

高硼硅玻璃材料结构及性能研究进展

陈慧^{1,2}, 孙青¹, 张俭¹, 严俊², 盛嘉伟^{1,2*}

¹浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州

²浙江工业大学温州科学技术研究院, 浙江 温州

Email: jw-sheng@zjut.edu.cn, ch15314872755@163.com

收稿日期: 2020年11月5日; 录用日期: 2020年11月19日; 发布日期: 2020年11月26日

摘要

高硼硅玻璃具有优良的化学稳定性、热稳定性和良好的机械性能, 已经广泛地应用在仪器玻璃, 防火玻璃、平板显示及太阳能电池等领域中。随着浮法技术的发展以及玻璃加工技术的进步, 高硼硅玻璃将在更多的领域得到应用。本文综述了高硼硅玻璃的研究现状, 分析了其组成、结构及热膨胀、化学稳定性等性能之间的关系, 评价了其工艺难度、应用情况等方面, 并对今后高硼硅玻璃的发展方向和突破点进行了展望。

关键词

高硼硅玻璃, 玻璃结构, 性能分析, 发展趋势

Research Progress on the Structure and Properties of High Borosilicate Glass

Hui Chen^{1,2}, Qing Sun¹, Jian Zhang¹, Jun Yan², Jiawei Sheng^{1,2*}

¹School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang

²Wenzhou Institute of Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Wenzhou Zhejiang

Email: jw-sheng@zjut.edu.cn, ch15314872755@163.com

Received: Nov. 5th, 2020; accepted: Nov. 19th, 2020; published: Nov. 26th, 2020

Abstract

High borosilicate glass has excellent chemical stability, thermal stability and good mechanical

*通讯作者。

properties, and has been widely used in instrument glass, fireproof glass, flat panel display and solar cells and other fields. With the development of float technology and the progress of glass processing technology, high borosilicate glass will be applied in more fields. This paper reviews the research status of high borosilicate glass, analyzes the relationship between its composition, structure, thermal expansion, chemical stability and other properties, evaluates its process difficulty, application and other aspects, and forecasts the development direction and breakthrough points of high borosilicate glass in the future.

Keywords

High Borosilicate Glass, Glass Structure, Performance Analysis, Development Trend

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着电子、生物、安全、新能源、建筑防火和航空航天等领域的发展,对相关的玻璃材料提出了更高的要求。现阶段,玻璃朝着多规格、多功能、大尺寸、大规模、高质量的方向发展。相比于钠钙硅系统玻璃,高硼硅玻璃由于其特殊的组分而具有诸多优良的性能,有着更大的发展空间,世界各国也投入了更多的财力物力进行高硼硅玻璃的研发工作。

以 SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O 为基本构成组分的玻璃称为硼硅酸盐玻璃。当组分中 $\text{SiO}_2 > 78\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 > 10\%$ 时为高硅硼玻璃,其性能上具有非常明显的优势。该玻璃体系具有极低的热膨胀系数,良好的热稳定性、化学稳定性和机械性能,还具有适应性强、成本低等优点,有着很大的发展空间。然而目前该系统的玻璃仍主要应用在仪器玻璃、器皿玻璃等非平板领域,这是由于高硼硅组分的特殊性,玻璃中网络形成体氧化物含量高,致使其澄清难,易分相,熔化温度高、高温粘度大等诸多问题,导致高硼硅玻璃难以满足浮法生产工艺,限制了其优良性能的完全发挥和大规模的高效稳定生产,极大的阻碍了其推广应用[1][2]。现今,国内外众多科研工作者致力于攻克高硼硅酸盐玻璃在浮法工艺生产上的困难,推动硼硅酸盐玻璃向多元化发展。若能实现浮法大规模生产高硼硅玻璃,则其应用领域可以扩展到建筑防火,液晶显示器,以及太阳能电池等领域[3][4][5]。

本文针对高硼硅玻璃的组成、结构和性能及研究应用现状进行了介绍,并对下一步高硼硅玻璃的研究方向进行了展望。

2. 高硼硅玻璃材料体系的分类与研究现状

高硼硅玻璃主要分为不含碱金属氧化物的硼硅酸盐玻璃,以及含碱硼硅酸盐玻璃两大类。含碱硼硅酸盐玻璃多用于结构复合材料的纤维、密封剂、光学和光致变色组件等。而不含碱金属氧化物的硼硅酸盐玻璃体系更加适合用于平板显示器的基板。当前,高硼硅玻璃体系中,研究方向主要有钠硼硅玻璃体系、含碱铝硼硅玻璃体系、无碱铝硼硅玻璃体系和含多元碱的硼硅酸盐玻璃体系等。常见高硼硅玻璃的组成范围是(wt%): SiO_2 : 78%~85%, B_2O_3 : 10%~15%, Al_2O_3 : 0%~5%, R_2O : 4%~10%, RO: 0%~5%。几种典型的高硼硅玻璃成分见表 1。

Table 1. Several typical chemical compositions of high borosilicate glass (wt%)
表 1. 几种典型的高硼硅玻璃化学组成(wt%)

Serial number	Name	Chemical composition						
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
1	美国 Pyrex-70	81.0	13.0	2.0	4.0	/	/	/
2	中国 BG95	79.0	12.5	2.0	6.0	/	/	/
3	中国 BJTY	80.5	12.9	2.4	4.2	/	/	/
4	中国 GG17	80.5	12.7	2.0	4.0	0.4	0.35	0.12
5	美国 Hysil	80.6	12.2	2.7	4.15	/	0.12	/
6	德国 Resotherm	78.25	12.18	2.74	5.39	0.41	/	/
7	日本 H32	81.0	13.0	2.0	4.0	/	/	/
8	法国 Sovirel	80.0	13.0	2.25	3.5	1.15	/	/

2.1. 高硼硅玻璃的结构与性能

2.1.1. 钠硼硅(SiO₂-B₂O₃-Na₂O)玻璃体系结构与性能

钠硼硅玻璃的基本组成为 SiO₂、B₂O₃、Na₂O。SiO₂ 属于网络形成体氧化物，在玻璃网络结构中起骨架作用；B₂O₃ 也是硼硅酸盐玻璃的网络形成体氧化物，能改善玻璃的热稳定性和化学稳定性，还有高温助熔的作用，降低玻璃的高温粘度。但单独只含有 B₂O₃ 和 SiO₂ 成分的溶体，由于它们的结构不同，B₂O₃ 溶体为层状结构，SiO₂ 溶体为架状结构，难以形成均匀一致的溶体，容易导致玻璃分层分相。从高温冷却的过程中，将各自富集成一个体系，形成互不溶解的两层玻璃。当加入 Na₂O 后，硼的结构会发生变化，Na₂O 是网络外体氧化物，能提供游离氧，破坏硅氧骨架结构，使硼氧三角体[BO₃]转变为硼氧四面体[BO₄]，使硼的结构从层状结构向架状结构转变，为 B₂O₃ 和 SiO₂ 提供了重组机会，利于形成均匀一致的玻璃[6]。

国内外学者对钠硼硅玻璃的结构展开了大量得研究[7] [8]。通过核磁共振方法对钠硼硅玻璃体系进行了研究，构建了与[BO₄]四面体百分数及[BO₃]三角体所含非桥氧数相关的结构模型。认为 Na₂O/B₂O₃ < 0.5 (摩尔浓度)时，三元 SiO₂-B₂O₃-Na₂O 玻璃体系可认为时二元钠硼酸盐玻璃稀释于 SiO₂ 系统中；当 Na₂O/B₂O₃ > 0.5 (摩尔浓度)时，多余的 Na₂O 将会形成[BSi₄O₁₀]⁻，在过程中，Na⁺离子仍位于硼酸盐网络中，只有当所有的[SiO₄]都参与到[BSi₄O₁₀]⁻单元的形成中，多余 Na⁺离子才进入硅酸盐网络中。Dell [9] 等人也采用 ¹¹B 核磁共振技术分析 SiO₂-B₂O₃-Na₂O 的结构。发现加入足够的 Na₂O，四配位硼会被破坏，生成带有一个或两个非桥接氧的硼，过程的起始点和速率都取决于二氧化硅的含量。根据附加 Na₂O 的比例原子共享的概念，提出了一种新的结构模型(R = Na₂O/B₂O₃, K = SiO₂/B₂O₃)。

El-Egili [10]等人利用红外光谱研究了 SiO₂-B₂O₃-Na₂O 玻璃体系结构，研究发现与之前的 Bray 模型类似，加入的 Na₂O 首先用于使[BO₃]转变成[BO₄]，Na⁺进入硼酸盐网络结构中，多余的 Na₂O 会作用于 Si 网络中产生非桥氧，使得 B-Si 网络混合程度提高。Du [11]等人采用 ¹¹B、¹⁷O 三量子魔角旋转核磁共振等手段对 SiO₂-B₂O₃-Na₂O 进行结构分析。发现 SiO₂-B₂O₃-Na₂O 玻璃体系中[BO₄]四面体及非环的[BO₃]三角体倾向于与 Si 网络结合，而[BO₃]环倾向于与 B 网络结合。

目前，钠硼硅玻璃体系结构模型研究已经较为完善，其中 Dell 等人提出的 NBS 结构模型(R = Na₂O/B₂O₃, K = B₂O₃/SiO₂)获得了较大的认可，近年来随着各类光谱技术的发展对其模型也进行了修改核完善。要使得钠硼硅玻璃适合大规模工业化生产，需要使其产品能够满足使用要求，其结构与性能就均

需要达到生产与使用的要求。

在钠硼硅玻璃的结构与性能中, R ($R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$) 是一主要的参数。优化 R 系数, 使得玻璃的综合性能最佳。在钠硼酸盐玻璃中逐渐加入 Na_2O , $[\text{BO}_3]$ 转变成 $[\text{BO}_4]$ 的含量也会越来越大。 $[\text{BO}_4]$ 带负电荷不能直接相连, 一个 $[\text{BO}_4]$ 只能通过 4 个 $[\text{BO}_3]$ 连接起来, 形成 $[\text{BO}_4]-4[\text{BO}_3]$ 结构, $[\text{BO}_4]$ 还可以和 $[\text{SiO}_4]$ 相连, 形成 $[\text{BO}_4]-4[\text{SiO}_4]$ 结构, 使断裂的硅氧键连接, 同时还可能形成 $[\text{BO}_4]-3[\text{BO}_3]-[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_4]-2[\text{BO}_3]-2[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_4]-[\text{BO}_3]-3[\text{SiO}_4]$ 结构基团。随着 B_2O_3 含量的增加, 玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 的数量逐渐减少, $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的数量逐渐增加, 尤其是当其以 $[\text{BO}_4]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 共同组成结构网络时, 会使玻璃网络的完整性和紧密程度增加。但当 B_2O_3 加入量超过一定限度时, 它不以硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 而以硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 出现于玻璃结构中, 使硼的结构从架状结构向层状结构转变, 降低了玻璃的网络连接程度, 因此, 结构和性质发生逆转现象。出现硼反常现象, 玻璃的各种性能会出现一定的极值, 密度、硬度、折射率、化学稳定性等会达到极大值; 热膨胀系数出现极小值, 而介电损耗、表面张力以及电导不会出现极值情况。

2.1.2. 铝硼硅($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$)玻璃体系结构与性能

在铝硼硅玻璃体系中, B 和 Al 在玻璃中都有两种不同的配位形式, 四配位的铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 和硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 是玻璃网络形成体, 六配位的铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 和三配位的硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 是玻璃网络外体。铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$, 能与硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 形成统一的网络, 将断网重新连接起来, 使玻璃的结构更加紧密[12]。在铝硼硅玻璃中, 由于 Al^{3+} 和 B^{3+} 都有与游离氧结合的倾向, 导致玻璃出现“硼-铝反常”现象[13]。

高硼硅玻璃“硼-铝反常”现象与玻璃中自由氧的充足程度有关, 当有充足的游离氧时, B^{3+} 和 Al^{3+} 全部以 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 的形式进入 SiO_2 网络结构中; 随着 Al_2O_3 逐渐增加, 游离氧相对较少, 不足以提供所有的 Al^{3+} 和 B^{3+} 转化为 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$, 由于 Al^{3+} 核电荷数比 B^{3+} 大, 具有更大的电场强度, 与游离氧的结合能力更强, Al^{3+} 将优先与游离氧结合成 $[\text{AlO}_4]$ 进入 SiO_2 网络结构中, 剩下的游离氧只能与部分 B^{3+} 结合成 $[\text{BO}_4]$ 进入 SiO_2 网络结构中, 未与游离氧结合的 B^{3+} 则以 $[\text{BO}_3]$ 的形式成为网络外体。若玻璃中游离氧严重不足, 只有部分 Al^{3+} 与游离氧结合成 $[\text{AlO}_4]$ 进入 SiO_2 网络结构中, 剩余的部分 Al^{3+} 和全部的 B^{3+} 将以 $[\text{AlO}_6]$ 和 $[\text{BO}_3]$ 的形式作为网络外体存在[14] [15] [16]。由于“硼-铝反常”现象存在, 氧化铝对玻璃结构和性能的影响是完全不同的, 甚至会起到相反的作用。

无碱铝硼硅酸盐玻璃含有复杂的多组分组合物, 并且含有 Al、Si 和 B 作为形成网络的阳离子, Ca、Mg、Sr 和 Ba 等作为网络改性阳离子。各种网络改性剂都会网络形成离子的协调及其连接产生影响, 其的网络结构也更为复杂。

Wu 等人[17]利用固体核磁共振研究不同网络修饰体阳离子对铝硼硅玻璃结构的影响, 发现 $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 比例对于 B 和 Al 存在的配位形式的影响, 首先向 Al 网络提供于游离氧, 随着 $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 的增加, 会将四配位硼转化为三配位硼。Ollier 等人[18]研究了混合 Na-K 及 Na-Li 的铝硼硅玻璃的结构, 发现混合碱会影响玻璃网络聚合程度, 在 Na-K 及 Na-Li 混合情况下, Na_2O 相对浓度的增加会提高玻璃网络聚合程度。

在铝硼硅玻璃的结构与性能中, 铝硅比 n ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) 是一主要的参数。随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃结构中 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 是逐渐减少的, Al^{3+} 优先与自由氧结合形成 $[\text{AlO}_4]$, 使 $[\text{BO}_4]$ 相应减少而 $[\text{BO}_3]$ 则增多。由于 Al_2O_3 代替 SiO_2 后, $[\text{AlO}_4]$ 增多, $[\text{SiO}_4]$ 减少, 铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 较硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的体积要大, 因而结构疏松空隙大, 这样会导致热膨胀系数增大。另一方面, 由于 $[\text{BO}_4]$ 相应减少而 $[\text{BO}_3]$ 则增多, 会使玻璃的网络连接程度降低, 相应的粘度会变小, 同样导致热膨胀系数增大, T_g 和膨胀软化温度 T_d 减小, 玻璃的化学稳定性也随着下降[19]。

2.1.3. 其他硼硅玻璃体系结构与性能

锂硼硅酸盐系、钡硼硅酸盐系、锌硼硅酸盐系和钾硼硅酸盐系等高硼硅玻璃体系，也因具有较好的流变特性、较低的热膨胀系数以及较低的介电常数等高性能，成为近来研究的热点。适合于制备 LTCC 基板材料，也适合对铁氧体材料进行掺杂，制备介电常数更低、热膨胀系数更小的玻璃材料。

2.2. 高硼硅玻璃的研究现状

与普通品种玻璃相比较，高硼硅玻璃具有优异的热学性能、光学性能、化学性能和良好的机械性能[20]。具体性能特点见表 2。目前，高硼硅玻璃已经在仪器玻璃、器皿玻璃等领域获得了广泛的应用。随着玻璃的电熔窑技术、全氧燃烧熔化技术的提高和浮法工艺成形技术的采用，高硼硅玻璃将大规模应用在防火玻璃、平板显示和太阳能领域[21]。

Table 2. Performance characteristics of high borosilicate glass

表 2. 高硼硅玻璃的性能特点

Performance	Characteristic
热学性能	热膨胀系数低，较强的热稳定性，耐高温性能和抗热冲击性能优异，可被应用于器皿炊具、建筑防火等领域。
光学性能	较低的荧光性能、较高的平面完整度和较好的透光性能。可被应用在电泳、光学、光子学和光电学等领域。
化学性能	化学稳定性优异，具有较好的抗酸抗碱性和抗水解性。
机械性能	低密度、高硬度，以及很高的抗冲击强度，能有效的防止玻璃刮痕，可用做建筑玻璃，防弹玻璃和装甲车玻璃等，应用在夹层、叠层领域中，有效的降低生产成本、重量和体积。

但由于高硼硅玻璃组分的特殊性，使得浮法技术制备高硼硅玻璃具有难度，具体表现如下：

(1) 熔制温度高，高温粘度大，澄清困难。由于高硼硅玻璃中具有很高的二氧化硅含量，使得玻璃高温粘度很大，具有很高的熔制温度。其熔化温度可达 1680℃ 以上，工作温度可达 1250℃ 上。熔化温度高加大了玻璃熔化澄清的难度，高温粘度大也使得玻璃的澄清过程迟缓，对玻璃成品质量造成影响，同时澄清时间长也影响熔化率。

(2) 氧化硼挥发严重。高硼硅玻璃中 B_2O_3 含量超过 10%，作为玻璃形成氧化物的主要组成部分，但在玻璃熔制过程中，容易挥发。硼挥发对玻璃成分产生变化，使得实际组成与设计组成不符，造成玻璃的使用性能和工艺性能发生变化。同时，硼挥发在实际的生产过程中，会侵蚀窑炉，缩短了窑炉使用寿命。

(3) 玻璃易分相。高硼硅酸盐玻璃中，作为玻璃形成体的氧化硼和氧化硅，在玻璃形成的过程中，相互争夺自身周围的网络外体氧化物，最终形成富硅相和富硼相，造成玻璃分相，影响产品的性能。特别是长期生产过程中，在热工设备的特定温度段，这种富集倾向会加剧。

高硼硅熔体高温粘度大，难以澄清，硼挥发严重，玻璃易分相等问题是目前研发应用中遇到的最主要的问题。这些问题极大地限制了其优良性能的完全发挥和大规模的应用；同时也对耐火材料和加热元件提出了更高的要求。国内外学者对高硼硅玻璃的开发中遇到的问题展开了大量的研究[22] [23]。

李青等人[24]通过优化玻璃组成来改善高硼硅玻璃的黏温特性，研究了 Al_2O_3/SiO_2 比变化对黏温特性的影响，发现随着铝硅比 $n (Al_2O_3/SiO_2)$ 逐渐增加，玻璃网络中非桥氧减少，导致退火点(T_a)和应变点(T_{st})不断升高；同时，在高温下，熔化温度(T_m)和成型温度(T_f)呈现下降趋势。王衍行等人[25]研究发现随着 $n(B_2O_3)/n(SiO_2)$ 增大，玻璃粘度减小，而膨胀系数增大。刘小青[26]和朱奎[27]等人研究发现 Al_2O_3 含量对玻璃高温粘度影响很大，随着 Al_2O_3 的增加，玻璃的高温粘度增大，熔制温度提高，但低温粘度减小。

众多研究人员尝试了添加不同种类、含量的助熔剂对玻璃的粘度和性能的影响。王衍行和高景德等

人[25][28]研究通过引入高温助熔剂(Li_2O 、 ZnO 、 CaO)来调控玻璃粘度,发现 Li_2O 具有助熔作用,可显著降低玻璃粘度。 ZnO 也表现出助熔效果,但比 Li_2O 作用弱。 CaO 取代 Na_2O 时,玻璃高温粘度变化较小,而低温粘度明显增大。Wen [29][30]在封装电池用硼硅酸盐玻璃中引入适量的 Bi_2O_3 ,使得玻璃熔体粘度的下降。 Bi^{3+} 也是高场强离子,其在高温状态下的极化作用也能使玻璃熔体的粘度降低。日本专利中介绍了加入 Bi_2O_3 的高硼硅酸盐玻璃组分,其 Bi_2O_3 质量百分比大致在1.0%~2.5%之间。引入少量的 TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 和 La_2O_3 也可降低玻璃粘度[31][32]。

王倩、应浩等人进行了高硼硅玻璃的澄清剂研究[33],研究了不同澄清剂(NaCl 、 CeO_2)对于高硼硅玻璃结构和性能的影响,同时也对复合澄清剂进行了一定的研究工作, NaCl 主要用于消除玻璃中的大气泡,而对于较小的气泡,作用并不明显。若 NaCl 过量,还会导致玻璃因澄清过度而乳浊。稀土 CeO_2 是一种强氧化剂,它在高温下能分解释放出一定的 O_2 ,进入玻璃液的气泡内,促使气泡体积增大,加速上升,达到玻璃澄清的目的。但 CeO_2 不能单独做澄清剂,只能与其它澄清剂(NaCl 、 KNO_3 或 Na_2SO_4)共同起作用。 La_2O_3 的澄清效果 CeO_2 有所提高,在剂量较小的情况下,就几乎观察不到微小气泡。继续增加 La_2O_3 含量,微小气泡明显增加,澄清效果反而下降。玻璃中加入 La_2O_3 ,还可以提高化学稳定性,降低热膨胀系数,增加玻璃抗水性,提高玻璃折射率和降低色散。对高硼硅玻璃澄清剂的选择提供了很强的指导意义。

已有学者对硼挥发的机理和部分工艺因素进行了研究,目前主要通过组分控制结合熔制工艺调控使硼挥发降到最低。朱奎[34]等人通过不同的氧化硼引入原料(硼酸、硼酐、零水硼砂、五水硼砂、十水硼砂)和不同加料起始温度,研究其对玻璃硼挥发的影响。研究发现选用零水硼砂时,玻璃的硼挥发最少,高温粘度最小;增加加料起始温度时,硼挥发明显减小。万军鹏[35]等人研究了升温速度和保温时间对硼挥发的影响。发现升温速度越快,保温时间越短,即熔制所用时间越少时,硼挥发越少。在高于 1100°C 的温度下放入配合料进行熔化时,可以有效减少硼挥发。

此外,近几年对高硼硅玻璃的分相过程也进行了深入的研究:热处理过程中,分相温度越低,分相时间越长,分相程度越严重, $[\text{BO}_3]$ 向 $[\text{BO}_4]$ 的转变越大。但目前仍未找到减少硼硅酸盐玻璃分相的有效方法和措施,主要通过控制生产中各个阶段的温度制度和玻璃的化学组成来避免分相。

3. 高硼硅玻璃材料研究发展方向

从高硼硅玻璃的研究现状可知,高硼硅玻璃在光学性能、机械性能、化学性能以及热学性能方面在诸多材料中脱颖而出,其应用领域从实验室用仪器玻璃到建筑用防火玻璃;从日常生活用器皿炊具玻璃到特种显示器玻璃;从普通化工领域到精密光电学领域。领域之广、范围之深是其它品种玻璃所不可比拟的。高硼硅酸盐玻璃受到世界各国科技工作者极高的关注。随着耐火材料性能的提高、玻璃电熔窑技术的发展以及玻璃加工技术的进步,将使浮法生产高硼硅玻璃技术得到迅速发展,使其优异性能得以充分发挥成为可能,但目前,国内外也只有少数企业实现了微浮法生产高硼硅玻璃,对于这高硼硅玻璃体系的研究还不够成熟,对于浮法生产过程中存在高温粘度大,难以澄清,硼挥发严重,玻璃易分相等问题,还未能有效的解决。在高硼硅玻璃现有研究基础上,可以考虑在以下方面突破:

(1) 优化高硼硅玻璃组成,选择合适的组分引入原料,在玻璃组分中引入一定的碱土金属氧化物、稀土氧化物,或进行量子掺杂[36][37][38]。成分决定了玻璃的基团结构,而基团结构最终决定了玻璃各项性质,通过组分多元化来改善玻璃高温粘度高,熔制温度高,硼挥发及玻璃的分相等问题。

(2) 探寻新型多元复合澄清剂,澄清剂可由单一组分往多组分复合澄清剂发展。

(3) 优化微型浮法技术,调整浮抛介质、浮法保护气氛等,引入新型澄清技术来降低玻璃澄清温度,采用减压澄清新技术,亦可能得到澄清与均化效果优异的高硅硼玻璃。

4. 结论

高硼硅玻璃具有热膨胀系数低、透光性好、化学稳定性强等许多优良的性能,在诸多领域得到了广泛的应用和发展。本文列述了典型的高硼硅玻璃体系,介绍了研究现状与体系特点,分析了其组成、结构和性能之间的关系,对其进行浮法工艺难度进行分析,主要是在高温粘度大,难以澄清,硼挥发严重,玻璃易分相等问题上,在现有的研究基础上可以通过引入碱土金属氧化物、稀土氧化物,优化玻璃成分组成以及采用多元复合澄清剂和新型澄清技术,同时对微型浮法技术进行完善。

随着耐火材料性能的提高、玻璃电熔窑技术的发展以及玻璃加工技术的进步,将使浮法生产高硼硅玻璃技术得到迅速发展,使其优异性能得以充分发挥成为可能,其应用领域将得到极大的拓宽和深入。

基金项目

浙江省自然科学基金(LY18E020014, LY18E020015);温州市科技计划项目(G20180003, N20190008)。

参考文献

- [1] Windisch, C.F., Pierce, E.M., Burton, S.D., *et al.* (2011) Deep-UV Raman Spectroscopic Analysis of Structure and Dissolution Rates of Silica-Rich Sodium Borosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, 2170-2177. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.046>
- [2] 田英良, 张磊, 戴琳, 等. TFT-LCD 基板玻璃化学组成的发展状况与展望[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1348-1352.
- [3] Jouglard, D., Neyret, M., Del Campo, L., *et al.* (2018) Electrical Property Investigations and Microstructure Characterization of a Nuclear Borosilicate Glass Ceramic. *Journal of Nuclear Materials*, **510**, 27-37. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.053>
- [4] Kang, S., Wang, X., Xu, W., *et al.* (2017) Effect of B₂O₃ Content on Structure and Spectroscopic Properties of Neodymium-Doped Calcium Aluminate Glasses. *Optical Materials*, **66**, 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.021>
- [5] Yin, H., Yang, C., Gao, Y., *et al.* (2018) Fabrication and Characterization of Strontium-Doped Borate-Based Bioactive Glass Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Journal of Alloys and Compounds*, **743**, 564-569. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.099>
- [6] 何峰, 房玉, 刘佳, 等. B₂O₃ 对硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(2): 1-4.
- [7] Dhara, A., Mishra, R.K., Shukla, R., *et al.* (2016) A Comparative Study on the Structural Aspects of Sodium Borosilicate Glasses and Barium Borosilicate Glasses: Effect of Al₂O₃ Addition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **447**, 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.040>
- [8] Moesgaard, M. and Yue, Y. (2016) Compositional Dependence of Fragility and Glass Forming Ability of Calcium Aluminosilicate Melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**, 867-873. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.004>
- [9] Dell, W.J., Bray, S.J. and Xiao, S.Z. (1983) ¹¹B NMR Studies and Structure Modeling of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glasses of High Soda Content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **58**, 1-16. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90097-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90097-2)
- [10] El-Egili, K. (2003) Infrared Studies of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ and Al₂O₃-Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glasses. *Physics B: Condensed Matter*, **325**, 340-348. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01547-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01547-8)
- [11] Du, L.S., Jonathan, F. and Stebbins (2003) Solid-State NMR Study of Metastable Immiscibility in Alkali Borosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **315**, 239-255. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01604-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01604-6)
- [12] Da Silva, R.C., Kubaski, E.T., Tenório-Neto, E.T., *et al.* (2019) Foam Glass Using Sodium Hydroxide as Foaming Agent: Study on the Reaction Mechanism in Soda-Lime Glass Matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **511**, 177-182. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.003>
- [13] 韩娟, 何峰, 梅书霞, 等. Na₂O/B₂O₃ 对硼硅酸盐玻璃结构与性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(3): 13-17.
- [14] 郭宏伟, 赵聪聪, 池龙兴, 等. Al₂O₃ 含量对无碱铝硼硅玻璃网络结构的影响[J]. 玻璃, 2019, 46(4): 1-7.
- [15] Yin, H., Gao, Y., Gong, Y., *et al.* (2018) Wavelength Dependence of Tb³⁺ Doped Magneto-Optical Glass Verdet Constant. *Ceramics International*, **44**, 10929-10933. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.156>
- [16] Lacombe, M., Rice, D. and Stebbins, J.F. (2016) Network Oxygen Sites in Calcium Aluminoborosilicate Glasses: Re-

- sults from $^{17}\text{O}\{^{27}\text{Al}\}$ and $^{17}\text{O}\{^{11}\text{B}\}$ Double Resonance NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **447**, 248-254. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.024>
- [17] Wu, J. and Stebbins, J.F. (2009) Effects of Cation Field Strength on the Structure of Aluminoborosilicate Glasses: High-Resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{23}Na MAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**, 556-562. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.025>
- [18] Ollier, N., Charpentier, T., Boizot, B., *et al.* (2004) A Raman and MAS NMR Study of Mixed Alkali Na-K and Na-Li Aluminoborosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **341**, 26-34. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.05.010>
- [19] 李秀明, 赵高凌, 刘史敏, 等. 低铝高硼硅玻璃基本形成过程及性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(5): 855-857.
- [20] Poulain, G., Blanc, D., Focsa, A., *et al.* (2012) Selective Laser Doping from Boron Silicate Glass. *Energy Procedia*, **27**, 455-459. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.07.093>
- [21] Morin, E.I., Wu, J. and Stebbins, J.F. (2014) Modifier Cation (Ba, Ca, La, Y) Field Strength Effects on Aluminum and Boron Coordination in Aluminoborosilicate Glasses: The Roles of Fictive Temperature and Boron Content. *Applied Physics A*, **116**, 479-490. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8369-4>
- [22] 何峰, 平财明, 郑媛媛, 等. $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$ 对高硼硅酸盐玻璃粘度和热学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6): 1022-1025.
- [23] Geisler, T., Nagel, T., Kilburn, M.R., *et al.* (2015) The Mechanism of Borosilicate Glass Corrosion Revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **158**, 112-129. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.039>
- [24] 李青, 张广涛, 李赫然, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 摩尔比对无碱铝硼硅酸盐玻璃黏温特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1516-1522.
- [25] 王衍行, 祖成奎, 陈江. 组成对高硼硅玻璃粘度和膨胀系数的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(21): 2985-2988.
- [26] 刘小青, 何峰, 房玉. 硼硅酸盐玻璃结构与其熔体性质研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(5): 804-807+813.
- [27] 朱奎, 程金树, 陆平, 等. Al_2O_3 对硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 396-400.
- [28] 高景德, 王祥珩, 王祥珩, 等. Li_2O 对硼硅酸盐玻璃结构与性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(5): 15-20.
- [29] Song, S., Wen, Z., Liu, Y., *et al.* (2011) Bi-Doped Borosilicate Glass as Sealant for Sodium Sulfur Battery. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, 3074-3079. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.014>
- [30] Song, S., Wen, Z., Zhang, Q., *et al.* (2010) A Novel Bi-Doped Borosilicate Glass as Sealant for Sodium Sulfur Battery. Part 1: Thermophysical Characteristics and Structure. *Journal of Power Sources*, **195**, 384-388. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.041>
- [31] 李雄伟, 王觅堂, 李梅, 等. Y_2O_3 对铈硼硅玻璃化学稳定性和结构的影响[J]. 稀土, 2016, 37(6): 39-45.
- [32] 刘尧龙, 陆平, 程金树. ZrO_2 对高硼硅玻璃高温粘度和表面张力的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2777-2780+2786.
- [33] 王倩, 应浩, 韩高荣. 高硼硅玻璃的复合澄清剂研究[J]. 玻璃, 2006(1): 6-10.
- [34] 朱奎. 高硼硅防火玻璃的组成、结构和性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [35] 万军鹏. 浮法硼硅酸盐平板玻璃组成、结构与性能的研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [36] 许周速, 程成. CdSe 量子点掺杂硼硅酸盐玻璃的光学性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1529-1534.
- [37] Xu, Z., Liu, X., Jiang, C., *et al.* (2018) Effect of Topological Structure on Photoluminescence of PbSe Quantum Dot-Doped Borosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **101**, 1508-1515. <https://doi.org/10.1111/jace.15331>
- [38] Cheng, C., Wang, F. and Cheng, X. (2020) PbSe Quantum-Dot-Doped Broadband Fiber Amplifier Based on Sodium-Aluminum-Borosilicate-Silicate Glass. *Optics & Laser Technology*, **122**, Article ID: 105812. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105812>