

文章编号 : 0253-2239(2002)07-0886-04

# 热处理对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃性质的影响

蒋亚丝

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

钟奖生 黄维彦 谢瑞虎 杨纯俊

(上海新沪玻璃厂, 上海 201800)

摘要: 测量了线性升温热处理后  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统零膨胀微晶玻璃 V02 的性质变化。在一个较小的温度区间内, 玻璃物理性质由于相变而出现显著变化。折射率增加  $175 \times 10^{-4}$ 、密度增加  $0.094 \text{ g/cm}^3$ 、热膨胀系数降低  $41 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、努普(Knoop)硬度增加 18.6 MPa、线收缩达 1.12%。短波区透射率随着热处理温度的升高先出现下降而后再次上升。实验结果为大尺寸微晶玻璃毛坯的晶化工艺过程提供有实用意义的建议。

关键词: 零膨胀微晶玻璃; 可控晶化

中图分类号: O794 文献标识码: A

## 1 引 言

以  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统为基础的微晶玻璃具有低热膨胀、高机械强度、优良的热稳定性、长期使用的尺寸稳定性和化学稳定性等优良性质。微晶玻璃的性质取决于其中的主晶相和残余玻璃相。用这一系统制成的微晶玻璃已用于炊具、餐具、电炉盖板和热交换器。以  $\beta$ -石英固溶体为主晶相的透明微晶玻璃具有接近零的热膨胀系数, 成为大型天文望远镜镜坯的首选材料。由于在可见区透明, 可对镜坯的残余内应力、气泡、条纹、折射率分布、均匀性进行测量。已制成直径达 8 m 的镜坯并提供使用<sup>[1]</sup>。早期产品为 Owens-Illinois 公司的 Cer-VitC101 微晶玻璃。目前仅 Schott 公司制造商品名为 Zerodur 的大尺寸微晶玻璃<sup>[2]</sup>。

上海新沪玻璃厂从 20 世纪 70 年代开始研制零膨胀  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统微晶玻璃, 商品名称为 V02。制成直径为 2.16 m 的镜坯。直径 1.6 m 的镜坯已在中国科学院上海天文台长期使用。最近, 为大天区面积、多目标光纤光谱天文望远镜项目 (Large Area Multiobject Fiber Spectroscopy Telescope, 简称为 LAMOST) 的需要正在制造大批口径为 1.1 m 的微晶玻璃镜坯。

本工作是用于大型天文望远镜 V02 微晶玻璃

项目的一部分。其目的是为了研究 V02 玻璃加热过程中的各种性质变化, 为大块微晶玻璃的可控微晶化过程提供参量。已有关于热处理对各种类型微晶玻璃性质影响的研究, 包括密度<sup>[3,5]</sup>、电导<sup>[5]</sup>、氦气的迁移和扩散<sup>[6,7]</sup>。本工作以零膨胀  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统微晶玻璃为对象, 涉及与镜坯使用和大块镜坯晶化工艺有关的性质。

## 2 实 验

实验样品为粗退火的 V02 基质玻璃,  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  样品用于折射率、透过光谱、密度和硬度的测量。 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  样品用于线收缩和热膨胀系数的测量。热处理在程序控制的加热炉中进行。作者之一钟奖生早期研究得出 V02 基质玻璃的核化温度为  $650^\circ\text{C}$  (V02 玻璃鉴定资料数据)。本实验的热处理温度范围从 V02 的  $T_g$  温度 (粘度为  $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  时的温度)  $650^\circ\text{C}$  开始, 到  $710^\circ\text{C}$  结束, 升温速率为  $2.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 。样品经历了核化和晶化过程。实验样品从加热炉取出后在空气中急冷, 加工后进行性质测量。折射率测量用 V 棱镜折光仪, 精度为  $2 \times 10^{-5}$ ; 可见区透过率用 Lambda9 分光光度计测量; 用测量显微镜测定热处理前后的尺寸, 并换算为长度收缩; 用排水失重法测量密度, 精度为  $0.01 \text{ g/cm}^3$ ; 用石英膨胀仪测量室温到  $400^\circ\text{C}$  的平均线膨胀系数, 升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测量精度为  $1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ; 用显微硬度计测量努普(Knoop)硬度。

### 3 实验结果和讨论

不同热处理温度下的玻璃样品的折射率  $n_d$ 、密度、收缩百分数、努普硬度和热膨胀系数分别如图 1 到图 5 所示。从中可看出, V02 基质玻璃在  $685^\circ\text{C}$  以下的物理性质基本不变, 在  $685^\circ\text{C}$  到  $690^\circ\text{C}$  范围内出现性质突变,  $690^\circ\text{C}$  以后性质趋于稳定。玻璃在微晶化后性质发生较大的变化, 折射率增加  $175 \times 10^{-4}$ 、密度增加  $0.094 \text{ g/cm}^3$ 、努普硬度增加  $11.7 \text{ MPa}$ 、线收缩达到  $1.12\%$ 。各种玻璃物理性质的变化都同步进行, 起因于玻璃的相变和微晶的生长。

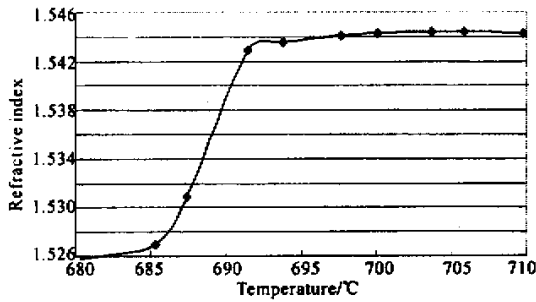


Fig. 1 Refractive index vs. temperature

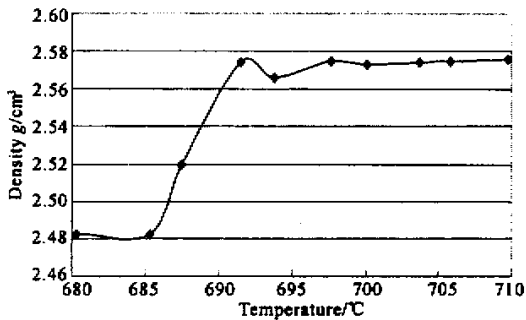


Fig. 2 Density vs. temperature

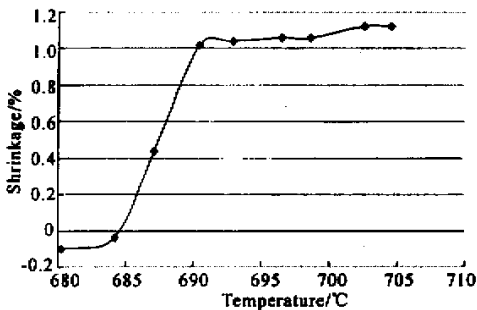


Fig. 3 Shrinkage vs. temperature

V02 类型的  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系玻璃在浇注和退火后, 玻璃内部已出现微分相现象。形成富硅的分散相和富碱的连续相, 晶核剂  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  富集

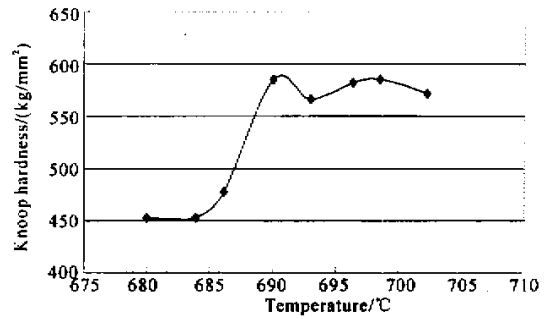


Fig. 4 Knoop hardness vs temperature

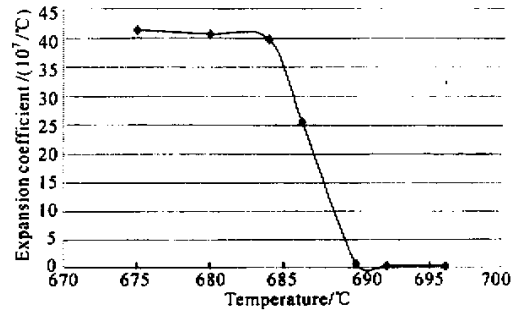


Fig. 5 Expansion vs. temperature

而出现晶核。在高于  $T_g$  的温度下, 分相过程加速进行。物理性质测定表明玻璃中的微晶相对这些性质变化的影响很小。  $685^\circ\text{C}$  到  $690^\circ\text{C}$  的性质急剧变化起因于玻璃相向  $\beta$ -石英固溶体微晶相的转化和晶体的生长。

Roy 和 Osborn<sup>[8]</sup> 测量了组成为  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-8\text{SiO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$  的玻璃向晶相转化后的性质变化, 折射率增加  $150 \times 10^{-4}$ , 密度增加  $1.7\%$ 。 Partridge<sup>[9]</sup> 也观察到  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统玻璃晶化过程中, 由于形成  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$  而出现的密度增加。我们认为, 除了晶相的形成而导致折射率和密度的增加外, 碱土金属氧化物在残余玻璃相中的富集, 也引起玻璃相的折射率和密度的增加。密度的增加引起相应的体积和长度收缩, 致密度的提高使材料的硬度增加。 Ostertag<sup>[10]</sup> 研究了锂霞石和  $\beta$ -石英固溶体的热膨胀行为, 组成为  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$   $n=4\sim 9$  的玻璃, 晶化后形成的固溶体晶胞在  $a$  轴方向的热膨胀系数为负值,  $c$  轴方向为正值。对  $n=5$  到  $7$  的组成, 晶化后微晶玻璃在室温附近的平均体积膨胀接近于零。晶化后的 V02 玻璃晶相组成为  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$  的  $\beta$ -石英固溶体, 使其具有接近于零的热膨胀系数。

不同温度下热处理的微晶玻璃在 400 nm、450 nm 和 500 nm 的透射率示于图 6。

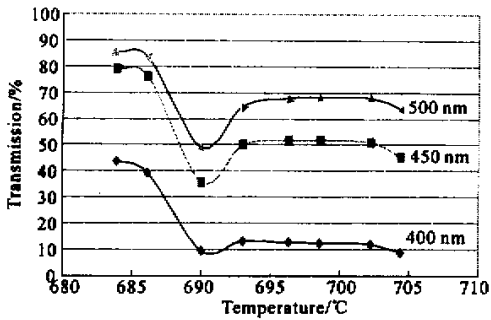


Fig. 6 Transmission vs. temperature

V02 基质玻璃在 370nm 有一截止吸收。它是作为晶核剂引入玻璃中的钛离子的吸收。钟奖生早期研究(V02 玻璃鉴定资料数据)显示淬火急冷的 V02 基质玻璃中已存在着密集的微分相现象,分散相尺寸约为 10 nm 左右。随着温度的提高,分散相中的小液滴消失,较大的液滴粗化。由于分散相的散射而导致可见光短波区光吸收的增加。随着  $\beta$ -石英固溶体的不断形成,连续相中的  $\text{SiO}_2$  含量逐渐降低,分散相参与  $\beta$ -石英固溶体的形成,分散相尺寸的减少使微晶玻璃短波区的透射率增加。晶化后微晶玻璃在短波段的光吸收主要是由微晶颗粒的散射所引起。

在本实验条件下,V02 玻璃结构在 900 °C 趋向亚稳平衡。玻璃的性质也趋于稳定。V02 玻璃的优点是在较宽的温度范围和较长的时间内保持在亚稳平衡状态。由于镜坯的尺寸较大,需要有充分的时间使镜坯各点温度一致。这一优点对制造大尺寸镜坯十分重要。

结论 研究了热处理对  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统中一种适于制造透明零膨胀微晶玻璃的性质的影响。由于相变,晶体形成和生长,在一定的温度范围内出现性质的急剧变化,在此之后玻璃处于一个比较稳定的亚稳状态。据此可以制订相应的可控晶化工艺规程。在性质突变的温度区域慢速升温以减慢微晶的

形成和晶体成长,防止剧烈收缩而产生的体积变化和变形。

V02 基质玻璃晶化前后出现较大的性质变化。一些比较容易测定的性质,如折射率和密度将可用于衡量晶化进程和晶化过程是否完成。

V02 玻璃的结构和性质在 900 °C 以后达到亚稳平衡。能在较宽的温度范围和较长时间内保持在同一种亚稳结构状态,这对大尺寸微晶玻璃镜坯的晶化是非常有用的。可克服晶化炉内由于温度分布不均匀或沿厚度方向的温度差所导致的性质不一致以获得均匀性良好的大块微晶玻璃镜坯。

作者对李家治教授在玻璃微晶化过程及动力学方面的指导致以谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Marker III A J, Fuhrmann H, Tietze H *et al.*. Lightweight large mirror blanks of zerodur. *Proc. SPIE*, 1985, **571**: 51~59
- [2] Marker III A J, Jennings D. Glass manufacturing is basic element in large optics. *Laser Focus World*, 2000, **36**(7): 67~70
- [3] Shelby J E. The effect of crystal content on the properties of Willemite glass ceramics. *J. Non-Cryst. Solids*, 1981, **43**(2): 255~265
- [4] Higby P L, Shelby J E. Properties of glass alumina composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**(12): C227~C230
- [5] Higby P L, Shelby J E. Properties of simple glass/ceramic systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**(7): 445~449
- [6] Shelby J E, Nichols M C. Effect of thermal history on the properties of a Willemite glass ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3): 200~204
- [7] Shelby J E. Helium. Migration in glass forming oxides. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**(7): 3068~3072
- [8] Roy R, Osborn E F. The system lithium metasilicate-spodumene-silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71**(6): 2086~2095
- [9] Partridge G. Nucleation and crystallization phenomena in low expansion  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass ceramics. *Glass Technology*, 1982, **23**(2): 133~138
- [10] Ostertag W, Fisher G R. Thermal expansion of synthetic  $\beta$ -spodumene-silica-solid solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51**(11): 651~654

## Effect of Heat Treatment on Properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System Glass

Jiang Yasi

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

Zhong Jiangsheng Huang Weiyan Xie Ruihu Yang Chunjun

(*Shanghai Xinhua Glass Factory, Shanghai 201800*)

(Received 27 June 2001 ; revised 26 September 2001)

**Abstract :** The physical properties of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system based zero-expansion glass ceramic of V02 have been measured during a linearly temperature raise. There is a significant change in a narrow temperature range for all physical properties caused by the phase transformation. The refractive index increases from 1.5258 to 1.5433. The density increases from 2.563 to 2.576  $\text{g}/\text{cm}^3$ . The expansion coefficient decrease from  $41.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  to near zero. The Knoop hardness increases from 57.8 MPa to 76.4 MPa. The total linear shrinkage is 1.12%. The optical transmission at short wavelength region decreases first and then increases with heat treatment temperature raise. Some useful points were suggested for controlled crystallization of large glass mirror blank.

**Key words :** zero-expansion glass ceramic ; controlled crystallization