

智能型节能环保玻璃研究进展

张波^{1,2}, 张建新^{1,2}, 蔡伟¹

(1 哈尔滨工业大学材料物理与化学系, 哈尔滨 150001; 2 山东大学材料学院信息功能材料系, 济南 250061)

摘要 低辐射玻璃由于其较低的红外辐射率而具有优异的节能效果, 因此被誉为 21 世纪的节能环保玻璃。从基体改性、表面改性、深加工处理 3 个方面阐述了节能玻璃的发展历程, 并对 3 种节能玻璃产品进行了对比, 指出他们的特点与不足, 并对市场前景进行了展望。

关键词 玻璃 功能膜 镀膜工艺

Research Development of Intelligence Energy Efficient and Environmental Glass

ZHANG Bo^{1,2}, ZHANG Jianxin^{1,2}, CAI Wei¹

(1 Department of Materials Physics and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001; 2 Department of Information Functional materials, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250064)

Abstract Low-emissivity glass is praised as energy efficient and environmental glass in 21 century because of excellent energy efficiency induced by its low infrared emissivity. In this paper the phylogeny of intelligence energy efficient and environment-al glass from three aspects: matrix modification, surface modification, and deep-treatment. The market foreground is shown in the pa-per by analyzing the development course and comparing different products and characteristics.

Key words glass, functional film, coating method

0 引言

玻璃是建筑物、汽车以及很多生活物品不可缺少的组成部分, 发挥着许多重要的功能, 包括美化建筑物、汽车的外观、采光及给室内带来开阔的视野等。但由于普通玻璃的高辐射率和对光谱的无选择性, 致使普通玻璃因保温性能差而成为建筑物能耗的主要泄漏源。据统计, 各项建筑能源消耗能占总能耗的 1/3 左右, 而我国建筑物能源消耗(建筑物取暖或制冷)中有 50%是通过门窗散失的, 是发达国家的 3~5 倍, 其中通过玻璃流失的热量就占整个窗户的 80%左右^[1], 特别是 20 世纪 70 年代以来, 全球能源危机日趋显露, 节能作为国家战略问题已经引起各国的高度重视^[2]。因此, 提高门窗的保温隔热性能特别是建筑玻璃在节能环保中的作用是不容忽视的。

在要求建筑玻璃节能保温的同时, 人们对建筑玻璃的紫外防护性能也越来越重视, 特别是在臭氧层遭受严重破坏的今天。太阳光谱中, 波长小于 400nm 以下的属于紫外线, 通常又把它分为紫外辐射 A(UVA)、紫外辐射 B(UVB)、紫外辐射 C(UVC), 对应的波长范围分别为 400~315nm、315~280nm 和 280~100nm^[3]。在太阳的紫外辐射中, UVC 有波长较短, 一般在大气层中就被吸收, 只有 UVA 和 UVB 才能到达地面。UVA 可以穿透普通玻璃而 UVB 则不能, 因此太阳光紫外辐射对于室内人体辐射主要来自于 UVA 部分。而 UVA 对人体是十分有害的^[4]。首先是 UVA 可以穿透皮肤致 2mm 处, 同时 50%的紫外线被表层皮肤吸收, 这会引起皮肤细胞中 DNA 发生对人体有害的效应, 如单键断裂等成为癌症的起因; 其次 UVA 会引起紫外线眼睛疾病, 例如保护视网膜的关键部位晶体对 UVA 波段的辐射吸收很强,

UVA 会导致晶体中蛋白质自由基氧化, 如果持久损伤, 则会形成白内障; 三是 UVA 对免疫系统有抑制影响, 使机体不能产生正常的应激反应, 不能产生正常免疫细胞和免疫体液与入侵病菌抗争, 导致疾病产生。周允华等^[5]对北京地区的紫外线辐射研究表明, 在紫外辐射中天空散射紫外辐射占有较大的比例, 尤其在是冬季和早晚。因此不管建筑物的窗口或大面积玻璃幕墙朝向如何, 都应该考虑 UVA 辐射的防护问题。

于是顺应时代潮流的“绿色玻璃”应运而生, 包括绿色玻璃、中空玻璃、低辐射(Low-E)玻璃、钢化及夹层安全玻璃、系列防火玻璃等, 这些具有各种功能的玻璃产品充分表现出其以人为本、保护人类、节能减排、保护环境特色, 市场潜力巨大^[6]。

1 节能玻璃原理与种类

1.1 本体改性玻璃——绿色玻璃

绿色玻璃是利用金属离子对太阳光谱的选择吸收, 同时呈现出不同颜色。其通过本体着色的方法来获得优异的紫外、红外截止性能, 玻璃将紫外区、红外区光能转化为热能, 再以导热、对流、辐射的形式散发出去, 从而减少太阳光能量进入室内。一般可减少太阳热能 20%~30%, 并可过滤 70%以上的紫外线, 保护人体。

普通玻璃在可见光(380~770nm)波段是透明的, 几乎没有吸收, 只有小部分由于散射而产生的损失, 而在紫外(小于 0.35 μ m)和中红外(大于 3 μ m)波段, 吸收很快增加。其原因是: 当入射光作用于玻璃时, 玻璃中的偶极子、分子振动以及由核或壳层电子组成的原子产生极化并随之振荡。

若入射光的频率处于红外波段而与玻璃中的分子振子(包括离子或相当于分子大小的原子团)的本征频率相近或相同时,就引起共振而产生红外吸收,即玻璃对该频率的光不透过。若入射光频率处于紫外波段时,则与玻璃中的价电子或束缚电子的本征频率重叠,产生电子共振而引起紫外吸收^[7]。由于玻璃内部组成中的分子振子和电子振动频率处于红外段和紫外段,因此共振就引起其在红外区和紫外区的吸收。

在玻璃中加入金属氧化物可以改变紫外透过性能。一般认为玻璃在紫外区的吸收是由于一定能量的光子激发氧离子的电子到高能级所致。当在玻璃中加入各种金属氧化物后,会促使玻璃中产生非桥氧,激发非桥氧上的价电子的能量较小,同时产生比 Si-O-Si 键弱的 Si-O-R 键,使 O²⁻ 上的价电子的静电位能下降,导致紫外吸收极限向长波方向移动,紫外透过率下降。

一般来说,网络外体加入量越多、金属离子半径越大、电荷越小,玻璃的紫外吸收极限越长。铬、铁、钒、铈的氧化物在玻璃中均具有较强的紫外吸收功能,加入少量就可以大幅度降低玻璃的紫外透过率。氧化铈属内过渡元素,着色稳定,对紫外线具有较好的吸收作用^[8]。

离子着色的玻璃通常在连续谱中出现一个或多个选择性吸收带或吸收峰,而含有 CdS、CdSe、CdTe 或他们的混晶的玻璃(即常见的铺路黄、硒红和碲黑玻璃),其光谱特性与普通玻璃紫外段吸收曲线形态类似,但吸收极限从紫外区进入可见光区,这是由于 S²⁻、Se²⁻、Te²⁻ 的亲电势较 O²⁻ 小得多,故能量较小的光就能激发它们的价电子到达激发态,使它们的吸收极限从紫外区进入可见光区,导致玻璃着色。

玻璃吸收红外光是由于红外光频率与玻璃中分子振子或相当于分子大小的原子团的本征频率相近或相同引起共振所致,物质的振动 ν 取决于力学常数和原子量的大小:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{M}}$$

式中 f 为力学常数, M 为原子量。玻璃中的氧化物如 SiO₂、B₂O₃、P₂O₅ 等的原子量均较小,力学常数较大,故本征频率大,只能透过近红外,不能透过中、远红外。一般控制红外段吸收也是通过加入金属氧化物来实现。氧化铜、氧化亚铁和三氧化二钒等在红外区域均有吸收带,但铜离子在 800nm、钒离子在 1000nm 处均存在一个吸收峰,随着波长的增大,透过率迅速增加,因此铜离子和钒离子不能满足中红外线的吸收要求。但二价铁离子的特点是近红外、中红外区域均有一个较宽的吸收带,能强烈吸收对人眼睛有害的红外线,氧化亚铁是吸收红外线的理想着色剂^[8]。

铁氧化物在玻璃中可以吸收紫外线也可吸收红外线,这是因为铁离子在玻璃中以氧化铁 Fe₂O₃ 和氧化亚铁 FeO 的形式存在。三价铁离子具有紫外线吸收功能,而亚铁离子具有红外线吸收功能,因此铁离子与亚铁离子的平衡问题成为玻璃熔炼的关键。平衡向铁离子方向移动时,玻璃颜色向黄或黄绿色方向变化,紫外吸收增强,红外吸收减弱;当平衡

向亚铁离子移动时,玻璃颜色向暗绿或蓝绿色方向变化,紫外吸收减弱,红外吸收增强,可见光透过率同样减弱。一般采取在还原气氛下熔炼玻璃,使平衡向亚铁离子方向移动,增加红外吸收同时避免玻璃颜色向黄色移动,而紫外吸收则通过添加其他氧化物来实现。

1.2 表面改性玻璃——镀膜玻璃

镀膜玻璃通过在玻璃表面涂镀一层或多层金属、非金属及其氧化物薄膜,这些膜层可以选择性反射太阳光谱,也可以反射周围物体发出的红外线,阻隔太阳热量进入室内同时防止室内物体热量通过玻璃流失,有很好的节能保温作用。镀膜玻璃中代表产品低辐射玻璃可降低建筑物能耗达 60% 以上,并且基本不影响玻璃采光性能。

太阳辐射到达地球表面的能量 97% 集中在 0.3~2.5 μ m 的波长范围内,其中 0.3~0.38 μ m 为紫外线,其辐射能量约占太阳总辐射能量的 13%; 0.38~0.78 μ m 为可见光,其辐射能量约占太阳总辐射能量的 43%; 0.78~2.5 μ m 为近红外线,其辐射能量约占太阳总辐射能量的 41%^[10]。当不透明的物体被太阳光照射后,物体吸收太阳能量而被加热,同时物体以红外长波形式把吸收的太阳能量向体外辐射,因此,太阳光以及物体吸收阳光辐射出能量集中在红外区域。根据电磁辐射维恩位移定律,当室温为 T 时:

$$\lambda_{\max} = \frac{2989}{T} \mu\text{m}$$

100℃ 以下的物体辐射能量主要在 2.5~50 μ m 波长范围内,为远红外线^[11]。膜层结构一般为金属氧化物/金属/金属氧化物 3 层,膜层材料具有最大的日光透射率和最小的反射系数,可见光 80% 的可见光进入室内被物体吸收,同时又能将 90% 以上的室内物体辐射出长波保留在室内。在夏季,低辐射玻璃可以使大部分的可见光通过,把太阳光中和周围建筑吸收太阳能所产生的红外线阻挡在外,从而大大的降低室内空调的负荷;在冬季,室内红外热源条件比室外优越,低辐射玻璃可以强烈的反射室内取暖设施、室内物体以及人体的发出的红外辐射,阻止热量向外界散失。这样,低辐射玻璃可以双向调节室内温度趋于稳定,同时极大的降低空调负荷。

1.3 深加工改性玻璃——夹层玻璃

夹层玻璃是由 2 片或 3 片平板玻璃组成,四周用胶接、焊接或熔接的方法密封,中间充入空气称为中空玻璃,中间为真空称为真空玻璃,中间也可填入其他材料以获得不同的性能。空气的传热系数是普通玻璃的 1/20,因此中空玻璃具有优良的隔热性能,而且空气层可以防止玻璃表面结雾,此外中空玻璃有一定的隔音性能,这与空气隔层有关。当密封的两片玻璃之间形成真空状态时,即为真空玻璃时,两片玻璃之间的热传导接近于零,同时两片玻璃中至少一片是低辐射玻璃,这样热量的对流、传导、辐射都很小,阻断了热量散失的途径,节能效果比普通中空玻璃提高了 18%,是目前最理想的节能玻璃材料,但由于其材料价格过高而限制了应用。

夹层玻璃中间用透明的弹性胶片牢固粘合,具有透明、

机械强度高、耐光、耐热、耐湿和耐寒等特性。脆性玻璃与弹性胶片粘合时,使夹层玻璃具有很高的抗冲击性能,破碎后碎片被胶片粘住,不易伤人,是一种安全玻璃^[12]。此外,夹层玻璃有效的减弱太阳光透射,防止眩光造成色彩失真,并且可以阻挡紫外线和声波,具有良好的环保功能。

2 国内外研究进展

2.1 绿色玻璃

在玻璃生产的早期人们就想到了通过添加其他的氧化物来改善玻璃性能。起初加入一些金属氧化物只是获得具有颜色的玻璃,后来人们发现各种本体着色的玻璃还可具有过滤紫外、吸收红外、阻隔声波等功能。上个世纪曾掀起玻璃本体改性的研究热潮,但终因生产工艺复杂、生产质量不稳定等原因,没有形成大规模生产。

国外比较成熟的绿色玻璃生产技术被少数大公司专利垄断,目前正向平板玻璃领域发展。开发和生产具有阳光控制功能的绿色玻璃已成为热点。关于绿色玻璃国外专利有^[13]:通过在玻璃组成中引入1%以下的 CeO_2 和 TiO_2 来吸收紫外线、引入较多 Fe_2O_3 来吸收红外线而生产的SP绿色玻璃,可吸收93%的紫外线和部分红外线,从而防止室内的摆设、地毯、商品、陈列品、图书资料等受紫外线照射而变色变质,并可减少夏季的空调费用;美国加迪安公司生产的绿色太阳能控制玻璃能减少射向太阳光谱中大约40%的紫外线和30%的红外线辐射,从而降低室内或车内的温度并减轻其物品的损伤;美国LOF公司开发和生产的Evergreen绿色浮法玻璃可阻挡78%的紫外线,往室外反射7%的红外线,透光率为66%,减反射率(遮光率)为44%,适用于对制冷要求高、天气较热条件下使用的建筑玻璃、中空玻璃;LOF公司开发和生产的Super Grey着色浮法玻璃能有效地控制太阳热量、过强光线和眩光,能吸收95%的紫外线,6mm玻璃的遮阳系数为0.38,其灰色的玻璃从室外看,引人注目并给人以凉爽感觉,具有良好的美学效果,从室内看,色彩自然,具有协调的能见度,其光反射率低,有利减少室内眩光,可将室内外阳光的反射率减少到最低限度,适用于装有计算机和视频终端的房间;皮尔金顿公司开发和生产的Antisun浮法玻璃是本体着色的太阳能控制玻璃中应用最广泛的一种,该玻璃有灰色、蓝色、青铜色和绿色4种颜色,该产品通常用于既需要控制太阳能性能,又需要有颜色的场合,既可以单层使用,也可以装到中空玻璃中使用。

目前,绿色玻璃在我国正向浮法玻璃领域发展。上海耀华皮尔金顿玻璃股份有限公司(简称SYP)、河北晶牛集团公司的翡翠绿、秦皇岛中国耀华玻璃集团的(F绿)玻璃、中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司以及辽宁(绿色吸热浮法玻璃)等地先后开发和生产出具有阳光控制功能的绿色着色玻璃,并推广应用于建筑装饰领域和汽车玻璃制造业。其中上海耀华皮尔金顿玻璃股份有限公司研制成功的A绿玻璃,其玻璃配方有其独特的特点,各项性能指标都达到或超过国际先进水平,倍受国内外用户的青睐,尤其是汽车玻璃制造业。

2.2 镀膜玻璃

镀膜玻璃是美国在20世纪30年代末研制出来的,最早仅用于航空业。到了20世纪60年代,玻璃镀膜才被更为广泛的应用。当时的镀膜玻璃仅具有将太阳辐射反射出玻璃窗外以阻止玻璃内表面热量增加的性能。进入20世纪70年代,能源危机在全球广泛爆发,由此也引出了玻璃膜另一方面的性能开发,即玻璃膜的节能性能。20世纪80年代以后,国外特别是欧洲和美国等国家和地区的建筑物门窗大量采用低辐射玻璃,如美国在20世纪80年代末期,低辐射玻璃窗已占整个双层玻璃窗市场的四分之一以上。由于低辐射镀膜玻璃优异的节能效果,使其在欧美及日本等发达国家得到了广泛的应用,年使用量增长率高于20%,全世界年用量已超过1.2亿 m^2 。德国政府1996年立法规定,所有的建筑物都必须采用低辐射玻璃,以减少普通玻璃因热损失过大而造成的能源浪费。欧共体自2001年6月新节能条例生效后,要求在此后的新建、改建建筑物上推广使用低辐射玻璃,使低辐射玻璃市场需求量急剧上升,全欧洲年需求量达到了6500万 m^2 。而今步入现代社会,玻璃镀膜已迅速发展到了第四代产品,薄薄的一片玻璃膜拥着隔热、抗辐射、保温、防爆、防弹、装饰等多种功能,用途也不再局限于单一的行业。近年来,全球已刮起了节能玻璃膜的强劲风暴,玻璃镀膜作为安全节能型材料,被广泛的应用于各类建筑业^[14]。

镀膜玻璃的生产方法分为在线法和离线法,离线法一般采用磁控溅射法,市场中的低辐射玻璃基本上都是此方法生产。国内离线镀膜玻璃生产线有300余条,但产品单一,高质量产品缺乏,只有少数几家可以生产低辐射玻璃,其设备全部是从国外引进,其中深南玻和上海耀皮的规模和产量较大,深南玻有3条磁控溅射生产线,分别是比利、德国、和美国引进;在线法采用化学气相沉积和高温热解方法来镀膜,在线低辐射玻璃成本较低,生产规模大,但生产难度较大,世界上只有英国皮尔金顿公司、美国PPG公司、法国圣戈班(Saint-Gobain)公司等少数大的玻璃公司可以生产。国内在线低辐射玻璃生产商较少,秦皇岛耀华玻璃股份有限公司与世界第五大化学品公司——美国ATOFNA公司联手,于2003年成功地开发出在线低辐射镀膜玻璃,并实现规模化生产,这是国内首条在线低辐射玻璃生产线。山东蓝星玻璃集团有限公司与浙江大学蓝星新材料技术有限公司、浙江大学合作,率先在国内研发了浮法在线低辐射玻璃的生产工艺技术,拥有了低辐射玻璃大规模产业化能力,并于2005年推向高端节能玻璃市场。在线低辐射玻璃生产工艺将是今后我国着重发展的高技术生产工艺,其可使低辐射玻璃的生产成本极大的降低,更好的利用我国浮法玻璃生产线,提高我国玻璃工业的附加值和科技含量^[15]。

2.3 夹层玻璃

20世纪初,为了解决窗户玻璃凝结雾气,有人就考虑将两片玻璃间隔一定的距离后将其四周密封制成了中空玻璃,并使得建筑物的保暖和隔音性能得到了很大的提高,这就是最初的中空玻璃。随后,中空玻璃逐渐民用化,从20世纪50年代起,中空玻璃开始大规模应用,尤其到了20

世纪 70 年代,世界发生能源危机,西方各工业发达国家强烈意识到节省能源的重要性,于是在社会各领域开展了声势浩大的节能运动。此间,中空玻璃作为一种优越建筑物节能材料得到了飞速的发展。到了 20 世纪 80 年代,世界中空玻璃的年产量已达 1 亿 m^2 ,使用主要集中在德国、英国、美国、加拿大等国家。为了加快中空玻璃的推广和使用,各国政府采取了很多措施,德国政府早在 20 世纪 70 年代后期就立法,不使用中空玻璃,新楼房就不批准建设。到了 20 世纪 90 年代,德国又实施了更加严格的新条例,从 1995 年 1 月起,现有楼房外窗热导率若达 $KF18W$ 的话,必须使用镀膜中空玻璃。不仅如此,1997 年欧盟开始在全欧洲实施新的节能条例,也是以 1995 年德国的条例为依据的。当前美国、加拿大等国的中空玻璃使用量也在 80% 以上,亚洲的韩国、日本等国中空玻璃的使用量也相当大。

相比之下,我国和发达国家在中空玻璃的推广和使用方面相去甚远,中空玻璃在我国的推广应用仅有 20 多年的历史。目前,我国中空玻璃的普及率还不到 1%。但是,随着我国改革开放步伐的进一步加快,经济的快速增长,近几年来,中空玻璃的使用和普及很快。随着我国节能工作力度的加大和相关节能、环保政策的出台,我国中空玻璃的推广和使用速度将进一步加快。

3 市场前景

据中国玻璃协会的专家指出,我国玻璃深加工企业应紧紧抓住“入世”的良好机遇,大力生产和推广使用“绿色玻璃”。目前我国的节能、保温、隔音、安全深加工“绿色玻璃”的市场仍为非民用建筑场所占领,产品大多用在豪华宾馆、高档写字楼、政府办公楼、商店、银行、机场及大型文体设施等公用建筑和装饰之中,而民用住宅等建筑“绿色玻璃”的用量比例甚小。据权威部门调查,以北京市为例,20 世纪 90 年代末,非民用建筑物竣工面积 9850 万 m^2 ,玻璃总用量为 1970 万 m^2 ,非安全节能玻璃占 1887 万 m^2 ,为 95.8%,安全玻璃仅占 4.2%;而住宅建筑物竣工面积为 4720 万 m^2 ,玻璃总用量 943 万 m^2 ,非安全为 920 万 m^2 ,占总量的 97%,安全玻璃仅占 3%。可见节能及建筑安全玻璃的推广应用不仅要立法,而且要大力推广应用。我国政府部门及玻璃协会正大力提倡建设以节能、环保为主的绿色住宅,作为外墙保温节能组成部分的玻璃门窗,要同时达到节能的要求,否则外墙保温就要大打折扣。由于外墙保温的推广,加上北京、上海、广州、深圳、厦门、成都等地的政府正明令使用建筑安全玻璃,有的已立法实施,这必将大大推广我国的建筑节能并拉动安全玻璃市场。另外,我国玻璃幕墙用“绿色玻璃”是一个不容忽视的潜在大市场。据悉,我国 20 世纪 80 年代兴起的建筑玻璃幕墙到 20 世纪 90 年代已得到迅

速发展,到目前为止,我国玻璃幕墙产量已居世界之首,年产量已近 2000 万 m^2 。国内各类公用建筑物采用的明框、隐框、点式结构等玻璃幕墙已纷纷登场。幕墙玻璃正逐步采用有益于环境的“绿色玻璃”为基片制作施工。尤为引人关注的是沿海发达城市小单元体玻璃幕墙正悄然进入住宅群。从民用建筑及公用建筑和玻璃幕墙发展来看,一个“绿色玻璃”幕墙产业正在中国悄然兴起。

综上所述,玻璃协会的专家及业内人士指出,“绿色玻璃”其中尤其是低辐射(Low-E)膜玻璃的市场正趋上升态势。从消费、需求调查预测,“绿色玻璃”的市场需求正趋逐年上升态势,我国玻璃企业应抓住“入世”及举办 2008 年奥运良机,不断研究开发及寻找“绿色玻璃”这一新的盈利点。

参考文献

- 1 陈炳炎,李敬华.低辐射镀膜玻璃的研究进展.佛山陶瓷,2007,4:12
- 2 刘起英,汪建勋,陈华,等.低辐射镀膜玻璃的现状 & 展望.玻璃,2002,6:9
- 3 张玉奇,陈仲林,朱伟.镀膜玻璃的紫外 UV 透射性能探讨.光谱实验室,1998,5:38
- 4 张保洲译.CIE 第六部分光生物和光化学 1991~1995 年度报告.照明工程学报,1996,4:73
- 5 周允华,等.采光设计中的紫外辐射和光气候研究.第五届建筑物理学术会议论文选集.北京:国建筑工业出版社,1989.236
- 6 徐美君.新世纪建材市场新宠“绿色玻璃”.玻璃,2002,6:38
- 7 赵彦钊,殷海荣.玻璃工艺学.北京:化学工业出版社,2006.145
- 8 罗红旗,朱申康.防紫外红外线系列滤光玻璃的研制.玻璃与搪瓷,13(4):24
- 9 徐美君.绿色玻璃.玻璃,2000,10:21
- 10 陈炳炎,李敬华.低辐射镀膜玻璃的研究进展.佛山陶瓷,2007,17(4):12
- 11 刘志海,李超.低辐射玻璃及其应用.北京:化学工业出版社,2006:69
- 12 周婷婷,陈宏俊.高性能低辐射玻璃的研究进展及应用.国外建材科技,2004,25(3):40
- 13 徐美君.中国建筑镀膜玻璃的生产发展与市场[J].建材发展导向,2006,(2):17
- 14 董镛.低辐射镀膜玻璃的现状与前景[J].真空与低温,2000,6(3):133
- 15 鲁大学.低辐射镀膜玻璃在建筑节能中的优势[J].材料导报,1999,(6):35