

高等学校教材

玻璃工艺学

张锐 许红亮 王海龙 等编



化学工业出版社

高等学校教材

玻璃工艺学

张 锐 许红亮 王海龙 等编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书围绕玻璃制造过程的主要原料、原料加工和处理、玻璃熔融、玻璃成型等各环节，对玻璃制造的工艺和原理进行了系统介绍。内容包括：玻璃的结构、性质；玻璃成分设计及玻璃原料；玻璃制备工艺，如熔制、成型、着色等；玻璃性能检测；玻璃制品的加工，如冷加工、热加工、表面处理；新型玻璃（如超薄玻璃、生物相容性玻璃、高韧性玻璃）与制备新技术；新型玻璃制品（如防弹玻璃、光纤玻璃、导电玻璃、激光玻璃等）改性。

本书可作为高等院校无机非金属材料专业的本科生教材，也可供从事玻璃制品研究开发的技术人员以及玻璃制造企业生产技术人员参考。

玻璃工艺学

张锐 张 菁 林媛 潘峰 编

图书在版编目 (CIP) 数据

玻璃工艺学/张锐等编. —北京: 化学工业出版社,
2008.7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-03167-9

I. 玻… II. 张… III. 玻璃-生产工艺-高等学校-教材
IV. TQ171.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 093731 号

责任编辑: 彭喜英 杨 菁

文字编辑: 林 媛

责任校对: 凌亚男

装帧设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 337 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

前 言

玻璃态属于无定形态，其力学性质类似于固体，是具有一定透明度的脆性材料，破碎时往往有贝壳状断面。但从微观结构看，玻璃态物质中的质点呈近程有序、远程无序，因而又有些像液体。从状态的角度理解，玻璃是一种介于固体和液体之间的聚集状态。

随着社会的发展和科学的进步，玻璃及其制品的应用越来越广泛。除了传统应用领域的日用装饰、汽车工业等外，当代玻璃制品的应用已经渗透到许多新的工业领域，如航空航天、微电子等尖端领域。因此，许多性能优良、质量稳定、安全可靠的新型玻璃及其制品正越来越受到关注，在传统玻璃制造的基础上，涌现出许多新的先进玻璃制造工艺、制造手段和玻璃产品新类型。

本书在国内现有教材内容体系的基础上，围绕玻璃制造过程的主要原料、原料加工和处理、玻璃熔融、成型等各环节，对玻璃制造的制备工艺和原理进行了系统的介绍，注重玻璃制备工艺基本技术、基础理论、基本方法，以实例进行具体工艺论述，将必备的理论知识融入实践，提高教材的适用性；全面论述玻璃工艺、玻璃加工、玻璃制品改性等知识体系，突出教材的系统性；介绍玻璃行业基本知识，加强教材内容全面性；增加当代最新玻璃及玻璃制品制备新工艺、新方法、新理论，体现教材的先进性、前沿性。

本书可以作为无机非金属材料专业基础课教材，也可以作为玻璃制造企业技术指导参考书。

参与本书编写人员主要有：郑州大学材料科学与工程学院张锐、卢红霞、许红亮、杨道媛、王海龙、陈德良、侯铁翠等教师，研究生范冰冰、关莉，以及郑州轻工业学院胡惠老师。全书由张锐统稿。

由于作者知识面和水平有限，书中难免存在不足之处，敬请各位读者和专家批评指正。

编 者

2008年3月于郑州大学

目 录

第1章 绪论	1	结构的	22
1.1 玻璃的含义及发展历史	1	参考文献	24
1.1.1 玻璃的含义	1	第3章 玻璃成分设计及玻璃原料 ..	25
1.1.2 玻璃的发展历史	1	3.1 玻璃的成分设计	25
1.2 玻璃的结构特征	3	3.1.1 玻璃成分设计原则	25
1.2.1 玻璃的结构	3	3.1.2 玻璃成分的设计方法	27
1.2.2 准晶与液晶的结构	4	3.1.3 玻璃成分设计实例	27
1.3 玻璃的性质	5	3.2 玻璃原料	30
1.3.1 光学性质	6	3.2.1 主要原料	30
1.3.2 力学性质	8	3.2.2 辅助原料	38
1.3.3 热学性质	8	3.2.3 碎玻璃	41
1.3.4 电学性质	8	3.3 玻璃配方计算	42
1.3.5 化学性质	8	3.3.1 配合料计算中的几个工	
1.4 玻璃的分类	9	艺参数	42
参考文献	10	3.3.2 计算步骤	43
第2章 玻璃的黏度与表面张力	11	3.4 玻璃配合料的质量要求	46
2.1 玻璃的黏度	11	3.5 玻璃原料分析研究方法	47
2.1.1 黏度的物理含义	11	3.5.1 粒度分析	48
2.1.2 黏度对玻璃工艺过程的		3.5.2 热分析	52
影响	12	3.5.3 X射线物相分析	59
2.1.3 玻璃的黏度与温度的		参考文献	60
关系	13	第4章 玻璃制备工艺	61
2.1.4 黏度与熔体组成、结构		4.1 设备(窑炉、燃料、动力)	61
的关系	14	4.1.1 窑炉	61
2.1.5 玻璃黏度的测定和近似		4.1.2 燃料	65
计算	18	4.1.3 电熔窑	67
2.2 玻璃的表面张力	20	4.2 工艺过程及影响因素	70
2.2.1 玻璃表面张力的物理		4.2.1 工艺过程	70
意义	20	4.2.2 影响玻璃熔制过程的	
2.2.2 表面张力的工艺意义	21	因素	76
2.2.3 玻璃表面张力与温度的		4.3 玻璃成型	80
关系	21	4.3.1 玻璃成型制度	80
2.2.4 玻璃表面张力与组成、		4.3.2 影响玻璃成型的性质	81

4.3.3 玻璃的成型方法	82	6.2.3 人工牙冠用生物玻璃	160
4.4 彩色玻璃	89	6.2.4 医用生物玻璃	161
4.4.1 颜色的表示方法	89	6.3 高韧性玻璃	162
4.4.2 彩色玻璃显色原理	89	6.3.1 玻璃韧性的概念	162
4.4.3 玻璃的着色	90	6.3.2 玻璃的增韧途径	164
4.5 玻璃性能检测	94	6.3.3 高模量氧氮化物玻璃	165
4.5.1 玻璃密度的测定	94	6.3.4 高韧性微晶玻璃	167
4.5.2 玻璃强度的测定	96	6.3.5 韧性夹层玻璃	169
4.5.3 玻璃中应力的定量测定	97	参考文献	170
4.5.4 玻璃透光率	98	第7章 新型玻璃制品改性	171
4.5.5 光谱曲线的测试	99	7.1 防弹玻璃	171
4.5.6 玻璃折射率的测定	101	7.1.1 防弹玻璃的定义	171
4.5.7 玻璃材料的缺陷测试方法	102	7.1.2 防弹玻璃的结构和分类	171
参考文献	107	7.1.3 防弹玻璃的制备	172
第5章 玻璃制品的加工	109	7.1.4 影响防弹玻璃性能的因素	172
5.1 玻璃制品的冷加工	109	7.1.5 防弹玻璃的检验标准	173
5.1.1 磨光	109	7.1.6 防弹玻璃的应用	174
5.1.2 喷花	114	7.2 玻璃纤维	175
5.1.3 蚀刻	114	7.2.1 光纤的结构和原理	175
5.1.4 雕刻	115	7.2.2 光纤预制棒的生产	176
5.1.5 镀膜	116	7.3 导电玻璃	178
5.1.6 制镜	120	7.3.1 半导体玻璃	178
5.1.7 真空化	123	7.3.2 超导玻璃	180
5.2 玻璃制品的热加工	127	7.4 高吸收玻璃	181
5.2.1 玻璃制品的钢化	127	7.4.1 基本概念	181
5.2.2 玻璃制品的晶化	130	7.4.2 高吸收玻璃的机理与制备	182
5.2.3 烤花	133	7.5 激光玻璃	183
5.3 玻璃制品的表面处理	135	7.5.1 激光玻璃的概念	183
5.3.1 表面着色	135	7.5.2 激光玻璃的基本要求	184
5.3.2 表面蚀刻与抛光	141	7.5.3 激光玻璃的制备技术	185
参考文献	149	7.5.4 激光玻璃的应用	185
第6章 新型玻璃与制备新技术	150	7.6 光传输玻璃	185
6.1 超薄玻璃	150	7.6.1 光传输玻璃的概念	185
6.1.1 超薄玻璃的概念与类别	150	7.6.2 玻璃光纤的要求	187
6.1.2 超薄玻璃的市场发展	151	7.6.3 玻璃光纤的应用	187
6.1.3 超薄玻璃的制备技术	152	7.7 光记忆玻璃	187
6.2 生物相容性玻璃	155	7.7.1 基本概念	187
6.2.1 生物相容性与生物玻璃	155	7.7.2 原理及制备技术	187
6.2.2 人工骨骼用生物玻璃	157		

7.7.3 应用及前景	188	7.9.1 光致变色玻璃	194
7.8 光控制玻璃	188	7.9.2 电致变色玻璃	196
7.8.1 磁光效应玻璃	188	7.9.3 热致变色玻璃	198
7.8.2 声光效应玻璃	191	参考文献	200
7.9 感光及光调节玻璃	194		

第1章 绪论

1.1 玻璃的含义及发展历史

玻璃是人类最早发明的人造材料之一，具有悠久的历史，在人类社会的发展过程中起到了重要的作用，有力地促进了人类文明的进步。今天，随着科学技术的不断发展，玻璃的种类越来越多，制备工艺越来越先进，用途也越来越广泛，已经成为当今社会不可或缺的一种材料。

1.1.1 玻璃的含义

玻璃这一名词包括了玻璃态、玻璃材料和玻璃制品等方面的含义，随着人们认识的深化，玻璃的定义也在不断地修改和补充，有狭义和广义的玻璃定义类型。狭义的玻璃定义为“在熔融时能形成连续网络结构的氧化物，如氧化硅、氧化硼、氧化磷等，其熔融体在冷却过程中黏度逐渐增大并硬化而不结晶的硅酸盐无机非金属材料”。广义的玻璃定义为“玻璃是一类非晶态材料”。因此，狭义的玻璃为无机玻璃，属于无机非金属材料学科，而广义的玻璃除了无机玻璃之外，还包括有机玻璃、金属玻璃等非晶态材料。

1.1.2 玻璃的发展历史

(1) 远古文明时代

玻璃制造有悠久的历史，根据考古发掘的文史记载，大约在公元前 2500~公元前 2000 年，玻璃在西亚（即目前中东）地区开始出现，但最早的玻璃并不是真正的玻璃，而是含有玻璃的物质：釉砂和玻砂。釉砂是石英砂、碱和石灰石混在一起在 700~800℃ 烧结的产物，其中玻璃含量较低。玻砂是玻璃和石英砂的混杂，相对釉砂，玻璃含量更高。

随着玻璃制造技术的提高，到青铜时代的后期，人们已能用卷芯法制备全为玻璃质的玻璃制品。公元前 16 世纪美索不达米亚出现了玻璃器皿制造技术，很快传播到叙利亚和塞浦路斯、埃及和爱琴海地区，成为当时玻璃制造技术的起源。到公元前 9 世纪，犹太国已采用玻璃浇注技术，并且浇注的制品经过焊接并进行冷加工，能制成玻璃花瓶。

1975 年陕西宝鸡茹家庄发掘出一批西周中期偏早的墓葬，出土了 1000 多件我国早期玻璃制品——釉砂珠、釉砂管，考古工作者称为料珠、料管。这说明在西周时期我国就已经初步掌握了釉砂（玻璃的萌芽）的制备技术，在战国时期的墓葬中也出土了一些玻砂。战国后期的楚国曾制造出了世界上最早的铅钡体系玻璃，在玻璃生产中出现了模压工艺，这是我国历史上最早的平板玻璃制品。

(2) 古典文明时代

西方古典文明时代是以希腊和罗马为代表的，当然，这一时期的玻璃技术的发展也以这两个文明古国为代表。古希腊出现了花纹玻璃，而古罗马则出现了雕花玻璃，并诞生了玻璃吹制技术。

西汉中期前后，我国的玻璃生产开始从主要是铅钡玻璃制品逐步地向铅玻璃制品转化，并采用模压技术生产出了用于采光的板块玻璃制品。在这一时期，玻璃制造技术由中国传到日本。

(3) 中世纪时代

在西方，中世纪的 1000 年是战争频繁、宗教势力增强、政教合一的封建时代。在这 1000 年中，玻璃技术的进步并不很大，但宗教对玻璃文化和艺术的影响颇深，出现了所谓“教堂（或清真寺）玻璃”，形成了以基督教为中心的东罗马的拜占庭玻璃和以伊斯兰教为中心的伊斯兰玻璃。

在中国，这一时期玻璃的制造技术进一步发展，成分由早期的铅钡玻璃发展为高铅玻璃和钠钙玻璃两种，同时中外交流发达，在南北朝（公元 420~589）时，引入了西方的玻璃吹制技术。

(4) 近代时期

在西方，文艺复兴时期及 17~19 世纪，玻璃制造技术在欧洲不断地发展，在威尼斯兴起了玻璃制作中心。威尼斯水晶玻璃是指薄壁、无色透明的钠钙硅酸盐玻璃，工艺技术流传至今。威尼斯的玻璃制品十分华丽，因为对珐琅化玻璃技术有了新的发展。同时，在这一时期，玻璃在欧洲各国均有较快的发展。

在这一时期，中国的玻璃制造技术由于受制于经济社会的发展，相对西方发展缓慢，玻璃制造技术没有大的突破。以至于在 20 世纪初期，中国除了极少数几个机器生产窗玻璃和瓶罐玻璃的工厂外，其余为数不多的玻璃工厂还处于手工生产状态，设备简陋，劳动条件很差，制品的品种不多。新中国成立以后，我国玻璃工业生产、科研和技术力量的培养等各方面都得到了飞跃发展，取得了很大的成绩，为我国社会主义建设作出了巨大的贡献。表 1.1 列举了各个文明时代的西方玻璃制造技术的发展。

表 1.1 各个文明时代的西方玻璃制造技术的发展

文明发展时代	时间	玻璃制造地区
古代文明时代 (ancient civilization)	公元前 3500~ 公元前 1000	美索不达米亚 (Mesopotamia)
古典文明时代 (classic civilization)	公元前 100~ 公元前 500	克里特 (Crete) ← 埃及 (Egypt) → 叙利亚 (Syria) ↓ ↓ ↓ 希腊 (Greece) → 罗马 (Rome) → 波斯 (Persia)
中世纪文明时代 (medieval civilization)	公元 500~ 1500	莱茵河流域 (Rhine Valley) ← 拜占庭 (Byzantine) → 伊斯兰 (Islam) ↓ ↓ ↓ 加洛林 (Calorine) ← 叙利亚海岸 (Syrian Coast) → 威尼斯 (Venice)
文艺复兴及 17~19 世纪 (renaissance and 17~19 century)	公元 1500~ 1890	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ 诺曼底 (Normandy) 波汉米亚 (Bohemia) 威尼斯 (Venice) 阿拉伯 (Arabia) 伊朗 (Iran) ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ 荷兰 (Netherlands) 西班牙 (Spain) 俄国 (Russia) 德国 (Germany) 英国 (England) 捷克 (Czech) 法国 (France)

1.2 玻璃的结构特征

玻璃是一种具有无规则结构的非晶态固体，其原子不像晶体那样在空间作长程有序的排列，而是近似于液体那样短程有序。玻璃作为一种固体可以保持一定的外形，而不像液体那样能在本身的重力作用下流动。

1.2.1 玻璃的结构

多年以来，人们曾提出过各种有关玻璃结构的假说，但由于涉及的问题比较复杂，到目前为止还没有完全一致的结论。近代玻璃结构的学说有晶子学说、无规网络学说、凝胶学说、五角形对称学说、高分子学说等。目前较为流行的是晶子学说和无规网络学说，现分述如下。

(1) 晶子学说

晶子学说于1921年由别捷夫提出。当时，他在研究光学玻璃退火时发现，在玻璃折射率随温度变化的曲线上，于 570°C 附近出现突然的变化。因为 β -石英与 α -石英之间的转变温度为 573°C ，他认为这种突然的变化是玻璃中的石英微晶发生晶形转变所致，玻璃是由无数的“晶子”组成，是高分散晶体（晶子）的集合体。

晶子学说认为，玻璃由无数“晶子”组成，这种晶子不同于一般微小晶体，而是具有晶格变形的有序排列区域；“晶子”分散在无定形介质中，从“晶子”部分到无定形部分是逐步过渡的，两者之间并无明显界线。图1.1中所示的X射线衍射图谱证实了晶子学说的合理性。对于玻璃相，在X射线衍射图谱中，一般出现宽的（或弥散的）衍射峰，如熔融石英和硅胶。而石英晶体则出现强烈尖锐的衍射峰，两者形状上出现明显的不同，但峰值所处的位置基本相同。把晶体磨成细粉，与玻璃相似，其颗粒度愈小，衍射图的峰值宽度愈大，这些都是玻璃中存在“晶子”的佐证。

晶子学说的成功之处在于，它揭开了玻璃的微观结构不均匀性和近程有序性的结构特征。但晶子学说还有很多重要的特性未能解决，包括晶子的大小、晶子的含量等都未能得到合理的确定。

(2) 无规网络学说

1932年查哈里阿森提出了无规网络学说。无规网络学说认为，熔融石英玻璃的结构与石英晶体结构类似，也是以硅氧四面体为结构单元，由氧离子多面体以顶角相连的形式在三维空间形成网络，无规则性地引入使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角可以对平均值产生偏离，键长也可以相应地予以伸缩，图1.2为无规网络学说的玻璃结构模型。对于晶体材料，结构网络是由这种多面体进行规律性的周期排列而成的；而玻璃体结构网络中多面体的排列是随机、无序的。无规网络学说强调了玻璃体中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等特点，其结构特征可以在

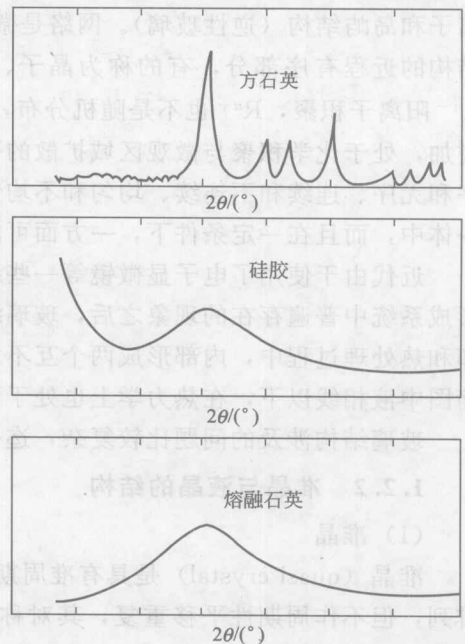
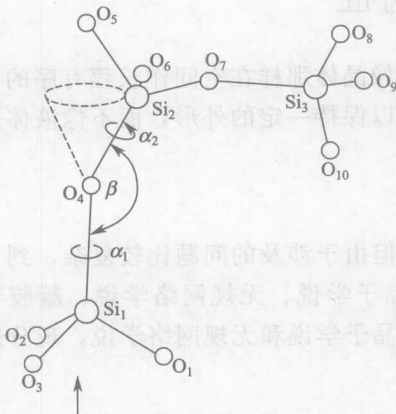


图1.1 方石英、硅凝胶和熔融石英的XRD衍射图谱

玻璃体各向同性、内部性质均匀性以及性质变化等方面得以实现，能够解释一系列玻璃体性质的变化。因此，无规网络学说一直是玻璃结构学说的主流。



Si-O四面体由共顶点氧原子所连接

图 1.2 无规网络学说的玻璃结构模型

玻璃结构的晶子学说和无规网络学说分别反映了玻璃结构的两个方面。晶子学说以玻璃结构的近程有序为出发点，而无规网络学说则强调了玻璃结构的连续性、统计均匀性与无序性。随着实验技术的发展和玻璃结构与性质的深入研究，各种玻璃学说也在相互借鉴和不断完善中。近程有序和远程无序作为玻璃体的结构特征，从宏观上看玻璃表现为无序、均匀和连续性，而从微观上看则表现为有序、微不均匀和不连续性，这一点是各种学说认可的。

(3) 近代玻璃结构学说

近几年，关于实际玻璃结构的表述又有新的进展，对于什么是有序、无序，点阵变形到什么程度是有序？这些问题的定量研究还没有完全做到，近代玻璃结构的阐述只停留在定性基础上。近代实际玻璃结构是由一个远程无序近程有序的骨架构成。这个骨架根据玻璃组成可能是三维空间网络（如 SiO_2 ），也可能是层环或链状，甚至是无序金属离子和岛屿结构（逆性玻璃）。网络是微不均匀的，有可能存在两种或两种以上骨架。对于结构的近程有序部分，有的称为晶子、构子等，在玻璃中也同时存在 $(\text{RO}_i)^{z-}$ 阴离子和 R^{n+} 阳离子积聚， R^{n+} 也不是随机分布，而有一定规律。这些不均匀性随着热处理的进行而增加，处于化学积聚与微观区域扩散的平衡过程中，随着条件改变会破坏这一平衡，所以有序和无序、连续和不连续、均匀和不均匀是构成玻璃结构矛盾的两方面，同时存在于玻璃统一体中，而且在一定条件下，一方面可能起主导作用，条件改变，另一方面起支配作用。

近代由于使用了电子显微镜等一些新的结构分析仪器，发现了液相分离（分相）是玻璃形成系统中普遍存在的现象之后，玻璃结构理论进入了一个崭新的阶段。分相是指玻璃在冷却和热处理过程中，内部形成两个互不相容的液相（玻璃相）。玻璃中分相大都发生在相平衡图中液相线以下，在热力学上也处于亚稳态，可称为亚稳相。

玻璃结构涉及的问题比较复杂，迄今为止还没有一个完整、统一、公认的理论。

1.2.2 准晶与液晶的结构

(1) 准晶

准晶 (quasi crystal) 是具有准周期平移格子构造的固体，其中的原子一般呈定向有序排列，但不作周期性平移重复，其对称要素包含与晶体空间格子不相容的对称（如 5 次对称轴）。

直至 20 世纪 80 年代，人们把固体材料分为两大类，一类是晶体，其中原子作规则排列；另一类是非晶体，原子混乱排列。德国科学家在 1850 年就总结出晶体的平移周期性，即晶体中原子的三维周期排列方式可以概括为 14 种空间点阵。受这种平移对称约束，晶体的旋转对称只能有 1、2、3、4、6 共 5 种旋转轴。这种限制就像生活中不能用正五角形拼块铺满地面一样，晶体中原子排列是不允许出现 5 次或 6 次以上的旋转对称性的。

1984 年，中国、美国、法国和以色列等国家的学者几乎同时在淬冷合金中发现存在 5

次对称轴，确证这些合金相是具有长程定向有序，而没有周期平移有序的一种封闭的正 20 面体相，并称之为准晶体。以后又陆续发现了具有 8 次、10 次、12 次对称的准晶结构。目前在自然界中还没有发现准晶体。

5 次对称性和准晶的发现对传统晶体学产生了强烈的冲击，它为物质微观结构的研究增添了新的内容，为新材料的发展开拓了新的领域。

(2) 液晶

液晶 (liquid crystal, LC) 是一种高分子材料，因为其特殊的物理、化学、光学特性，20 世纪中叶开始被广泛应用在轻薄型的显示技术上。

人们熟悉的物质状态 (又称相) 为气、液、固，较为生疏的是电浆和液晶。液晶相要具有特殊形状分子组合才会产生，它们可以流动，又拥有结晶的光学性质。液晶的定义，是在某一温度范围可以出现液晶相，在较低温度为正常结晶的物质。而液晶的组成物质是一种有机化合物，也就是以碳为中心所构成的化合物。同时由两种物质组成的液晶，是以分子间力量组合的，它们具有特殊光学性质，又对电磁场敏感，极有实用价值。

1888 年，澳大利亚科学家莱尼茨尔合成了一种奇怪的有机化合物，它有两个熔点。把它的固态晶体加热到 145°C 时，便熔成液体，只不过是浑浊的，而一切纯净物质熔化时却是透明的。如果继续加热到 175°C 时，它似乎再次熔化，变成清澈透明的液体。后来，德国物理学家列曼把处于“中间地带”的浑浊液体叫做液体晶体，简称为液晶。液晶自被发现后，人们并不知道它有何用途，直到 1968 年，人们才把它作为电子工业中的材料。一些有机化合物和高分子聚合物，在一定温度或浓度的溶液中，既具有液体的流动性，又具有晶体的各向异性，这就是液晶。根据液晶随外界条件的变化而出现的变化规律可以将液晶分为热致液晶和溶致液晶：光电效应受温度条件控制的液晶称为热致液晶；溶致液晶则受控于浓度条件。显示器所选用的液晶一般是低分子热致液晶。

根据液晶会变色的特点，人们利用它来实现温度指示、毒气报警等。例如，随着温度的变化，液晶的颜色可能从红变绿、蓝。这样可以指示出某个实验中的温度。液晶遇上氯化氢、氢氰酸之类的有毒气体，也会变色。在化工厂，人们把液晶片挂在墙上，一旦有微量毒气逸出，液晶变色了，就提醒人们立即去检查、堵漏。

液晶种类很多，通常按液晶分子的中心桥键和环的特征进行分类。目前已合成了 1 万多种液晶材料，其中常用的液晶显示材料有上千种，主要有联苯液晶、苯基环己烷液晶及酯类液晶等。液晶显示材料具有明显的优点：驱动电压低、功耗微小，可靠性高，显示信息量大、彩色显示、无闪烁，对人体无危害，生产过程自动化、成本低廉，可以制成各种规格和类型的液晶显示器，便于携带等。由于这些优点，用液晶材料制成的计算机终端和电视可以大幅度减小体积等。液晶显示技术对显示、显像产品结构产生了深刻影响，促进了微电子技术和光电信息技术的发展。

1.3 玻璃的性质

任何固态物质都可能以两种不同的形式存在，即结晶态和无定形态。由熔融的液态冷却形成的无定形态称玻璃态。玻璃即是一种玻璃态物质。玻璃态与结晶态不同，它的质点的排列仅在短距离内呈规则性，超过一定距离，排列的规则性便逐渐消失而成为无规则性，因此，玻璃具有各向同性，即玻璃态在不同方向上具有相同的性质。玻璃态物质具有较高的内能，是一种介稳状态，在一定条件下可自动结晶，析出微小晶体。结晶过程总是放热的。从

图 1.3 所示的熔融体冷却过程中体积-温度 (V-T) 曲线可以明显看出玻璃态和结晶态的差别。熔体从 A 点冷却时, 体积逐渐减小 (AM 线)。当温度降到熔点 T_m 时, 如发生析晶, 则体积急剧缩小, 而温度不变 (MC 线), 物质由液体转变为晶体; 再进一步冷却, 体积缓慢收缩 (CC' 线), 按 AMCC' 线凝固成结晶态。如熔体冷却速度过快, 到 M 点时不析出晶体, 而沿 MG 连续变化, 成为过冷液体; 温度降至转变温度 T_g 时, 由于黏度已经很大, 阻止了质点的重排析晶, 而按 AMGG' 凝固成玻璃态。玻璃从熔融状态转变为刚性体的过程是连续可逆的。

玻璃熔体冷却成固体的过程中, 其黏度连续变化并急剧增大 (图 1.4), 完全不同于液体结晶或晶体熔化时的黏度突变。玻璃的黏度特征决定了玻璃从典型的液体状态冷却成刚性体状态时有一个黏度范围。不同种类玻璃的这个温度范围所对应温度的高低可由它们在退火点和软化点时的温度判定。如高硅氧玻璃温度范围大, 转变温度高; 铅钾玻璃温度范围小, 转变温度低。玻璃的质点黏滞移动使其结构和物理化学性能与温度的关系出现非线性的复杂变化。不同的元素对玻璃物理化学性质包括黏度有不同影响。硅-氧键结合力很强, 黏度很大; 钠、钙、硼、磷等与氧的键结合力较弱, 掺入玻璃中会降低黏度。

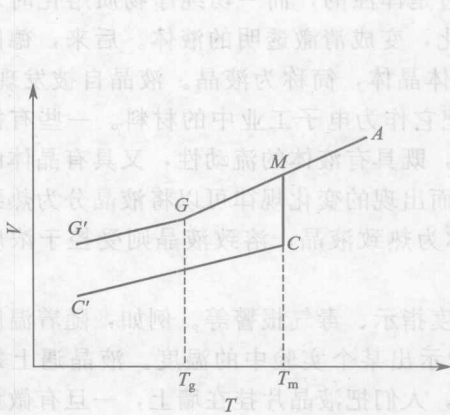


图 1.3 玻璃态和结晶态的体积-温度曲线

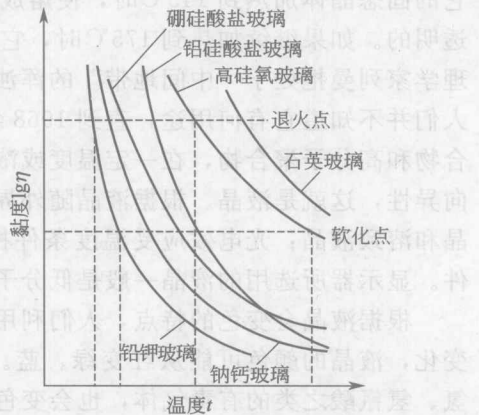


图 1.4 玻璃黏度-温度曲线

玻璃的物理和化学性质在很大程度上决定于玻璃的化学组成, 随成分的改变而改变, 且其性质的改变基本上是连续的。

1.3.1 光学性质

玻璃的光学性质主要包括玻璃的折射、反射和透光等。无色玻璃透明度高且反射率小。入射白光中不同波长的单色光在玻璃中的折射率不同, 称这种现象为色散。折射率和色散系数是玻璃的重要光学常数。与其他材料相比, 玻璃的光学性质是非常均匀的, 而且可以通过改变玻璃的组成制造规定光学常数的玻璃。玻璃的光学常数不因时间而改变, 随温度变化的温度系数很小。某些玻璃因对可见光中不同波长光有不同程度的选择性吸收, 可以使透过的光带有视觉颜色。一般玻璃对紫外区和红外区光线的透过性较差。

(1) 折射率及色散

当光从一种介质进入到另一种介质时, 在两种介质的界面处, 一部分光进入到另一种介质中去, 并且改变了原来的传播方向, 这种现象叫做光的折射。折射率的定义为

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (1.1)$$

式中 α, β ——空气中和玻璃中光束行进的方向与法线方向的夹角, 如图 1.5 所示。折射率为物质光学性质中最基本的性质。对透明玻璃, 特别是光学玻璃, 折射率是玻璃使用过程中最重要的物理性质。折射率不仅随物质的组成及结构而变化, 而且随入射光的波长而变化。

(2) 反射率

当光从一种介质射入另一种介质时, 在两种介质的界面上, 一部分光被反射回原来的介质中, 这种现象叫做光的反射。反射又分为镜面发射和漫反射, 镜面反射率 R 取决于反射光线的介质的折射率及入射角。当一束平行的人射光线射到粗糙的表面时, 因面上凹凸不平, 所以入射线虽然互相平行, 由于各点的法线方向不一致, 造成反射光线向不同的方向无规则地反射, 这种反射称为“漫反射”或“漫射”。这种反射的光称为漫射光。如图 1.6 所示。

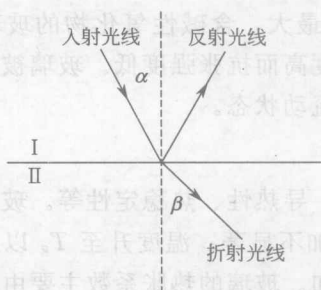


图 1.5 折射、反射示意图

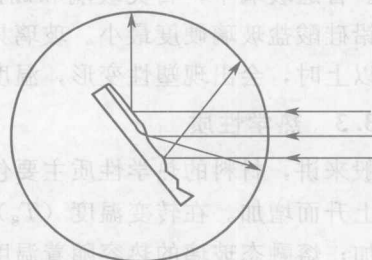


图 1.6 光线漫反射示意图

漫反射光是指从光源发出的光进入样品内部, 经过多次反射、折射、散射及吸收后返回样品表面的光。漫反射光是分析与样品内部分子发生作用以后的光, 携带有丰富的样品结构和组织信息。与漫透射光相比, 虽然透射光中也负载有样品的结构和组织信息, 但是透射光的强度受样品的厚度及透射过程光路的不规则性影响, 因此, 漫反射 (diffuse reflectance) 测量在提取样品组成和结构信息方面更为直接可靠。

积分球是漫反射测量中的常用附件之一。入射光进入样品后, 其中部分漫反射光回到积分球内部, 在积分球内经过多次漫反射后到达检测器。由于信号光从散射层面发出后, 经过积分球的空间积分, 因此可以克服漫反射测量中随机因素的影响, 提高数据稳定性和重复性。

(3) 透过率

强度为 I_0 的光束通过玻璃, 强度降为 I , 按照兰伯特-比尔定律:

$$\lg(I_0/I) = \epsilon cd \quad (1.2)$$

式中 d ——玻璃厚度, cm;

c ——玻璃中吸光组分的浓度, mol/L;

ϵ ——消光系数, L/(mol·cm), 对一定波长, ϵ 为常数。

比值 I_0/I 又称为透过率 D , 常用百分比表示。比值 I_0/I 可以用光电管、热电元件及类似仪器进行摄影测量。大量的商品分光计便可以记录各种波长的透过率。

由于玻璃的光学性质, 它常被作为光学元件而广泛用于幻灯机、显微镜、望远镜、彩扩机、投影机等领域, 如图 1.7 所示, 另外还被用于航空航天飞行器的玻璃座舱, 如图 1.8 所示。

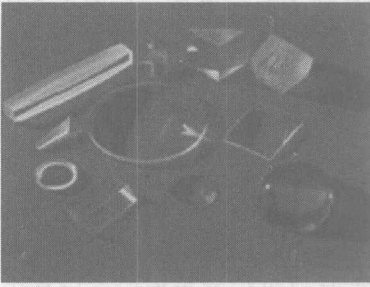


图 1.7 光学元件

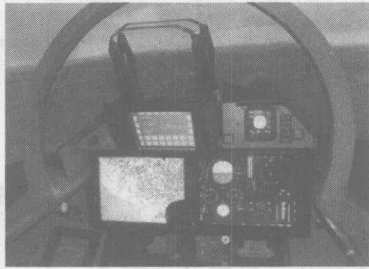


图 1.8 新型玻璃座舱

1.3.2 力学性质

常温下玻璃是刚性体，硬度高。其中，微晶玻璃的硬度特别高，即在玻璃基体中析出细小微晶。普通玻璃中，石英玻璃和硼硅酸盐玻璃的硬度最大，含碱性氧化物的玻璃硬度较小，高铅硅酸盐玻璃硬度最小。玻璃具有脆性，耐压强度高而抗张强度低。玻璃被加热至变形温度以上时，会出现塑性变形，温度更高时即呈黏滞流动状态。

1.3.3 热学性质

一般来讲，材料的热学性质主要包括热容、热膨胀、导热性、热稳定性等。玻璃的热容随温度上升而增加。在转变温度 (T_g) 以下，热容的增加不显著；温度升至 T_g 以上，热容迅速增加；熔融态玻璃的热容随着温度的上升而急剧增加。玻璃的热胀系数主要由玻璃的化学组成决定， Na_2O 和 K_2O 显著地提高热胀系数；石英玻璃的热胀系数最小；增加 SiO_2 的含量可获得低热胀系数的玻璃。玻璃是热的不良导体，当玻璃突然遇冷时，常常因收缩差异引起的体积效应造成局部或表面张应力，致使玻璃破裂。能经受急剧的温度变化而不破裂的性能称为玻璃的热稳定性，它主要取决于玻璃的热胀系数、弹性模量和强度。钠钙玻璃热胀系数大，耐急冷急热能力差；硼硅酸盐玻璃热胀系数小，耐急冷急热能力强，称为耐热玻璃；热胀系数最低的石英玻璃，热稳定性最好。

1.3.4 电学性质

玻璃的电学性质是同现代工程信息应用技术有密切关系的一项重要性质。主要是玻璃的导电能力，用电导率衡量。温度和化学组成是决定玻璃电导率的主要因素。常温下玻璃的电导率很小，是电的绝缘体。玻璃的电导率随温度的升高而急剧上升，至熔融状态一般成为导体。石英玻璃的绝缘性能最好，玻璃中碱金属氧化物会使电导率显著增加。

1.3.5 化学性质

玻璃制品在使用过程中会受到水、酸、碱、盐类、气体及其周围介质的侵蚀，玻璃对这些侵蚀的抵抗能力叫做化学稳定性。玻璃的抗侵蚀能力越强，则它的化学稳定性越好。各种用途的玻璃，均要求具有一定的化学稳定性。例如化学稳定性不好的平板玻璃，在存放、运输中往往会受潮、发霉、黏片，造成损失。作为水泥增强材料的耐碱纤维，如果纤维的耐碱性能差，势必降低水泥制品的强度。特别是医用玻璃，如盐水瓶等，在高压灭菌和各种气候条件下，长期与药液接触，如果它的化学稳定性能不好，造成脱片，影响药液的质量，损害人们的健康。因此各种玻璃制品都必须具有它所规定的化学稳定性指标。表 1.2 列出了不同类型的玻璃及主要性能特点。

表 1.2 不同类型的玻璃及主要性能特点

类别	主要组成	性质	用途
石英玻璃	SiO ₂ 9.5%	耐高温,热胀系数小,耐热震性、化学稳定性和电绝缘性好,透紫外、红外线	半导体、电光源、光导通信、激光技术、光学仪器等
硅酸盐玻璃	SiO ₂ 70%	良好的化学稳定性和光学性	建筑、日用化工、科学仪器、仪表等
钠钙硅玻璃	除 SiO ₂ 外,有 CaO 16%、Na ₂ O 15%	普通硅酸盐玻璃	平板玻璃、瓶、罐、灯泡
钠钡硅玻璃	以 BaO 取代 CaO	有较好的光学性	光学玻璃仪器
钠铝硅玻璃	Al ₂ O ₃ 20%以上	较好的化学稳定性,电绝缘性和机械强度较低,热胀系数和黏度大,熔制温度高	化工玻璃管道、低碱玻璃纤维
铅硅酸盐玻璃	SiO ₂ 、B ₂ O ₃ ,外加一定量的 PbO	折射率高,吸收射线,光泽好,密度大、软化程度低	光学仪器、电真空、艺术器皿、防辐射、低温封接
磷酸盐玻璃	以 P ₂ O ₅ 为主	透紫外线、色散低、化学稳定性差	低色散的光学玻璃等
硼硅酸盐玻璃	B ₂ O ₃ 6%~13%	热胀系数小,化学稳定性、强度、硬度、抗磨性均高,色散少,B ₂ O ₃ > 10%者易分相,抗碱性差	仪器玻璃、医用玻璃、光学和耐热玻璃
	B ₂ O ₃ 13%以上(约 42%)	折射率高,色散低,具光色互变效应,热胀系数高	强光防护和光学仪器透镜材料、电真空用钨丝玻璃
氟化物玻璃	以 BeF ₂ 、PbF ₂ 为主	折射率 < 1.45,化学稳定性差,易潮湿,易失去透明性	低折射率的玻璃和易熔玻璃
硫系玻璃	硫、硒、碲化合物为主	电阻低,具开关与记忆特性,透红外波长至 22μm,熔化温度和软化温度均低,耐酸性好	半导体远红外的重要设备,光贮存

1.4 玻璃的分类

玻璃没有特有的固定组成,通常按主要成分分成氧化物玻璃和非氧化物玻璃两大类(见表 1.2)。非氧化物玻璃的品种及数量均很少,主要有硫系玻璃和卤化物玻璃。氧化物玻璃有硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等。硅酸盐玻璃指基本成分为 SiO₂ 的玻璃,是品种最多、用途最广的一类玻璃。按玻璃中 SiO₂ 含量和所含碱金属和碱土金属氧化物的不同,它可分为石英玻璃、高硅氧玻璃、钠钙硅酸盐玻璃、铅硅酸盐玻璃和铝硅酸盐玻璃等。按用途分,有日用、建筑、化学、电真空、光学、医疗器械和食品包装玻璃等。按性质分,有耐热、耐酸、无碱和防射线、隔热和电绝缘玻璃等。它们与组成有关,如耐热玻璃中含有较多氧化硼,防射线玻璃中有相当数量氧化铅,无碱玻璃中只含有少量甚至没有碱金属氧化物。

玻璃制造工艺主要有熔融法和非熔融法两种。熔融法是传统的制造方法。工艺流程为:原料预加工、配合料制备、熔制、成型、退火和后加工,即得成品,基本工艺流程如图 1.9 所示。工业化生产普通玻璃多用熔融法。对于不同形状的玻璃制品,常用的玻璃成型方法有吹制法、压制法、拉引法、浇注法、压延法等。玻璃的后加工分为冷加工、热加工和化学处理三大类。冷加工包括研磨抛光、切割、喷砂、钻孔。热加工包括烧口、火抛光、火切割、火钻孔、真空成型和玻璃灯工,此外还包括烧釉等装饰,以及通过热处理,使玻璃微晶化、烧结,产生结构的转变。化学处理包括化学蚀刻、化学抛光、玻璃表面涂膜、离子交换等。

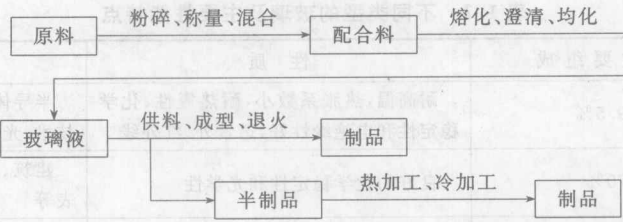


图 1.9 玻璃制造工艺流程

非熔融法分为凝胶法、气相沉积法和冲击波法等。

① 凝胶法 (gel method) 又称液相合成法。将玻璃组成的醇化物加入有机溶剂，混合成均匀溶液，经分解、蒸发制成凝胶，再将凝胶烧结成玻璃。此法可用于石英玻璃和硼酸盐等玻璃的制造。

② 气相沉积法 (vapor deposition method) 使气态物质在一固体表面进行化学反应，生成的固态沉积物即为玻璃。此法不会因熔制设备的杂质污染玻璃，因此可以得到杂质很低的高纯度玻璃，用于拉制光导纤维。但局限于用在制造含有能成气态的组成的玻璃。

③ 冲击波法 (shock wave method) 用高能量的冲击波作用于晶体，使其产生大量缺陷，晶格极度变形而非晶态化，从而形成玻璃。冲击波法是目前最新型的玻璃制备方法，还没有系统的理论作为指导，还处于试验阶段。

参 考 文 献

[1] 《中国大百科全书》总编辑委员会《化工》编辑委员会. 中国大百科全书: 化工. 北京: 中国大百科全书出版社, 1987.

[2] 材料科学技术百科全书编辑委员会. 材料科学技术百科全书. 北京: 中国大百科全书出版社, 1995.

[3] 中国机械工程学会, 中国材料研究学会. 中国材料工程大典. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[4] 干福熹. 中国古代玻璃技术的发展. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.

[5] (英) 霍洛威, D. G. 著. 玻璃的物理性质. 游恩薄译. 北京: 轻工业出版社, 1985.

[6] 西北轻工业学院主编. 玻璃工艺学. 北京: 轻工业出版社, 1985.

[7] (美) 达菲 (Duffy, J. I.) 编. 玻璃工艺最近进展. 刘时衡, 肖绍展译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986.