

硼酸盐在玻璃中的应用

简介

以硼酸盐的形式添加氧化硼，在玻璃生产中发挥着重要作用，这是因为氧化硼所起的作用无法用其他方式代替或者要付出很高的成本。在需要限制碱添加的情况下，它用作助熔剂以降低加工温度。例如，在需要低热膨胀性以实现耐热冲击性时，或需要高化学稳定性或低导电率时。

硼酸盐在玻璃领域有三大应用，即隔热玻璃棉、纺织玻璃纤维和硼硅酸盐玻璃，除此之外还有很多其他用途的玻璃。

绝缘纤维玻璃或玻璃棉是建筑行业中使用的主要绝缘材料之一。它由从熔融玻璃中纺出的极细纤维组成，目的是捕集并保持空气。将硼酸盐加入配方中的目的是有助于熔融，抑制失透和提高成品的耐水性。硼酸盐还能确保绝缘纤维玻璃在长时间压缩后充分恢复，以节省运输费用。

玻璃的另一个主要应用是生产纺织纤维玻璃，也被称为连续丝束纤维玻璃。最初，这些玻璃用于电子电器目的，含钠量低至关重要。如今，它们的主要应用是塑料增强材料，但仍然需要控制为低钠含量。

硼硅酸盐玻璃是一般分类，指的是共同特点为 B_2O_3 含量相对较高的玻璃。硼酸盐使硼硅酸盐玻璃具有许多独特的性质：耐热冲击性、耐化学性、耐水性和增加物理强度。用途包括耐热炊具、实验室器皿、药品容器、照明灯具和玻璃管。核废料封装依靠的是硼硅酸盐玻璃的高化学稳定性。

还有部分硼酸盐用于其他玻璃制品，例如容器玻璃和艺术玻璃。光学玻璃、微球、玻璃陶瓷、“Vycor”玻璃、密封玻璃料和用于太空探索应用的高科技玻璃都依靠硼来帮助熔融或微调最终产品的特性。

隔热纤维玻璃

隔热纤维玻璃 (IFG) 由混合的直弯玻璃纤维组成，是建筑行业中使用的主要绝缘材料之一。少量用于工业应用以及专业绝缘 (汽车和家电)。IFG 由直径为 5 微米的纤维组成，这些纤维是从通常在所有电炉或气炉中生产的熔融玻璃中纺出的。纤维的目的是截留空气并减少红外辐射的传输，从而抑制热量和声音的传递。IFG 的两种功能的有效性取决于纤维直径、体积密度以及材料厚度。通过增大绝缘材料的密度，增加厚度和减小纤维直径，可以改善 IFG 的声学特性。

玻璃棉中的硼酸盐含量通常为 4-7% B_2O_3 。虽然也可以使用硼钠钙石等矿物硼酸盐，但在配料中以五水硼砂 (例如 Neobor®) 的形式添加硼酸盐。

配制玻璃棉的目的是满足对生产工艺和成品的特性要求。Cr/Ni 超合金喷丝部件能够生产出优质的不连续纤维，直径约为 5 微米，这些是生产有效的隔热和隔音材料所需的纤维。喷丝部件的温度上限通常为 1050°C。

配制这种玻璃时使其纤维化粘度 ($T_{vis=log3}$) 为 1050°C，液相线温度为 100°C 或更低。这样做是为了防止熔体在喷丝机孔中结晶，这个温度对于保持生产能力至关重要。由于纤维易受大气湿气的侵蚀，因此必须控制纤维的耐水性。阁楼隔热材料等产品在压缩后进行包装，因此需要在安装过程中恢复到设计厚度。湿气侵蚀会导致纤维断裂和纤维-树脂粘合剂失效，从而导致恢复性偏差。在玻璃中使用 B_2O_3 对于防止这些产品失效形式至关重要。另外，硼酸盐还能通过增加玻璃的 IR 吸收来改善绝缘材料的热特性。这样可以在保持热性能的同时降低产品密度，从而通过减小玻璃与产品的比率来有效提高生产能力。玻璃的 B_2O_3 配方含量范围很广，可根据成本和生产需求选择合适的配方。 B_2O_3 还有助于提高纤维在肺液中的溶解度，从而在吸入时提高安全性。

纺织纤维玻璃

连续纤维用于制造复合材料(玻璃纤维增强塑料), 机织物用于电气和防火应用。最常见的形式是 E-玻璃, 它是一种铝硼硅酸钙。纤维直径通常在 7 至 25 微米的范围内。这实质上是一种低碱或无碱玻璃, 兼具良好的抗拉强度和耐用性。 B_2O_3 用作助熔剂, 通过控制粘度和液相线温度来降低熔融和纤维化温度。碱可以提高导电率并降低耐化学性; 因此, 它的用量通常限制为最大 1.0 - 1.5%。虽然纤维化变得越来越困难, 但是熔融和纤维化技术的改进能够降低(甚至消除)配方中 B_2O_3 的含量。减少纤维断裂至关重要, 以保持生产能力并控制成本。

主要应用包括汽车复合材料(发动机罩下的部件、车身面板、机械零件以及汽车或卡车的内饰件)、耐用消费品(家电、商用机器、电动工具、家庭用品、体育用品)、建筑产品(淋浴室、浴缸、窗户、门、地板、温泉)、工业设备(玻璃增强热固管、容器、储罐、泵、仪表、阀门)、电气/电子(电路板、连接器、开关、继电器)、船舶(船体和组件)以及航空航天应用。屋面产品主要包括用于新建和重铺屋顶的住宅地产的沥青瓦, 以及用于商业应用的组合式沥青屋面。地板包括增强型 PVC 瓷砖。纤维玻璃还可用于增强石膏墙板、工业过滤器(空调系统和无尘室)以及混凝土钢筋。

硼酸盐以硬硼钙石或硼酸 (Optibor® TG), 的形式添加, 五水硼砂等一些硼酸钠也包括在最大允许碱含量中。这有助于熔融并降低原料成本。

硼硅酸盐玻璃

硼硅酸盐玻璃是一个统称, 包含不同应用的玻璃, 它们的共同特点是 B_2O_3 的含量相对较高 (5-20%)。常见的示例如下:

- “PYREX® type” 玻璃, 用于炊具、微波炉餐具、实验室器皿、餐具和照明/灯管。它的主要特点是极好的耐热冲击性、良好的耐化学性和物理强度。
- “中性” 或 “药用” 玻璃, 用于医疗应用。它的主要特点是高化学稳定性和 pH 值中性。
- “LCD-TFT” 玻璃, 用于显示面板; 用于计算机屏幕、电视和投影设备。

“Pyrex 型” 玻璃和 “中性” 玻璃的 B_2O_3 含量分别为 12.5% 和 10.0%。

硼酸盐在特定玻璃生产过程中特别有价值, 此过程的要求是降低或控制热膨胀或实现化学稳定性和中性。这些玻璃的制造目的是实现非常具体的特性以满足各种应用的要求, 包括炊具和餐具、实验室和加工厂、照明、密封、制药、光学和防火玻璃。它们的热膨胀非常低, 因为将 B_2O_3 用作助熔剂可以降低碱含量。碱会增加热膨胀, 因为作为网络外体氧化物 (network modifier), 它们会破坏硅酸盐结构。在硼硅酸盐玻璃冷却期间, $[BO_3]$ 将转变为 $[BO_4]$ 配位; 结构将变得更加坚固且热膨胀较低。

中性玻璃具有很高的化学稳定性; 它们可以在 $>120^\circ C$ 的温度下灭菌, 并使碱的释放量降至最低, 从而可用于医疗和药品包装。这些玻璃通常基于 $Na_2O-SiO_2-B_2O_3$ 体系, 并用氧化铝稳定以防止相分离。这些组合物针对所需的特性要求进行了优化, 增加 B_2O_3 并非始终可以改善特性。除 B_2O_3 和 Na_2O 外, 特定玻璃还可能含有 Al_2O_3 、 BaO 以及少量的 CaO 和 K_2O 。氧化铝可以提高化学稳定性, 同时还可以抑制结晶趋势。为了实现最高的化学稳定性, 必须确保玻璃含有尽可能少的非桥接氧原子。每摩尔 Al_2O_3 与一摩尔 Na_2O 结合。附加的 Na_2O 应仅足以形成 $[BO_4]$; 最佳比例是 $Na_2O: B_2O_3 = 1:3$ 。

热膨胀性由玻璃中钠与硼的比例决定。在硼硅酸盐玻璃中, Pyrex 的热膨胀系数最低, 为 $33 \times 10^{-7}/^\circ C$ 。它含有约 4.5% 的 Na_2O 和 12.4% 的 B_2O_3 , 可以通过在配料中使用硼酸和五水硼砂的混合物来实现。只能使用五水硼砂配制 $\sim 40 \times 10^{-7}/^\circ C$ 的高膨胀玻璃。

需要增强熔炉熔融以提高产出率时, 此时可使用零水硼 (Dehybor®)。

下面是硼硅酸盐玻璃的示例：

耐热玻璃(炊具和实验室器皿)

此类玻璃包括必须具有高度耐热冲击性的家用烤箱器皿/微波炉餐具和实验室器皿。与钠钙玻璃相比,这些玻璃的热膨胀系数低,范围为 $33 - 45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。硼硅酸盐平板玻璃 (Borofloat®) 使用浮法技术制成,用于耐火建筑玻璃。

照明玻璃

用于制造照明产品的许多组件均由硬质硼硅酸盐玻璃制成,其中耐温性和耐热冲击性或耐腐蚀性至关重要。硼酸盐玻璃还用在于将玻璃与金属进行密封的玻璃料中(请参见下面的密封玻璃)。封闭式光束前大灯使用的玻璃由硼硅酸盐玻璃制成,含有高达 8% 的 B_2O_3 。这种玻璃不仅具有高电阻特性,而且具有相当高的强度、化学稳定性和耐热冲击性。高压汞灯几乎专门用于街道照明,使用硬质玻璃密封到钼表面。在此应用中,采用氧化硼来维持钼密封所需的必要热膨胀。在外部钠玻璃灯泡中,可以加入氧化硼,因为它会对玻璃的熔融速度、强度、化学稳定性和火焰工作特性产生好处。钠蒸汽灯也使用了各种玻璃的组合,一些玻璃需要氧化硼来确保基本特性,其他玻璃在制造过程中可能会用到氧化硼。另外,为了提供充足的电气绝缘,还需要小直径灯管的护套玻璃,以防铜包引线耐钠玻璃层直接接触。

在大规模商业生产的技术玻璃中,耐钠玻璃可能含有最高比例的 B_2O_3 (高达 48%)。荧光灯是用于家庭、工厂、办公室和街道照明的低压汞灯的示例。

薄膜晶体管液晶显示器 (TFT-LCD)

TFT-LCD 是 LCD 的一种变体,几乎取代了电视和计算机显示器的 CRT。随着制造技术飞速发展,可以大规模生产现在普遍使用的大型电视屏幕。液晶夹在两块薄 (0.7mm) 玻璃板之间。这种玻璃是碱土铝硼硅酸盐,添加 ~10% 的 B_2O_3 作为助熔剂,以控制粘度和液相线温度。它是无碱配方,硼酸盐以硼酸 (H_3BO_3) 或氧化硼 (B_2O_3) 的形式添加。玻璃板可以通过两种方法形成,Corning 熔融溢流工艺以及玻璃熔体在熔融锡槽上形成平板的浮法工艺。

密封玻璃

密封玻璃用于形成玻璃与玻璃和玻璃与金属的密封。这类似于软焊,可以使用相对较低的温度接合不同的材料。这些密封玻璃配制为具有特定的特性,例如玻璃化温度、粘度和热膨胀。它们通常用在照明中,以接合不同类型的玻璃和密封金属部件,例如灯丝。

钨和钼玻璃金属密封可能是使用最广泛的玻璃和金属组合,其用途涵盖了灯具、传输阀和其他电子设备的制造。玻璃组成的选择取决于对性质的要求而非热膨胀,例如化学稳定性、电阻率和工作范围。如果要对钨或钼进行无应变密封,需要使用硬质硼硅酸盐玻璃。典型的密封玻璃也属于硼硅玻璃的一种,其中也包含 Pyrex。

焊料玻璃是一种悬浮在挥发性液体中的玻璃粉,涂在要接合的表面上。这种玻璃的软化温度较低,可能含有氧化铅。

中性玻璃(安瓿、药水瓶、化妆品容器和保温瓶)

在中性玻璃的制造过程中最能证明氧化硼能够通过水、碱或酸溶液增强耐化学侵蚀性。中性玻璃通常以机器拉制管的形式生产,可以是透明、白色或棕色玻璃。医疗专业使用的安瓿和药水瓶用这些管制成。这些玻璃含有中等含量的氧化硼,约为 8 至 10%。中性玻璃还包括化妆品容器。耐化学性和耐水性对于这些产品至关重要。

其他玻璃

其他硼酸盐基玻璃的示例总结如下：

光学玻璃(棱镜和透镜)

在光学玻璃的生产过程中,使用氧化硼能够制造出具有与折射率和光散射相关的特定光学特性的玻璃。一些光学玻璃在完全设有铂金内衬的连续池窑中生产,以防出现任何形式的污染。玻璃熔体被送到自动压制设备,以生产透镜毛坯。在最近推出的稀土硼酸盐玻璃中,光学玻璃的氧化硼含量范围通常为 0 - 40%。

玻璃微珠

有两种不同的玻璃微珠：实心（玻璃珠）和空心。玻璃珠可以由钠钙玻璃或含硼玻璃制成。折射率为 1.5（低折射率）的玻璃珠通常由钠钙玻璃制成。它们主要用于道路划定系统中的反射器。折射率为 1.9 - 2.5（高折射率）的玻璃珠由 $B_2O_3/TiO_2/BaO$ 玻璃组合物（3-5% B_2O_3 ）制成。高折射率玻璃珠广泛用于军用和民用机场的跑道、滑行道、跑道头标线以及等候区的悬挂式反射器。

另外，玻璃珠还用作塑料中的增强剂。所用的微珠通常由钠钙玻璃制成。但是，一些用于塑料填料的玻璃珠含有硼酸盐（3 - 8% B_2O_3 ）。

空心玻璃微珠是发展潜力大的新材料之一，可广泛用于各种工程领域。低密度、高抗压性以及良好的隔热和隔音性能使空心玻璃微珠成为复合聚合物材料的轻质填料。

玻璃陶瓷

玻璃陶瓷具有各种既定用途，这取决于它们一致的可再现细粒微观结构、无孔隙以及可通过改变组成和热处理方法进行定制的广泛特性。由于玻璃陶瓷工艺从玻璃开始，因此可以使用所有得到确认的玻璃成型技术来制造具有各种复杂形状的部件，包括吹制、铸造、压制和轧制。随后，通过可控的成核和晶体生长热处理，玻璃组分子易于转变成细粒多晶陶瓷。玻璃陶瓷的既定组成和用途广泛，包括炊具、炊具灶台、耐热窗户和望远镜镜坯。

硼酸盐玻璃/陶瓷的一个很好的示例是 Macor (Corning)，它含有 8.5% 的 B_2O_3 ，可进行机加工且应用范围包括精密电绝缘体、微波管窗口和伽马射线望远镜框架。

近年来，开始出现了新的组合物、加工方法和应用。在最近的发展中，考虑了新的磷酸盐基组合物、在微电子封装中使用溶胶加工、玻璃陶瓷基复合材料和玻璃陶瓷、与金属和接合介质结合的玻璃陶瓷、高强度和高韧性材料以及磷酸钙基玻璃陶瓷体系中的可加工组合物。

最近开发了新的光学玻璃陶瓷。包括集成式透镜阵列、发光材料和零膨胀无源光学材料，后者最近已应用在环形激光陀螺仪中。最近在硼铝酸钙、硼铝酸锶和硼铝酸钡体系中发现了一个有趣的热膨胀极低的全新玻璃陶

瓷系列。这些玻璃陶瓷由粉末状玻璃压块制成，在低于 1000°C 的温度下烧结并结晶。它们具有高强度、高断裂韧性和卓越的电气性质。潜在应用包括微电子封装基板、低膨胀材料的密封玻璃料、金属和抗热振陶瓷的涂料。

艺术玻璃

氧化硼通常用于制造优质的手工装饰用品。这种玻璃是一种改性钠钙硅配方；硼酸盐可以改善玻璃的可加工性。

钠钙硅玻璃

钠钙硅玻璃是世界上最常生产的玻璃，占总产量的 80% 以上。应用范围包括容器和平板玻璃以及装饰用品。在十九世纪五十年代，许多玻璃制造商在其玻璃配方中加入了少量的 B_2O_3 （0.3 - 1.5%）。但是，硼酸盐很少用在现代钠钙玻璃配方中。

在某些应用中，添加少量硼酸盐可以改善耐湿气腐蚀性，增加熔炉制成率，降低熔融温度和提高机器速度。它往往用于制造优质的容器，例如用于化妆品应用。

硼酸用作平板玻璃的衬物，以在储存过程中防止大气中的湿气造成腐蚀。

Vycor 玻璃

Vycor 等低膨胀制品含有的二氧化硅大于 90%。这种玻璃通过对硼硅酸盐玻璃进行蚀刻和加热而制成。制造这种玻璃的第一步是生产一种可能含有高达 30% B_2O_3 的玻璃。这种玻璃经过特殊的化学处理，几乎可溶解了除二氧化硅以外的所有成分。剩下的是只含有一点残留氧化硼的二氧化硅骨架。热处理将该骨架固结为透明玻璃，它的理化性质接近纯二氧化硅，即具有极低的热膨胀系数（ $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ）、卓越的耐热冲击性和高化学稳定性。Vycor 用于将石英与 Pyrex 玻璃接合在一起，还可生产用于生物技术应用孔隙率可控的材料。Vycor 最初用于化学制品和灯罩。它还被用作早期航天飞机的重返大气的防护瓦。目前仍被用于军事和航空航天应用。

太空防护玻璃

硼硅酸铯玻璃已用于保护卫星上的太阳能电池，以免受到外太空有害辐射的影响。

技术介绍

硼酸盐在玻璃中的应用

新型特种玻璃

特种玻璃显然包括散装或纤维形式的光学玻璃, 以及用于药品或电子包装的玻璃。在光学应用中占主导地位, 例如电视、光学和眼科、光学通信和 集成电路板光罩。它与庞大的光电/电子行业直接相关, 这些行业可以提供巨大的研发资源。其他新型特种玻璃正在开发中, 包括变色玻璃、光敏玻璃、激光玻璃、导电膜基材、介电玻璃和渐变折射率玻璃。除了扩大应用领域范围外, 仍在对既定应用进行研发。

例如, 在汽车玻璃中, 增大车窗尺寸的趋势扩大了用于隔热、安全和起雾问题的特种玻璃的市场和用量。某些要求使用低辐射涂层或三层玻璃的住宅建筑标准以及降低能耗和 CO₂ 输出的新欧洲标准将有利于广泛使用带涂层的建筑玻璃。

关于 U.S. Borax

U.S. Borax (美国硼砂)是 Rio Tinto (力拓集团)的一部分, 是硼酸盐(含有硼和其他元素的天然矿物)的供应商和硼科学领域的全球领导者。我们拥有约 1,000 名员工, 为全球 500 多客户提供产品和服务, 在全球拥有 1,700 多个交货地点。硼砂矿位于洛杉矶东部约 100 英里的加利福尼亚州 Boron, 是世界一流的矿山, 供应全球约 30% 的精炼硼砂。

关于 20 Mule Team 产品

20 Mule Team® 的硼酸盐产品由天然矿物制成, 产品安全可靠享有盛誉。硼是植物必需的营养元素, 也是玻璃纤维、玻璃、陶瓷、洗涤剂、肥料、木材防腐剂、阻燃剂和个人护理产品中的重要成分。



borax.com