



材料工艺学

——玻璃工艺学

主讲人：韩高荣教授 赵高凌教授

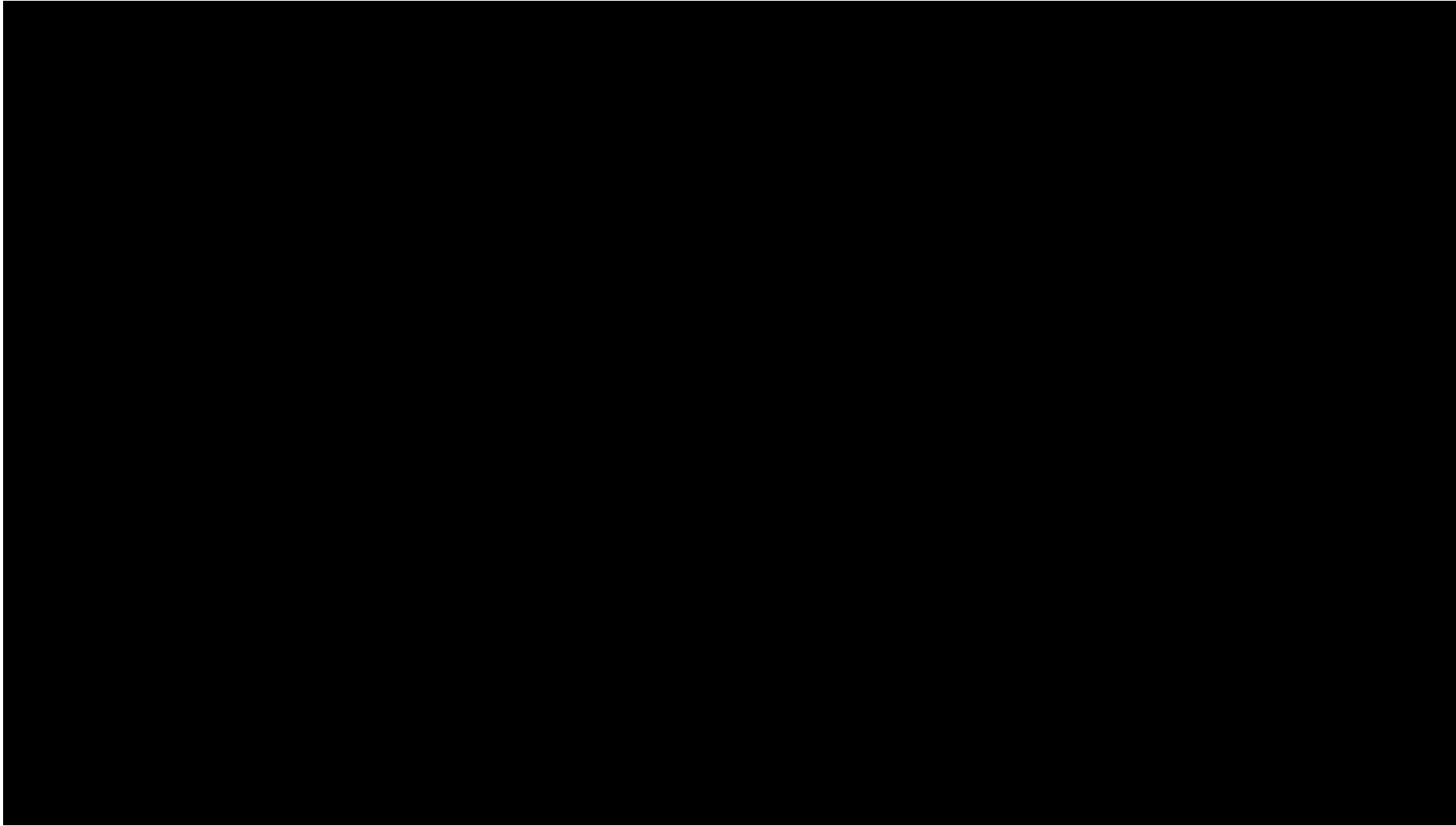
2018年10月



目录

第一章	玻璃的结构与性能
第二章	玻璃成分设计与配合料
第三章	玻璃形成与熔制工艺
第四章	玻璃的成型工艺及热处理
第五章	浮法玻璃的生产工艺与装备
第六章	瓶罐玻璃的生产工艺与装备
第七章	新玻璃与新技术

新玻璃新应用



新玻璃的概念与分类



“新玻璃”是与“传统玻璃”相对应的概念；新玻璃是在化学组成、生产工艺、加工技术等方面实现了对传统玻璃的创新和突破、开辟了新的应用领域并满足了社会发展新需求的玻璃。

新玻璃

建筑节能智能玻璃

Low-E玻璃、真空玻璃、智能光控玻璃、自洁净玻璃...

太阳能光伏发电玻璃

超白盖板玻璃、中铝高应变点玻璃、超白浮法玻璃...

铜铟镓硒发电玻璃、碲化镉发电玻璃...

信息显示超薄玻璃

超薄TFT玻璃基板、超薄触控玻璃、高强盖板玻璃、导光板玻璃、OLED玻璃...

航空航天与高铁玻璃

航天石英玻璃、高铁安全玻璃...

其他新玻璃

智能照明玻璃、药玻、辐射防护玻璃...

新玻璃应用领域



具有特殊性能的新玻璃已成为广泛应用于信息显示、新能源、绿色建筑和航空航天等多个新兴产业领域的关键材料。



新能源



汽车



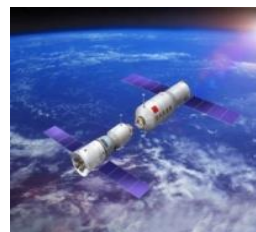
电子信息显示



绿色建筑



深海探测



航空航天

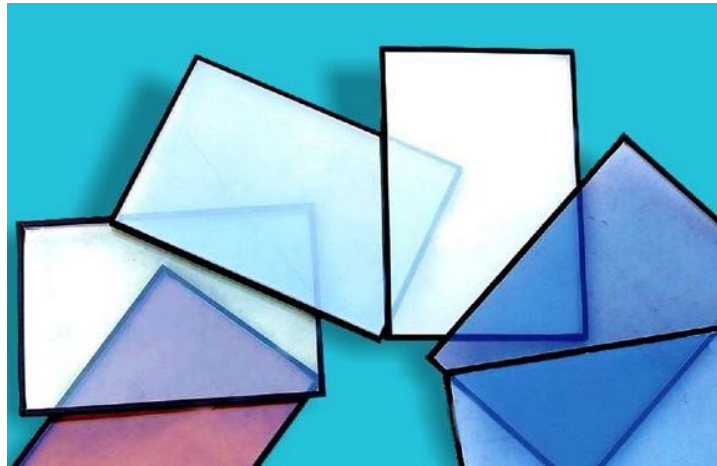
新玻璃



一、信息显示玻璃



二、太阳能光伏玻璃



三、节能智能玻璃



一、信息显示超薄玻璃

概念：一般厚度 $\leq 1.1\text{mm}$ 的平板玻璃称为超薄玻璃。



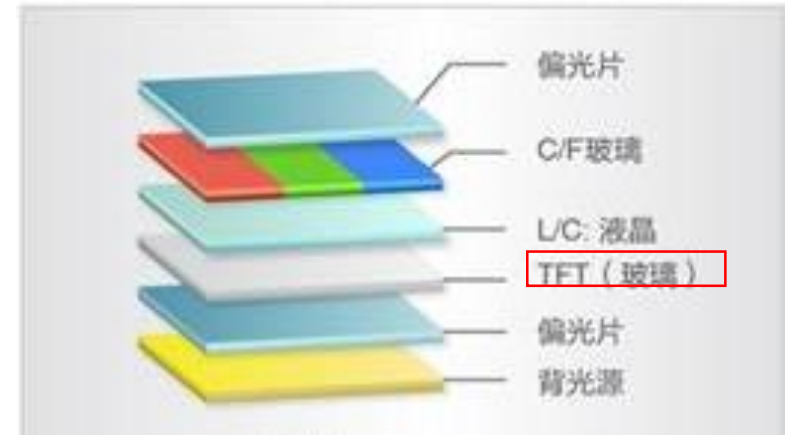
德国肖特0.25mm超薄玻璃

应用：主要应用于LCD(Liquid Crystal Display)液晶显示器件和OLED(Organic Light Emitting Diode)显示器件。超薄玻璃基板作为平板显示器的基板使用，是器件的关键材料，具有**承担载体**功能，主要制作工序均在玻璃基板上进行并完成。因此，玻璃基板品质的好坏，直接影响显示器件的成品率和成本。

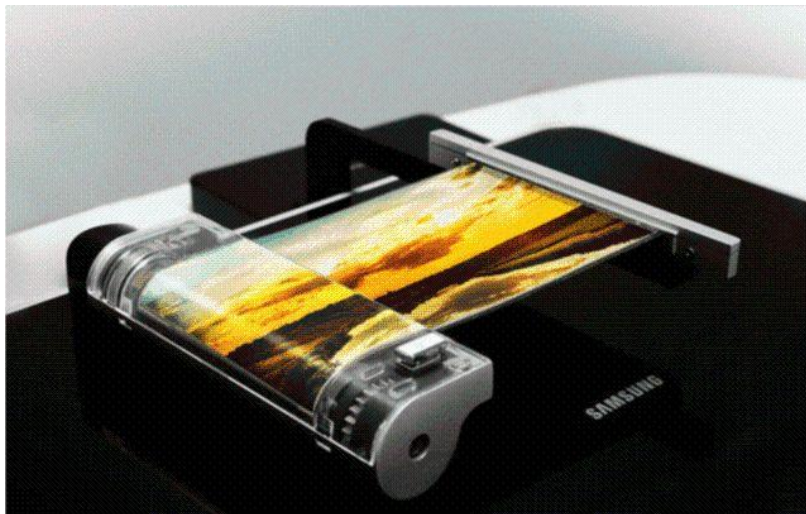
近年来，平板显示器技术飞速发展，对超薄玻璃需求量与日俱增。



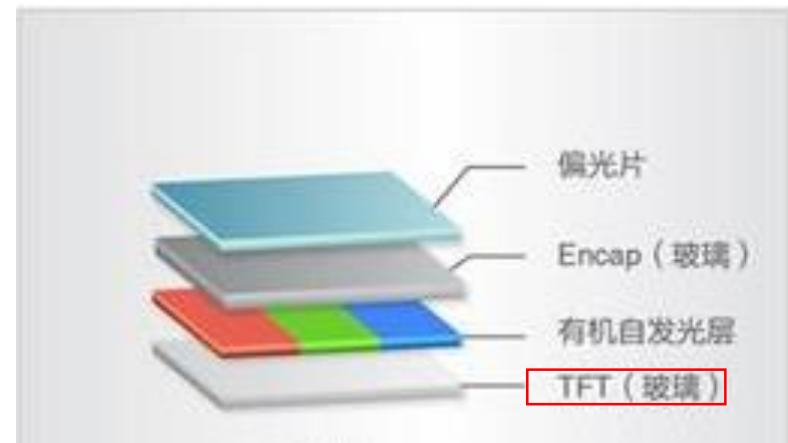
LCD



LCD结构示意图

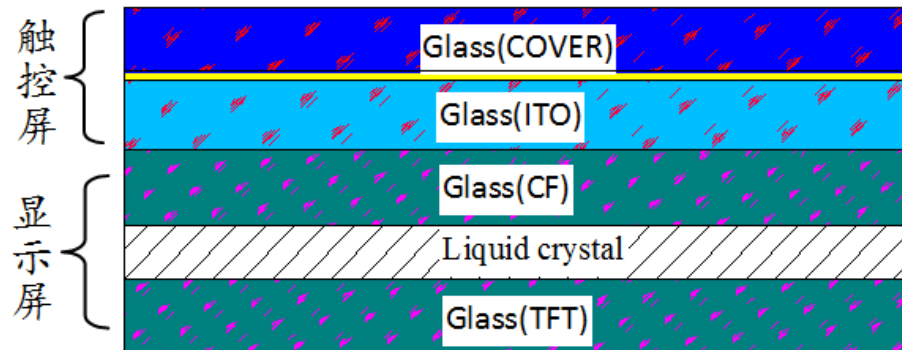
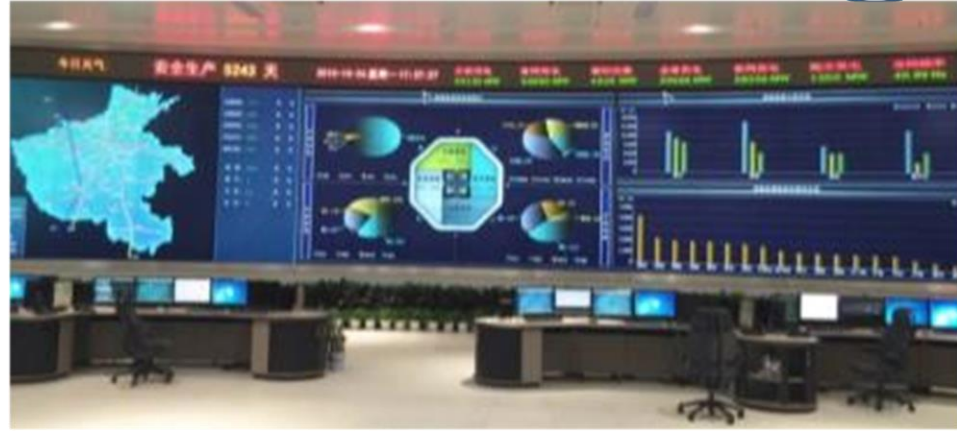


OLED

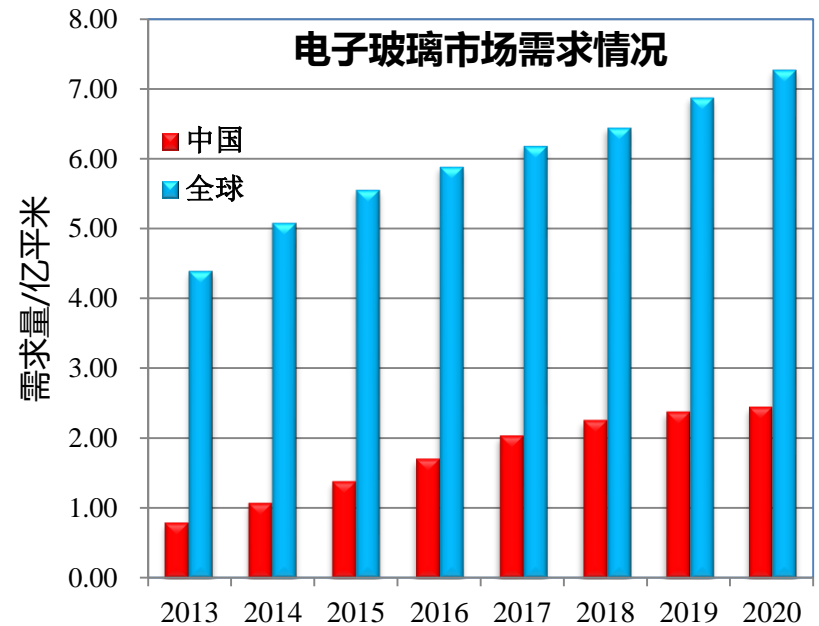


OLED结构示意图

电子玻璃基板和盖板是光电显示产业的关键材料。



TFT-LCD显示器结构示意图



2016年全球需求量超过5亿，中国超过1.2亿，预计2017年达2.0亿平方米

Ipone 4s



- 正面配有3.5英寸IPS电容触摸屏
- 多点触控

Ipone 8



- 机身前后采用玻璃面板, 实现全新的双面全玻璃设计
- 玻璃背板, 轻松实现简单便捷的无线充电。

Ipone X



- 5.8英寸全面屏设计, 前后玻璃背板;
- “齐刘海”式的异形全面OLED屏;
- 指纹解锁与home键一同消失;
- 无线充电功能, iPhoneX的电池续航比iPhone7延长2小时。

以苹果手机为例



超薄玻璃国内外现状

国外现状

目前康宁、旭硝子、电气硝子占全球90%以上的市场份额，完全垄断G8.5（2200×2500 mm）及以上超薄TFT玻璃基板；旭硝子可生产0.2mm超薄触控玻璃。

国内现状

共计投产G4.5 生产线1条、G5 生产线9条、G6生产线8条，占全球市场约5%；

建成高铝盖板玻璃生产线5条，产能约占全球20%。

2016年稳定量产0.15mm超薄浮法触控玻璃，达到国际领先水平。



含碱超薄玻璃

可通过化学强化作为**盖板玻璃**

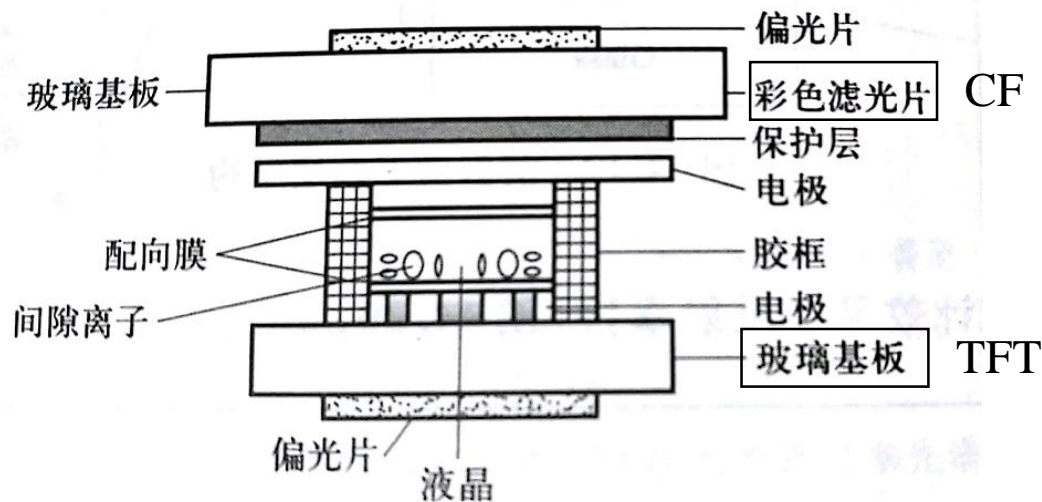
无碱超薄玻璃

玻璃中的碱离子会影响薄膜晶体管栅压稳定性，且膨胀系数低，和硅材料匹配，常作为**TFT基板玻璃**。

TFT基板玻璃

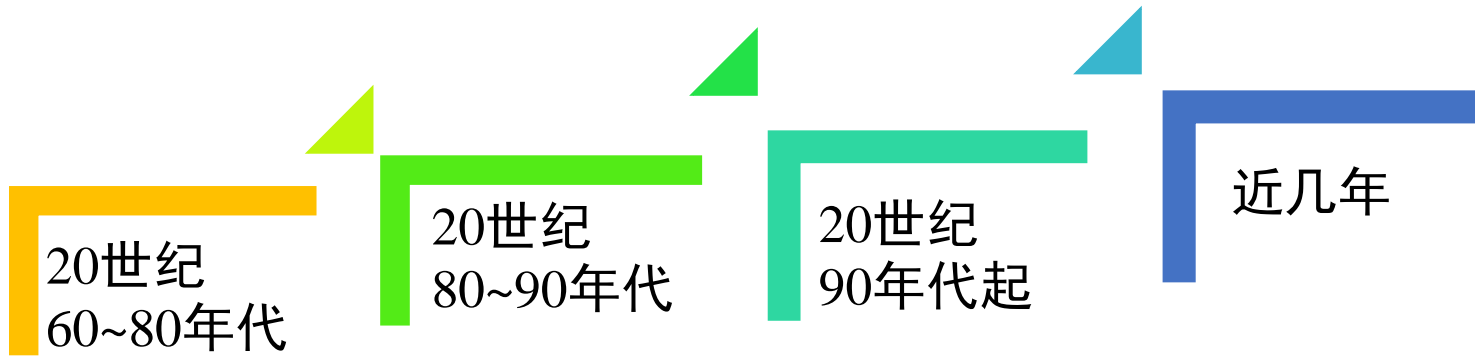


概念：用于薄膜晶体管液晶显示器（TFT-LCD）的玻璃基板
简称为TFT玻璃



TFT-LCD结构简图

TFT-LCD显示器包含两片玻璃基板，一片表面集成液晶控制系统（TFT），一片集成彩色滤光图形系统（CF），两片导电玻璃之中灌装液晶材料，通过TFT的切换，驱动液晶分子转动控制光源透或遮蔽显示图像或者文字。



TFT-LCD产业萌芽，玻璃制造业在实验室研发出并提供相应玻璃基板，牌号为Corning 0211,7740,7509的玻璃。

TFT-LCD开始建设第一至第三代生产线，玻璃制造业几乎同步开始相同时代产品的商业化生产。牌号为Corning 1733,AN635等。此阶段生产装备和商务模式初步形成。

TFT-LCD不断提升时代代次，从3.5代到8.5,10代，玻璃制造业也相应建设投产了代次逐渐提高的生产线以适应性质要求的提升，并实现了高度自动化生产，牌号为EAGLE2000，AN100等。

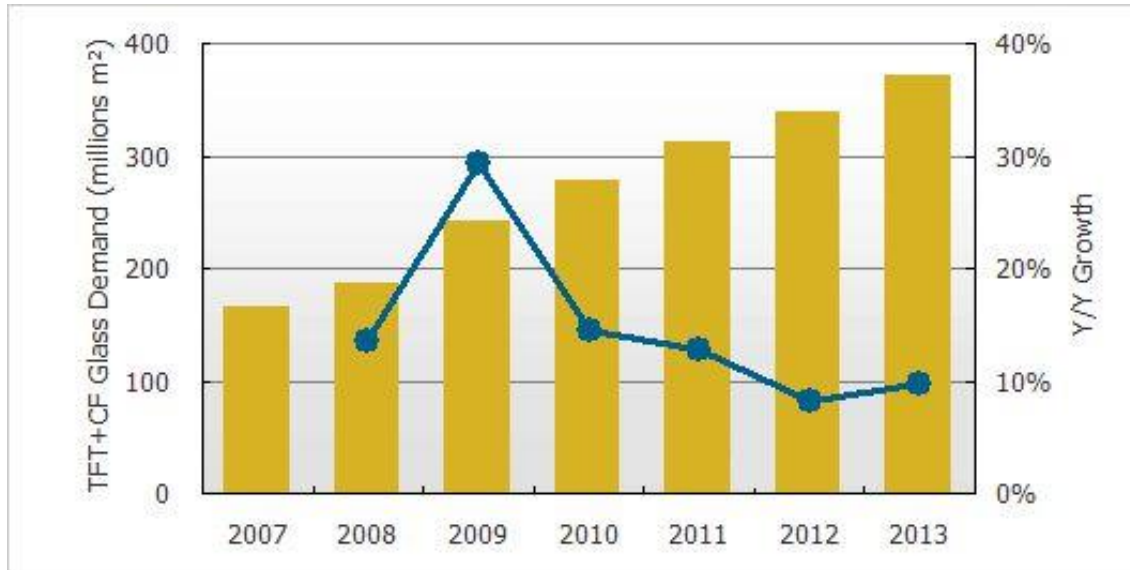
TFT-LCD产业产品要求图像更逼真，画面更优美，功能丰富，便利环保的方向发展。基板制造业特推出了EAGLE环保配方，Lotus等牌号的玻璃。



液晶玻璃世代与尺寸关系

世代	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5
基板规格/mm	37×470	550×650	600×720	650×830	730×920	1100×1250	1300×1500
	40×500	550×670	610×720				
	405×515	590×670	620×720	620×750	1200×1300		

世代	6	7-7.5	8	8.5	9-10	10.5-11
基板规格/mm	1500×1850	1870×2200	2100×2460	2200×2500	2450×3050	2940×3370
	1500×1800	1950×2250			2850×3050	
						3000×3320



全球玻璃基板面积需求与成长率



TFT-LCD基板生产线属于资金、技术门槛都很高的项目，属于垄断行业，全球只有美国康宁（CNG）、日本旭玻璃(AGC)、日本电器玻璃公司（NEG）、安瀚视特（NHT）和德国肖特（SCHOTT）、成都中光电、郑州旭飞、彩虹等少数公司能够生产。前几家公司几乎占据全球90%以上的市场份额。

而中国建材集团蚌埠玻璃工业设计研究院与东旭集团共同投资的成都中光电科技有限公司G4.5代生产线于2010年年底产出中国第一片0.5mm液晶玻璃，质量接近国际水平，标志中国已基本掌握G4.5~G5.5代液晶玻璃生产技术。



化学组分与原料要求

TFT玻璃为高铝无碱的碱硼酸盐玻璃，膨胀系数较大，随着TFT玻璃研究进步，工艺技术和设备水平提高，化学组成不断改进。近20多年，TFT玻璃的应变点温度提高了150℃，膨胀系数降低了一半，密度也有所减小。

氧化物	密度	膨胀系数	透光率	软化点	退火点	应变点	黏度	折射率	耐化性	耐热性	热稳定性	硬度	机械强度	透紫外线	光泽
SiO ₂	↓	↓		↑					↑	↑	↑	↑	↑	↑	
B ₂ O ₃		↓			↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑
Al ₂ O ₃				↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑	↑		
CaO					↓	↓	↓		↑			↑	↑		
MgO							↑		↑			↑	↑		
BaO	↑			↓				↑	↑			↑			↑
SrO	↑			↓			↓	↑	↑		↑		↑		
ZnO		↓						↑	↑		↑	↑			
Na ₂ O		↑					↓		↓		↓		↓		
K ₂ O		↑	↑				↓		↓		↓		↓		↑
ZrO ₂		↓					↑	↑	↑			↑			

注：↑代表提高或增加；↓代表降低或减少。

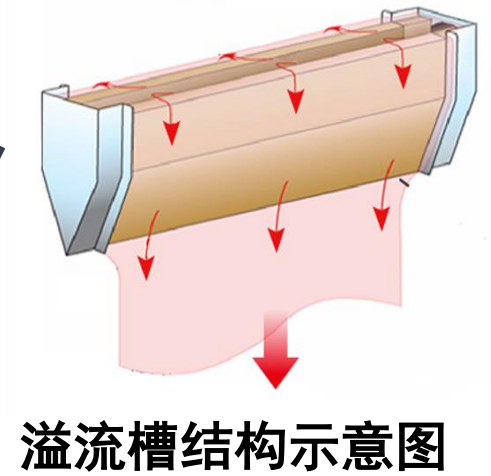
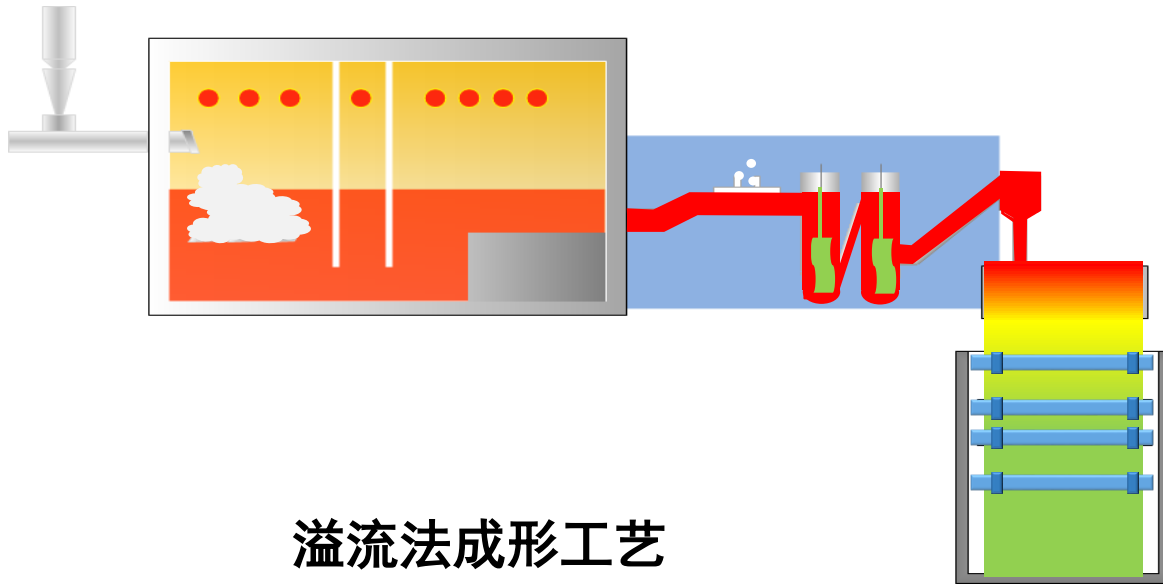


TFT玻璃化学组成范围

序号	化学成分	质量分数/%
1	SiO ₂	58-63
2	Al ₂ O ₃	14-18
3	B ₂ O ₃	8-11
4	MgO	0-4
5	CaO	3-8
6	SrO	0.8-8
7	BaO	0-10
8	ZnO	0-1
9	As ₂ O ₃	0-1
10	SnO	0-0.5

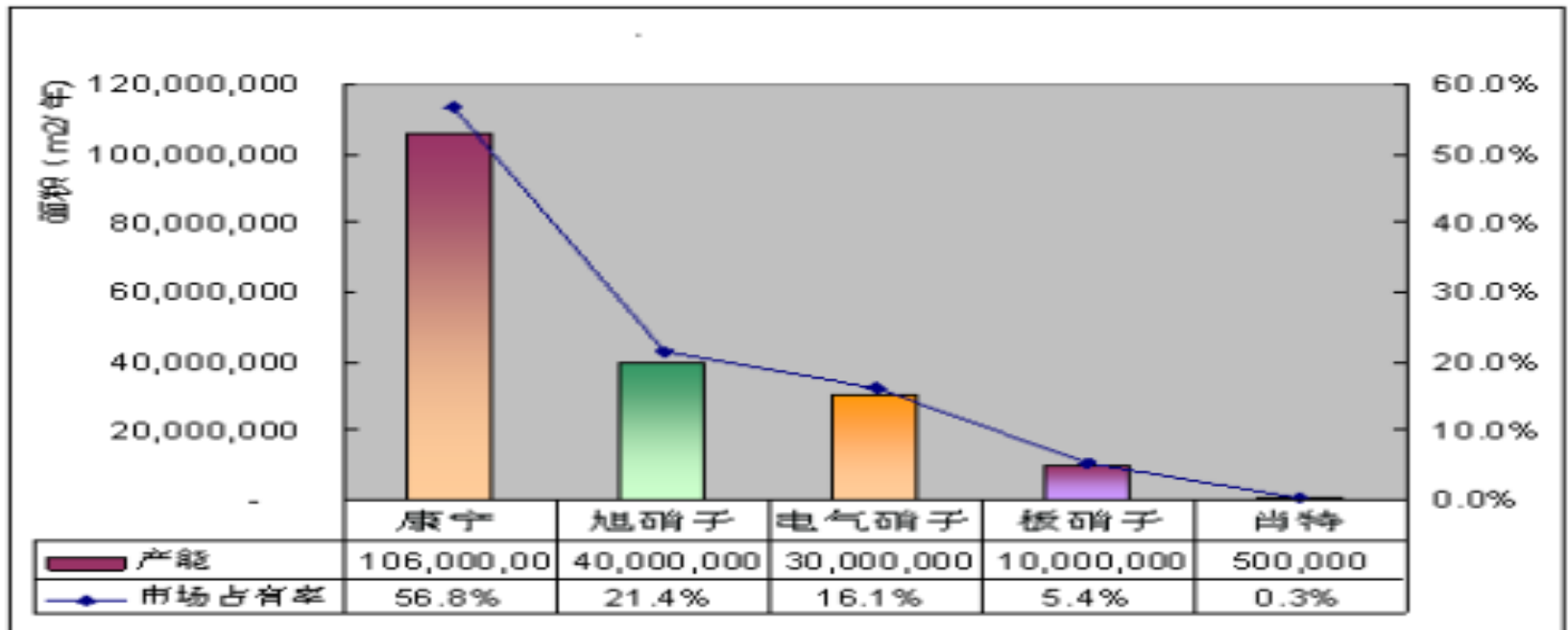
TFT玻璃的生产主要方法：

- 以**美国康宁、安瀚视特**（Avanstrate，前身是日本NHT）、**日本NEG**为代表的**溢流下拉法**；
- 以**日本旭硝子（AGC）**为代表的**浮法工艺**。





TFT-LCD玻璃基板生产线属于资金、技术门槛都很高的项目，全球只有**美国康宁（CNG）、日本旭硝子（AGC）、日本电气硝子（NEG）、安瀚视特（原板硝子NHT）和德国肖特（SCHOTT）、成都中光电、东旭集团（郑州旭飞、芜湖光电、石家庄旭新）、彩虹集团**等少数几家公司能够生产。而美国康宁、日本旭硝子、电气硝子和安瀚视特（原板硝子）占据着全球几乎**90%以上**的市场份额。



TFT玻璃基板产能图

溢流下拉法的特点

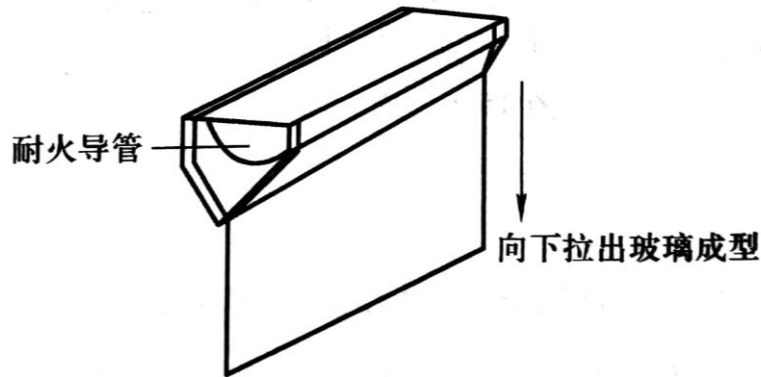


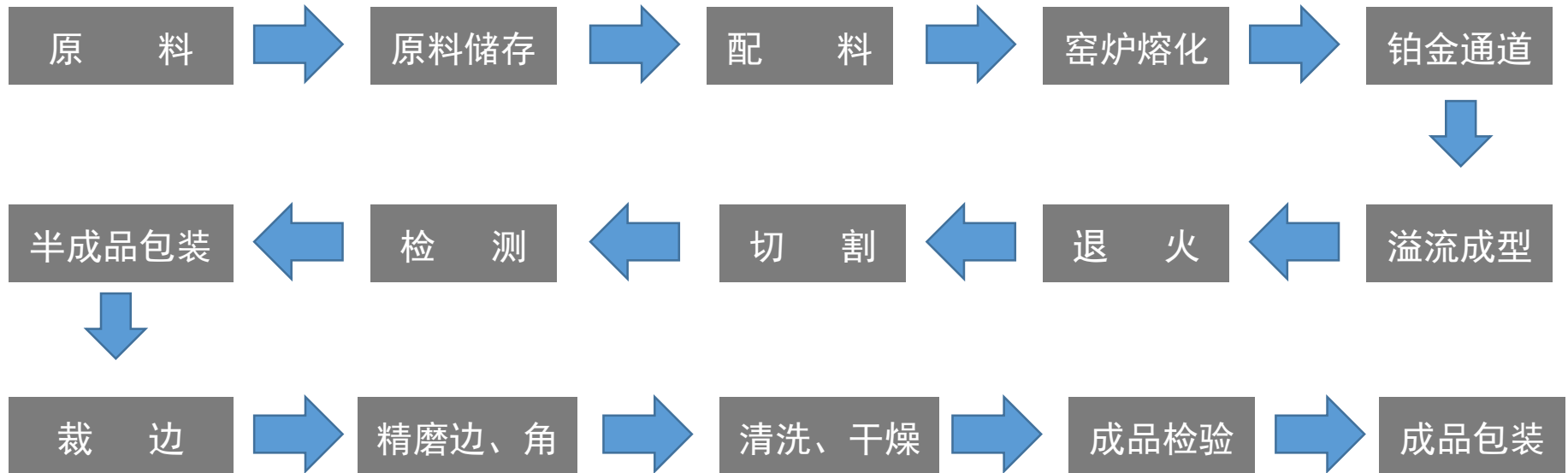
图 15.4 溢流下拉法

经过搅拌、澄清的玻璃液经过铂金通道流入溢流槽，溢满后玻璃液向两边溢流，沿着锥形均匀下流，利用拉引辊向下牵引形成玻璃带。

优点：玻璃表面纯净无暇，**平整光滑而无需抛光。**



溢流下拉法是将经过搅拌、澄清的玻璃液经过铂金通道流入溢流槽，溢满后沿着两个槽边均匀地沿着锥形部分向下溢流，在锥形下部融合在一起，利用拉引辊向下牵引拉动形成玻璃带，由于玻璃板的两面均是高温空气环境下火抛成形的原始面，玻璃表面纯净无暇、平整光滑而无须研磨抛光。针对溢流下拉法，康宁和其他公司申报了大批从配方、产品及生产技术的专利。



TFT-LCD玻璃基板生产工艺流程图

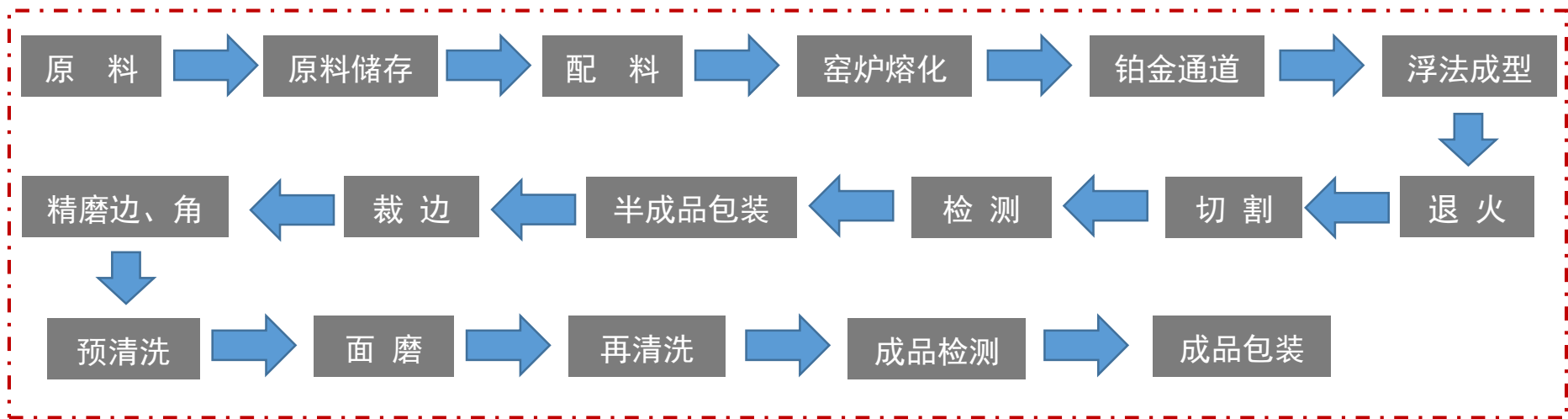
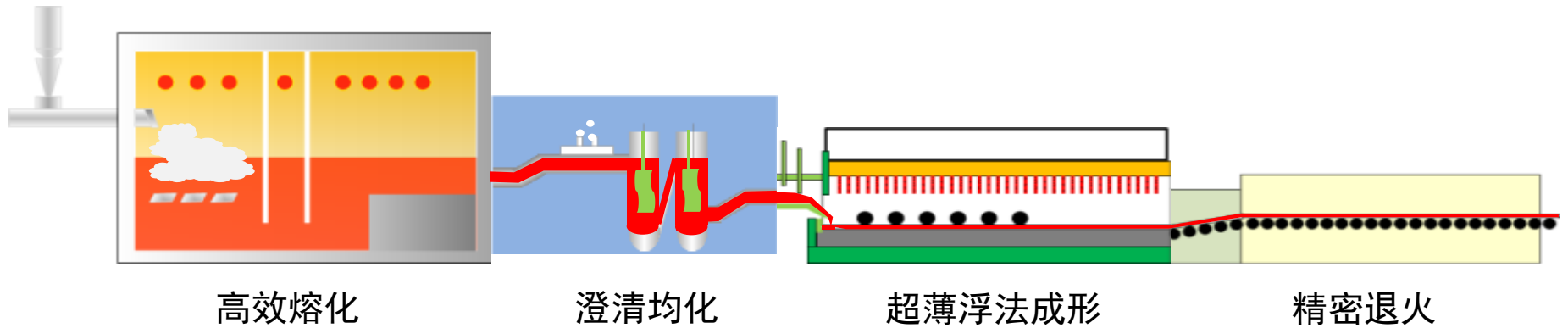


优酷



TFT玻璃浮法生产工艺

由蚌埠玻璃工业设计研究院投资的G8.5电子玻璃基板生产线正在建设中，项目集成高效熔化澄清均化（溢流法用）和超薄浮法成形技术，提出了创新的高世代电子玻璃浮法生产技术路线。





TFT玻璃浮法生产工艺的特点

优点：浮法生产TFT玻璃板面宽，生产能力大，利用水平式退火窑退火参数控制精密，玻璃残余应力低，再热收缩率低，

缺点：玻璃平整度不能满足要求，后续工序中要研磨抛光。



TFT玻璃原料熔化

TFT玻璃的熔化有以下特点：

- 属于无碱玻璃，熔化温度高；
- 高温黏度大，难熔，难澄清；
- 硼易挥发；
- 析晶温度高；
- 玻璃液质量要求高，缺陷控制严格。

针对这些难点，TFT的熔化系统采用全氧燃烧和电熔相结合的熔化方式，并采用铂金通道。



铂金通道:

主要作用是将高温玻璃液均化，消除气泡，调节气氛、温度、黏度，是指满足成型工艺要求。

铂，铑均属昂贵的贵金属材料，之所在玻璃熔化领域仍被使用，是因为其特殊性能：

- a. 熔点高，能承受高温；
- b. 在高温下具有良好的化学稳定性；
- c. 高温下具有良好的机械性能，耐玻璃液冲刷；
- d. 膨胀系数低；
- e. 适宜的热电特性；
- f. 具有一定的延展性；

TFT玻璃成型和退火

溢流下拉法的成型和退火工艺设备包括**马弗炉**、**定型炉**、**退火炉**和**拉边机**、**牵引辊**等，这些设备被悬吊移动吊载装置吊装，形成依次垂直向下排列的组合。

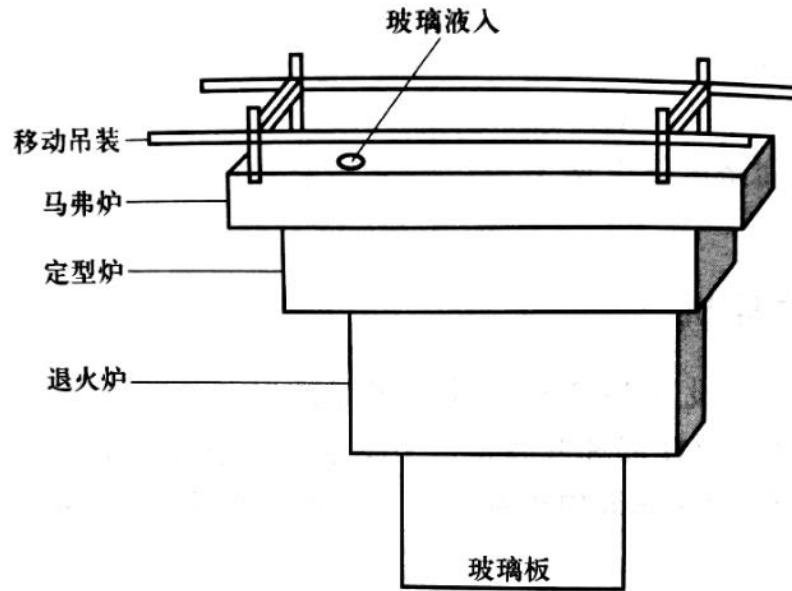


图 15.12 成型退火设备关系

马弗炉：玻璃液分配，抛光，合并的溢流融合过程

定型炉：冷却玻璃液并由拉边机牵引成型。

退火炉：除去玻璃内应力；控制玻璃带厚度和宽度；



TFT玻璃浮法生产技术关键

- 环保型浮法液晶玻璃料方

通过大量熔化实验，筛选符合特征要求，又环保的料方。

- 熔化及澄清

全氧燃烧式熔窑。采用铂金通道

- 超薄液晶玻璃浮法成型

- 超薄、高应变点、高退火点、高精度退火窑技术

- 采用自动化程度高、精密的冷端和后加工装备



中国建材集团蚌埠玻璃工业设计研究院与东旭集团共同投资的成都中光电科技有限公司的G4.5代生产线于2010年年底产出中国第一片0.5mm液晶玻璃，2012年、2014年分别生产出0.4mm、0.3mm液晶玻璃，国内首片0.2mmTFT-LCD玻璃基板2016年5月成功下线，2017年5月成功拉引0.1mmTFT-LCD玻璃，其前工程为6代后工程精加工为4.5代的二线，2016年已投产。标志着中国已基本掌握G4.5~G6代液晶玻璃生产技术、我国的液晶玻璃技术取得巨大进步。

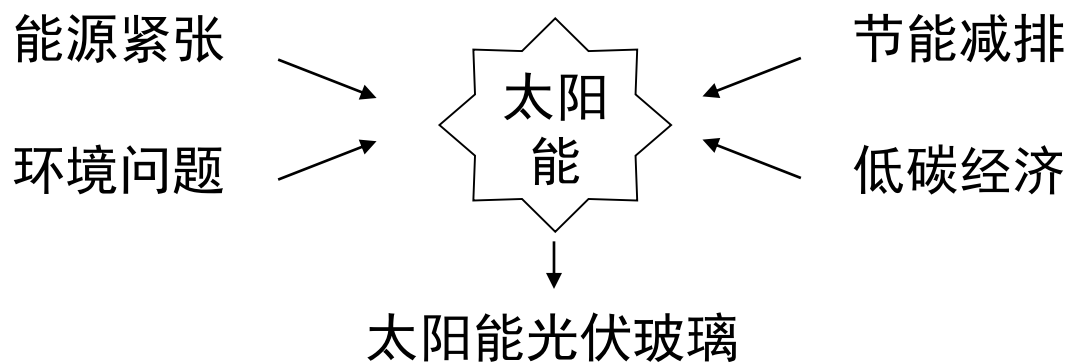
- 2010年11月27日16:58分，后加工打通，标志着生产线全面贯通。
- 2010年12月29日12:08分，良品下线。

TFT液晶玻璃基板：

- 1、东旭在郑州有4条G5线生产运行，在石家庄旭新建设了3条G5生产线，在芜湖有6条G6生产线在运行，营口有1条G5生产线在建设中，拟通过增发筹资在福建建设3条G8.5浮法生产线，现已投产一条NEG合作的后加工生产线；
- 2、中国电子彩虹集团在咸阳、张家港、合肥建设了10条左右G5、G6生产线，目前有3条G6、2条G5在运行中，建设1条G8.5代后段加工生产线，目前样品已出。目前，拟通过增发筹资在合肥建设3条G8.5溢流下拉法生产线。
- 3、由凯盛科技集团（蚌埠玻璃工业设计研究院）投资的G8.5电子玻璃基板生产线现在正在筹建中，并获得国家“十三五”重点研发计划项目支持。



二、太阳能光伏玻璃



太阳能光伏玻璃



概念：

太阳能电池用玻璃是指用于晶体硅太阳电池组件、起**覆盖保护作用**并具有**高透射比**的玻璃。

太阳能光伏玻璃特点：

超白

即低铁含量，铁在玻璃中属于杂质，一方面使玻璃着色，另一方面增大玻璃的吸热率，同时降低了透过率。光伏玻璃的铁含量在0.008%~0.02%，而普通浮法玻璃的铁含量一般在0.2%左右。

高透

低铁含量带来高太阳光透过率，超白玻璃透光率可达92%以上，而普通玻璃的透过率仅为86%左右。目前，国内使用最多的是厚度为3.2mm和4mm的玻璃。

太阳能玻璃国内外现状



太阳能玻璃

超白玻璃

- ◆ 全球62条超白玻璃生产线；
- ◆ 我国51条超白玻璃生产线，产量占全球80%；
- ◆ 我国超白玻璃技术水平国际领先。

中铝高应变点玻璃

- ◆ 国外：旭硝子、圣戈班生产；
- ◆ 国内：中国建材集团生产。



中国发展历程

2006年12月建成第一条超白光伏玻璃生产线，日熔化能力250t；

2014年8月建成世界最大超白光伏玻璃生产线，日熔化能力900t；

2015年11月建成全氧燃烧一窑五线超白光伏玻璃生产线，日熔化能力650t；

2016年中国太阳能玻璃产量约300万吨，占全球市场份额的70%以上；

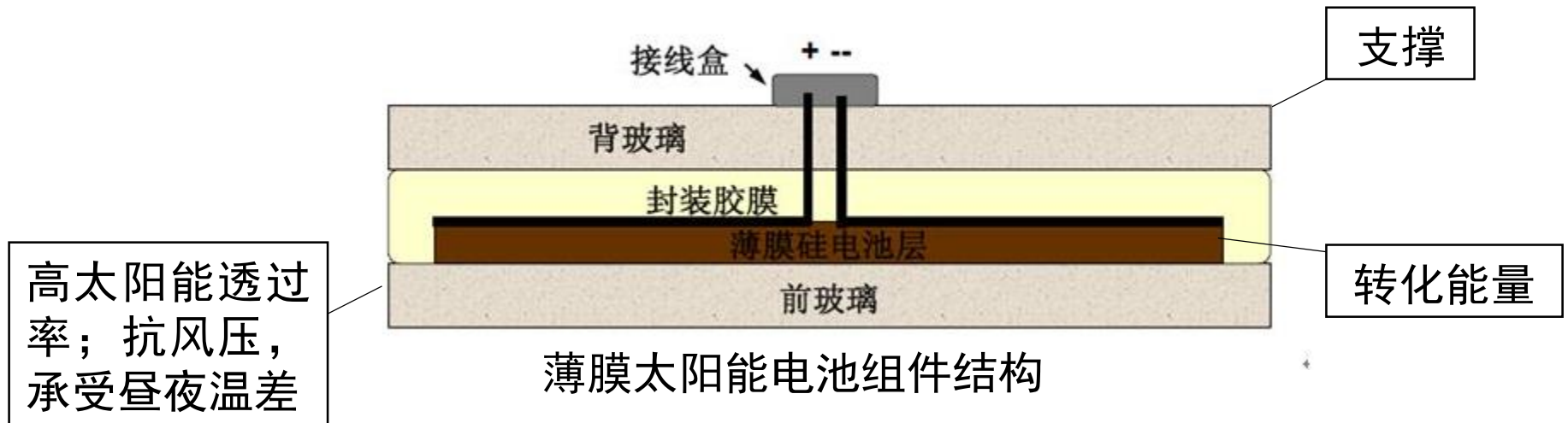
2017年3月自主研发的高应变点玻璃首次出口欧盟。

全球最大的太阳能玻璃生产和消费国。

太阳能光伏玻璃的基本组成

单位%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
含量	72.8	1.04	0.014-0.015	10.9	14.7



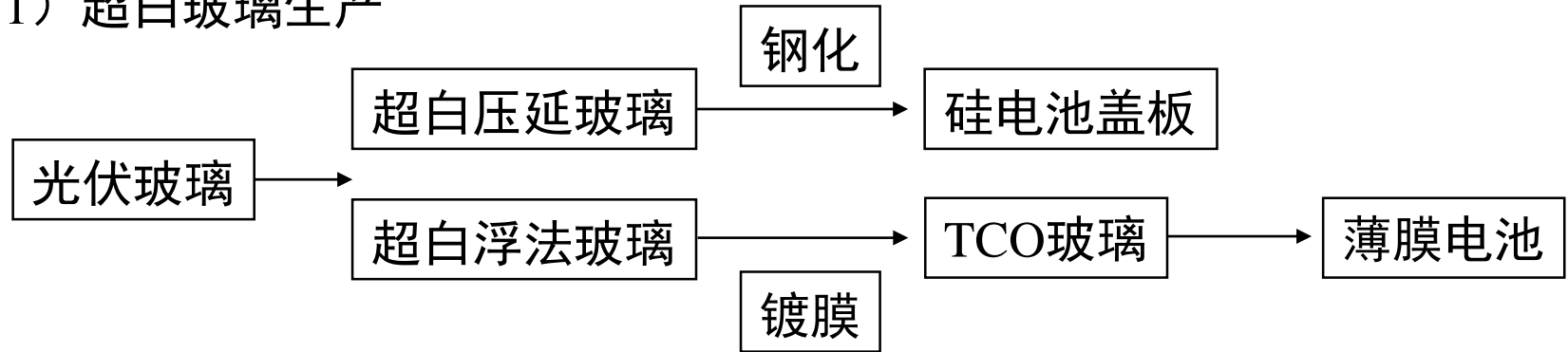


光伏玻璃分类

- 1) 超白压延玻璃，用于晶体硅组件封装保护，固定支承和透光散射作用
- 2) TCO（透明导电玻璃），用于薄膜电子组件基板，具有透光和传输电流能力，包括ITO，FTO（掺氟氧化铟）和AZO（掺铝氧化锌）镀膜玻璃。
- 3) 聚光组件玻璃，主要采用发射或者折射等聚光技术将光线聚到光伏电池上。

光伏玻璃生产工艺

1) 超白玻璃生产



超白压延玻璃是采用压延成型生产的超白玻璃，利用特制的压辊在玻璃表面压出绒面和布面结合的图案。

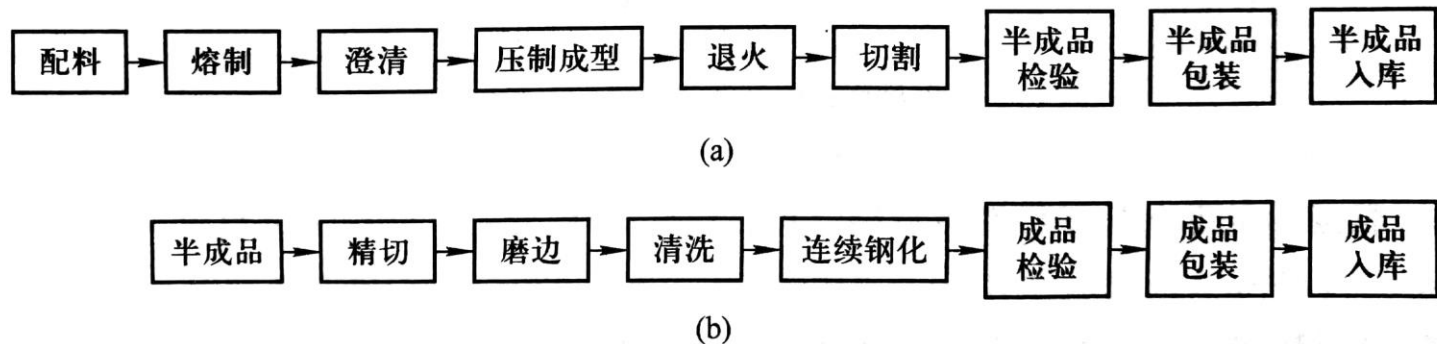


图 12.2 超白压延玻璃的生产工艺流程

(a) 原片生产; (b) 精加工



光伏玻璃生产工艺

2) TCO玻璃

通过物理或化学方法在超白浮法玻璃的表面均匀镀上一层透明导电薄膜，膜材料主要包括In、Sn、Zn和Cd的氧化物等，两个技术指标为：可见光透过率 $T > 80\%$ ，电导率 $R < 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在线镀膜

在浮法玻璃生产线上锡槽上方安装镀膜设备，利用CVD同步进行镀膜操作。

离线镀膜

将超白浮法玻璃清洗、热处理后，采用真空磁控溅射法进行镀膜，然后经过冷却，刻蚀等步骤，完成镀膜。



光伏玻璃应用



太阳能集热器



光伏玻璃应用



硅太阳能电池

光伏玻璃应用

BIPV光伏建筑一体化



日本三洋太阳能电池科学馆-太阳能方舟

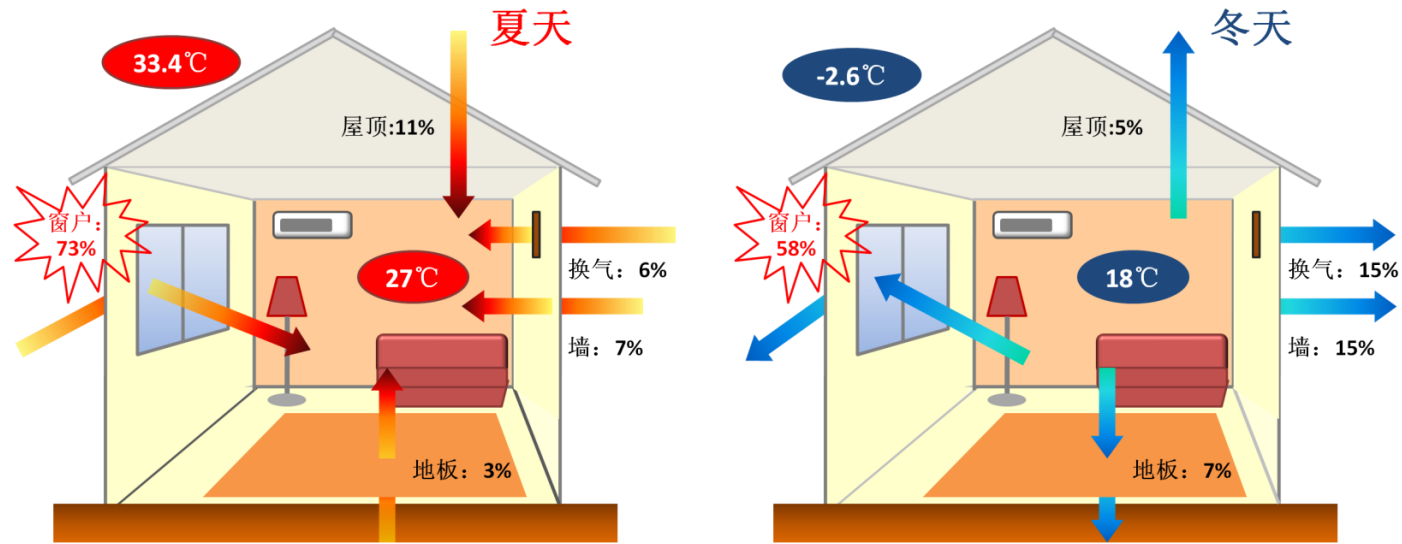


三、建筑节能智能玻璃

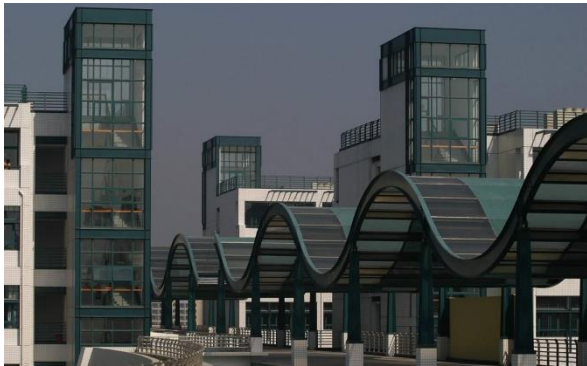
背景

我国的建筑能耗约占全国能源消耗总量的1/4。在建筑能耗中，通过玻璃门窗造成的能耗占到了建筑总能耗的50%左右。而玻璃占不同类型窗面积的70%~90%，具有外窗最大的导热和辐射面积。因而，提高玻璃的节能性能，已经成为实现建筑节能的关键所在。

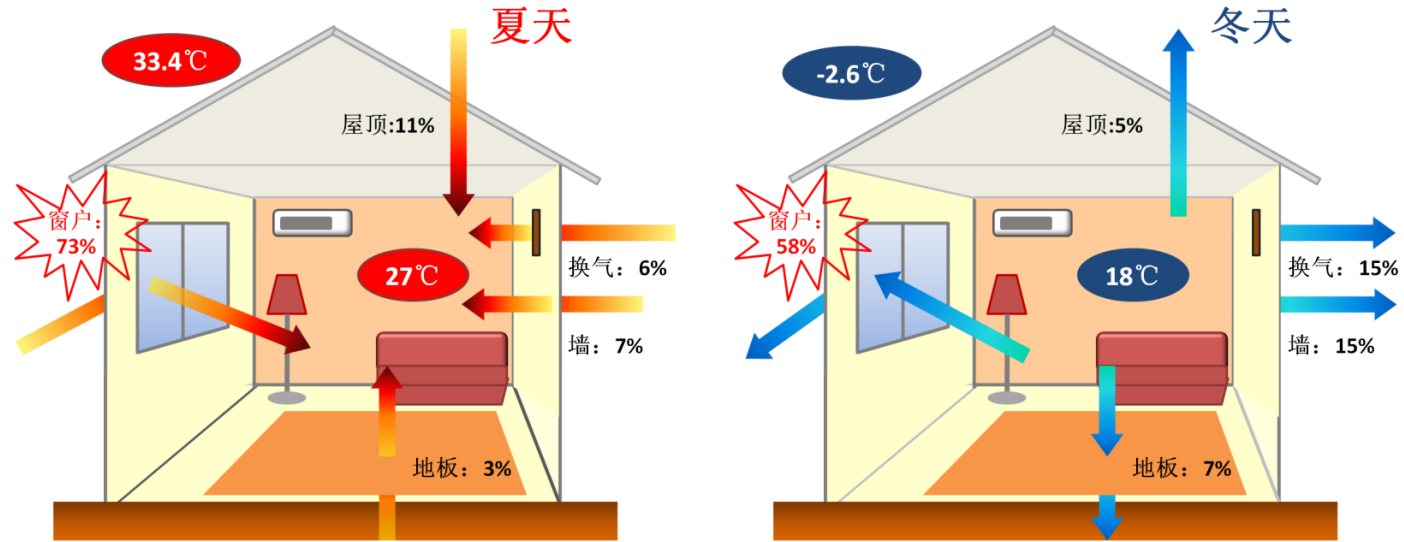
我国建筑行业能耗巨大



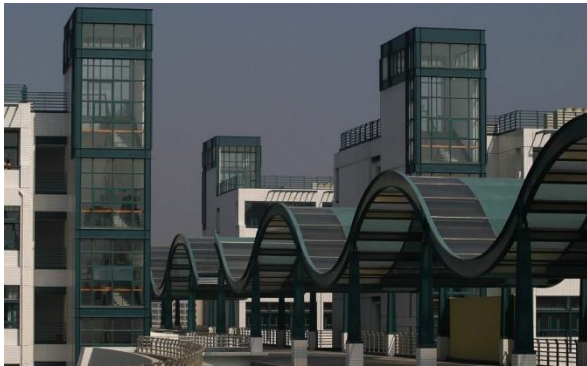
节能玻璃是建筑节能的关键!



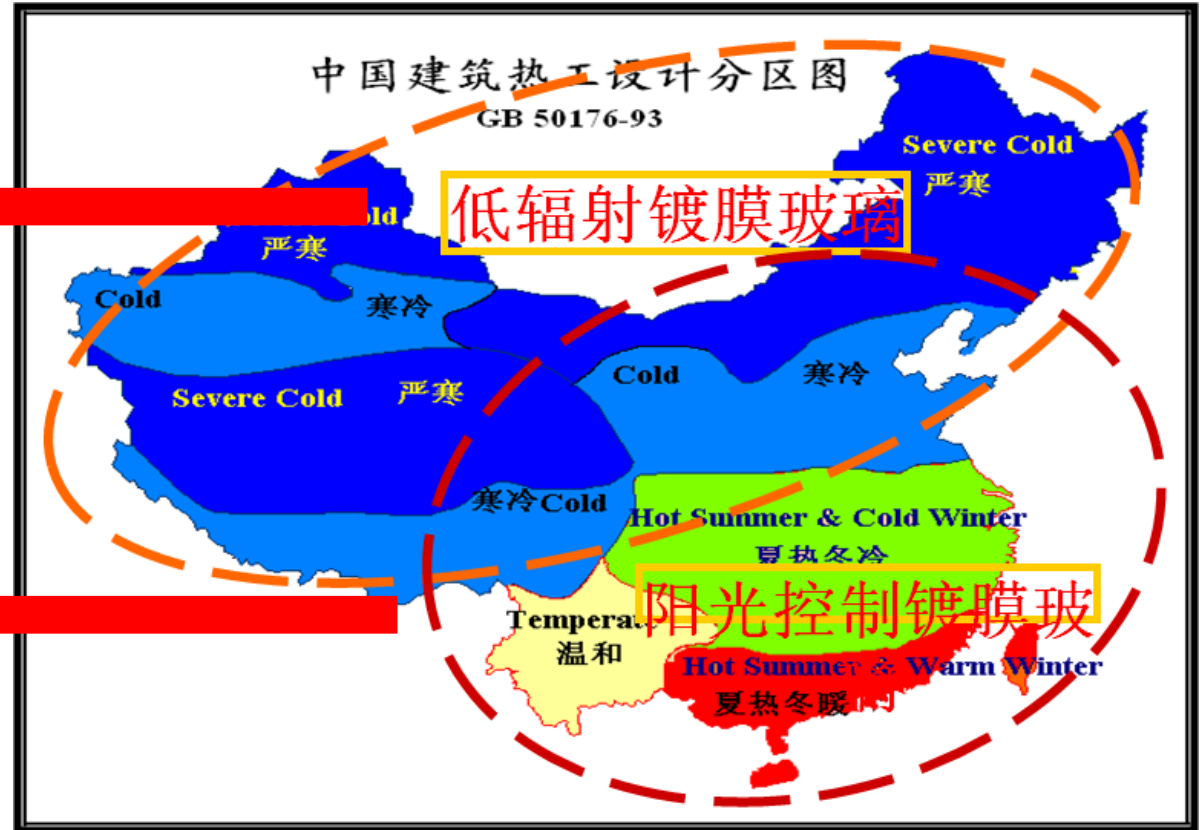
我国建筑行业能耗巨大



节能玻璃是建筑节能的关键!



建筑节能玻璃具有巨大市场



- 辐射率(ϵ 值)小
- 远红外反射率高
- 热传导(U值)小

- 遮阳系数(S_c 值)小
- 近红外光反射率高
- 热传导(U值)小

我国现有建筑总面积约400多亿平米
已用建筑玻璃约100多亿平米
节能玻璃普及率<10%

我国每年新增建筑20亿平米
需建筑玻璃约10亿平米
节能玻璃市场预计达1000亿元



节能镀膜玻璃国内外现状

节能镀膜玻璃

低辐射 (Low-E) 玻璃

- 辐射率(ϵ 值)小
- 远红外反射率高
- 热传导 (U值) 小

- ◆ 发达国家Low-E玻璃使用率高达80%以上。
- ◆ 我国已实现国产化，但Low-E玻璃使用率10%左右。

阳光控制

镀膜玻璃

- 遮阳系数 (S_c 值) 小
- 近红外光反射率高
- 热传导 (U值) 小

智能光控玻璃

- ◆ 国外旭硝子、肖特、圣戈班生产。
- ◆ 国内中国建材等少数企业实现批量生产。



中国发展历程

◆ 上世纪八十年代末，Low-E玻璃产品进入中国；

◆ 上世纪九十年代末，开始Low-E玻璃生产技术与装备开发；

◆ 目前中国已有离线Low-E玻璃生产线140条，在线Low-E玻璃生产线12条，年产Low-E玻璃超过1.5亿平方米；

◆ 中国Low-E玻璃使用率约10%，市场空间巨大；

◆ 2016年6月，我国第一条高品质高硼硅浮法玻璃生产线开工建设。

中国政府鼓励使用节能安全玻璃。

节能镀膜玻璃关键科学问题

高效节能设计

不同气候条件下
玻璃窗体传热机理

核心问题
宽谱范围内的光调控

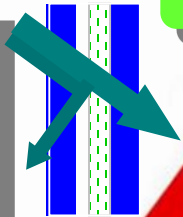
复合、多层及
超构薄膜
的协同调控作用

全光谱动态调控
智能调光

外场调制
组成与微纳结构

动态响应

电致变色镀膜玻璃
热致变色镀膜玻璃
气致变色镀膜玻璃
光致变色镀膜玻璃



能带结构与
极化性能

载流子浓度与
迁移率

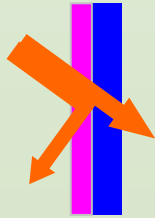
静态响应

中远红外高反率
低辐射镀膜玻璃



可见透过、近红外高反率

阳光控制镀膜玻璃





节能镀膜玻璃关键技术



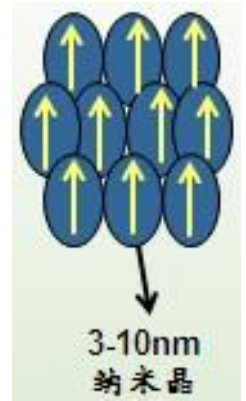
我们的技术思路

创新
技术
思路

氧化物薄膜

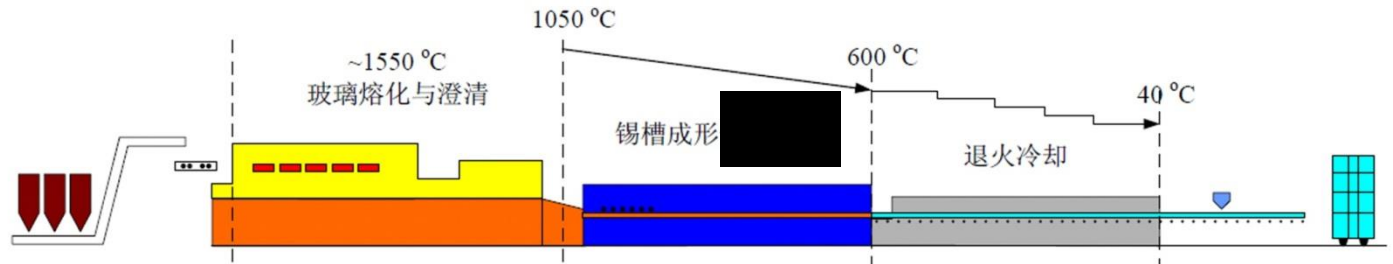


微纳结构调控

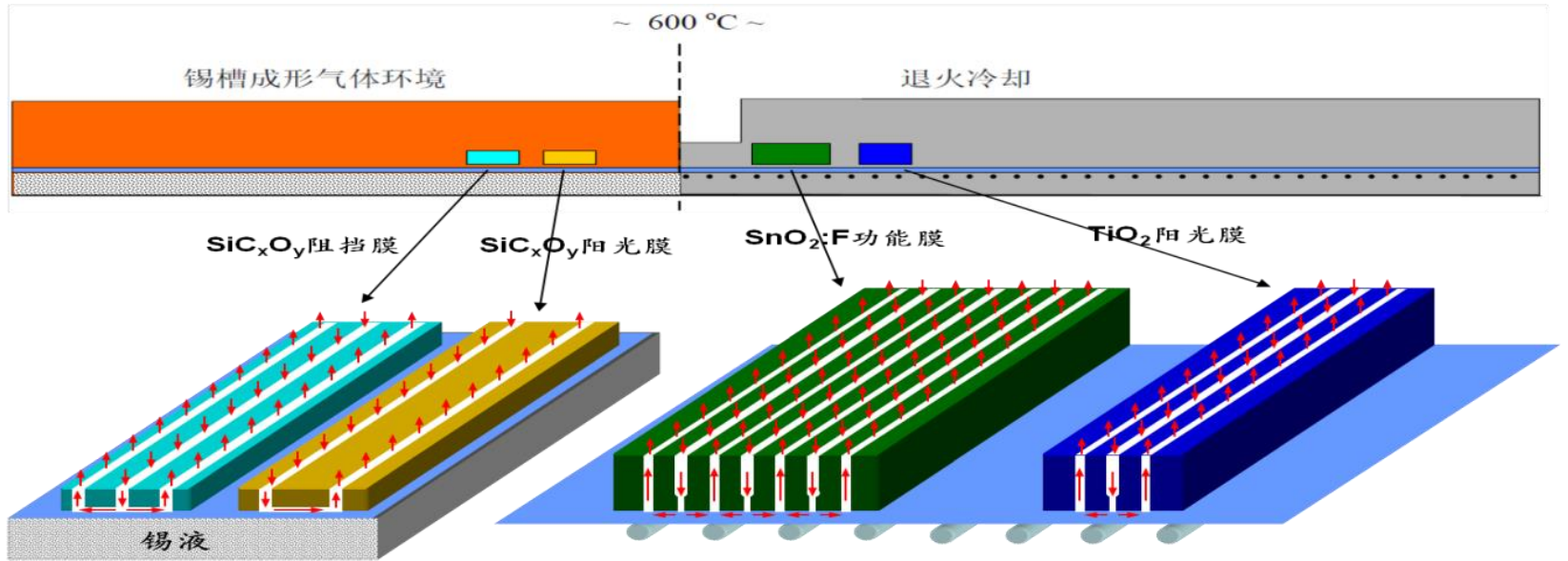


化学气相沉积

浮法玻璃在线



浮法在线制备技术



浮法在线化学气相沉积/金属有机化学气相沉积制备技术





主要研究内容及结果

1

浮法在线大面积 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 多层功能薄膜微纳结构可控制备、性能调控技术

2

浮法在线制备大面积 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 低辐射镀膜玻璃在温度作用下的微结构与性能的研究

3

浮法在线制备大面积 TiO_2 自清洁镀膜玻璃微结构与性能的研究

4

大面积氧化物薄膜关键工艺技术和装备的研究



作业:

1. TFT玻璃的生产主要方法及特点