

环保材料生产及应用丛书

功 能 玻 璃

李启甲 主编



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

环保材料生产及应用丛书

功 能 玻 璃

李启甲 主编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

功能玻璃/李启甲主编. —北京: 化学工业出版社,
2004.3

(环保材料生产及应用丛书)

ISBN 7-5025-5257-X

I. 功… II. 李… III. 功能材料-玻璃-基本知识
IV. TQ171

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 018855 号

环保材料生产及应用丛书

功 能 玻 璃

李启甲 主编

责任编辑: 王秀鸾

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 13¼ 字数 359 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5257-X/X · 391

定 价: 34.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

材料是社会技术进步的物质基础与先导，现代高技术的发展更是紧密依赖于新材料的发展。

《环保材料生产及应用丛书》全面介绍了近年来我国环保材料，尤其是近年依据环保理念开发的先进材料的理论、生产、应用以及对于传统意义上的材料在节能、资源充分利用、绿色、生态化等意义上的改进和推广。

《环保材料生产及应用丛书》对于研究人员、工程技术人员、材料使用者有一定的参考、指导作用，也可为新产品开发和建厂提供帮助和有用线索。

《环保材料生产及应用丛书》在编写过程中力求突出以下特点：

(1) 先进性 把握环保与材料技术的前沿，从各方面介绍环保材料的理论、开发、生产、加工和应用，对于环保材料的生产应用具有指导作用；

(2) 实用性 对于各种材料及技术突出介绍其实用性内容，注重与生产、应用实际结合，突出科研成果的生产力转化；

(3) 全面性 材料涉及方方面面，不同领域，包括各种结构和功能材料如纺织、光学、生物医学、过滤、能源、印刷书写、造纸等，对我国的经济建设和可持续发展有重要的现实意义；

(4) 科学性 各作者均为其领域的专家，撰写的内容均为自己工作的多年积累，可信而实用价值高。

《环保材料生产及应用丛书》将陆续出版，希广大读者提出宝贵意见和建议，以利于丛书不断完善。

2003.6.

前 言

随着科学技术现代化的进步以及光电子学、通信技术、机电一体化技术、能源技术、生物技术等各学科高新技术的迅速发展,对各类材料包括玻璃材料提出了更新更多的要求,由此而出现了具有光功能、电磁功能、热功能、机械功能、化学与生物功能的玻璃材料。近二三十年来,人们对玻璃材料研究的水平迅速提高,研究内容从宏观进入了微观,由定性地研究步入半定量或定量地分析研究;玻璃组成由以硅酸盐系统为主拓展至非硅酸盐、非氧化物系统的玻璃及非晶态材料;玻璃制备方法也由传统的熔融方法发展至气相合成、液相合成、Sol-Gel法等。此外,精细处理和加工技术使玻璃得到更广泛的应用。

本书编者利用在陕西科技大学教学工作中的资料积累,编写了此书。目的是向读者介绍相关的新玻璃材料及其发展概况,以期对中国玻璃工业的不断发展付出微薄之力。本书虽涉及前述的功能玻璃,但因篇幅所限未能将功能玻璃的检测分析部分和功能玻璃材料的计算机模拟设计部分列入。书中尽可能将新的资料纳入,但由于专业范围和知识水平有限,仍然会有疏漏,难免有这样那样的问题和缺点,敬请读者和专家提出宝贵意见,以便修改提高。

本书由李启甲主编,参加各章节编写人员有:李启甲(第1章、第5章、第6章、第7章、第8章),殷海荣(第2章),陈国平(第3章第1~4节、第4章),武秀兰(第3章第5节、第9章)。在本书编写过程中,邱建荣博士提供了许多翔实的资料和图片,张超武对全书进行了审阅并提出宝贵意见,在此一并表示诚挚的感谢。

编 者

2003年12月

目 录

1 绪论	1
1.1 传统玻璃的功能	1
1.2 功能玻璃及其分类	2
参考文献	5
2 光功能玻璃	6
2.1 光学纤维	6
2.1.1 氧化物光纤	6
2.1.2 氟化物光纤	12
2.1.3 硫化物光纤	18
2.2 光控制玻璃材料	22
2.2.1 光波导路	22
2.2.2 磁光效应玻璃	28
2.2.3 声光效应玻璃	32
2.3 激光玻璃	35
2.3.1 光纤激光及光纤增幅器	36
2.3.2 半导体激光激励的玻璃激光	41
2.3.3 上转换器玻璃	43
2.4 光存储器(磁存储器、相变型存储器)	44
2.4.1 相变型存储器	45
2.4.2 写入工序	46
2.4.3 介质间的重写	47
2.5 调光玻璃	50
2.5.1 光致变色玻璃	50
2.5.2 防反射玻璃	56
2.6 非线性光学玻璃	62
2.6.1 玻璃的二阶非线性光学效应	63
2.6.2 氧化物玻璃的三阶非线性光学效应	66

参考文献	69
3 与电、磁有关的功能玻璃	70
3.1 导电玻璃	70
3.1.1 离子导电玻璃与质子导电玻璃	70
3.1.2 电子导电玻璃	77
3.1.3 超导玻璃	84
3.1.4 非晶态半导体	90
3.2 微电子用玻璃	96
3.2.1 超声波延迟线玻璃	96
3.2.2 二次电子发射玻璃	104
3.3 电磁波屏蔽用玻璃	111
3.3.1 电磁波屏蔽玻璃	111
3.3.2 电磁波吸收玻璃	114
3.4 磁功能玻璃	117
3.4.1 磁性玻璃	117
3.4.2 磁头用微晶玻璃	125
3.4.3 磁性体用玻璃	129
3.5 基板玻璃	134
3.5.1 磁盘用基板玻璃	134
3.5.2 半导体玻璃	150
3.5.3 显示器件用玻璃	157
参考文献	174
4 热功能玻璃	175
4.1 低熔点玻璃	175
4.2 热膨胀玻璃	181
4.2.1 零膨胀玻璃	181
4.2.2 高膨胀玻璃	186
4.3 隔热玻璃	189
4.3.1 泡沫玻璃	189
4.3.2 气凝胶玻璃	193
4.3.3 热反射与低辐射玻璃	196
参考文献	205
5 机械功能玻璃	206

5.1	高弹性模量玻璃	206
5.1.1	氧氮化物玻璃的制备	206
5.1.2	氧氮化物玻璃的结构及其形成范围	208
5.1.3	氧氮化物玻璃的性质	209
5.2	耐热高韧性微晶玻璃及其复合物	212
5.2.1	玻璃的断裂韧性	212
5.2.2	高强度高韧性微晶玻璃	214
5.2.3	玻璃复合材料	217
5.3	可机械加工微晶玻璃	220
5.4	建筑用玻璃	222
5.4.1	乳浊玻璃	222
5.4.2	建材用微晶玻璃	223
	参考文献	227
6	与化学生物医疗有关的玻璃	228
6.1	化学功能玻璃	228
6.1.1	放射性废弃物固化玻璃	228
6.1.2	化学切削性玻璃	233
6.1.3	耐碱玻璃	238
6.1.4	抗菌玻璃	241
6.1.5	玻璃肥料	245
6.2	微孔玻璃	246
6.3	医用玻璃	252
6.3.1	骨与牙齿修复的玻璃材料	252
6.3.2	生物玻璃材料	255
6.3.3	牙冠修复用微晶玻璃	264
6.3.4	医疗用玻璃材料	266
	参考文献	270
7	特殊的制备工艺及精细加工	271
7.1	特殊的熔融	272
7.1.1	卤化物玻璃的熔融制备和光纤拉制	272
7.1.2	硫系元素玻璃光纤玻璃的制备	275
7.1.3	玻璃生产中的节能、环保新技术	278
7.1.4	微重力下玻璃的熔融与制备	283

7.2	超急冷法制备玻璃材料	285
7.3	CVD 法制备玻璃材料	291
7.3.1	CVD 法制备 SiO_2 光纤预制棒	293
7.3.2	外气相沉积 OVD	296
7.3.3	VAD 气相轴向沉积	296
7.3.4	CVD 的其他应用	298
7.4	PVD 法 (物理蒸镀法)	301
7.4.1	真空蒸镀法	302
7.4.2	真空溅射法	303
7.5	LPD 法制膜	306
7.6	溶胶-凝胶法及其发展	308
7.6.1	溶胶-凝胶法及其特点	308
7.6.2	溶胶-凝胶法的实际应用	312
	参考文献	323
8	玻璃的成形及微细加工	324
8.1	薄板玻璃的制备	324
8.1.1	浮法 (Float 法)	325
8.1.2	狭缝 (槽) 引下法 (Slot Bushing)	326
8.1.3	溢流引下法 (Overflow Downdraw Sheet Forming Method)	328
8.1.4	重新引下法 (Redraw)	329
8.2	中空玻璃微珠的制备	331
8.3	具有梯度分布组成玻璃的制备技术	334
8.3.1	离子交换法	335
8.3.2	离子填塞法	337
8.3.3	分子填塞法及溶胶-凝胶法	338
8.3.4	等离子体 CVD 法	340
8.3.5	应用	341
8.4	不需研磨镜头的制备	341
8.4.1	光学镜头的制备过程及精密压制技术	341
8.4.2	精密压制制品	346
8.5	光纤传感器及光通信元件	349
8.5.1	光纤解调器及光学纤维光栅	349

8.5.2 光纤传感器	355
8.6 玻璃中的微结晶析出的利用	356
8.6.1 玻璃微晶化的方法	356
8.6.2 微晶玻璃光纤接头的制备	357
参考文献	361
9 功能玻璃材料的未来	362
9.1 纳米玻璃	362
9.1.1 概述	362
9.1.2 通过外场诱导发现含稀土离子玻璃具有新的光功能	373
9.1.3 由激光对稀土类离子的价态进行空间选择的控制和应用	374
9.1.4 由飞秒激光在含有稀土类玻璃中写入光波导	377
9.1.5 由飞秒激光诱导特定离子扩散培育非线性光学晶体	380
9.1.6 利用稀土类和贵金属的氧化还原在感光玻璃中进行三维开孔	384
9.1.7 利用稀土类元素的透光陶瓷	385
9.1.8 外场诱导含有稀土类玻璃的发光现象	386
9.1.9 光诱导折射率变化和衍射光栅形成	389
9.1.10 光裂纹玻璃对光裂纹刻录机的贡献	393
9.2 新玻璃产业的特点	394
9.2.1 新玻璃产业的周边环境	394
9.2.2 新玻璃产业与传统玻璃产业的区别	395
9.2.3 新玻璃产业的特点	396
9.3 日本对 2010 年新玻璃产业和纳米玻璃的市场预测	398
9.3.1 新玻璃需求量预测	398
9.3.2 2010 年纳米玻璃的潜在需求预测	400
9.4 从各国玻璃工业的现代看中国玻璃工业未来的发展目标	402
9.4.1 国外玻璃工业生产水平	403
9.4.2 生产的制品水平	405
9.4.3 玻璃生产的其他技术与节能环保技术水平	407
9.4.4 中国玻璃工业发展的目标	408
参考文献	413

1 绪 论

1.1 传统玻璃的功能

历史上玻璃的最主要用途，与陶瓷一样，是作为容器与大气等隔离开使用的。此外最早的玻璃还常用装饰器物。随着对天体等的观测及战争需求，又开发出光学玻璃，这是由于玻璃具有透光性及折射率。传统玻璃作为功能使用也常由于其具备透明性或光学功能。此外还可以加上其具有易加工性的特点。这是在其他无机非金属材料中不常见的一个方面。表 1-1 给出了传统玻璃制品的功能。

表 1-1 传统玻璃制品的功能

种 类	用 途
建筑玻璃	各种窗玻璃、汽车用玻璃、装修用微晶玻璃
容器玻璃	玻璃瓶罐
仪器玻璃	实验室用烧杯、烧瓶、温度计玻璃、化工管道、玻璃电极
电器玻璃	灯泡、荧光灯、节能灯
封接玻璃	低膨胀玻璃、低熔点玻璃、结晶与非结晶性焊接玻璃
电子玻璃	显像管等
光学玻璃	200 种以上组成的各种光学镜头玻璃
工艺玻璃	晶质玻璃、着色玻璃
搪 瓷	日用品及化工制药用
玻璃纤维	长纤维(玻纤布)、短纤维(玻纤毡)等
其 他	交通标识用灯具等

近百年来玻璃已形成工业化生产，浮法玻璃已达到每天产量近

千吨的生产能力。玻璃从宏观上看是具有一定化学稳定性的弹性体，可以保持已赋予它的形状。玻璃对可见光具有透明性，而且可使其具有各种颜色；可以容易地对其进行成形和加工，如成形的薄板、纤维、块状体，而且具有光滑平整的表面，此外可以与其他材料焊接并具有气密性；元素周期表中约有 90 多种元素可熔入玻璃中，因而其化学组成范围宽。从制备方式看传统的方法是高温熔融，成形的制备可以有压制、吹制、拉制等方法制成的球状或块状体、板、丝、管、中空制品等。但是玻璃最致命的缺点是脆性材料，不耐机械冲击和热冲击，此外，因环境因素或因接触物质的影响会使其强度降低。

17 世纪初伽利略组合了凸透镜得到了正立像，进而制成了望远镜，得到天文观测的成果，这是较早的玻璃功能的利用。此后从 19 世纪末由阿贝指导在德国肖特工厂研制了新光学常数的玻璃，至今在超过 200 种光学玻璃基础上（具有不同折射率及阿贝数）其折射率偏差已精密到 10^{-6} 。大型天文望远镜的反射镜在 19 世纪还使用金属制备，但随着玻璃工业的发展，已完全由玻璃或微晶玻璃取代。这仅是玻璃逐渐向功能材料发展的一个例证。

1.2 功能玻璃及其分类

随着电子学、光电子学、光机电一体化、通讯技术、能源技术、航天航空技术、生物技术、生命科学等各学科的迅速发展，这些学科及技术也对材料学科提出了尖端材料的要求，作为功能玻璃不少学者称其为新型玻璃，也可定义为高功能高性能玻璃。作花济夫认为功能玻璃的范围还应包含非晶态物质，但非晶态物质中的非晶态半导体、金属玻璃、非晶态碳及有机高分子物质等在本书中不论及。作为功能玻璃的化学组成除了氧化物玻璃外还包括卤化物及硫化物玻璃。其材料形态包括块状、板状、纤维、膜、涂层、微孔体及粉末。

功能玻璃的一部分是在传统玻璃基础上通过化学组成的变化而

功能化，如含 V_2O_5 达数 10% 的玻璃，显示半导体性质，而 V_2O_5 添加量 1% 以下时仅为一种颜色玻璃。此外作为网络骨架的 SiO_2 也可由 B_2O_3 、 P_2O_5 等取代。20 世纪 60 年代利用硫系元素替代氧，而出现 S、Se、Te 等硫系化合物玻璃，这些玻璃显示出电子导电及显著的光传输功能。20 世纪 70 年代后又出现了重金属氟化物玻璃及离子导电玻璃，此后还发明了用氮取代氧化物玻璃中的部分氧而制成氧氮化物玻璃。这些可见图 1-1 中的化学组成变化而功能化部分。

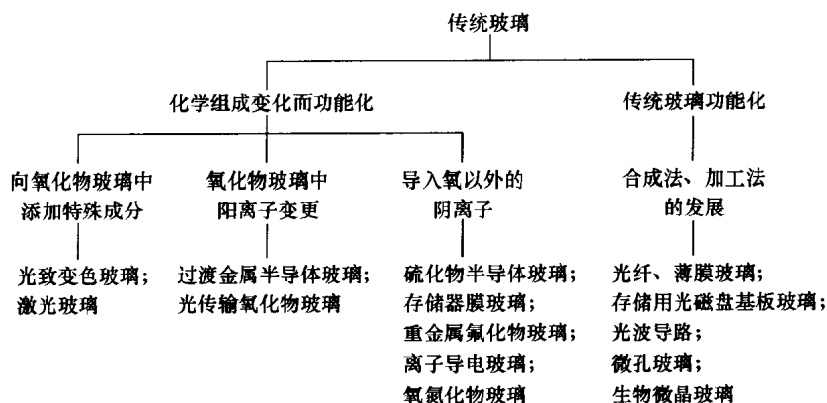


图 1-1 功能玻璃的发展

关于传统玻璃功能化，不仅在新组成的设计，而且在制备方法或加工方法的创新方面也取得了很大的发展。如制备方法中的 CVD 或溅射方法用于制备薄膜，CVD 方法用于光纤预制棒的制备，溶胶-凝胶法的液相低温合成法等都使制备方法得到创新。此外对玻璃这种亚稳态材料，通过再加热使之出现分相、结晶等也可制备出具有各种功能的材料如微孔玻璃、生物微晶玻璃等，此外通过离子交换制备折射率分布镜头或光波导路。

关于功能玻璃的分类，作花济夫认为可以按表 1-2 中的来分类，详细内容可见各章节内容。

表 1-2 功能玻璃的分类

	功 能	实例或应用
光功能	光传输	光纤(光通信、能量传输)
	激光的激振	激光核聚变
	光存储	光盘光存储膜
	光致变色	调节光透过率的光致变色玻璃
	声光效应	光开关
	法拉第旋光	光偏转
	非线性光学	光开关及维持相位的偏转
	聚光、镜头作用	折射率分布镜头
	光波长选择性透过或反射	隔热玻璃、反射或防反射玻璃
	超平滑的基板	光盘基板
电磁功能	光传输	电视摄像管元件
	离子导电	固体电池
	延迟声波	延迟线玻璃
	光电性	PDP 等显示器
热功能	耐热	耐热材料
	低膨胀	光掩膜基板
	低熔点封接	封装、焊接
机械功能	高弹性模量	增强用纤维(氧氮玻璃)
	高韧性	结构材料
	机械加工	可机械加工的绝缘材料
化学功能	化学分离及酵母菌载体	微孔玻璃
	熔融固化	放射性废弃物的固化
	耐碱性	混凝土增强
生物功能	生物活性	人工骨、人工牙根
	人工齿	齿冠

参 考 文 献

- 1 作花济夫．ニューガラス．日刊工业新闻社，1987
- 2 ニューガラスハンドブック编辑委员会．ニューガラスハンドブック．丸善株式会社，1991
- 3 安井至，川副博司．高性能性ガラス．东大出版会，1985
- 4 作花济夫．ゾルーゲル法の科学．アゲネ承风社，1988
- 5 山本博孝．机能性ガラスの開発と応用．シーエムシー，1990

2 光功能玻璃

2.1 光学纤维

玻璃纤维中能以波导结构传输光者称为光学纤维。用于光通讯时则要求具有特别良好的透光性（低损耗），长距离传输后仍能识别信号（低色散），满足这些要求者则可称为光通讯光纤，简称光纤。

2.1.1 氧化物光纤

光纤通讯的最大特点是中继间距离长和传输容量大。为实现此

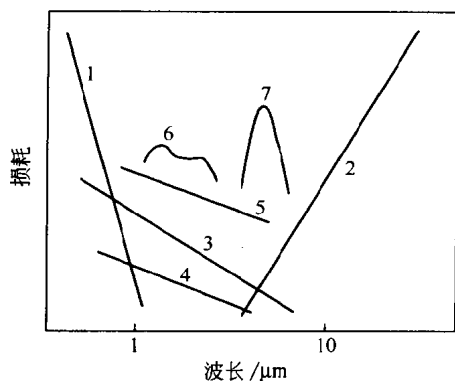


图 2-1 光纤损耗主要原因示意

- 1—紫外吸收极限；2—红外吸收极限；
3—瑞利散射；4—缺陷引起的吸收；
5—玻璃中微结晶和条纹等玻璃的不
均匀性引起的缺陷散射；6—材料
中存在的其他杂质引起的吸收；
7—OH⁻基引起的吸收

目的，要求光纤具有低损耗、低色散。图 2-1 为光纤中损耗主要原因的示意。所有这些损耗均取决于光纤制造技术，尽量消除上述损耗在制造低损耗光纤中十分重要。

决定传输容量的色散中有材料色散、结构色散和模式色散，它们取决于玻璃材料和波导结构。

因此，制造低损耗、低色散光纤应选择最低本征损耗小的玻璃材料及适合于该材料的制造技术，即通过高纯度、均匀性优

越的玻璃的合成，以及折射率的精密控制制造波导结构来实现。

氧化物玻璃具有稳定的玻璃态，由多种氧化物构成的多组分玻璃，透过波长范围取决于透过范围最狭窄的组合，虽然本征吸收损耗比较大。但软化点低使瑞利损耗（折射率变化引起）变小，且能比较容易地合成稳定均匀的玻璃。用于光纤的玻璃有钠钙系统和硼硅酸钠系统。通过改变玻璃的成分可以容易地控制折射率，利用这个优点，用双坩埚法制造了阶跃型光纤。其特点是除了热膨胀系数和软化温度一致外，芯皮之间的折射率差大，适于制造大数值孔径光纤。

石英玻璃的本征损耗低，大约是 0.2dB/km ，玻璃态的石英是一种稳定的材料，石英玻璃通常在高温下制造，早已知道由于高温下杂质的挥发而能得到高的纯度。正是这样，使控制折射率所必需的掺杂物不容易引入，难于制造成波导结构，但是应用半导体工业中发展的化学气相沉积法（CVD, Chemical Vapor Deposition），使掺杂石英玻璃的合成变为现实。用这种 CVD 法制造光纤，可实现超高强度和波导结构的精密控制，目前，石英系统玻璃在光纤材料中占主要地位。

（1）光纤的制造 石英系光纤的制造包括合成具有波导结构的高纯度预制坯棒和将棒拉制成光纤。光纤的制造分为三个阶段：预制棒的制造；拉丝和涂覆；成缆。

a. 预制棒的制造 有三种比较典型的制作方法，即管内气相沉积法、轴向气相沉积法和外气相沉积法。

① 管内气相沉积法（Inside Vapor Deposition）是目前制作高质量石英系玻璃光学纤维最通用的方法。又叫改进的化学气相沉积法（Modified Chemical Vapor Deposition），即 MCVD 法。

在石英管内不断通入各种超纯的原料气体（如四氯化硅、四氯化锗、三氯氧磷、三溴化硼）以及反应气体氧气。石英管的外径通常为 20mm ，内径为 17mm 左右。石英管是夹在玻璃车床上的，一般以每分钟几十转的速度转动。用氢氧喷灯以每分钟十几厘米的速度沿反应管来回运动几十次。由于管外氢氧焰燃烧温度的高温加热，使管内的气体发生化学反应，反应生成物便沉积在石英管的内