

第 17 章 玻璃表面处理技术

在讲述玻璃表面处理技术时，首先应了解玻璃表面的结构与性质、玻璃表面的物理性质、化学性质等，这些知识内容在前面章节已学习过，这里不再叙述。

在玻璃生产过程中，表面处理具有十分重要的意义。从清洁玻璃表面起，直到制造各种涂层的玻璃。表面处理的技术应用很广，使用的材料、方法也是多种多样的，基本上可归纳为三大类型。

(1) 玻璃的光滑面或散光面的形成，是通过表面处理以控制玻璃表面的凹凸。例如器皿玻璃的化学蚀刻，灯泡的毛蚀，以及玻璃的化学抛光。

(2) 改变玻璃表面的薄层组成，改善表面的性质，以得到新的性能。如表面着色以及用 SO_2 、 SO_3 处理玻璃表面，增加玻璃的化学稳定性。

(3) 在玻璃表面上用其他物质形成薄层而得到新的性质，即表面涂层。如镜子的镀银、表面导电玻璃、憎水玻璃、光学玻璃表面的涂膜等。

17.1 玻璃表面的清洁处理

玻璃基片和坯体在进行玻璃表面处理前，还应进行表面的清洁处理。因为基片或坯体的清洁程度对玻璃表面处理的产品质量有很大的影响。因此表面处理前的清洁处理对于后续的玻璃表面处理工艺是非常重要的。下面简单加以叙述。

17.1.1 表面清洁度的检验标准

玻璃表面进行清洗前，必须检验玻璃表面清洁度，以此为根据来选择清洗方法。常用的检验方法有：

(1) 玻璃表面与液体的接触角法

往洁净的玻璃表面倒上水和乙醇，都能扩展而完全润湿，接触角几乎等于零。如玻璃表面有污染，水和酒精就不能完全润湿，呈明显而较大的接触角。

(2) 呵痕试验法

用洁净(经过滤)、潮湿的空气吹向玻璃表面(呵气)，放在黑色背景前，如玻璃为洁净的，就呈现黑色、细薄、均匀的湿气膜，称为黑色呵痕。如玻璃表面有污染，水气就凝集成不均匀的水滴，称为灰色呵痕。水滴在灰色呵痕上，有明显的接触角，而黑色呵痕中水的接触角接近于零值。这是检查玻璃表面清洁度常用的简便而有效的方法。

(3) 玻璃表面的静摩擦系数法

测量固体与玻璃的静摩擦系数是检查玻璃表面清洁度的一种灵敏的方法。清洁表面具有很高的摩擦系数，接近于 1。玻璃表面如粘有油脂或有吸附膜存在，静摩擦系数减少，如玻璃吸附硬脂酸层时，静摩擦系数仅为 0.3。

通过测定玻璃表面静摩擦系数，可以半定量地得到玻璃表面的清洁度，由此可评估各种不同方法的清洗效果。

17.1.2 清洁处理方法

清洁玻璃表面的方法很多，主要根据玻璃表面原有的污染程度、满足后续的玻璃表面处理工艺以及最终产品使用的目的要求，可选其中一种清洁方法，也可采用把几种方法结合起来使用。

玻璃表面清洁有原子级的清洁表面和工艺技术上的清洁表面两种类型。原子级清洁表面需在超真空条件下进行，是特殊科学用途所要求的。一般只需要工艺技术上的清洁表面，来满足对产品加工的要求。

常用的清洁处理方法有：

(1) 用溶剂清洗

常用的溶剂有水溶液（酸或碱溶液，洗涤剂水溶液等）；无水溶剂（乙醇、丙酮、乳化液等）。通常根据玻璃表面污染物的性质来选择溶剂的种类。

① 擦洗和浸洗

最简单的擦洗方法是用脱脂棉、镜头纸、橡皮辊或刷子，蘸水、酒精、去污粉、白垩等擦拭玻璃表面。擦洗时要防止将玻璃磨伤，同时要将表面残余的去污粉、白垩用纯水和乙醇清洗掉。

另一种常用方法是将玻璃放在装有溶剂的容器中，进行浸泡清洗。浸泡一定时间后，用镊子或其他特制夹具，将清洗过的玻璃取出，用纯棉布擦干，此法所需设备简单，操作方便，成本也较低。

用于清洗的有机溶剂有乙醇、丙酮、四氯化碳、三氯乙烯、异丙醇、甲苯等。

除了利用溶剂溶解污物外，还可利用、溶剂和玻璃表面的化学反应，以清洗表面，如采用酸洗和碱洗。

实验室常用的洗液为 $K_2Cr_2O_7$ 和 H_2SO_4 的混合液，能氧化玻璃表面油污，使油污从玻璃表面除去。铬离子容易吸附在玻璃表面，除去比较困难，如要防止铬离子吸附，可改用硫酸和硝酸的混合液来清洗玻璃表面。除氢氟酸外，混合酸加热到 $60\sim 85^\circ C$ 时效果较好。

如玻璃表面风化，已形成高硅层，此时需在清洗液中加入一定比例的氢氟酸，例如用硝酸和氢氟酸的混合液，可消除风化层。

对中铅玻璃、高铅玻璃以及含氧化钡的玻璃，不适合采用酸清洗，以防止酸对玻璃表面的侵蚀。

采用 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 等碱性溶液，能较好地清除玻璃表面油脂和类油脂，使这些脂类皂化成脂肪酸盐，然后再用水洗去。但浸泡时间不宜长，除去表面污染物层就终止，避免玻璃表面受碱侵蚀形成凹凸不平层。

② 喷射清洗

为了提高清洗效率，生产中常用喷射清洗的方法，利用运动流体施加于玻璃表面上污染物，以剪切力来破坏污染物与玻璃表面的粘附力，污染物脱离玻璃表面再被流体带走。通常采用一种扇形喷嘴，喷嘴安装接近玻璃处，与玻璃表面之间的距离不超过喷嘴直径的 100 倍，喷射压力为 350kPa，压力愈大，清洗效果愈好。

考虑到降低成本，一般先后使用热水、含洗涤剂的水溶液、自来水、去离子水作为溶剂进行喷射清洗。

(2) 加热处理

加热处理是比较简单的表面清洁方法，可使玻璃表面粘附的有机污物和吸附的水分除去，如在真空下加热，效果更好。一般玻璃加热清洁处理的温度为 $100\sim 400^\circ C$ ，在超真空下加热到 $450^\circ C$ ，可得到原子级的清洁表面。

加热方法可用电阻丝式高温火焰。采用重复“闪蒸法”，即在短周期(几秒钟)加热到高温，反复“闪蒸”能成功地清洁表面又避免玻璃表面一些组成的扩散和挥发。不易挥发的油污，可能受热分解而在表面残留碳粒。

只有高温火焰，如氢—空气火焰，借具有高热能的气体冲击玻璃表面的油污膜，把能量传给油污分子而有效地去除油污膜。酒精焰不能使玻璃表面获得黑色呵痕，煤气和压缩空气火焰，可使玻璃表面获得痕黑色呵痕。

(3) 有机溶剂蒸气脱脂

用有机溶剂蒸气处理玻璃表面，在 15s~15min 内能清除玻璃表面的油脂膜，可作为最后一道清洗工序。常用的有机化合物有乙醇、异丙醇、三氯乙烯、四氯化碳等。在异丙醇蒸气中处理过的玻璃静摩擦系数为 0.5~0.64，清洁效果好。在四氯化碳、三氯乙烯蒸气中处理的玻璃静摩擦系数为 0.35~0.39，但这些溶剂中氯与玻璃表面的吸附水反应生成盐酸，盐酸会沥滤玻璃表面的碱，所以用上述两种溶剂蒸气处理的玻璃表面常有白粉状的附着物。用异丙醇蒸气处理时，玻璃中碱也会与醇分子中的 OH⁻ 基团迅速反应，碱被氢取代而从玻璃表面移去，玻璃表面也形成硅胶层，这是此法的缺点。

当玻璃表面污染比较严重时，在有机化合物蒸汽处理前，先用去垢剂洗涤，以缩短有机溶剂蒸汽脱脂时间。此法处理后的玻璃带静电，易吸附灰尘，故必须在离子化的清洁空气中处理，以消除静电。

(4) 超声波清洗

超声波清洗是将玻璃放在装有清洗液的不锈钢容器中，容器底部或侧壁装有换能器将输入的电振荡换成机械振荡，玻璃在低频(20~100kHz)或高频(1MHz)的超声波振动下进行清洗。

低频时，振动液中的气蚀将污浊的玻璃表面的粗粒除去。高气蚀将损坏玻璃表面，所以低频时要小心地控制输出功率。声频时清洗作用较缓和，可用较大的功率。超声波清洗每次操作时间为 15 秒到几分钟。此法得到静摩擦系数为 0.4。

(5) 辉光放电处理

将两片玻璃夹起来，两端夹入锡箔并通电，即沿玻璃表面放电，则表面上的异物可除去。实际应用较多的为辉光放电，在氩、氧等气体中放电电压 500~5000V，产生等离子体，玻璃放在等离子体中，受到辉光放电等离子体中电子、阳离子、受激原子和分子轰击，使表面清洁。此法常用于镀膜时玻璃基片的清洁处理。

(6) 紫外线辐照处理

利用紫外线辐照玻璃表面，使玻璃表面的碳氢化合物等污物分解，从而达到清洁目的。在空气中用紫外线辐照玻璃 15h 就能得到清洁的表面。如果增加紫外线的能量，用可产生臭氧波长的紫外线辐照玻璃 1min 就可产生很好的效果，这是由于玻璃表面的污物受到紫外激发而离解，并与臭氧中高活性原子态氧作用，生成易挥发的 H₂O、CO₂ 和 N₂，导致污物被清除。

(7) 离子轰击处理

离子轰击或称离子蚀刻、离子溅射，在表面测试仪中常用来清洁样品表面。常用溅射离子为 Ar⁺ 离子，由离子枪加速，加速能量为 500~10⁴eV，工作束流为 1~200μA。溅射的 Ar⁺ 可逐步剥去表面污染物质，随溅射时间的增加，剥去的表面层深度也增加。在利用高能离子轰击玻璃污物的同时，也会使玻璃表面本身的一些组成刻蚀去，所以应控制合适的溅射速度和溅射时间，以获得清洁的玻璃表面，又不致影响原有表面的组成和结构。

(8) 干冰清洗

此方法是上世纪 80 年代末开始应用的清洗技术，目前国外在航空业、汽车制造、食品加工等工业方面已广泛应用。将干冰颗粒磨成细粉，通过喷射清洗机，与压缩空气混合，喷射到被清洗物品的表面，起到类似刮刀的作用，将污垢迅速剥离、清除。此法的优点是对环境无任何污染，速度快、效率高、成本低、操作简便，并在被清洗物表面不残留清洗介质，不

需要进一步清洗与干燥。在玻璃工业的表面清洗方面很有应用前景。

(9) 综合清洁处理

实际生产中，由于玻璃表面的污物不是一种类型，往往有多种组分的污物，所以一方面要根据污物的类型来选择清洗剂，另一方面要提高清洗质量和清洗效率，常常不能采用单一清洁处理方法，而是采用多种方法进行综合处理。

对于生产不久，油腻、污物比较少的玻璃，可采用喷射清洗法，先喷自来水，冲洗灰尘，再喷洗涤剂，清洗油污，然后再喷热水，冲去残留的洗涤剂，最后再用去离子水清洗。也可将喷射和擦洗结合起来，先喷自来水，冲洗浮灰，再喷洗涤剂并用刷子擦洗，然后用水或热水冲洗，最后再用去离子水清洗。

对于油污比较多的玻璃，先用有机溶剂浸泡或用有机溶剂蒸气脱脂，然后进行喷射清洗，除去灰尘等颗粒状物，最后用软化水或酒精冲洗。

储存时间比较长，油污又比较多的玻璃，先要用酸浸泡，除去风化层，用水冲洗去残留酸，再用碱性溶液或洗涤剂，并配合刷洗、揩拭或超声振动，以除去油污，然后用水冲洗去残留碱性溶液，最后用去离子水、软化水或酒精冲洗。

清洗液之间往往彼此是不相容的，从一种清洗液换成另一种清洗液之前，必须用水冲洗去残留清洗液以及表面上沉淀物，酸洗后再用碱洗后，中间必须先用水将酸冲洗干净，才能再用碱洗。同时还要注意清洗液之间可溶混性，如从水洗后再用有机溶剂洗时，必须考虑两者之间能否混溶，通常由水换成有机溶剂时，中间需加一种混溶的助溶剂，如用酒精进行中间处理。

已经清洁好玻璃，应尽快进行加工处理，避免储存时产生再次污染。如必须储存，应放置在封闭容器、保洁柜、干燥箱内的架子上，防止玻璃吸附水分、灰尘和油污。

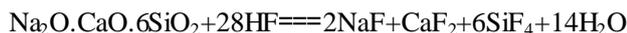
17.2 玻璃表面蚀刻、化学抛光和蒙砂

玻璃表面蚀刻、化学抛光和蒙砂都是利用酸对玻璃表面的化学侵蚀作用。不同的是蚀刻是酸对玻璃局部表面进行侵蚀，玻璃表面呈现一定的花纹图案，可以是光滑透明的，也可以是半透明的毛面；抛光是整个玻璃受到侵蚀后，得到的光滑而透明的玻璃表面；而蒙砂则使玻璃成为半透明的毛面。

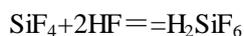
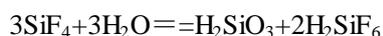
17.2.1 玻璃表面化学蚀刻

玻璃的化学蚀刻是用氢氟酸溶掉玻璃表层的硅氧化物。根据残留盐类的溶解度的不同，而得到有光泽的表面或无光泽的毛面。

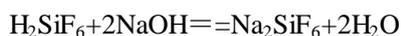
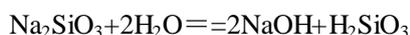
干燥的氟化氢与玻璃是不起作用的，在有水或水蒸气的情况下，钠钙玻璃与氢氟酸作用如下：



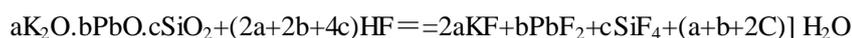
SiF_4 在一般条件下是气体状态，但在氢氟酸溶液中来不及挥发，而与 HF 反应生成络合硅氟酸：



氟硅酸与硅酸盐水解产生的氢氧化物相互作用，得到氟硅酸盐：



钾铅玻璃与氢氟酸的反应如下：



钠、钾、铅、钙、镁玻璃与氢氟酸的反应为：



玻璃与氟氢酸作用后生成盐类的溶解度各不相同。氢氟酸盐类中，碱金属(钠和钾)的盐易溶于水，而氟化钙、氟化钡、氟化铅不溶于水。在氟硅酸盐中，钠、钾、钡和铅盐在水中溶解很少，而其他盐类则易于溶解。

对于蚀刻后玻璃的表面性质决定于氢氟酸与玻璃作用后所生成的盐类性质，溶解度的大小，结晶的大小以及是否容易从玻璃表面清除。如生成的盐类溶解度小，且以结晶状态保留在玻璃表面不易清除，遮盖玻璃表面，阻碍氢氟酸溶液与玻璃接触反应，则玻璃表面受到的侵蚀不均匀，得到粗糙又无光泽的表面。如反应物不断被清除，则腐蚀作用很均匀，并且得到非常平滑或有光泽的表面，称为细线蚀刻。

玻璃表面蚀刻过程中产生的结晶大小对玻璃光泽度有一定影响，结晶大的，产生光线漫射，表面无光泽。

影响蚀刻表面的主要因素有：

(1)玻璃的化学组成。对于含碱少或含碱土金属氧化物很少的玻璃是不适于毛面蚀刻的。如玻璃中含氧化铅较多时，则常常会形成细粒的毛面；含氧化钡时，则呈粗粒的毛面；含有氧化锌、氧化钙或氧化铝时，则呈中等粒状的毛面。

(2)蚀刻液的组成。蚀刻液中如含有能溶解反应生成盐类的成分，如硫酸等，即可得到有光泽的表面。因此可以根据表面光泽度的要求来选择蚀刻液的配方。

蚀刻液或蚀刻膏的采用要根据生产需要来确定。蚀刻液可由 HF 加入 NH₄ 与水组成。蚀刻膏由氟化铵、盐酸、水并加入淀粉或粉状冰晶石粉配成。不论何种类型的蚀刻都是选择性的侵蚀，按设计的花纹图案进行侵蚀，可以在制品上不需要腐蚀的地方涂上保护漆或石蜡，使部分玻璃表面免于侵蚀；也可以在需要的地方涂蚀刻膏，以达到蚀刻的目的。

17.2.2 玻璃表面的化学抛光

化学抛光的原理与化学蚀刻一样，是利用氢氟酸破坏玻璃表面原有的硅氧膜生成一层新的硅氧膜，来使玻璃得到很高的光洁度与透光度的。化学抛光比机械抛光效率高，而且节约了大量动力。

化学侵蚀和用化学侵蚀和机械的研磨相结合是化学抛光的两种方法。前者大多数应用于玻璃器皿，后者大多数应用于平板玻璃。

采用化学侵蚀法进行抛光时，除了用氢氟酸外，还要加入能使侵蚀生成物(硅氟化物)溶解的添加物。一般采用硫酸，因硫酸的酸性强，同时沸点高，不容易挥发，室温下比较稳定，通常用硫酸加入氢氟酸中，配成抛光液。另外，由于氢氟酸易挥发，侵蚀性强，需在密闭条件下进行抛光，同时对废气、废水必须进行处理。

影响化学抛光的因素有以下几种。

(1) 玻璃的成分。铅晶质玻璃最易于抛光，钠钙玻璃则抛光速度较慢，效果较差。

(2) 氢氟酸与硫酸的比例。根据玻璃成分来调整。前苏联实际生产中铅晶质玻璃抛光液配方为：7%~10.5%的氢氟酸（氢氟酸含量 40%或 70%）和 58%~65%的硫酸（硫酸含量 92%~96%）；工厂常用的钠钙玻璃抛光液中，水、氢氟酸和硫酸体积比为 1: (1.62~2) : (2.76~3)，硫酸的浓度为 10.75~11.22mol/L，氢氟酸的浓度为 6.11~7.4 mol/L，符合上述条

件，抛光后的制品表面质量较好。

(3) 酸液的温度。温度过低则反应太慢，过高则反应过于剧烈，给制品带来缺陷并增加了酸液的挥发，一般以 40~50℃为宜。

(4) 处理时间。时间过短，作用不完全；时间过长则表面有盐类沉淀。具体时间应根据酸液的配比、温度、处理设备采制定。一般用短时间(6~15 秒)多次酸处理方法，但处理次数也不宜过多，过多时(超过 10 次)容易形成波纹等缺陷。每次酸处理后，都应将制品表面用水冲洗以去掉沉淀的盐类，如不洗净就会影响抛光质量。

化学侵蚀和机械研磨相结合的方法称化学研磨法。在玻璃表面添加磨料和化学侵蚀剂，化学侵蚀生成的氟硅酸盐，通过研磨而去除，使化学抛光的效率大为提高。此方法一度被重视为高效率磨光玻璃的生产方法。只是由于浮法平板玻璃生产的兴起，化学研磨没有得到推广。化学研磨的原理示于图 17-1。所用的化学侵蚀液配方为 HF10%、NH₄F20%~30%、水 50%~60%、添加物(调整粘度与抑制反应生成物用)10%。

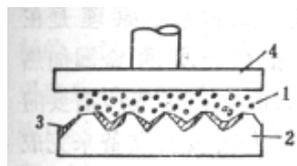


图 17-1 化学研磨原理图

17.2.3 玻璃表面化学蒙砂

化学蒙砂实质上就是毛面蚀刻法，毛面蚀刻限于玻璃制品的局部，而蒙砂是整个玻璃制品外表面受到侵蚀而形成的无光泽的毛面。生成的难溶反应物成为小颗粒晶体牢固地附着在玻璃表面上，颗粒下面与颗粒间隙的玻璃表面和酸液的接触程度不同，侵蚀程度也不同，而使表面凹凸不平。可以通过控制附着于玻璃表面的晶体大小及数量，获得粗燥粗糙的毛面或细腻的毛面。

蒙砂有浸入法和喷涂法两种方法。

(1) 浸入法蒙砂

浸入法方法简单易行，设备简单，操作方便，常常将清洗干净的制品用吊篮、吊筐或其它工具浸入侵蚀液中即可。侵蚀液的配方与毛面蚀刻相似，钠钙玻璃所用侵蚀液配方见表 17-1。

表 17-1 浸入法蒙砂所用侵蚀液配方/mass%

原 料	1	2	3
氢氟酸	40.2	46.2	22.1
氟化氢	26.8	26.0	23.0
硫 酸	3.9	—	—
盐 酸	—	—	37.2
水	29.1	27.8	17.7

玻璃成分是影响蒙砂效果最主要的因素，玻璃的成分对蒙砂效果有明显的影。玻璃成分中 CaO、PbO、BaO、Al₂O₃ 含量愈多，酸侵蚀后形成毛面的颗粒愈大。对于相同的玻璃成分，酸液中加入盐类愈少，毛面的颗粒也愈大。这些情况和玻璃中晶核生成和晶体长大是一致的。加入盐类少，溶液中形成覆盐的机会也比较少，晶核的数量也比较少，表面盐类的结晶就长得大一些；反之，则晶体长得细而密集。

要得到较精细的蒙砂毛面，玻璃中 CaO 量要高一些，在侵蚀液中加入的盐类应多一些。

一般钠钙玻璃成分很容易与酸作用进行蒙砂。铅玻璃和颜色玻璃对侵蚀液比较敏感，采用和钠钙玻璃相同的蒙砂条件，侵蚀后形成一种很容易擦伤的丝状表面层。为了防止出现此类缺陷，可以采用较弱的酸液进行蒙砂。硼硅酸盐和乳白玻璃很难进行蒙砂，故应根据玻璃成分来调整酸液的配方，提高蒙砂温度和时间。

玻璃储存时表面生成硅氧风化膜，在酸侵蚀时也会造成侵蚀不均，影响蒙砂效果。因此最好在生产线上安装蒙砂酸槽，将生产出的玻璃制品及时进行蒙砂，尽量避免长期储存。对已产生风化膜的玻璃制品，应先用水洗，再用稀的氢氟酸除去表面硅氧膜。玻璃表面成分不均匀，也会影响蒙砂后的表面状况。一方面在生产中尽量避免成分波动，另一方面可以重复进行酸处理，以达到预期的均匀性。

除酸液的浓度对侵蚀速度和侵蚀程度有影响外，酸液的侵蚀温度和侵蚀时间也有很重要的影响。一般酸液侵蚀温度为 $15\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，最佳范围为 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。温度过高，氢氟酸挥发增加，造成大量损失，同时减弱了酸的浓度；温度过低，侵蚀时间增加，且一些附着物在玻璃表面难以洗净。在浸入酸前，应对玻璃制品进行预热，使玻璃制品保持和酸液相同的温度，否则就会引起酸液温度的波动。

在酸侵蚀时要求玻璃制品的各部分侵蚀均匀，防止玻璃制品未浸入酸液以前，氢氟酸蒸气就与玻璃制品反应，造成侵蚀不均。因此在酸槽外层设有冷却水套，由盐水和内装氟里昂的蛇形冷却管组成冷却系统，以降低酸的温度，防止氢氟酸的挥发。同时在酸槽上方安设抽风口，将挥发的氟化氢蒸气抽走。此外还需对酸液进行搅拌。这些措施均为保证酸液对玻璃制品侵蚀均匀。对于酸液使用一定时间后，当浓度发生变化时，必须补充新酸，调整酸液浓度。

(2) 喷涂法蒙砂

喷涂法蒙砂采用一套运行装置，将玻璃制品放在运行装置上，在运行过程中喷酸液进行蒙砂。此工艺比较先进，生产规模大，效率高，还节省了酸液的循环和调节工序。

常见的运行装置为循环的链轮。将需蒙砂的玻璃制品放在橡胶制成的定位装置上，而此定位装置安装在聚丙烯制成的循环链轮的链环中间，链轮带动玻璃制品进入预处理、喷酸、清洗和干燥等各工序。

(a) 预处理:可用 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的循环水加入少量氢氟酸，以除去玻璃制品表面的油渍、污痕等，也可在软水中加入1%表面活性清洁剂(如三聚磷酸钠等)清洗玻璃表面。

(b) 喷酸:用几个喷嘴将 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的酸液喷到玻璃表面，进行腐蚀。然后用气流吹散附着在玻璃表面上的酸滴，直到玻璃表面不带酸滴为止，以便下一步的清洗。常用酸液的配方(重量百分比)为：氢氟酸 4.6，硫酸 4.6，氟化氢铵 63.3，硫酸钾 7.3，硫酸铵 1.8，水 18.3。

(c) 清洗和干燥:清洗分两次进行。第一次用 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 循环水清洗，由于水温较高，可提高表面反应物在水中溶解度，每1000L水可反复使用2h后再换清水。第二次用 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的循环水清洗，要将所有的反应残余物洗去。此装置需安装两台通风设备，一台用于排出酸雾，另一台用于吹去水滴和干燥玻璃制品。清洗好的玻璃制品在 40°C 的热气流中干燥。

这种类型喷酸设备一般适用于直径小于90mm玻璃制品的蒙砂，每一个循环周期为7s，可加工4个玻璃制品，每小时生产能力1800个以上。如玻璃制品比较小，可以在链条的各个链环上安装2个小瓶，则生产能力可提高一倍。

在玻璃表面蚀刻、化学抛光和蒙砂过程中产生大量含氟废气和含酸废水，会污染环境、对人体和设备造成损害。因此需对产生的废气和废水进行净化处理，这在玻璃工业环境保护一章中讲述，此处不再叙述。

17.3 玻璃表面镀膜的方法

玻璃表面镀膜是表面处理常用的方法，通过镀不同的膜，以改善玻璃的光学、热学、电学、力学、化学等性能，有些膜也能起装饰作用，因此膜层即具功能性，也具装饰性。

玻璃表面镀膜的方法，有化学法和物理法。化学法常用的镀膜方法有：还原法、气相沉积（CVD）法、水解法（又称液相沉积法）、溶胶—凝胶法等，物理法有真空蒸发法、阴极溅射法、电子束沉积法、离子镀膜法等方法。

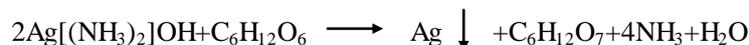
17.3.1 化学还原法

化学还原法比较古老，但至今仍在应用。可用来镀银、镀铜、镀镍等。镀金则较为困难，而镀铜则更为不易。用某些有机物（例如葡萄糖）的还原反应，从银络化合物的氨溶液中沉淀出金属银，并使银均匀分布在玻璃表面。

下面以保温瓶胆镀银为例加以说明：在保温瓶胆夹层玻璃表面上镀上一层银膜，成为一个反光面，达到隔绝热辐射的目的。此道镀银工序通常利用葡萄糖的还原作用，从银络化合物的铵溶液中沉淀出银的微粒，并使之均匀地附着在玻璃表面。形成的银层厚度应大于 $0.1\ \mu\text{m}$ ，以使反射率大于 90%。

镀银前应将玻璃表面清洗干净，无任何杂质和硫化物。随后，将 SnCl_2 的蒸馏水溶液注入夹层，进行数分钟清洗敏化处理。然后立即进行镀银。

镀银液是用 AgNO_3 ，氨水及 NaOH 配制成的银铵溶液 $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 。还原液是配制成的单糖（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）溶液。将镀银液与还原液按 1:1 的比例从尾管灌入已洗涤的瓶坯夹层内。此时就已开始进行以下反应：



镀银过程是在镀银车上进行的。瓶坯不停地旋转或翻转，使银液均匀分布。镀银车下部用煤气等火焰加热，以保持适当的温度。镀好后倒出残液，再用蒸馏水浸泡 1~3 小时，镀银过程遂即告完成。最后经过抽气封口，即对银层进行了保护。

化学镀银的特点是设备比较简单，可以在任何工厂进行。缺点是银层比较厚，达 1000~2000 埃。原料消耗比较大，均匀性也不如真空沉积法好，同时也容易发生污染。

17.3.2 化学气相沉积（CVD）法

化学气相沉积法包括液相挥发气相沉积法和固体粉末气相沉积法。它们都是涂层材料在喷到玻璃表面之前已挥发成气体，在接近或就在玻璃表面上发生化学反应，形成固相薄膜，凝聚在玻璃表面。不希望在气相下发生反应，以免形成粉末状沉积物。为了使反应活化，可采用一些使反应加速进行的措施，如催化剂，高频电场，光辐射，X 射线辐射，电弧，电子轰击，等离子辅助等。

利用化学气相沉积法可在玻璃表面形成金属膜和氧化物膜。金属膜一般利用还原和热解反应在玻璃表面产生的。许多金属，如铬、钴、镍、铁、锌、锰、铟、铝等，都可单独或几种共同形成沉积薄膜，从而赋予玻璃多种颜色和特性，如反光性。

氧化物膜常利用水解反应或氧化和热解反应来制取。常见的氧化物膜有 SnO_2 ， TiO_2 ， ZrO_2 ， ZnO 等。以在线镀 SnO_2 膜为例，以氮气为载体，将四氯化锡和氮气及水蒸气和氮气分别通入恒温可控管中，再从狭长的喷口喷出。通过扩散，四氯化锡和水蒸气混合。水解反应在 600°C

左右移动的浮法玻璃表面发生，水解反应产物形成 SnO_2 的薄膜。除此之外，利用金属烷基的氧化和热解反应，在 $250\sim 750^\circ\text{C}$ 的玻璃表面上形成 TiO_2 ， ZrO_2 ， ZnO 等薄膜，从而得到各种颜色的吸热装饰玻璃。

固体粉末的制备一般采用一种金属或几种金属的乙酰丙酮酸盐溶于氨水或四甲基氯化物的溶剂中，经干燥制成很细的粉末，有的还制成空心粉末。

粉末在线热喷涂是将粒度约 $500\sim 600\mu\text{m}$ 的粉末料分散于气流中，经气化输送机均匀地喷撒在一定拉引速度行进着的高温（约 600°C 左右）浮法玻璃板上，经热分解形成金属或金属氧化物薄膜。通常喷涂装置设在退火窑的“A”区。为了使喷涂物料能及时有效发生热分解反应，能在玻璃表面形成金属氧化物膜，携带粉料的气流与粉料的混合温度应在 $510\sim 565^\circ\text{C}$ 。粉末在线气相喷涂的主要技术关键是：粉末能准确、均匀输送到位，废料、废气收集和排放，喷嘴匀撒不偏等。

17.3.3 溶胶—凝胶法

通过溶胶凝胶方式在玻璃表面上形成薄膜的方法称为溶胶凝胶法。依此法在玻璃表面形成氧化物薄膜需满足以下条件：(a) 出发物质要有充分的溶解度，溶解了的物质在溶媒蒸发后不成为晶体；(b) 要涂层的基体与溶液之间的润湿性要好；(c) 溶液要具有适当的粘度，在镀膜上易扩展；(d) 凝胶态的薄膜要变成均匀的固态膜。可以满足这些条件的有金属氢氧化物胶体、金属酸脂以及金属醇化物等。

溶胶凝胶法形成氧化物膜一般是将正硅酸乙酯 (TEOS) 与其他阳离子的硝酸盐、金属酸脂或金属醇化物一起在酸性状态下进行搅拌，形成反应液，再在玻璃表面发生缩聚反应，形成凝胶，热解脱水后，硝酸盐及有机化合物分解，便在玻璃表面上形成了薄膜。

将溶胶施与玻璃表面的方法有浸渍法、沉降法、喷涂法以及旋转散开法。其中浸渍法应用的比较广泛，可以获得较大面积的膜和双面膜。这种方法是将要涂层的基片从溶胶中以一定速度向上提引，从而使薄膜在基片玻璃表面上形成。其他施加方法可以得到单面涂层，类似于液相还原沉积法。

溶胶凝胶法可将许多金属氧化物制成玻璃表面涂层，如过渡金属元素 Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 等的氧化物。因此，可根据需要使制得的膜具有一定的颜色特征，例如： $\text{SiO}_2\text{-CoO}$ 膜为蓝色； $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ 膜为灰色； $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 膜为绿色； $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜从淡黄到茶色； $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 膜为黄色； $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜为深浅不同的茶色；铜红膜等。也可根据需要制成具有某种特性的膜，如紫外线吸收膜，热反射膜，低辐射膜，多层膜等。

例如：将正硅酸乙酯与乙醇按体积比 3:1 配制成溶液。其中，正硅酸乙酯与水的摩尔比为 5:1。加入少量盐酸起触媒作用，促进水解和混溶程度。再加入少量冰醋酸作为胶粒分散剂，调节溶液的流变性，延长凝胶时间。另一种溶液是金属阳离子的硝酸盐溶液，按要求的色泽和性能配制成一定的浓度。将两种溶液混合加热到 40°C 左右，并搅拌约 30 分钟，形成反应液。再将反应液陈化 24~48 小时，得到浸镀液，就可进行浸镀。

将需涂层的玻璃基片进行充分清洗，随后浸入镀液中 30~40 秒，即可得到一凝胶层。再以 $5\sim 25\text{cm/min}$ 的匀速度将玻璃基片提升。然后在 $110\sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥 20~30 分钟。最后在 $400\sim 590^\circ\text{C}$ 下进行热处理 30 分钟。随之自然冷却到室温，即可在玻璃表面得到 $\text{SiO}_2\text{-Me}_x\text{O}_y$ 膜 (Me 为金属元素)。

17.3.4 真空蒸发镀膜法

真空蒸发镀膜的基本原理是在低于 136.8×10^{-6} 帕的真空条件下,把被蒸发的金属加热到蒸发温度,使之挥发沉积到玻璃表面上,形成所需要的膜层。蒸发沉积的全部过程是由真空蒸发镀膜设备来完成的。其设备如图 17-2。

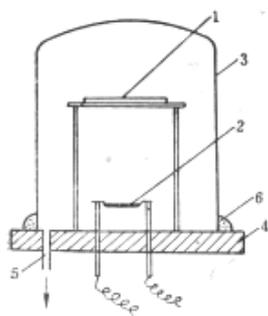


图 17-2 真空蒸发镀膜设备

1—玻璃板; 2—沉积的金属; 3—玻璃钟罩;

4—玻璃或金属底板; 5—连接抽真空的管道; 6—封蜡

真空电阻加热蒸镀是采用高熔点金属(如钨、钼、钽等)做成螺旋状或舟状的蒸发源或者将石墨做成坩埚,通以大电流而产生高温。还可将刚玉坩埚或石墨坩埚外面绕以钨丝,通以大电流而间接加热坩埚。这样金属舟和坩埚就同时起到盛放蒸镀材料和加热器的双重作用。钽、钼和钨是最适宜作舟的材料。钽和钼易于弯折成形,钨则很难。显然,这种方法所加于蒸镀材料的温度总低于蒸发源本身的温度,当然也要受到蒸发源材料熔点的限制,一般很难超过 2000°C 。

真空电子枪蒸镀是将蒸镀材料盛放在导电的坩埚内,在高真空状态下用电子束轰击加热使之蒸发的方法。电子束由电子枪产生和控制。电子枪蒸镀的特点是可以使蒸镀材料局部加热避免材料的分解,并且可以避免蒸镀材料与蒸发舟相侵蚀,易于制备高要求的优质膜,避免了真空电阻加热法蒸镀的一些困难。

几种金属气化,气压达到 10^{-2} 厘米时热力学温度见表 17-2,在此种温度下气化能得到较好的膜。

表 17-2 几种金属气化,气压达到 10^{-2} 厘米时热力学温度

金属	热力学温度/ $^{\circ}\text{C}$	金属	热力学温度/ $^{\circ}\text{C}$
镉	541	金	1745
锌	623	铝	1261
镁	712	铁	1694
钙	878	铂	2362
铬	1490	钨	3585
银	1319	镍	1717
铈	973	—	—

真空蒸发法按生产方式可分为间歇式与连续式两种。间歇式是在设备内装入一定量的基板,蒸镀结束后,解除真空取出试样,如此重复进行。这实际是实验室装置的大型化。连续式装置中设备做成许多室,用闸阀隔断,试样一室、一室地向前移动,并在大块(3.6×3.0 米)的平板玻璃上镀成质量良好的膜层。

现已用真空沉积法大量生产的玻璃制品有反射镜、热反射玻璃等。民用镜除了化学镀银外,现在也已用真空沉积法生产。汽车用的车内外反射镜、多数用铬(Cr),汽车外侧反射镜

用铝(Al)，都可用真空蒸发法大量生产。

17.3.5 阴极溅射镀膜法

在低真空中(一般为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 帕),阴极在荷能粒子(通常为气体正离子,通过气体放电而产生)的轰击下,阴极表面的原子从中逸出现象称为阴极溅射。逸出的原子一部分受到气体分子的碰撞而回到阴极,另一部分则凝结于阴极附近的基板上面形成薄膜。阴极溅射法所用设备见图 17-3。

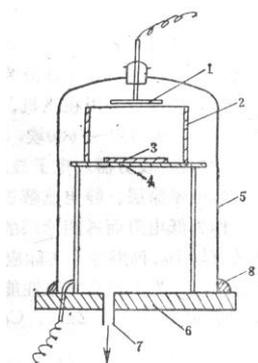


图 17-3 溅射法设备示意图

- 1—溅射的金属材料；2—玻璃圆桶；3—玻璃基片；
4—铝板；5—玻璃钟罩；6—玻璃或金属板；
7—连接真空管道；8—封蜡

阴极溅射一般是在惰性气体或氧气等反应气体中进行的。对于某些金属[如铂(Pt)钼(Mo)]由于熔点很高,采用热蒸发法有困难,为得到这些金属的薄膜,采用阴极溅射法是便利的。在阴极溅射过程中可将反应气体引入溅射室,以便改变或控制淀积的膜层特性,这种方法称为反应溅射。由于氧化物薄膜的机械强度、化学稳定性及光学特性都很好,所以在溅射气体中掺入氧气而溅射金属制得的氧化物光学膜,在光学零件制造中应用得很广。阴极溅射法的缺点是效率不够高,为使这种方法能有效地用于工业生产就需要有可保证在大面积上制得给定参数膜层的设备。真空溅射镀膜设备如图 17-3 所示。

在生产中已使用溅射法镀金制造导电玻璃、热反射玻璃以及集成电路基板上电极等。

影响溅射的因素主要有:阴极物质、气体的种类和压力、阴极电位降和电流密度、阴极与基板的相对位置等。

17.3.6 离子镀膜法

离子镀膜法实质上是蒸发法与溅射法相结合的方法。其与蒸发法的相似处在于成膜物质作为蒸发源在热源的作用下蒸发逸出。与溅射法的相似处在于成膜物质与玻璃基体之间存在着强大电场,使气体发生辉光放电而产生等离子。与二者的不同之处在于用等离子体撞击的是已经蒸发出的成膜物质原子或分子,使其发生电离,从而使成膜物质以离子状态加速转移到玻璃基体上。这种方法如图 17-4 所示。

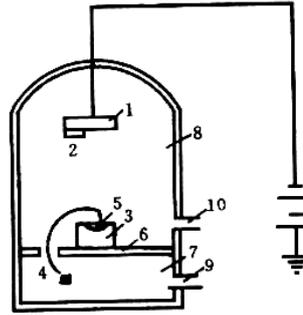


图 17-4 离子镀膜法设备示意图

- 1—阴极；2—玻璃基片；3—坩埚；4—电子枪；5—膜层材料；
6—隔层；7—镀膜室下堂；8—镀膜室上堂；9，10—抽真空口

在一密闭的充有惰性气体（如氩气）的真空镀膜室中，成膜物质蒸发源放在下部的坩埚中，用电阻，电子枪或高频加热，使成膜物质蒸发。蒸发源坩埚装在下部的阳极上，而玻璃片装在镀膜室上部的阴极上。镀膜室真空度为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{Pa}$ ，阴极负电压为 $-1000 \sim -5000 \text{V}$ 。镀膜开始前为了清洁玻璃表面，增强膜的附着力，先在阴极通负电压，使电离的氩气体等离子轰击玻璃表面，进行溅射清洗，然后再镀膜。镀膜时使成膜物质原子蒸发进入气体等离子场，并受到等离子体撞击而电离成离子状态。此成膜物质离子在电场中被加速。根据所加电压的不同，离子加速的能量可达 $1 \sim 1000 \text{eV}$ ，然后沉积在安装于阴极的玻璃基体上，形成薄膜。

同阴极溅射法一样，离子镀膜法可以镀各种膜。金属膜如，金、银、铜等。氧化物膜如二氧化钛膜，二氧化硅膜等。还有氟化物膜，硫化物膜，氮化物膜，硼化物膜及其混合物膜。此法也可镀单层膜和多层膜。其独特的优点如下：

- (a) 等离子轰击清洁玻璃表面，使膜与玻璃的附着力增强，膜层不易脱落；
- (b) 膜层的致密度高，甚至与成膜物质本身的密度相同；
- (c) 绕镀性能好。玻璃制品背面也能镀上。对形状复杂的玻璃制品，能产生相对均匀的镀层。适合于玻璃工艺品。而阴极溅射法则一般适宜于平板玻璃；
- (d) 成膜物质蒸发电离后被电场加速，沉积速度快，镀膜效率高。沉积速度可达 $1 \sim 50 \mu\text{m}/\text{min}$ 。而一般阴极溅射法速度只有 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$ 。

17.4 镀膜类玻璃

指用各种形式的镀膜手段，在玻璃表面形成某些功能。镀膜玻璃按其使用功能和制造工艺的不同可分为在线镀膜玻璃和离线镀膜玻璃。镀膜玻璃不仅色彩艳丽、品种繁多，而且还具有吸热、遮阳、热反射等功能。主要颜色有：蓝色、绿色、金茶色、银灰色、棕色、青铜色、翡翠绿等。它们均具有一定的反射红外线，阻挡紫外线等有害射线的功能，是建筑物、汽车的良好装饰材料。

17.4.1 热反射玻璃

热反射玻璃又称遮阳镀膜玻璃、遮热玻璃、阳光控制玻璃、反射阳光玻璃，是一种能将太阳的辐射热反射的平板玻璃，同时，也能反射远比太阳能发光体温度低得多的钨丝灯泡、高炉辐射能的玻璃。它可调节室内温度，减轻制冷和采暖装置负荷。而且由于它的镜面效果而赋予建筑物外表的美观。

热反射玻璃是在玻璃表面镀上一层或几层对红外线(辐射热)反射率高的金属膜,如 Au, Ag, Al, Cu, Ni, Cr, Fe, Sn, Zn, Mn, Ti 等;合金膜,如 CrGe-Au, Ti-NiCr, Pb-Cu 等;或者金属氧化物、化合物膜,如 Bi₂O₃, SnO₂, CrN, TiN 等。这些膜能使所需要的可见光通过,使室内明亮,但却对辐射热有独特的反射作用。

热反射玻璃的生产方法根据产品不同而不同。单板玻璃一般采用热分解法(包括喷涂烧结法和浸渍涂布烧结法),电浮法和化学镀膜法。而夹层、中空等双层玻璃多采用真空法,包括真空蒸镀法、磁控溅射法和等离子镀膜法。

热反射膜由单层或多层膜系构成。单层膜已很少见。通常由三层膜组成,表层为保护膜,第二层为金属或金属氧化物,里层为介电膜(金属氧化物膜)。

选用不同的镀膜材料、膜的厚度和层数,基片玻璃(普通或吸热玻璃),可得到不同的反射率、吸收率、透射率和色彩等光学性能。热反射玻璃一般范围可见光反射率为 5%~45%,可见光透射率为 20%~60%;太阳辐射热全透过率为 20%~67%。

热反射玻璃的光谱曲线见图 17-5。

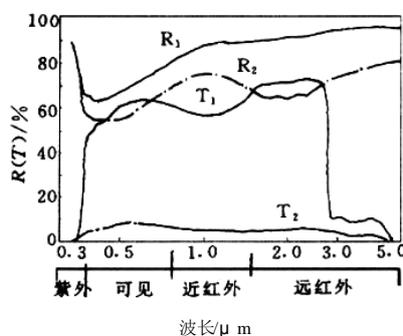


图 17-5 热反射玻璃光谱曲线

R₁—高温分解法的反射率; R₂—溅射法的反射率;

T₁—高温分解法的透射率; T₂—溅射法的透射率

表 17-3 是 6mm 厚普通浮法玻璃和镀反射膜玻璃的光学和热学性能比较:

表 17-3 6mm 厚普通浮法玻璃和镀反射膜玻璃的光学和热学性能比较

玻璃品种	透光率 LT%	反射率 LR%	热传导系数 K 值	遮阳系数 SC	相对增热	太阳能透射比 SF
普通无色透明玻璃	89	8	1.04	0.95	204	0.84
在线热喷涂玻璃	51	30	0.95	0.76	162	0.65
凝胶法浸渍膜玻璃	45~50	25~30	0.85~1.00	0.65~0.75	95	0.5~0.7
真空溅射镀膜玻璃	8~40	12~50	0.85~0.95	0.23~0.7	60~122	0.4~0.7

热反射玻璃的颜色品种有:金黄色、珊瑚黄色、灰色、蓝色、茶色、银色、铜色、金色、绿色等多种颜色。

热反射玻璃的用途:利用这种玻璃的镜面映象装饰效果作外墙面材(如幕墙玻璃)达到美化大楼及映照街景和建筑物立面的目的。利用它的热反射、降低进入室内太阳热的作用,在宾馆、饭店、商业场所及热带民宅的窗玻璃中得到较多使用。但大量使用热反射玻璃会造成“光污染”,应引起关注。

17.4.2 吸热玻璃

能吸收大量红外线辐射能而又保持良好可见光透过率的玻璃称为吸热玻璃。有两种类型：一种是在玻璃中加入着色氧化物，如氧化铁、氧化镍、氧化钴以及硒等，使玻璃整体着色，具有较高的吸热功能；另一类是在玻璃表面镀一层或多层吸热膜，使玻璃具有吸热功能。

采用镀膜的方法容易得到茶色、灰色、银灰色、古铜色、青铜色和金色的吸热玻璃。而蓝色和绿色不易得到，需要采用本体着色的方法。

吸热膜大多为氧化物膜，有单层膜、双层膜和三层膜。单层膜如： Fe_2O_3 ， Cr_2O_3 ， Sb_2O_3 ， SnO_2 等；双层膜如： $\text{SiO}_2\text{-CoO}$ ， $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ， $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等；三层膜如： $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等。

吸热镀膜玻璃大多采用热喷涂法和溶胶凝胶法。最常见的为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液，喷涂后在 600°C 下形成橙黄色膜。如在此溶液中再加入 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，可得到茶色。用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液热喷涂可得到灰色；在 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入 NH_4NO_3 得到咖啡色。在 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入 SbCl_3 可形成灰蓝色。用溶胶凝胶法可得到 $\text{SiO}_2\text{-R}_x\text{O}_y$ (R 为各种着色离子) 的吸热膜。通过改变膜层成分也可形成热反射膜。

17.4.3 低辐射玻璃

由玻璃表面镀低辐射膜而制成的玻璃称低辐射玻璃（简称 Low-E），对远红外辐射具有高反射率而又保持良好透光性能的玻璃，能减少室内热量反逸，保持室内温度。

低辐射玻璃对波长为 $0.8\sim 3\mu\text{m}$ 的近红外反射率低，透射率高。白天里内透射大量阳光热量进入室内，有利于室内温度的提高。它的可见光透过率也较高，一般为 $80\%\sim 90\%$ 。这样就达到了良好的采暖和采光效果。而在另一方面，这种玻璃又对远红外辐射（波长 $3\sim 50\mu\text{m}$ ）的反射率很高。在室内温度高于室外时，室内远红外热量辐射到这种玻璃上，有高达 90% 被反射回室内，因而起到保温作用。此外，还能滤掉相当多的紫外线。

典型低辐射玻璃的光谱曲线见图 17-6。

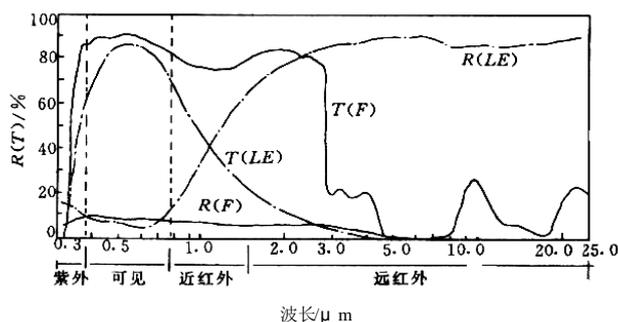


图 17-6 低辐射玻璃光谱曲线

$R(\text{LE})$ 低辐射玻璃的反射率； $T(\text{LE})$ 低辐射玻璃的透过率；

$R(\text{F})$ 浮法玻璃的反射率； $T(\text{F})$ 浮法玻璃的透过率。

低辐射膜的颜色有茶色、灰色、蓝色、紫色、金色和银色，中性灰色是常用的色泽。

低辐射玻璃是在玻璃表面镀上一层或几层金属、合金或金属氧化物膜而制得的。目前采用单层膜已比较少，大都用多层膜系。常见的为三层膜系。第一层为氧化物介电膜，第二层为低辐射膜，第三层为保护膜。膜层材料也可分为金属和化合物两大类型。金属： Au ， Ag ， Cu ， Al ， Ti ， Zn 等；合金： Ni-Cr 等；化合物： SnO_2 ， In_2O_3 ， TiO_2 ， ZnO ， TIN ，和氮化不

锈钢等。低辐射玻璃一般都制成中空玻璃，而不单独使用。因为在冷天，单层玻璃窗的内侧往往会结露，水膜会妨碍保温膜反射远红外线作用的发挥。

低辐射玻璃的制造方法一般有在线高温热解沉积法和离线真空磁控溅射法两种。

(1) 在线高温热解沉积法

在线 LOW—E 玻璃的膜层系由不同的金属氧化物所组成的“硬膜”。它既便于玻璃的再加工，又具有耐候性，且可良好的储存，膜层无损，功能不变。它是在 600~650℃ 高温状态下直接对玻璃进行镀制，再在软化点温度下进行热处理，相当于进行了一次膜层的烧结；使膜层与玻璃结合更为牢固，这种被称为“硬”膜层的在线 LOW—E 玻璃，对来自外界的划伤、摩擦、大气侵蚀等抵御能力很强，它可以进行水洗涤、热弯、钢化、夹层、中空等再加工。这种在线 LOW—E 玻璃的可见光透过率在 80% 以上，辐射率小于 15%，红外发射率总值大于 80%，它保持室温的能力是普通单层玻璃的 3 倍，制成中空玻璃使用于建筑物门窗，一年四季都具有节能的功效。

在线生产的遮阳膜(Sun—E)玻璃除了具有 LOW—E 玻璃低辐射性能外，还具有对太阳能热控的功能，因此在线 Sun—E 玻璃又称为太阳能控制 LOW—E 玻璃。Sun—E 玻璃除具有传热系数低和反射远红外热辐射的特点外，还具有反射太阳光中近红外热辐射的功能。Sun—E 玻璃允许太阳光中的可见光进入室内(或汽车内)而阻挡其中的热辐射，它不仅适合南方地区和过渡地区的各类建筑物的遮阳(节省空调费用)，也适用于汽车窗玻璃的制作。采用这种 Sun—E 遮阳膜玻璃，太阳照射也不会有炎热感，冬季建筑物室内(或车内)热量不向外散失。另外，Sun—E 遮阳膜玻璃可见光透过率在 40%~75% 并可调节，单片的 Sun—E 膜玻璃颜色为灰色，在国际市场上不仅是热带地区建筑物玻璃门窗首选，同时也是汽车玻璃制造商们最关注的产品。

(2) 离线真空磁控溅射法

采用离线磁控溅射法生产的低辐射玻璃，其膜层一般由 3 层构成，第 1 及第 3 层均为金属氧化物膜，作为保护层，中间层采用纯银的薄膜作为功能膜。离线法生产 LOW—E 玻璃在颜色及纯度方面优于在线热解喷镀，在新产品开发方面也较为灵活，最大优点还在于溅射生产的 LOW—E 玻璃其绝热性能优于热解法产品。

离线磁控溅射法生产的 LOW—E 玻璃镀制的膜层为“软”膜层，容易受损伤，因此它不能单片使用，仅适用于双层或多层中空玻璃用的基片，也不适用于热弯、钢化等再加工。因氧化银膜层较为脆弱，不能像在线镀制的 LOW—E 玻璃作单片或再加工使用，而必须做成中空玻璃，且在未做成中空玻璃之前，这种 LOW—E 玻璃原片也不适宜长期保存和频繁运输。

离线法生产低辐射玻璃利用气体放电将靶材逐层溅射沉积到玻璃表面形成薄膜。采用离线磁控溅射法生产的低辐射玻璃又可分为单银、双银、阳光控制和改进型单银。

17.4.4 表面导电膜

在玻璃表面涂上过渡金属氧化物或金属的薄膜，使玻璃具有很好的导电性，称为表面导电玻璃。根据其透光性分为透明和半透明导电玻璃两种。

表面导电玻璃用在飞机、车辆、船舶、冷冻设施的观察窗、通电加热以防雪、防冰、防霜（其膜厚 6000~7000 埃，其表面电阻为 100 欧姆）。还用在加热板（电热杯、烹调用具、干燥器、暖房器）、电子显示装置上的透明电极、集成电路制造的工业谱线图板、绝缘子的防电晕层、静电遮蔽板以及热射线遮断窗、液晶显示器件、场致发光电极、太阳能电池等方面。镀 ITO 膜的大面积风挡玻璃也已在超音速飞机、船舶上得到了应用。

作为低电阻而透明涂层的材料有氧化物—SnO₂、In₂O₃、CdO；金属—Au，后来又有 LaB₆、

钨、铜等。实际应用的材料主要为 SnO₂、In₂O₃、Au，此三种导电膜特性列于表 17-4。为了提高导电性能，在氧化物中进行掺杂，即加入活化剂，如 Sn⁴⁺加 Sb⁵⁺；In³⁺加 Sn⁴⁺（ITO 膜）、Ti⁴⁺、Zn²⁺，Cd²⁺加 In³⁺等。

表 17-4 几种导电膜的特性

膜材料	膜厚 /μm	表面电阻 /(Ω/m ²)	电阻率 /(Ω·m)	涂层方法
SnO ₂ (掺杂)	0.2	55	11×10 ⁻⁶	热喷雾
In ₂ O ₃ (掺杂)	0.1	70	7×10 ⁻⁶	真空沉积
Au	0.018	5	9×10 ⁻⁸	真空沉积

导电膜的制造方法有：

(1) 喷涂法

玻璃在电炉中加热到 700℃左右，用喷枪将金属盐的溶液喷涂在玻璃表面，盐溶液分解，在玻璃表面形成氧化物导电薄膜。盐溶液的成分中有基础溶液、活性剂、修饰剂等。基础溶液的成分如表 17-5 所示：

表 17-5 基础溶液的成分

金属盐/g	水/ml	浓盐酸/ml	膜厚 0.54μm 时的电阻/Ω	特性	
SnCl ₄ ·5H ₂ O	100	50	10	200	膜稳定
InCl ₃	5.3	8	2	675	—
Cd(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	10	10	—	95	膜抵抗能力最低

加入活性剂后，电阻明显降低。不同基础溶液得到最小电阻时，所用的活性剂如表 17-6 所示：

表 17-6

薄膜组成			表面电阻/(Ω/m ²)
基础成分	活性剂		膜厚 0.54 微米
SnO ₂	Sb ₂ O ₃	0.5%~1%	12
In ₂ O ₃	SnO ₂	1%~2%	10
CdO	In ₂ O ₃	7%~8%	4.5

修饰剂可起调节电阻作用，如在 SnO₂—Sb₂O₃膜的组成中加入 V、Fe、Cu、Zn 等，则电阻急剧提高，加入 Mn、Cu、Ni 时，电阻变化不明显，加入 HF、NH₄F 等则电阻明显下降。修饰剂还可以是薄膜稳定，改变电阻温度系数与透过光的颜色。

喷涂于热玻璃表面的氯化物能进行水解，生成氧化物薄膜，如 SnCl₄ 水解生成 SnO₂：



由于氯化物迅速反应，玻璃表面生成的 SnO₂ 薄膜，有过剩的 Sn 原子，形成了晶格缺陷。电流的载流子是电子，加入活性剂(掺杂)后提供了更多的载流子，使电导率提高。

热喷雾法的优点是设备费较少，工艺过程的费用也小，可适用于大面积与非平面玻璃，透明度与平滑度一般。缺点是膜均匀性与重复性较差，材料消耗大，基板的温度高，需要采取防止污染的措施。热喷雾法是常用的方法。

(2) 真空沉积法

在 1~5×10⁻⁵ 毫米汞柱的真空中，用每秒 10~15 埃的速度进行金属膜的真空沉积，可以得到表面电阻 300~1000 欧姆的金属膜(膜厚 100~500 埃)。用真空沉积法也可涂 TiO₂、In₂O₃、SnO₂ 膜。

真空沉积法的优点是膜的均匀性和重复性好，平滑度与透明性好，材料消耗小，不需防止公害措施；缺点是设备费用大。真空沉积法，可以进行大面积涂层，特别适合于涂贵金属

如金等。金属膜的透明度不如氧化物好。

(3) 浸渍法

冰醋酸 1 份、无水酒精 1 份、加氯化亚锡 2 份，经 120~130℃ 煮沸成为混合物，再将玻璃加热到软化温度，浸入此混合液中几秒钟后，即得到 SnO_2 的表面涂层，透光率可达 92%。浸渍液也可采用无水氯化亚锡(SnCl_2 通入氯气)1 份加无水酒精 1 份。

(4) 还原法

把玻璃加热到 200~250℃，通入金属钛、硅的氯化物(TiCl_4 、 SiCl_4)，生成高电阻的膜，然后放在还原气氛中。如 TiCl_4 在 H_2 、 N_2 及 H_2S 气氛中于 550~600℃ 加热 2 小时，得到表面电阻为 1000~2500 Ω/m^2 的透明导电膜。

除了以上方法以外，还有直流溅射法、工频溅射法、化学沉积法等。

各种不同透明导电膜的表面电阻与膜厚度的关系绘于图 17-7。曲线 1 为 SnO_2 薄膜；曲线 2 为 $\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$ 薄膜， Sb_2O_3 加入量为 1.5% (重量百分率)，表面电阻值为纵座标读数的 1/10；曲线 3 为 $\text{SnO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜， In_2O_3 加入量为 5% (分子百分率)，表面电阻值为纵座标读数的 10 倍；曲线 4 为 $\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$ 薄膜， Sb_2O_3 加入量为 5% (分子百分率)。图 17-8 为表面导电玻璃的分光透光与反射曲线(In_2O_3 薄膜，加入活性剂 Sb_2O_3)。导电玻璃的电极用银制，一般以 20 克分子的可溶性银加入 0.8 克锑粉混合研磨，喷在玻璃板的两边，然后加热烧结。锑粉也可用 1 克 Sb_2O_3 或 Sb_2S_3 来代替。

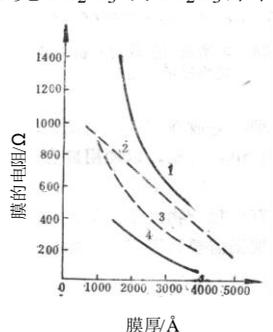


图 17-7 不同透明导电膜的表面电阻与膜厚关系

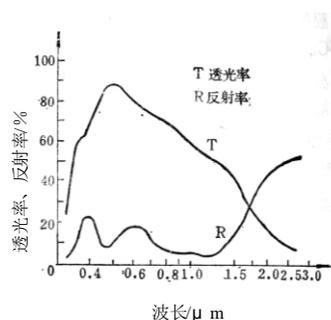


图 17-8 表面导电玻璃的透光率与反射率曲线
(In_2O_3 薄膜 加入活性剂 Sb_2O_3)

17.4.5 电致变色膜

电致变色膜是在电流作用下引起氧化还原反应，从而导致颜色变化的材料。常用电致变色膜有 WO_3 、 MoO_3 、 NiO 等无机材料，以及聚苯胺等有机材料。

玻璃表面镀电致变色膜(EC)时，必须镀透明电极(TC)、离子储存层(IS)和离子导体(IC)，从而组成一个膜系镀在玻璃上，形成智能窗，或称灵巧窗。根据膜层结构，智能窗通常分为堆垛式和夹层式两种类型。

堆垛式膜层结构为：玻璃/TC1/EC/IC/IS/TC2；夹层式膜层结构为：玻璃/TC1/EC/IC/IS/TC2/玻璃。其中 TC1 为透明电极膜 1，TC2 为透明电极膜 2，通常为 ITO 膜，EC 为电致变色膜；IC 为离子导体，起促进电致变色膜和离子储存层之间离子传递，而不存在电子传递过程；IS 为离子储存层，在变色过程中起平衡电荷作用，具有可逆电化学性质。

夹层式不是一整块玻璃，要在两块玻璃中间镀膜，结构比较复杂，可用多种镀膜方法制备，快离子导体用一般有机物，寿命比较长。堆垛式为一个整块，结构比较简单，只能通过低温镀膜法制备，快离子导体用一般无机物，寿命比较短。

这种玻璃电致变色原理是在涂层上通过电压时，氧化钨等氧化物的氧化状态会发生改变。

通过改变电场方向和强度，即可控制变色和颜色的深浅，调节通过建筑物和汽车窗的太阳光的强度，使室内或车内光线柔和，温度舒适，故称为智能窗或灵巧窗。

WO₃膜可采用溶胶凝胶法、真空蒸发沉积法、阴极溅射法和化学气相沉积法进行镀膜。

MoO₃膜的变色性能不如WO₃，所以MoO₃单独用于变色膜的情况很少，可将MoO₃和WO₃复合制备变色膜，使混合膜的光吸收峰向高光子能量方向迁移，但由于复合膜制备比单成分膜复杂，目前未广泛应用。

NiO变色膜在褪色态时太阳透过率为70%，着色态时透过率为30%，变色时呈中性灰色，和自然光明暗过程一致，适合于建筑物采光的自动控制。NiO膜可采用阴极溅射法和反应沉积法进行镀膜。

V₂O₅、Nb₂O₅、CeO₂、TiO₂、Fe₂O₃、SnO₂及其相关复合物，均具有变色膜的效应。各种变色膜的状态及颜色如表17-7所示。

表 17-7 各种变色膜的状态及颜色

极化	材料	状态	颜色
阴极	WO ₃	a, c	蓝
阴极	WO ₃ -TiO ₂	a	蓝
阴极	TiO ₂	—	灰
阴极	TiO ₂ -Al ₂ O ₃	—	蓝
阴极	TiO ₂ -Cr ₂ O ₃	—	蓝
阴极	Nb ₂ O ₅	a, c	a 褐, c 蓝
阴+阳	V ₂ O ₅	c	绿, 黄, 红
阴+阳	V ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅	p	灰
阴+阳	V ₂ O ₅ + Nb ₂ O ₅	p	灰

表中 a 代表无定形，c 代表晶体，p 代表粉末状。

电极膜除了采用ITO膜、SnO₂掺Sb膜外，还可用ZnO掺Al膜。ITO膜是变色窗中较好的电极膜，电阻为10Ω/m²，比要求的电极电阻1Ω/m²还是高了10倍。ZnO掺Al膜，电阻率为10⁻³~10⁻⁴Ω·cm，化学稳定性与ITO膜相似，但成本低廉，有发展前途。

离子导体膜包括有机离子导体和无机离子导体两种。有机离子导体可采用固体或液体基质溶解Li⁺盐，液体基质的代表为丙烯碳酸酯(PC)与Li⁺结合比较稳定，但PC会分解为丙烯和CO₃²⁻，与Li⁺反应生成溶解度小的Li₂CO₃。固态基质有聚乙烯氧化物(PEO)和聚丙烯氧化物(PPO)以及LiClO₄、LiCF₃SO₃与LiN(SO₂·CF₃)₂等。无机电解质有快离子导体(如Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂)和具有隔热性能的离子传导型氧化物，如ZrO₂(含H₂O)、β-Al₂O₃(含Na⁺)、PbF₂等。

离子存储层可采用V₂O₅、IrO₂和TiO₂-CeO₂膜。V₂O₅膜用阴极溅射法、真空蒸发沉积法和溶胶凝胶法进行镀膜，TiO₂-CeO₂膜可采用溶胶凝胶法，IrO₂膜则用磁控阴极溅射法镀膜。

17.4.6 玻璃表面憎水膜和防雾膜

玻璃表面镀憎水膜和防雾膜后，可用于高湿度下的观察窗、飞机和汽车的风挡玻璃、电气绝缘材料以及防止玻璃表面漏电及防止风化的场合。

17.4.6.1 玻璃表面憎水膜

玻璃憎水膜通常由硅有机化合物组成，常用的硅有机化合物有甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、二乙基二氯硅烷、硅有机漆等，用喷涂法和浸渍法镀膜。

最简单的憎水膜配方是用 15% 二乙基二氯硅烷[(C₂H₅)₂SiCl₂]溶液, 将玻璃浸在此溶液中 15min, 再在 200℃ 下热处理, 可得到润湿角为 90° 的憎水膜。把硅有机漆和丙酮按 1:5 比例配成溶液, 将玻璃在此溶液中浸 1min, 再在 150℃ 下进行热处理, 也可得到润湿角为 90° 的憎水膜。

现代的憎水膜配方除了用一种或一种以上的有机硅化合物作为玻璃憎水剂的主要成分外, 还加入稳定剂和表面活性剂。如以甲基三甲氧基硅烷(RSiX₃, 其中 R 表示 C₁₋₃₀ 脂肪族的烷基或芳香族的丙烯基, 在烷基或丙烯基中, 部分或全部为氟取代; X 表示卤素、脂肪族、芳香族、烷基)、二甲基二甲氧基硅烷(R₂SiX₂)、三甲基甲氧基硅烷(R₃SiX)为主要成分, 还加入无机酸(如硫酸)或有机酸以强化、活化、稳定和均化主体, 提高主体对玻璃的粘附力。用表面活性剂十二烷基三甲基铵或十八烷基三甲基铵的氯化物作为稳定剂, 使这些成分均匀稳定地溶解在水中, 也可用环己烷、四氯乙烯或三氯乙烯型非极性有机溶剂和液体石蜡作为稳定剂。为了降低聚有机硅氧烷为主的硅有机化合物的毒性, 在溶液中加入重铬酸钾或铬酸酐和浓硫酸。例如聚有机硅氧烷为主的硅有机化合物为 0.5%~1%, 则加入重铬酸钾或铬酸酐 3%~5%, 其余为浓硫酸。

17.4.6.2 玻璃表面防雾膜

防雾膜主要用于飞机、汽车等交通工具的风挡玻璃, 浴室的玻璃镜子以及眼镜玻璃方面。除了有机硅膜外, 还采用甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯膜。例如防雾膜的主要成分为 40%~80% (重量) 的甲基丙烯酸, 20%~60% 的甲基丙烯酸酯, 另外还需加入相当甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯总量 1%~15% 的交联剂(最佳用量为 5%~10%)以及 0.1%~5% 由紫外线辐射激活的聚合反应引发剂(最佳用量为 0.1%~0.5%), 此膜除了防雾作用, 还有耐磨作用。

另一种防雾膜系是由聚乙烯醇(PVA)膜和有机硅膜组成, 玻璃上先镀聚乙烯醇膜, 再镀硅有机化合物膜。有机硅化合物包括 R₁R₂aSiX_{3-a} 和水解 R₁R₂aSiX_{3-a} (此处 R₁ 指 1~10C 的有机组分, R₂ 为 1~6 碳氢化合物的组分, x 为可水解组分, a=0 或 1), 其有机硅化合物为 β-丙醇-乙基三甲氧基硅烷。此膜不仅可防雾, 而且表面硬度高, 寿命长, 耐风化, 成本低廉, 此膜系主要用于风挡玻璃。

用于玻璃镜片的防雾膜系由三层膜构成, 第一层为 100 重量份数的聚乙烯醇; 第二层为 60~300 重量份数的精选过的硅合成物; 第三层为 0.5~30 重量份数的有机硅化合物或水解产物, 其化学成分为 R₁R₂aSi(OR₃)_{3-a} (此处 R₁ 指 1~10C 的有机组分, R₂ 为 1~6 碳氢化合物, R₃ 为烷基、烷氧基-烷基或脂环基, a=0 或 1)。各膜层组成中碳-硅比为(0.7~2):1, 碳-硅比(重量比)在表层高于下层, 且不小于 1.7:1。此膜系具有高的表面硬度和耐久性。

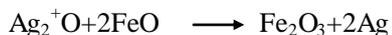
17.4.7 玻璃表面着色(扩散着色)

玻璃表面着色就是在高温下用着色离子的金属、熔盐、盐类的糊膏涂覆在玻璃表面上, 使着色离子与玻璃中的离子进行交换, 扩散到玻璃表层中去使玻璃表面着色; 有些金属离子还需要还原为原子, 原子集聚成胶体而着色。

以氧化银(AgCl)为例, 其离子交换过程如下:



扩散到玻璃表层的银离子, 本来是无色的, 但易被玻璃中原来含有的氧化亚铁(FeO)或三氧化二砷还原为银原子:



如玻璃中缺乏亚铁、亚砷、亚锑等离子时, 可在高温下用氢气还原或在银盐糊中加 Sb₂O₃

等作为还原剂，使其易于还原。 Ag^+ 还原为Ag原子，同时发生再结晶，结晶的原子互相接触集聚为胶态微粒形成色基，因而呈现黄色。铜离子交换的原理也是这样，只是比 Ag^+ 难于渗入玻璃内部，同时 Cu^+ 也不如 Ag^+ 易于还原，所以离子交换后必须经过一次在强还原气氛中还原煅烧。如果 Ag^+ 和 Cu^+ 同时存在，银可以从铜中接收电子，只需在中性气氛下一次烤色就呈现棕红色，广泛用于玻璃仪器的刻度。用铈离子进行扩散着色可以得到灰至黑色。各种金属离子交换后着色的玻璃其透过光谱曲线见图17-9。

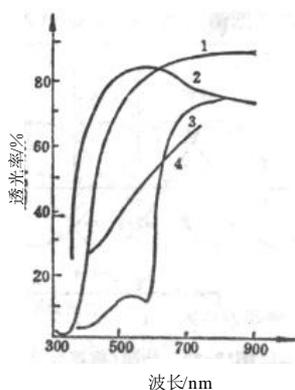


图 17-9 各种金属离子交换着色玻璃的透光曲线

1—Ag 离子；2—Cu 离子；3—Cu 原子；4—Ti 原子

表面着色的优点是设备简单，操作易掌握，且着色以后的玻璃是透明的，表面平滑光洁。缺点是生产效率低，对玻璃均一性有敏感。目前只用在玻璃器皿的表面装饰，仪器玻璃的刻度和打印方面。通常把着色离子的盐类加入填充剂(或称载体，如 ZrO_2 、粘土等)、粘结剂(糊精、阿拉伯胶有时也用松节油等)配成糊状物，涂于玻璃表面，再放在马弗炉中进行热处理。

应用电浮法可以连续生产表面着色玻璃，其主要原理是在浮法成形熔融锡槽上的高温玻璃上面，另设置需要着色的熔融金属槽，这两种熔融金属槽，通以直流电压，上面的金属离子就扩散到玻璃中，进行离子交换。因为周围环境是还原气氛，使用低电压，离子就容易扩散，而且还还原为胶体状，形成表面着色的玻璃或热反射玻璃。

17.4.8 表面光学薄膜

随着工业、国防、科技的发展，特别是激光技术的迅速发展，光学薄膜应用范围愈来愈广泛，薄膜种类愈来愈多，目前已能提供九十多种元素、氧化物、氟化物，硫化物、碲化物、硒化物以及合金和混合物涂层材料。薄膜光学已成为现代光学上的一个重要分支。

根据玻璃表面光学薄膜的用途可分为：反射膜、增透膜(减反射膜)、滤光膜、分光膜等。

17.4.8.1 反射膜

在玻璃表面上涂反光膜，提高反光率，来制造光学仪器与激光系统中的反射镜。根据使用情况，要求反射出可见光或反射红外与紫外光。

反光膜的材料有金属(银、铝、金、镍、铬等)、氧化物—氟化物(CeO_2 — MgF_2)、硫化物—氟化物(ZnS — MgF_2 、 ZnS — Th F_4 、 ZnS — Na_3AlF_6)等。

常用的反光镜是银、铝涂层。银可用化学沉积法涂在平板玻璃背面，也可涂在棱镜的表面。银膜在可见光中反射率最高，可达95%，而在4000埃以下，反射率明显降低，且膜层脆弱，容易被划伤，作背面镜时用铜层保护。铝膜从红外到紫外都具有良好的反射性并具有良好的化学稳定性，所以是反光镜涂层中最重要的材料。银膜与铝膜在不同波长下的反射率列于表17-8中。

表 17-8 银膜与铝膜的反射率

膜的种类	在不同波长(纳米)下的反射率/%				
	1000	600	500	357	316
银	97.0	95.0	95	74.5	4.2
铝	90.0	89.0	88	87	85.0

涂铝时采用真空沉积法涂在玻璃表面上，并再涂上一氧化硅(SiO)层作为保护层。这种合成膜在可见光中反射率达 80% 以上。如在涂完膜后立即用高压水银灯的紫外线照射 20 小时，则由于一氧化硅的透明作用，2600 埃处的反射率提高到 65%。

铬膜、镍膜虽然光的反射率不高(50~60%)，然而它们能很牢固地附着在玻璃表面上。并能很好吸附银膜和铝膜。对于反射率不需要太高而需要牢固覆盖膜的反射镜，有时也利用它们作基片与作为银层和铝层的中间层。铬膜，镍膜可用气相沉积法涂在玻璃表面上。

CeO₂-MgF₂、ZnS-MgF₂、ZnS-ThF₄、ZnS-Na₃AlF₆ 都是激光反射镜的反射膜。在红外波段 0.4~2 微米范围内，最大反射率为 99.5%~99.8%，用气相沉积或溅射法施加涂层。

17.4.8.2 增透膜

增透膜涂在光学玻璃零件表面，以减少光的反射率，增加光的透过。如折射率为 1.52 未涂增透膜的玻璃，每一面反射率大于 4%，而涂四层增透膜的玻璃其反射率可降低到 1% 以下，不仅增加了像的亮度，而且最显著地改进了像的对比度和清晰度。

增透膜有单层和多层两大类，虽然可根据要求设计成双层、三层或四层的，但单层增透膜约占 95%。

增透膜的主要原理是利用膜和玻璃两个介质中反射光的相位干涉而使反射光线互相抵消。在折射率 n_s 的玻璃和折射率 n_0 的空气中，涂一层折射率 $n_1=(n_s \cdot n_0)^{1/2}$ 的光学薄膜，当其厚度为 $\lambda/4$ 时(λ 为光波长)，光线由透镜内部通过薄膜进入空气中时，其反射光即可抵消。图 17-10 画出入射光与反射光的瞬时相位关系。光线由 1 处进入薄膜，首先在薄膜与玻璃表面界面上进行一次反射，相位用虚线表示。进入薄膜后在 2 处又进行反射，反射光由 3 处进入透镜，其相位正好与 1 处的反射光的相位相反，两者几乎抵消，进入透镜的反射波很小，只是这两个反射波的能量差。在点 3 处的反射波被留在膜内并部分在点 4 和 1 处被反射，它增强了一次反射或者加入到原光波之中。在 4 处没有进入空气中的反射能量，因为此处的反射波的相位相反。如这些反射率能适当地平衡，则两种反射波返回透镜内部的总能量为零，此时绝对不会有反射光产生，光波没有能量损失。

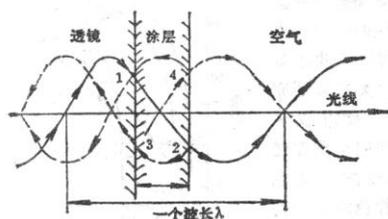
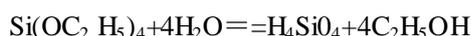


图 17-10 涂膜(膜厚为 $\lambda/4$) 的玻璃中
入射光和反射光的瞬时相位关系

在涂膜过程中，要获得膜厚为 $\lambda/4$ 有困难时，只要膜厚是 $\lambda/4$ 的奇数倍即可。单层增透膜可以用同样材料同时涂在不同折射率的玻璃上，即使薄膜厚度有误差，也能减少反射。

单层增透膜的材料有 MgF₂、SiO₂、CaF₂、冰晶石等。MgF₂ 膜的折射率为 1.38，可用真空沉积法涂膜，机械强度高，化学稳定性好，是常用的增透膜材料。SiO₂ 膜折射率 1.44，对高折射玻璃，如 $n_0=1.7172$ 的 ZF-3 玻璃涂 SiO₂ 增透膜后，反射率可降低到 1.2%。SiO₂ 膜有良好的牢固性和物理—化学稳定性。涂 SiO₂ 膜可用真空沉积法也可用水解法，由硅酸乙酯

水解，得到硅酸，失水后成 SiO_2 薄膜。



乙醇挥发，正硅酸脱水，形成 SiO_2 吸附在玻璃表面：



实践证明，采用 7.5%~14% 的硅酸乙酯的乙醇溶液，比单纯用硅酸乙酯为好。玻璃经过清洁处理后，放在专用机床的夹具上，由垂直的轴带动旋转，用移液管加入硅酸乙酯溶液，由于离心力，使溶液均匀分布。在空气湿度 80% 的情况下，可以得到 $n=1.46$ 的膜。零件涂膜后，用预热空气吹几分钟或在室温下在机床放置 40~50 分钟进行干燥，以得到牢固的膜。

用真空沉积法涂 CaF_2 、冰晶石膜，可以降低高折射玻璃的反射率。凡用单层反射膜不能获得满意效果时，可以涂多层增透膜，最简单的是双层膜。如膜 1 的折射率为 n_1 ，膜 2 的折射率为 n_2 ，当 $(n_1/n_2)^2 = n_0/n_s$ ，膜厚 $\delta_1 = \lambda/4$ 、 $\delta_2 = \lambda/4$ 时，可以得到零反射的效果。对折射率为 1.51 的玻璃，理想薄膜的折射率为 $n_1=1.38$ 、 $n_2=1.70$ ，可采用氟化镁和氧化铋。氟化镁用真空沉积法，氧化铋在氧气中进行阴极溅射。也可采用 CeO_2 ($n_1=2.2$)、 MgF_2 ($n_2=1.4$) 的双层膜，必要时还可采用三层膜与四层膜。三层膜如 MgF_2 ($n_1=1.4$)、 ZrO_2 ($n_2=2.1$)、 CeO_2 ($n_3=2.2$)，四层膜 MgF_2 、 ZnS 、 CaF_2 、 MgF_2 。

增透膜对光线反射有选择性，并在观察反射光时，呈干涉色彩。对于目测仪器，如双筒望远镜和显微镜等，选择反射率在 5500 埃处最小，能得到最好的增透效果，其干涉色为深紫色。对于照相机的物镜来讲，要求在 4500 埃处有最低的反射率，对典型的单层、双层和四层膜的减反光性质绘成图 17-11。

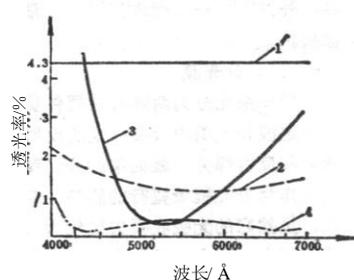


图 17-11 单层膜、双层膜与四层膜的减反光性能

1—未涂膜；2—单层膜；3—双层膜；4—四层膜

17.4.8.3 分光膜

把一束光分为两部分的器件称为分光镜。分光镜的工作部分是一个镀过膜的平面，它在一定波长范围内具有一定的反射率和透射率。通常这个平面是倾斜的，将入射光分为透射和反射部分。最简单的分光镜是在玻璃板上涂银膜，因为可见光区吸收最小。银是习惯上作为分光镜最盛行的膜料。铬膜比较牢固，而且呈现出对可见光完全的中性分光性能，虽然它的光吸收损失比较大(达 50%)，但是仍然为现代商品分光镜的膜料。有些分光镜则在表面上涂铝和金。立方体分光镜由两个直角棱镜胶合而成，涂在两个直角棱镜之间的金属膜料一般采用银。

由于金属膜吸收损失比较大，对于一个完善分光镜常用单层透明的高折射的 $\lambda/4$ 介质膜来代替金属膜，这就是介质膜分光镜。常用的膜料有折射率为 2.35 的硫化锌，也可用二氧化铋与氧化钛。涂氧化钛膜时，可用真空沉积法先得到钛(Ti)膜，然后在空气中加热到 420℃，使钛膜氧化为二氧化钛(TiO_2)，具有金红石结构，其折射率为 2.8。

17.4.8.4 滤光膜

根据滤光片的种类而选择不同的滤光膜。常用的滤光片有中性密度滤光片、截止滤光片、带通滤光片等。

在一个宽的光谱区，用来均等地降低入射光束强度的滤光镜，称为中性密度滤光镜。中

性密度滤光镜由单层金属组成。为了使滤光镜有较好的透射率，应适当选择膜的厚度。铑（Rh）、钷（Pa）、钨、铬都可以用作膜的材料，但是以镍铬合金膜（约 80%Ni 和 20%Cr）特性最好。涂膜时采用真空沉积法把镍铬合金在 $(101325/760) \times 10^{-4}$ 帕或更高的真空中，用粗的钨丝圈蒸发，其透光曲线见图 17-12。

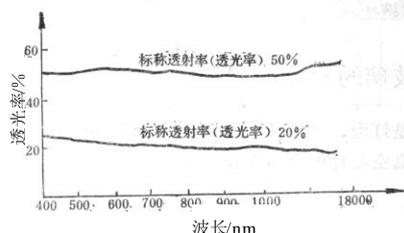


图 17-12 中性密度滤光片（镍铬膜）的透光曲线

特性曲线截止区到透射区发生突变的滤光片，称为截止滤光片。截止滤光片种类很多，根据不同的机理而工作，结构上也有多种不同的形式，此处仅讨论薄膜滤光片。这种滤光片上涂有薄膜，根据吸收效应或干涉效应，或者同时根据两者而工作。吸收滤光片的膜料有二氧化锆—形成对紫外光截止而对可见光透过的滤光片；硅—形成截止限在波长 1 微米的长(波)通滤光片；碲化铅—形成截止限在波长 3.4 微米的长(波)通滤光片。干涉截止滤光片是利用 $\lambda/4$ 多层干涉膜而起滤光作用，透射曲线的主要特征是一连串高反射带(即低透射带)间隔以高透射带。改变层厚或监控波长，这些截止限的位置可以移动。此种类型滤光片上常常要涂很多层膜，如长(波)通滤光片在玻璃上涂硫化锌|冰晶石|硫化锌的膜，短(波)通滤光片上涂冰晶石|硫化锌|冰晶石的膜。此两种类型截止滤光片的透光曲线见图 17-13。

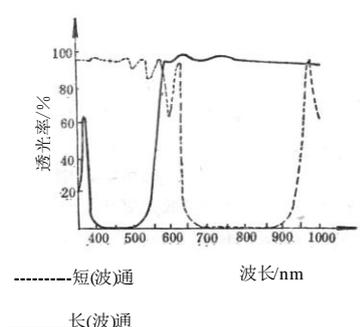


图 17-13 长(波)通与短(波)通滤光片的透光曲线

特性曲线的透射带两侧邻接截止区的滤光片，称为带通滤光片。可分为宽带通与窄带通滤光片两类，这两者没有明显界限，通常将通带半宽度与通带中心波长之比在 20% 或 20% 以上的称为宽带滤光片。宽带滤光片由短(波)通滤光片与长(波)通滤光片组成，如在可见光区多用硫化锌|冰晶石|硫化锌组成第一个膜系，冰晶石|硫化锌|冰晶石组成第二个膜系，第二个膜系涂在玻璃上，第一个膜系涂在第二个膜系上。窄带滤光片指通带半宽度与通带中心波长之比为 15% 或更窄的滤光片。窄带滤光片有两种，一种是金属—介质滤光片，另一种是全介质滤光片。金属滤光片的膜料，在可见光区和近红外区，用银和冰晶石较好，在紫外区则用铝和氟化镁或铝和冰晶石。全介质滤光片的常用膜料，在可见光区和近红外区为硫化锌和冰晶石，在红外区为硫化锌和碲化铅由此两种膜料组成多层膜。图 17-14 为带通滤光片的透过曲线。

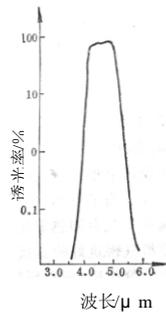


图 17-14 带通滤光片(红外)滤光片的透光曲线

思考题

1. 玻璃表面清洁度的检验方法有哪几种?
2. 对于储存时间久, 油污较多的玻璃如何进行清洗?
3. 玻璃表面化学蚀刻的机理以及影响蚀刻表面的主要因素?
4. 玻璃表面镀膜的物理和化学方法主要有哪些?
5. 叙述溶胶—凝胶法制膜的工艺过程?
6. 玻璃表面扩散着色的实质是什么? 举例说明。
7. 掌握各种镀膜类玻璃的概念和应用。

第 17 章 玻璃表面处理技术.....	376
17.1 玻璃表面的清洁处理.....	376
17.1.1 表面清洁度的检验标准.....	376
17.1.2 清洁处理方法.....	377
17.2 玻璃表面蚀刻、化学抛光和蒙砂.....	379
17.2.1 玻璃表面化学蚀刻.....	379
17.2.2 玻璃表面的化学抛光.....	380
17.2.3 玻璃表面化学蒙砂.....	381
17.3 玻璃表面镀膜的方法.....	383
17.3.1 化学还原法.....	383
17.3.2 化学气相沉积 (CVD) 法.....	383
17.3.3 溶胶—凝胶法.....	384
17.3.4 真空蒸发镀膜法.....	385
17.3.5 阴极溅射镀膜法.....	386
17.3.6 离子镀膜法.....	386
17.4 镀膜类玻璃.....	387
17.4.1 热反射玻璃.....	387
17.4.2 吸热玻璃.....	389
17.4.3 低辐射玻璃.....	389
17.4.4 表面导电膜.....	390
17.4.5 电致变色膜.....	392
17.4.6 玻璃表面憎水膜和防雾膜.....	393
17.4.7 玻璃表面着色(扩散着色).....	394
17.4.8 表面光学薄膜.....	395
思考题.....	399