超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃组成的研究

陈建华

(盐城工专建材工程系,盐城,224003)

摘 要 扼要叙述超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃组成设计的要点,着重介绍玻璃组成特别是 锂(含镁和锌)铝分子比值、晶核剂含量和钛锆比对锂铝硅透明微晶玻璃的晶化性能及主要使 用性能的影响规律的研究情况。

关键词 超低膨胀 铝硅酸盐 微晶玻璃

引 言

超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃是以 Li₂O、Al₂O₃、SiO₂ 为主要成分的玻璃经过热处理以后 形成的以β-石英固溶体为主要晶相的微晶玻璃。它具有:超低膨胀性能,热膨胀系数在 0±5 ×10⁻⁷/C以内,经过精心设计可使其在某一温度范围内达到零膨胀;良好的透明性,在可见光 区和近红外光区透光率在 85%以上;此外,与普通玻璃相比它还具有很高的热稳定性、软化温 度、硬度、抗弯强度、电绝缘性、化学稳定性等。因而它被广泛用于制造大型天文望远镜的反射 镜、激光陀螺仪、炊具、餐具、高温观察窗、代石英玻璃等,在工农业生产、人民生活和尖端技术 领域起着十分重要的作用。

虽然自 50 年代末锂铝硅微晶玻璃在美国康宁公司首先问世已经 30 多年^[1],但由于其技术上的复杂性和工艺上的难度,至今仍然只有少数发达国家的几家著名公司完全掌握超低膨胀特别是零膨胀锂铝硅透明微晶玻璃的生产技术,目前国内市场上此类产品绝大多数为进口货。以下介绍笔者研究适合我国国情的超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃组成的一些情况。

1 玻璃成分设计

超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃之所以具有超低膨胀和透明两个主要性能,根本原因在于 玻璃组成和热处理制度能保证形成以β-石英固溶体为主晶相的具有超细晶粒结构的微晶玻 璃。有关物理化学原理请见参考文献[1~4]。

为了讨论方便起见,把微晶玻璃的主要成分分为主晶相成分、玻璃相成分、晶核剂三类,分 别进行讨论。

1.1 主晶相成分

能参加β-石英固溶体的氧化物是 Li₂O、MgO、ZnO、Al₂O₃、P₂O₅ 和 SiO₂。为了使玻璃晶 化以后能达到较高的晶化程度(70%以上),获得预定的性能要求,主晶相成分的含量应尽可能 高一些,国外最高达 95.2%。但是主晶相成分特别是难熔的 Al₂O₃、SiO₂ 含量的提高,势必提高 熔制温度(国外的配方熔制温度大多在 1650℃左右),增加熔制困难。因此必须兼顾制品性能 和熔制性能,确定合理的主晶相成分含量,设计时确定为 93%左右。

为了使玻璃能够受控晶化,玻璃组成应该与主晶相的理论组成接近,但又不能完全相同。

为说明方便起见,把主晶相成分仿照β-石英固溶体的组成式写成如下形式:

 $mLi_{2-2(u+v)}Mg_uZn_vO \cdot Al_2O_3 \cdot nSi_{1-2w}Al_wP_wO_2$

把问题简化为锂(含镁和锌)铝分子比值和n值的确定。对n值的研究报导较多,实用锂铝 硅透明微晶玻璃的n值一般为 $6\sim 8^{[5]}$ 。对锂铝分子比m的研究尚未见系统报导。通过分析可 知,若m>1,晶化以后玻璃中残余较多的Li⁺、Mg²⁺、Zn²⁺,对微晶玻璃性能不利,并且Li⁺、 Mg²⁺过多,玻璃分相严重、离子扩散系数大,晶化速度过快。以前曾熔制过m=1.05的玻璃, 晶化特别快,吹泡二次挑料后就会失透。若m<1,晶化以后多余的Al₂O₃、P₂O₅、SiO₂在玻璃相 中对制品的性能有利,并且晶化速度适中,设计成分时确定m值为0.85和0.90。

最后应考虑 MgO 和 ZnO 对 Li₂O、Al₂O₃+P₂O₅ 对 SiO₂ 的取代量,这种取代可以降低原 料成本,降低液相线温度,但 MgO、ZnO 过多会使玻璃晶化时析出堇青石、尖晶石等晶相,影响 制品性能,P₂O₅ 过多挥发量增大,玻璃条纹严重,所以应统筹考虑。

1.2 晶核剂

晶核剂对超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃的性能起决定性作用。如果晶核剂含量不足,得到 的晶核数量不足,或者使β--石英固溶体晶粒生长过大引起发朦(Haze),或者晶化程度不够, 制品的热膨胀系数过高。根据研究,含有4.0%的晶核剂就可以使玻璃中生成足够数量(10²²个/m³)的晶核^[4]。试验时晶核剂含量确定为3.5%、4.0%、4.5%。

虽然 TiO₂和 ZrO₂都能促进 β —石英固溶体晶核生成的作用,但是 TiO₂还有促进 β —石 英固溶体转变为 β —锂辉石固溶体的作用,ZrO₂可以延缓 β —石英固溶体向 β —锂辉石固溶体 的转变^{[6][7]},所以从透明性考虑,ZrO₂较有利。但 TiO₂在玻璃中的溶解度比较大,较易熔制, 晶化速度也比 ZrO₂高,并且 TiO₂的价格仅是 ZrO₂的 1/4~1/5,所以实用透明微晶玻璃中常 用 TiO₂+ZrO₂复合晶核剂^{[5][8]}。试验中钛锆比(TiO₂/ZrO₂)确定为1和 1.5(见表 1)。

1.3 玻璃相成分

能够添加到锂铝硅透明微晶玻璃中,晶化后存在于玻璃相中的成分主要有 Na₂O、K₂O、 CaO、BaO、B₂O₃等。它们虽不能参加主晶相结构,但能降低液相线温度,提高形成玻璃的能力, 改进制品的某些性能,含量虽少,作用却不小。在设计成分时应注意其与主晶相成分的配合,不 生成影响制品性能的第二晶相,此外还应注意制品的化学稳定性、电绝缘性、光学性质等。

编	号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O+MgO+ZnO	其它	$TiO_2 + ZrO_2$	TiO_2/ZrO_2	m
C	1	65.4	20.3	6.3	4.0	4.0	1	0.85
С	2	65.4	20. 3	6.3	4.0	4.0	1.5	0.85
С	3	65.4	20.3	6.3	3.5	4.5	1.5	0.85
C	4	65.74	20.4	6.33	4.03	3.5	1.5	0.85
С	5	65.0	20. 2	6.4	4.4	4.0	1	0 . 9 0
С	6	65.0	20. 2	6.4	4.4	4.0	1.5	0.90
С	7	65.0	20.2	6.4	3.9	4.5	1.5	0.90
С	8	65.34	20.3	6.43	4.43	3.5	1.5	0.90

表 1	玻璃设计	†组成(w	t%)ይ	有关参数

除这些主要成分外,还需引入适当的澄清剂、助熔剂。设计的玻璃组成及有关参数见表1。

2 实验

2.1 玻璃熔制

按表 1 所示组成计算配料单,用优质石英砂及 Li₂CO₃、Al(OH)₃、MgO、ZnO、ZrO₂、TiO₂ 等化工原料配制水分 5%的配合料。在硅钼棒高温炉中用 2 升熔石英陶瓷坩锅在 1570℃下保 温 12 小时,中途用刚玉搅拌器搅拌 20 分钟,得到优质玻璃液。先挑料粒拉成一些直径约 5 毫 米的圆棒,并进行吹泡试验,余下的玻璃液浇在铸铁模中制成 25×120×150 的料快,在马弗炉 内 580℃下保温 4 小时后随炉冷却后备用。

2.2 热处理

玻璃试样放在用 YCC---16 电脑程序温控仪精确控温的马弗炉内,在不同的热处理制度下 进行热处理,得到锂铝硅透明微晶玻璃。热处理制

度采用如图1所示的两段式,详情另文专述。

2.3 结构和性能研究

(1)DTA:在CRY-2 差热分析仪上进行,每 个试样重量均为 50mg,升温速度 20℃/min。

(2)XRD:在日本产 Rigaku D/max r13X 射 线衍射仪上完成,铜靶,加速电压 40KV,电流 40mA。

(3)TEM:使用 JEM—200CX 透射电子显微
镜,高压 200KV,线分辨率 1.4Å,样品制备采用
C—Pt—C 复型法。



(4) 热膨胀系数测定:在卧式石英膨胀仪上进行,测定前用 Schott ZERODUR 零膨胀微晶 玻璃进行标定。

(5)透明度:通过肉眼观察比较试样的失透现象。

3 实验结果及讨论

经热处理得到透明样品的典型热处理制度及其热膨胀系数见表 2。表 2表明,所有 8个样 品经适当热处理都有可能得到热膨胀系数极小、透明度良好的微晶玻璃。其中 C1、C2、C5 的晶 化性能及主要使用性能比较理想。X 射线衍射结果证实热处理得到透明制品的主晶相为 β-石英固溶体(图 2曲线 A、B),但由于组成的不同,它们在晶化性能上表现出很大的差异。

编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
核化温度(℃)	700	710	700	690	700	700	700	680
核化时间(h)	4	3	3	3	2	2	2	2
晶化温度(C)	780	780	780	780	770	770	770	770
晶化时间(h)	2	2	2	2	1	1	1	1
热膨胀系数(a×10 ⁻⁷ ℃ ⁻¹)	-0.2	0.8	1.2	0.9	-0.6	0	1.0	0.5

表 2 透明样品的热处理制度及其热膨胀系数

图 3 和表 3 是定量差热分析的结果。当试样的重量相同时,放热峰的形状和面积大小可以 反映玻璃的晶化速度,放热峰面积的大小表征此过程中晶化放热量即晶体密度的大小;放热峰 的高低反映在此温度下最大晶化速度的大小。从图 3 和表 3 可以看到,当晶核剂含量及比例相



同时,随着 m 值的增大,玻璃成分越接近于主晶相成分,晶化速度就越快;当 m 值、晶核剂比例 相同时,晶核剂含量越大,晶化速度就越快;当 m 值、晶核剂含量相同时,晶核剂的钛锆比越 大,晶化速度就越快。从表 2 所列的热处理数据可以看出,随着 m 值的增大,同样达到接近零 膨胀所需的核化、晶化时间显著减少。此外,在成型拉棒时,因反复重热,C6、C7 这两个试样使 挑料棒表面出现少量白色析晶,拉成的玻璃棒表面也因少量表面析晶而不太光滑,其余的试样 都没有观察到这种现象。这也说明 m 值高、晶核剂含量大、钛锆比大,晶化速度就快。

ŗ

表 3	放热峰温	度、高	度和配	577	百分	▶数
-----	------	-----	-----	-----	----	----

编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
放热峰温度(C)	915	908	875	914	902	888	861	890
放热峰高度(mm)	26	29	36	8	22	30	44	9
放热峰面积百分数(%)	80	91	96	28	88	95	100	28

表 4 所示的为核化温度在 670~710 C、晶化温度在 750~820 C内进行热处理后试样刚刚 出现发朦现象的热处理制度及其热膨胀系数。从表上可以看出,m 值越大、钛锆比越大,刚刚 出现发朦的晶化温度越低、时间越短,即玻璃越容易发朦。这里值得注意 C4、C8 这两个试样因 晶核剂不足引起的反常发朦现象。它们的透明热处理区域特别小,C8 比 C4 更小,C8 只有在



670 C、680 C核化 2 小时、770 C晶化 1 小时的试样是透明的,在其它制度下处理的试样全部出 现发朦,并且所有这些试样的热膨胀系数均比较小(0.8~2.6×10⁻¹/C)。对C8的发朦试样进 行 X 射线衍射分析(图 2 曲线 C)证实其主晶相仍是 β--石英固溶体,没有见到明显的 β--锂辉 石固溶体的衍射峰,这说明它的发朦并非像其它试样是由于 β 一石英固溶体向 β 一锂辉石固体 溶体转变(图 2 曲线 D)而引起发朦,而是由于晶核剂不足导致 β-石英固溶体晶粒过分长大, 引起较强的散射效应所致。透射电子显微镜测定 C8 在 700 C核化 2 小时、780 C晶化 1 小时的 失透试样的晶粒尺寸为 200~300nm(见图 4),证实了以上分析。

编号	- C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
核化温度(C)	700	700	700	700	700	700	700	690
核化时间(h)	3	3	3	3	2	2	2	. 2
晶化温度(C)	810	800	800	790	800	780	780	770
晶化时间(h)	2	. 2	2	2	1	1	1	1
热膨胀系数(a×10 ⁻⁷ C)	5.6	4.0	2.1	1.4	5.4	4.5	3.9	1.5

表 4 刚刚出现发朦的热处理制度及其热膨胀系数

4 结论

(1)在所研究的 8 个试样中, C1、C2、C5 三个试样的晶化 速度和主要使用性能比较理想,热处理稳定性和晶化速度各 具特色,能满足不同制品的要求。

(2)当玻璃组成的锂(含镁和锌)铝分子比值、晶核剂含 量,钛锆比较大时,玻璃的晶化速度亦比较大,反之亦然。

(3)晶核剂不足(≤3.5%)时,β-石英固溶体的晶粒生长 过大,会引起发朦;晶化速度过快容易使β-石英固溶体转变 为β--锂辉石固溶体,也会引起发朦。



C8的TME 照片(~10000)

(下转第.25页)

脉冲变压器送至 SCR 的门报。

5 抗干扰措施

为了提高系统运行的可靠性,在该电源中采取了以下抗干扰措施。

硬件方面:控制电源变压器采用有静电屏蔽的变压器,并且在电源输入端设有两级 LC 滤 波网络。为防止计算机系统前后级间的影响,在每一片集成块的电源和地之间并联一只0.47 μF 的电容,以吸收集成电路工作时产生的脉冲干扰。系统的控制部分置于接地良好的金属箱 体内,这样可以防止空间的电磁脉冲对系统的影响。

软件方面:对电流的采样采用中值滤波法,即:连续四次采样,去除最大值及最小值,取两 次中间值的平均值作为微机采样的真实数值。触发方式采用的是由两只 8253 构成的计数触发 方式,使用该触发方式可以克服外来干扰脉冲引起的误触发。当有干扰脉冲时,仅影响α值,因 此抗干扰能力特别强。

另外,还设置了软件定时监视器,其目的是防止程序因干扰而进入非程序区,造成系统运 行不正常。只要程序运行时间超过设定时间,定时监视器申请中断,使系统进入初始状态。

从该系统投运近半年的运行实践表明,系统工作正常,抗干扰能力强,控制精度高,为±3 个字,对应于主电路电流为±3.66A,大大高于0.2级。系统能够自动启停,且有过流、断流、缺 相故障报警功能,受到用户单位的欢迎,目前已经投入小批量生产。

参考文献

1 电镀原理及工艺. 單奇贤等编著. 天津科技出版社. 1993. 10

2 单片机应用系统设计.何立民编著.北京航空航天大学出版社.1990.1

(上接第10页)

参考文献

1 P. W. McMillan, Glass-Ceramics, London, Academic Press, 1964

2 泉谷彻郎.新しムかうスとその物性.东京,经营ミステム研究所.1984

3 G. Partridge and S. V. Phillips, A review of transparency in glass-ceramics, Glass Tech., 1991, 32(3):82~90

4 G. Partridge, Nucleation and crystallisation phenomena in low expansion $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics, Glass Tech., 1982, 23(3): 133~138

5 G. H. Beall, Design of glass-ceramics, Reviews of solids Science, 1989, 3(3,4): 333~354

6 Yen-Yan Hsu and Robert F. Speyer, Comparison of the effects of titania and tantalum oxide nucleating agents on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ glasses, J. Am. Ceram. Soc. 1989,72(12):2334~2341

7 Jen-Yan Hsu and Robert F. Speyer, Influences of zirconia and silicon nucleating agents on the devitrification of $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ glasses, J. Am. Ceram, 1990, 73(12): 3585~3593

8 John M. Jewell et al, Effect of heat-treatment temperature on the properties of a lithium aluminosilicate glass, J. Am. Ceram, Soc, 1991, 74(1):92~97