ 值为 $(7\sim 11)\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ( $25\sim 300^{\circ}\text{C}$ ),最高安全使用温度为 $1170^{\circ}\text{C}$ ,烧到红热态投入水中也不破裂,可用于生产烹饪器皿等。

由于玻璃陶瓷 $\alpha$ 值低,抗张强度较高,所以具有优良的热稳定性。有的可以经受约 $1000^{\circ}\text{C}$ 的温度剧变而不破坏,有的可以在温差达 $400^{\circ}\text{C}$ 的条件下使用。

玻璃陶瓷在 $25\sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度范围内比热为 $(7.74\sim 9.21)\times 10^2\text{J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ 。其导热性较低,是热绝缘材料。 $25^{\circ}\text{C}$ 时各种玻璃陶瓷热导率为 $0.796\sim 4.19\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 。

由于玻璃陶瓷中含有大量晶体,所以在晶体的熔点以下,其黏度几乎与温度没有关系,在晶体熔化后其黏度则显著降低。在玻璃陶瓷所含晶体的熔化温度以下,它的使用温度比一般玻璃高得多。荷重软化温度为 $560\sim 1340^{\circ}\text{C}$ 。

玻璃陶瓷材料可实现低膨胀甚至零膨胀,该性能使其在工业和家用厨具上具有广泛的应用。零膨胀玻璃陶瓷还可用于做大型反射镜镜坯。

### 3. 光学性能

玻璃热处理带来的一个明显的变化是把透明的玻璃变成不透明的多晶材料。玻璃陶瓷的不透明性是由于各相的折射率不同,在相邻晶体之间以及晶体和残余玻璃相之间的界面处发生光的散射的缘故。不过,既然玻璃陶瓷是无孔的,又含有玻璃相,通常呈现半透明外观,有的甚至高度透明,这取决于晶体的类型和材料的显微结构。如果晶粒细小并且各个相的折射率非常接近,玻璃

陶瓷可能是透明或半透明的。玻璃陶瓷要实现透明，晶粒的尺寸要比可见光波长小一个数量级。有些玻璃陶瓷在可见光区不透明，但在红外光区则是透明的。事实上，可以制备出各种颜色的玻璃陶瓷。

光敏玻璃陶瓷具有感光显影性质，可像一般照相胶片一样进行曝光和显影。以 Au, Ag 和 Cu 等金属为晶核剂的玻璃，在热处理前，将镂空图案的铅皮、铁皮及照相底片等贴在玻璃表面，然后用紫外线照射，玻璃中将产生同样的图案，这是曝光阶段。然后再把曝光的玻璃加热到高于退火温度进行热处理，被紫外线照射部分就会微晶化或着色，而没被照射的部分颜色不变或透明，这个过程称为显影过程。

此外，掺杂稀土元素的玻璃陶瓷还具有发光性能。玻璃陶瓷所能发出的荧光包括可见光、红外光以及乳白光，这些都是玻璃陶瓷所具有的重要的光学特性。

#### 4. 化学性能

玻璃陶瓷的化学特性包括再吸收和化学稳定性等，是由晶相、玻璃相以及晶相和玻璃相界面性质所决定的。特别值得一提的是，玻璃陶瓷特殊的显微结构可以综合两种特性：一相具有再吸收特性，而另一相具有化学稳定性。

玻璃陶瓷耐强酸强碱性能高出一般玻璃，大致同硼硅酸盐玻璃相当。对水有非常高的稳定性，只有轻微的侵蚀。例如以 $\beta$ -石英为主晶相的玻璃陶瓷，在 90℃ 与 15% 的 HCl 作用，经 24 小时，其侵蚀量为 0.04%~0.05%，以 $\beta$ -黝辉石为主晶相的玻璃陶瓷侵蚀量为 0.02%~0.03%。

#### 5. 生物性能

玻璃陶瓷在药物和牙科医学领域显示出生物兼容性。生物活性材料已在器官移植上得到应用。

#### 6. 力学性能

玻璃陶瓷的机械强度比一般玻璃、陶瓷材料以及某些金属材料高很多。抗压强度为 0.59~1.02GPa，抗弯强度为 88.2~220.5MPa，抗张强度为 49~137.2MPa。特殊的或增强的玻璃陶瓷，抗弯强度高达 411.6~548.8MPa。可机械加工、车削、研磨和钻孔。

玻璃陶瓷的抗冲击强度为 2943~9810J/m<sup>2</sup>，是普通玻璃的 1~2 倍，但仍属于脆性材料——由于这个缺点，使其加工及应用受到一定的限制。

属于高强度的玻璃陶瓷有  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ， $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ， $(\text{BaO}, \text{PbO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  系。高膨胀系数—— $(90 \sim 100) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，25℃~300℃——的玻璃陶瓷表面涂覆比其膨胀系数小的涂层后可获得很高的强度。

玻璃陶瓷硬度很高，具有突出的耐磨性能。其硬度高于高碳钢、花岗岩，

接近淬火工具钢的硬度。维氏硬度  $5.9 \sim 9.3 \text{ GPa}$ 。属于高硬度的玻璃陶瓷有  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2\text{-CeO}_2$  等系统。过去的几年里, 玻璃陶瓷的硬度明显得到提高,  $K_{\text{IC}}$  值已超过  $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ 。就块状玻璃陶瓷而言, 没有其他材料在满足一定透明度并在压制或铸造过程中无收缩和气孔产生的条件下能呈现这些性质。

玻璃陶瓷弹性模量一般为  $88 \sim 98 \text{ GPa}$ , 泊松比为  $0.215 \sim 0.29$ 。此外, 玻璃陶瓷比铝的密度小, 密度值为  $(2.4 \sim 2.6) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。

尽管玻璃陶瓷弯曲强度还不及金属合金, 但其弯曲强度达到  $500 \text{ MPa}$  是可能的。

事实上, 玻璃陶瓷的可加工性能还具有其他的优点。玻璃熔体最初的成型加工, 已使材料初具形状。然后, 玻璃陶瓷经钻、磨、锯等相对简单手段最终成型。此外, 玻璃陶瓷表面特性如硬度、光滑性、光亮度、耐磨损性等也是可控的。

### 7. 电磁学性能

可以获得具有特殊电、磁性能的玻璃陶瓷。在电子和微电子行业中, 对用做绝缘材料的电子性能有特殊的要求。玻璃陶瓷与其他材料(如金属)复合是有益的。此外, 具备高的离子电导率和超导性能的玻璃陶瓷已经被开发出来。再者, 玻璃陶瓷的磁性性能近似于烧结陶瓷。这些材料可在基质玻璃基本成型的基础上经晶化热处理制得。

一般玻璃的介电常数在  $4 \sim 20$ , 最高为  $40 (25^\circ\text{C}, 1000 \text{ Hz})$ , 以  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  为主晶相的强介电性玻璃陶瓷( $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  系统), 其介电常数高于  $100$ 。一般玻璃陶瓷在高频高温的条件下也有很高的介电常数( $5 \sim 10$ )。温度变化对其影响很小, 在  $25 \sim 800^\circ\text{C}$  的温度区间, 相差仅为  $0.3\%$ 。

在高频高温条件下, 玻璃陶瓷击穿电压非常高, 一般为  $(2.3 \sim 7.1) \times 10^7 \text{ V/m}$ 。无碱玻璃陶瓷  $\text{MgO}(\text{BaO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , 其主晶相为堇青石, 有良好的电绝缘性能, 电阻率为  $108.6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。玻璃陶瓷在高频高温条件下, 介电损失系数甚低。此外, 现已开发出具有高离子导电性甚至超导性能的玻璃陶瓷。

## 1.3 玻璃陶瓷的分类

### 1.3.1 按照分类标准分类

根据不同的分类标准, 玻璃陶瓷可进行不同的分类。分类标准有原料、晶

化原理、外观、性能和组成等，如表 1.3 所列。

表 1.3 玻璃陶瓷的分类

| 分类标准 | 类 别                                                       |
|------|-----------------------------------------------------------|
| 原料   | 技术玻璃陶瓷(一般的玻璃原料)、矿渣玻璃陶瓷(冶金炉渣、固体燃料灰渣、矿渣)                    |
| 晶化原理 | 光敏玻璃陶瓷、热敏玻璃陶瓷                                             |
| 外观   | 透明玻璃陶瓷、不透明玻璃陶瓷                                            |
| 性能   | 耐高温、耐热冲击、高强度、高硬耐磨、易机械加工、易化学蚀刻、耐腐蚀、低膨胀、零膨胀、低介电损失、强介电性等玻璃陶瓷 |
| 组成   | 硅酸盐、铝硅酸盐、硼硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、锆酸盐、硅酸铁盐、氟硅酸盐、氟化物、氟氧化物等玻璃陶瓷         |

1.3.2 按照组成分类

玻璃陶瓷的组成在很大程度上决定着其结构和性能。按照组成，玻璃陶瓷主要分为 4 类：硅酸盐玻璃陶瓷、铝硅酸盐玻璃陶瓷、氟硅酸盐玻璃陶瓷和磷酸盐玻璃陶瓷。实用玻璃陶瓷主要组成体系及特点见表 1.4。

表 1.4 实用玻璃陶瓷主要组成体系及特点

| 基础玻璃系列 | 基础玻璃                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 主晶相                                                                                                                                                                                                 | 主要特性                                              |                          |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|
| 硅酸盐玻璃  | $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$<br>$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$<br>$\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$<br>$\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{F}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgF}_2-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ | $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$<br>氟锰闪石<br>$\text{NaNbO}_3$<br>$\text{PbTiO}_3$<br>$\text{MnFe}_2\text{O}_4$<br>$\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$<br>(四硅酸云母)           | 同金属封着性好<br>易熔融<br>强介电性、透明<br>强介电性<br>强磁性<br>易机械加工 |                          |
| 铝硅酸盐玻璃 | $\text{Li}_2\text{O}(\text{少})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{Li}_2\text{O}(\text{少})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{Li}_2\text{O}(\text{少})-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{多})-\text{SiO}_2$                                                                                                                          | $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$<br>( $\beta$ 锂辉石)<br>$\beta$ -石英<br>$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$<br>( $\beta$ 锂辉石+莫来石) | } 低膨胀、<br>耐高温、<br>耐热冲击、耐腐<br>蚀                    | 白色不透明<br><br>透明<br>白色不透明 |
|        | $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$<br>$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$<br>$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$                                                                                                             | $\beta$ -石英<br>$\beta$ -石英<br>$\beta$ 锂辉石                                                                                                                                                           |                                                   | } 低膨胀                    |



续表 1.4

| 基础玻璃系列 | 基础玻璃                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 主晶相                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 主要特性                                                  |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 铝硅酸盐玻璃 | $\text{Li}_2\text{O}(\text{多})-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{少})-\text{SiO}_2$<br>$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$                                                                                                                                                                 | $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$<br>$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$<br>$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{霞石}) +$<br>$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{钡长石})$ | 高膨胀、涂层后<br>获高强度                                       |
|        | $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br><br>$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{Li}_2\text{O}(\text{多})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$                                                                                                                                                            | $\beta$ -锂辉石<br><br>硅酸锌<br>$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$<br>$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$                                                                                                                                                                     | 易熔、透明、低<br>膨胀、高强度<br>易熔、高强度<br>可光照、蚀刻                 |
|        | $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br><br>$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$<br>$\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$<br>$\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$<br>$\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ | $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$<br>(堇青石)<br>$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$<br>钡长石、金红石<br>$\text{PbTiO}_3$<br>$\text{PbNb}_2\text{O}_7$<br>$\text{NaNbO}_3$                                                              | 低介电损耗、耐热、<br>绝缘性好、高熔点<br><br>耐热、低膨胀、强介电<br>性、高强度、强介电性 |
|        | $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br>$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$                                                                                                                                                                                                                | 钙黄长石<br>尖晶石<br>莫来石                                                                                                                                                                                                                                                                   | 透明、耐热、低膨胀                                             |
|        | $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{矿渣})$<br><br>$\text{MgO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{CeO}_2$                                                                                                                                                                                                                            | $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$<br>( $\beta$ -硅灰石)、钙长石<br>$\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}(\text{钛硅铈钽石})$                                                                                                                                                             | 耐腐蚀、耐磨<br><br>耐酸、硬度高、<br>抗冲击、耐磨                       |
|        | $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 透辉石、钙黄长石                                                                                                                                                                                                                                                                             | 易机械加工                                                 |
| 氟硅酸盐玻璃 | $\text{F}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br><br>$\text{F}-\text{MO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$<br><br>$\text{F}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$<br><br>$\text{F}-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$                                                                  | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$<br>(氟金云母)<br>$\text{M}_{0.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$<br>(M=Ca, Sr, Ba)<br>$\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$<br><br>$\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$                | 易机械加工<br><br><br>半透明、化学稳定<br>性好、强度高<br>强度高、韧性好        |