

简 报

## 浮法玻璃复合法在线镀双层膜的研究

赵洪力<sup>1,2</sup>, 刘起英<sup>3,4</sup>, 韩 冰<sup>1</sup>, 张福成<sup>1,2</sup>

(1. 燕山大学材料科学与工程学院; 2. 河北省亚稳材料制备技术与科学重点实验室; 3. 秦皇岛开发区蓝光玻璃新技术有限公司; 4. 浙江大学蓝星新材料技术有限公司, 秦皇岛 066004)

**摘 要:** 在浮法玻璃生产线的锡槽内和玻璃板面温度 600 的退火窑区分别采用电化学方法和化学气相沉积法, 在浮法玻璃表面在线镀膜, 制备了双层膜。对双层膜的光谱性能、耐磨性和耐酸碱性进行了测试。用扫描电镜、原子力显微镜对膜的表面形貌和断面进行了观察。结果表明: 这种在线复合法制备的双层膜增强了单层膜的阳光控制功能, 同时可赋予玻璃多种需要的颜色。双层膜光谱性能和颜色特征可以通过改变工艺条件得到调节。膜层表面均匀, 耐磨性、耐酸碱性良好。

**关键词:** 浮法玻璃; 在线镀膜; 双层膜; 化学气相沉积; 电浮法; 阳光控制镀膜玻璃

**中图分类号:** TQ171.721 **文献标识码:** A **文章编号:** 0454-5648(2005)11-1426-05

### STUDY OF BI-LAYER FILM ON FLOAT GLASS BY COMPOUND TECHNOLOGY ON-LINE

ZHAO Hongli<sup>1,2</sup>, LIU Qiyong<sup>3,4</sup>, HAN Bing<sup>1</sup>, ZHANG Fucheng<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science Engineering, Yanshan University; 2. Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Hebei, Yanshan University; 3. Languang Glass New Technology of Qinhuangdao Development Zone Ltd.; 4. Lanxing New Material Technology Company of Zhejiang University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** Chemical vapor deposition and electrochemistry were respectively used for on-line depositing a bi-layer film on float glass in a float bath and a lehr gap where the glass surface is 600. The spectrum properties, anti-wear and chemical stability of the bi-layer film were measured, and in addition the surface morphology and a cross-section of the bi-layer film were analyzed by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The results show that the bi-layer film prepared by the compound technique on-line improves the solar control function of single films and endows the glass with many needed colors. The spectrum properties and colors can be adjusted by changing the technical conditions. The uniform surface of the film has excellent stability against abrasion and erosion of acid and alkali.

**Key words:** float glass; coated on-line; bi-layer film; chemical vapor deposition; electro float; solar control coated glass

在平板玻璃上进行大面积镀膜的工艺分为离线镀膜技术和在线镀膜技术, 两大技术各有特点。离线的磁控溅射镀膜技术因其质量稳定、品种丰富和新产品开发较为方便等优势将继续作为镀膜玻璃的主要生产方式, 但由于其产品成本较高, 并且其产品不可热弯和钢化加工, 在市场上将面临严峻的挑战。浮法在线镀膜工艺以其产品性能好、成本低、生产规

模大、并可进行钢化热弯深加工处理逐渐受到市场的青睐, 其市场占有率增长较快<sup>[1,2]</sup>。

现有的浮法在线镀膜工艺主要有 2 种, 一种称为电浮法, 即利用金属离子在电场作用下渗透到玻璃带的上层使玻璃着色的离子渗透着色法, (ion pervasion coloring, IPC), 这种着色玻璃对可见光和太阳光辐射的反射比较低, 着色层的化学稳定性

收稿日期: 2005-03-17。修改稿收到日期: 2005-06-14。

基金项目: 河北省自然科学基金(E2004000241)资助项目。

第一作者: 赵洪力(1960~), 男, 教授。

Received date: 2005-03-17. Approved date: 2005-06-14.

First author: ZHAO Hongli(1960~), male, professor.

E-mail: zhaohongli@ysu.edu.cn

较差。另一种是在玻璃表面镀硅膜,通常采用化学汽相沉积法(chemical vapor deposition, CVD),这种镀膜玻璃当基片无颜色时,玻璃膜面反射是银白色,透射是青铜色,玻璃面反射无色。当基片是着色玻璃时,玻璃膜面反射是银白色,透射是青铜色与基片颜色的叠上色,玻璃面反射是玻璃基片的颜色。为了生产不同反射颜色的镀膜玻璃,就必须改变基片玻璃的颜色,这需要在玻璃中添加各种着色剂。显然,经常变更玻璃基片的颜色是比较困难和不经济的,而且由于着色剂对熔窑耐火材料腐蚀严重,将严重影响熔窑使用寿命<sup>[3,4]</sup>。

浮法在线镀双层膜的复合法(IPC + CVD)是将离子渗透技术与气相沉积镀膜技术结合起来,在浮法玻璃生产线的锡槽内和退火窑的合适温度区(600 °C附近)两次镀膜的高新技术。利用有色金属与低熔点金属形成低共熔合金,使有色金属由单质电离成离子而定向迁移进玻璃带上表面并富集,形成一定厚度的金属层而产生颜色<sup>[5]</sup>。以这层有色金属膜作为基膜,再在其上利用 CVD 技术镀上一层薄的硅层,便形成了双层复合膜。实验用这种在线复合镀膜技术制备了多种样品,比较了单层镀膜和复合镀膜的光谱性能。结果表明:这两层膜叠加的结果,使玻璃在具有更强的阳光控制功能的同时赋予不同的颜色;色彩的主波长、色纯度和色饱和度均可以通过改变工艺参数得到控制;发现了电流与颜色之间呈线形关系。在复合镀膜的样品中,外层硅膜有效地增强了内层着色金属膜层的稳定性、提高了表面抗磨损性。实验证明:样品各项理化指标符合 GB/

T18915.1 - 2002 的规定。

## 1 实 验

工艺流程:先用 IPC 法在浮法玻璃的锡槽内进行镀膜,实验装置见文献[1]。然后在锡槽出来后进行 CVD 镀膜,工艺和装置也参见文献[1]。

着色材料为 Cu/ Bi 合金、Cu/ Pb 合金。工艺中电流变化范围为 1 ~ 10 A;玻璃拉引速度为 450 ~ 455 m/h;反应气体 SiH<sub>4</sub> 纯度为 99.99% (用 N<sub>2</sub> 稀释),流量为 1.6 ~ 2.2 m<sup>3</sup>/h; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 纯度为 99.9%,流量为 2.3 ~ 2.5 m<sup>3</sup>/h;保护气体 N<sub>2</sub> 流量为 225 ~ 235 m<sup>3</sup>/h、H<sub>2</sub> 为 8 ~ 20 m<sup>3</sup>/h。退火窑镀膜区玻璃板面温度:为 600 ~ 610 °C、锡槽内为 700 ~ 850 °C。玻璃板厚度为 6 mm。

用 CARY-5E 光谱透射比测定仪测试可见光透射比。用 C2001 型色度计测量样品的三刺激值  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 。用 XL30 S - FEG 扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)和 CSPM - 3000 原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)对薄膜表面进行观察。用 LEVEL - 4 型能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)进行了样品的断面线扫描以分析着色离子的扩散深度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的光谱性能

采用可见分光光度计和色度计测试了双层膜玻璃样品的光学性能。如表 1 所示。

表 1 双层膜玻璃的光谱性能和颜色特征

Table 1 Properties of visible light spectrum and color of bi-layer film coated glass

Sample	Transmission/ %	Reflection of film side / %	Dominant wavelength / nm	CIE LAB color space of film side's reflection		
				$L^*$	$a^*$	$b^*$
1	38.4	30.7	481	64.6	- 7.1	- 9.1
2	14.1	21.5	580	51.8	5.3	2.0
3	34.3	33.5	485	65.3	- 7.6	- 11.7
4	32.2	23.4	490.5	58.0	- 10.2	- 4.3
5	55.1	28.2	484	60.7	- 4.6	- 6.2
6	56.0	16.2	516	48.4	- 6.8	- 2.5

由表 1 可知:通过改变着色材料的种类和配比制备的不同样品可以有不同的颜色和光谱性能。玻璃表面的金属富集着色层与硅膜叠加的结果,赋予了玻璃特定的色调,改变了玻璃表面的光反射,从而,使

其具有了反射太阳光,防止热射线等特殊功能。

表 2 是以铜电极为阳极、铅或铋为低熔点金属的单层铜铅、铜铋金属膜玻璃与加镀硅膜构成的双膜玻璃的可见光光谱特性对比表。

表2 单层膜玻璃与双层膜玻璃的可见光光谱特性对比表

Table 2 Comparison of visible light spectrum between mono-layer film and bi-layer film coated glass

Sample	$I^*/A$	Transmission / %	Reflection of glass side / %	Reflection of film side / %
Cu/Pb mono-layer film glass	2.2	80.6	7.9	10.5
Cu/Pb-Si bi-layer film glass	2.2	64.9	11.9	15.9
Cu/Pb mono-layer film glass	4.4	67.3	7.1	8.1
Cu/Pb-Si bi-layer film glass	4.4	57.4	11.3	16.9
Cu/Bi mono-layer film glass	3.3	87.0	9.9	13.6
Cu/Bi-Si bi-layer film glass	3.3	35.2	10.6	16.3
Cu/Bi mono-layer film glass	4.4	59.1	8.9	12.7
Cu/Bi-Si bi-layer film glass	4.4	25.3	9.2	17.8

\* The ampere of ion pervasion coloring (IPC) process

从表2的对比数据分析可知:采用有色金属合金进行离子渗透着色的单层膜,在加镀硅膜后均显著地降低了可见光透射比,复合膜对玻璃玻面和膜面的反射比均有不同程度的提高。表2还表明:采用不同的有色金属合金进行着色时,其复合膜的光谱性能的变化幅度有所不同,对铜铅合金玻面反射比约提高了4.2%~4.3%,膜面反射比提高了5.4%~8.9%,透射比降低了15.7%~9.9%;而对铜铋合金玻面反射比只提高了0.7%~0.4%,膜面反射比提高了2.7%~5.1%,透射比降低了51.8%~33.8%。这说明,双层膜的阳光控制功能得到了增强。

## 2.2 复合膜颜色的色饱和度与IPC工艺中电流的关系

可见光透射比可以用来表征膜层颜色的饱和度,它和IPC工艺中电流的关系如图1所示。

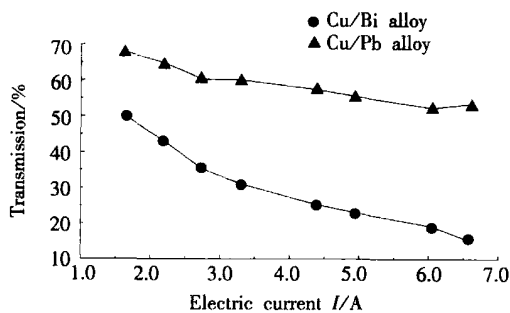


图1 膜层颜色深浅与IPC工艺中电流的关系

Fig. 1 Relation between shade of color and electric current in IPC process

由图1可以看出:对于铜铅合金,当通过玻璃带的电流由1.6 A增大到6.6 A时,玻璃带的可见光透射比分别由67.9%降至53.4%;对于铜铋合金由

49.9%降至15.1%,并且均呈现近线形关系。说明随着电场电流的增大,渗透到玻璃带表面的金属离子逐渐增多,玻璃带表面的膜层逐渐增厚,玻璃的颜色逐渐加深,进而造成可见光透射比降低。这意味着复合法在线镀双层膜工艺可以通过改变电流的大小控制颜色的深浅。

## 2.3 样品的耐磨性

耐磨性是衡量镀膜玻璃使用性能的重要指标,依据国家标准 GB/T 5137.1 的规定,采用磨损试验机(压力为5 N、转速为200 r/min)对双层膜玻璃的耐磨性进行了测试,结果见表3。

表3 双层膜玻璃的耐磨性

Table 3 Anti wear of bi-layer film coated glass

Sample	Transmission before test / %	Transmission after test / %	Difference / %
1	38.4	39.8	1.4
2	14.1	17.3	3.3
3	34.3	35.1	0.9
4	32.2	34.4	2.2
5	55.1	58.3	3.1
6	56.0	58.7	2.7

由表3可见:双层膜试验前后可见光透射比的差值在0.9%~3.3%之间,符合国家标准 GB/T 18915.1 中关于试验前后可见光透射比平均值的差值不应大于4.0%的规定<sup>[6]</sup>。

## 2.4 样品的耐酸碱性

将样品分别浸没在温度(23 ± 2)、浓度1 mol/l的NaOH溶液和HCl溶液中24 h,浸渍后的样品经水洗干燥后用分光光度计测定可见光透射比。结果示于表4。

表 4 双层膜耐酸耐碱性

Table 4 Acid-resistance and alkali-resistance of bi-layer film coated glass

Sample	Alkali-resistance			Acid-resistance		
	Transmission before test / %	Transmission after test / %	Difference / %	Transmission before test / %	Transmission after test / %	Difference / %
1	39.7	39.9	0.2	39.7	39.1	- 0.6
7	47.5	45.9	- 1.6	47.5	47.1	- 0.4
8	36.6	35.4	- 1.2	36.5	34.9	- 1.6
9	54.3	56.2	1.9	54.3	57.0	2.7
10	18.0	17.8	- 0.2	18.0	17.7	- 0.3

由表 4 可见:样品浸渍前后的可见光透射比的差值的绝对值均不超过 4.0%。说明耐酸碱性符合国家标准 GB/T 18915.1 的规定<sup>[6]</sup>。

### 2.5 膜层表面和界面形貌

实验制备的玻璃复合膜样品的膜层结构分为 2 层,即着色离子扩散层和表面硅层。采用 SEM, AFM 对膜层的表面形貌进行了观察,结果如图 2、图 3 所示。由图 2、图 3 发现:所得样品的膜层表面均匀平整,硅的团粒尺寸约为 100~200 nm,由均方

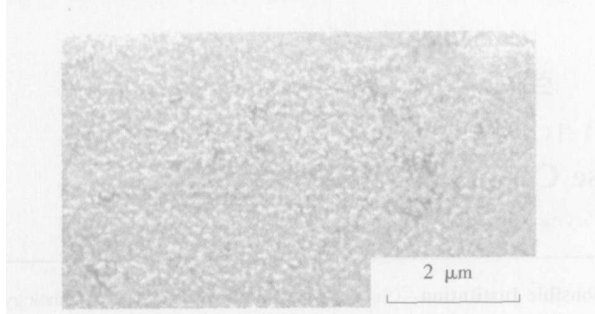


图 2 双层膜表面形貌的 SEM 图像

Fig. 2 Scanning electron microscope (SEM) photograph of bi-layer film

根表示的表面粗糙度  $R_a$  为 8.9 nm。采用 EDS 对

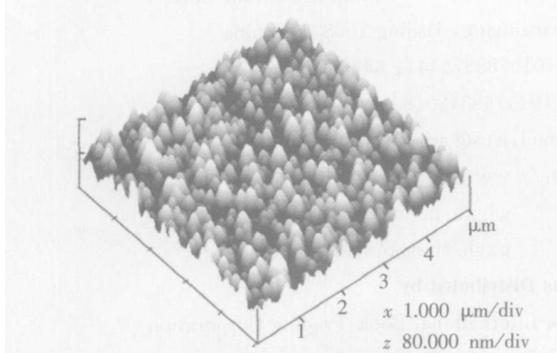


图 3 AFM 观察到的膜层形貌

Fig. 3 Atomic force microscope (AFM) photograph of bi-layer film

6 mm 玻璃的断面进行了界面线扫描,试验结果示于图 4。由图 4 可见:在玻璃上表面 Cu, Bi 离子的含量明显增加, Si, O 含量下降; Cu, Bi 在玻璃本体内的扩散深度约 400 μm, 峰值出现在 200 μm 处,这与文献[7]的结果有所不同。

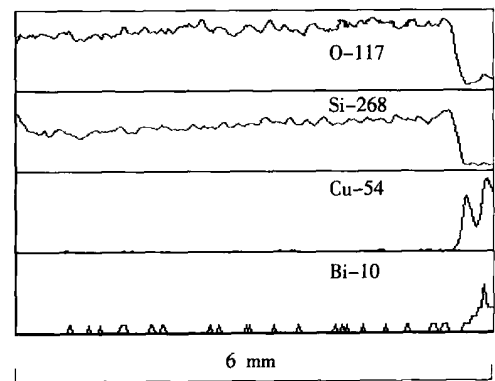


图 4 样品 EDS 断面线扫描

Fig. 4 Energy dispersive spectrometer (EDS) patterns of line scanning of sample cross section

### 3 结 论

(1) 浮法玻璃复合膜显著地改变了单层金属膜的可见光透射比,降低幅度分别为:对铜铅着色 10%~15%,对铜铋着色 32%~52%,对玻璃玻面和膜面的反射比也均有不同程度的改善。

(2) 复合膜的光谱性能、耐磨性、耐酸碱性均符合国家标准中对阳光控制镀膜玻璃的要求。

(3) 随着电浮法工艺中电场电流的增大,表面的膜层逐渐增厚,玻璃的颜色逐渐加深。可见光透射比与电流呈近线形关系。

(4) 膜层表面结构致密平整,团粒尺寸为 100~200 nm,表面粗糙度为 8.9 nm 着色金属离子扩散



深度约 400 μm。

参考文献:

[1] 汪建勋. 浮法在线玻璃镀膜工艺技术的概况及发展[J]. 中国建材装备, 1996(6): 34—36.  
WANG Jianxun. Chin Build Mater Equipment (in Chinese), 1996(6): 34—36.

[2] GORDON R. Chemical vapor deposition of coatings on glass [J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 218: 81—91.

[3] MCCURDY J R. Successful implementation methods of atmospheric CVD on a glass manufacturing line[J]. J Thin Solid Films, 1999, 351: 66—72.

[4] ARNAUD A. Industrial production of coated glass: future trends for expanding needs [J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 218: 12—18.

[5] 陆章明, 林云飞, 刁铁夫. 电浮法玻璃着色机理及钢化退色问题的研究[J]. 玻璃, 1991(5): 1—7.  
LU Zhangming, LIN Yunfei, DIAO Tiefu. Glass (in Chinese), 1991(5): 1—7.

[6] 全国建筑用玻璃标准化技术委员会. GB/T18915.1—2002 镀膜玻璃[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.  
The National Standardize Technology Committee of Building Glass. GB/T18915.1—2002 Coating Glass (in Chinese). Beijing: Standards Press of China, 2003.

[7] 陆章明, 林云飞. 电浮法玻璃着色层与微观结构的研究[J]. 中国玻璃, 1991(4): 1—6.  
LU Zhangming, LIN Yunfei. Chin Glass (in Chinese), 1991(4): 1—6.

# 硅 酸 盐 学 报

第 33 卷 第 11 期 2005 年 11 月(月刊 1957 年创刊)

## Journal of the Chinese Ceramic Society

Vol. 33, No. 11, November, 2005 (monthly, started in 1957)

主 管 单 位: 中国科学技术协会  
 主 办 单 位: 中国硅酸盐学会  
 主 编: 干福熹  
 本期责任编辑: 俞包廷; 陈天鹏  
 编 辑 出 版: 《硅酸盐学报》编辑室, 100831 北京百万庄  
 电 话: (010) 88376444; 68308969  
 传 真: (010) 68342016  
 E-mail: jccs@ceramsoc.com

印 刷 单 位: 北京北林印刷厂  
 国 内 发 行: 北京报刊发行局  
 国 外 发 行: 中国国际图书贸易总公司  
 (北京 399 信箱, 100044)

刊 号: ISSN 0454-5648  
 CN 11-2310/TQ

**Responsible Institution:** China Association for Science and Technology  
**Sponsor:** The Chinese Ceramic Society  
**Editor in Chief:** GAN Fuxi  
**Responsible Editors:** YU Baoting; CHEN Tianpeng  
**Edited and Published by** Editorial Department of Journal of the Chinese Ceramic Society  
 Baiwanzhuang, Beijing 100831, China  
 Tel: (010) 88376444; 68308969  
 Fax: (010) 68342016  
 E-mail: jccs@ceramsoc.com  
 Http:// www.ceramsoc.com;  
 gsyxb.periodicals.net.cn;  
 gxyb.chinajournal.net.cn

**Overseas Distributed by**  
 China International Book Trading Corporation  
 (P. O. Box 399, Beijing 100044, China)

2005 年 11 月出版      国外代号 BM57      国内代号 2-695      京海工商广字 0583 号

