

真空玻璃技术现状与发展趋势

邹贇涵 奚小波* 张翼夫 张琦 张剑峰 张瑞宏
(扬州大学机械工程学院 扬州 225127)

Status and Development Trend of Vacuum Glazing Technology

ZOU Yunhan, XI Xiaobo*, ZHANG Yifu, ZHANG Qi, ZHANG Jianfeng, ZHANG Ruihong

(School of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract Vacuum glass is a high-quality transparent thermal insulation material with low heat transfer, good sound insulation performance, strong anti-condensation ability, long service life, and other characteristics; it can be widely used in construction, facility agriculture, refrigerator, locomotive, ships, and other fields. In this paper, the development of vacuum glass technology is reviewed, and its research progress is summarized. The structure and classification of vacuum glass, sealing technology and sealing materials, support column structure, arrangement and materials are emphasized. Finally, the development trend of vacuum glass technology in the future is prospected.

Keywords Vacuum glass, Sealing process, Sealing material, Supports

摘要 真空玻璃是优质的透光保温材料,具有传热性低、隔声性能好、抗结露能力强、寿命长等特点,可广泛应用于建筑、设施农业、冷柜、机车、船舶等领域。本文通过查阅总结大量文献,回顾了真空玻璃技术的发展历程,并对其研究进展进行了总结。重点阐述了真空玻璃的结构与分类,封接技术和封接材料,支撑柱结构、排布方式以及材料。最后对真空玻璃技术在未来的发展趋势进行了展望。

关键词 真空玻璃 封接工艺 封接材料 支撑物

中图分类号: TU52 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202205005

中国是全球建筑领域主要排放国之一,建筑碳排放是城乡建设领域碳排放的重点。经调查显示,全国在2018年建筑领域中的碳排放占全国碳排放的51.3%,远远高于其他行业^[1]。超低能耗建筑、近零能耗建筑是目前建筑节能的一个趋势,所以大力发展低能耗、近零能耗建筑对双碳目标的实现具有重要的意义^[2]。窗户是建筑内消耗能量最多的部分,建筑内能量消耗有一半以上都是通过窗户泄露^[3]。目前主流的节能门窗采用双层或三玻两腔中空玻璃,为了提高门窗保温性能,玻璃和型材厚度不断增加,这就使得门窗运输和安装难度增加,制造材料消耗和能耗均要增加,碳排放也随之增加。为了减少成本以及减少碳排放,真空玻璃是一个新的选择。真空玻璃比中空玻璃质量更轻,厚度更薄,防结露效果更好^[4]。通过真空玻璃替代传统中

空玻璃,可将玻璃的传热系数 K 值从2.4降至1.0及以下,计权隔声量从28-30 dB(A)升至40 dB(A)^[5]。随着真空玻璃的不断发展,未来真空玻璃必将有望替代中空玻璃,成为新的发展趋势,也将成为建筑节能减碳重要技术手段之一。

真空玻璃因为其传热性低、隔声性能好、抗结露能力强、寿命长、结构轻薄等特点符合节能减排的条件,真空玻璃将会被广泛应用在绿色节能建筑中^[6]。同时真空玻璃在设施农业、冷柜、机车、船舶等领域对传统玻璃的替代也将会对这些行业产生积极的影响^[7]。真空玻璃制造主要有三个关键点,封边工艺、支撑物布放和真空获取。在封边上,封接材料的影响很大,目前封边材料普遍存在微漏率,将会影响到真空玻璃的真空度,从而影响使用寿命^[8];支撑物的排布将会对真空玻璃的力学性能

收稿日期: 2022-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(52072334; 51902284; 52002349); 扬州大学“高端人才支持计划”项目

* 联系人: Tel: 15301452579; E-mail: xxbtg@126.com

产生影响;获得一个良好的真空度是真空玻璃的重要指标,在制造阶段通过高温排气方法以及在真空玻璃内置吸气剂不断吸收真空层内的气体,从而维持真空度。

1 真空玻璃结构与分类

真空玻璃是在两片或两片以上的玻璃上用支撑物呈阵列形式隔开,玻璃四周密封,在中间腔体内形成真空层的玻璃制品。真空玻璃结构多样,从层数上可以分为单层和复合真空玻璃。为了提高真空玻璃强度,可通过钢化玻璃封接来实现。

1.1 单层真空玻璃

一般单层真空玻璃的结构有面封与侧封两种。两者主要区别体现在抽气孔上面。面封结构中一片玻璃基板上留有抽气孔用于真空排气,在内部放置的吸气剂可以维持真空状态。由于吸气剂保护帽凸出来,将会在运输、安装上带来不便,而且容易造成因为碰坏保护帽而失效。此外,保护帽与玻璃板之间的封接质量问题也将会影响真空度^[10],面封结构如图1所示。侧封真空平板玻璃结构如图2所示,其在真空炉内完成一次封接成型,这种工艺能有效提高真空平板玻璃质量和美观。

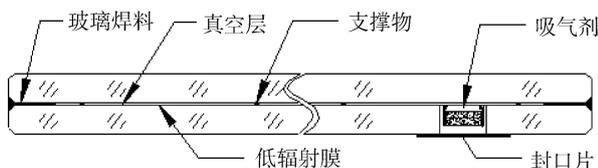


图1 面封真空玻璃结构^[9]
Fig.1 Surface sealed vacuum glass structure^[9]

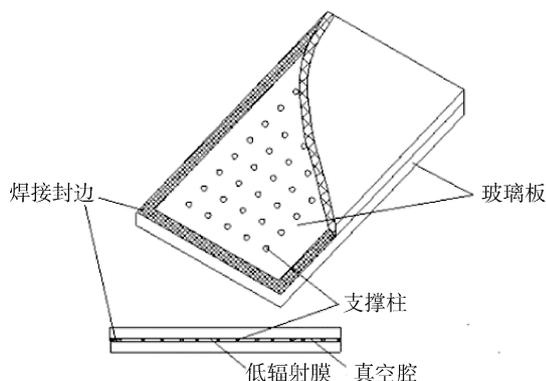


图2 侧封真空玻璃结构^[10]
Fig.2 Side sealed vacuum glass structure^[10]

在实际应用中,需要曲面结构,因此制造曲面真空玻璃是需要的。曲面真空玻璃由于结构原因,

其制造比常规的真空玻璃,更有难度。常熟市江威真空玻璃有限公司^[11]通过在曲面玻璃板上设置支撑物槽,从而实现支撑物固定。扬州大学^[12-13]通过设计了几种装置从而解决曲面真空玻璃封边焊料喷涂和支撑物全自动喷布的问题。

1.2 复层真空玻璃

为满足安全性能及一些特殊用途的要求,节能玻璃往往采用几种玻璃复合而成。北京新立基公司^[14]在真空玻璃的外面附贴一个防火层,具有低碳环保,隔热隔音功能,并且能够有效阻止火灾蔓延。太仓耀华玻璃有限公司^[15]把真空玻璃和调光玻璃进行结合,可以增强防爆性能和保温隔热性。侯玉芝^[16]在“中空+真空”复合真空玻璃的中空层内放置百叶,达到阻隔辐射、调整光线的效果(图3)。不过放置百叶可能导致玻璃升温,使真空玻璃破损的可能性提高。张善文等^[17]提出了含钒夹胶真空复层玻璃结构(图4),含钒有机玻璃与中间层普通玻璃间用0.3 mm厚的含钒夹胶胶合,发现在中子辐射和高温(120℃)环境下,含钒夹胶真空复层玻璃比含钒有机玻璃具有更好的隔热性能。南京润泽玻璃有限公司^[18]在真空玻璃两边外层设置两块玻璃板,玻璃板与真空玻璃层之间设置铝合金边框,能减少结雾发生。

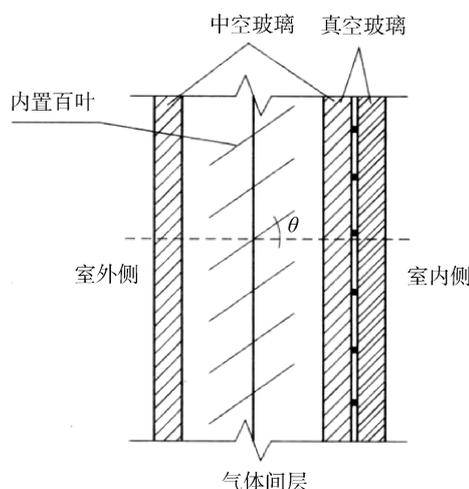
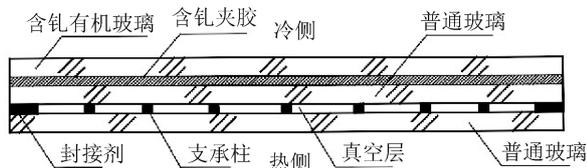


图3 中空内置百叶复合真空玻璃结构^[16]
Fig.3 Hollow built-in louver composite vacuum glass structure^[16]

目前针对单层真空玻璃的实验及理论研究较多,而对复合真空玻璃的研究较少。刘小根^[19]通过分析中空、夹层及真空玻璃的承载特性,并结合复合玻璃的结构特点,将外载荷逐步分配到各片玻璃

图4 含钆夹胶真空复层玻璃结构^[17]Fig. 4 Vacuum laminated glass structure with gadolinium^[17]

之中,从而得到复合节能玻璃的应力分布,以此来验算其强度是否满足要求。王路等^[20]对三层复合钢化真空玻璃进行理论计算,发现在高中低频时,复合真空玻璃的隔声量普遍都高于单片玻璃,在高频时尤其明显。复合钢化真空玻璃的支撑物数量与隔声量也有关,支撑物越多,隔声量越低。

1.3 钢化真空玻璃

由于真空玻璃真空层与外界有压力差,玻璃与支撑物接触有应力产生,在循环载荷或冲击作用下真空玻璃极易发生破裂,通过优化真空玻璃结构使应力保持在合理的范围,可延长其使用寿命^[21]。

钢化玻璃可以被应用在真空玻璃上,经过热处理或化学处理,在玻璃表面形成压应力,内部形成张应力,钢化玻璃承受外力时首先抵消表层应力,从而提高承载能力和抗拉强度^[22]。钢化玻璃的强度远大于普通玻璃,因此可利用钢化玻璃基片制备安全的真空玻璃。然而目前钢化玻璃制作真空玻璃在经过高温封接后,会造成钢化玻璃表面应力衰退,目前已有较多的研究针对低温封接技术和钢化真空玻璃的力学、强度分析,钢化真空玻璃已经逐渐获得行业的认可。

2 真空玻璃封接技术

2.1 高温加热封接技术

高温加热封边技术是将装配好的玻璃加热升温至焊料的封接温度使焊料完全熔融,一般在400℃以上,再降温固化形成真空玻璃。Miao H等^[23]进行不同密封温度实验,分析不同密封温度对密封层微观结构的影响和密封层硬度及残余应力的影响,发现当密封温度达到460℃时,残余应力和硬度开始稳定,当密封温度达到470℃时,变化不是很明显。周阳^[24]采用单因素分析法,分别对封接温度和封接时间进行研究,探究了封接温度和时间分别对表面形貌、结合性能和表面硬度的影响,最后发现当封接时间为150 min,封接温度为530℃时,真空玻璃的综合性能最好。图5是在530℃封接温度,150

min封接时间下的封接层表面形貌。Qin S等^[25]将玻璃粉涂在玻璃基板上,在管式炉中以430–480℃连接样品,在440–470℃时封接层未发现明显的微孔、裂纹等缺陷,在470℃时封接层具有良好的力学性能。刘畅^[26]在钢化玻璃板四周待封接区域表面放置焊料,然后预加热,再将上下玻璃基板进行合片,最后在真空环境下加热至焊料熔化,再冷却,完成真空玻璃制作。不过传统高温加热,会使钢化玻璃降温缓慢,导致钢化玻璃应力衰减。通过金属封接和超低熔点封接玻璃的使用,可以有效减少或者解决钢化玻璃在封接过程中的应力衰退,目前上述技术与材料已经在大多数真空玻璃企业得到应用。

图5 150 min, 530℃时封接层截面形貌^[24]Fig. 5 Cross-section morphology of sealing layer at 150 min and 530℃^[24]

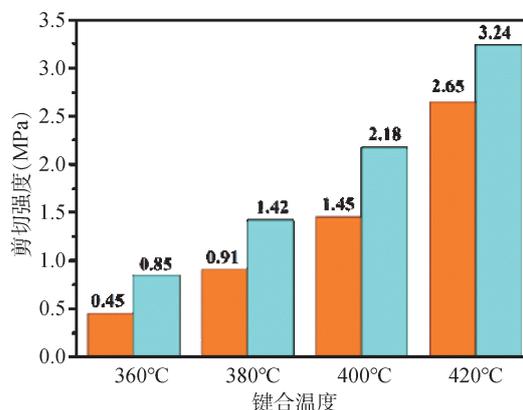
2.2 阳极键合技术

阳极键合又称静电键合,在电压和加热作用下,可焊接导电性与非导电材料,并且因为其键合温度低、速率快等优点,可以被使用在真空玻璃封接上^[27]。在冷却到室温过程中产生的残余应力是阳极键合封接过程中面临的主要问题,因为其大大削弱了封边的强度。Elrefaey A等^[28]采用锡基填料对玻璃钛和玻璃钢进行了阳极粘接,在较高的施加电压下封边的剪切强度增加,玻璃钛封接和玻璃钢封接的剪切强度分别达到24和21 MPa。Malfait Wim J等^[29]采用活性液体锡焊料制备了坚固金属密封,当焊料铝含量为75 ppm时封接效果最佳,在硅-玻璃阳极键合界面上形成的SiO₂形态和结构直接影响界面应力的大小。Tang J L等^[30]通过实验

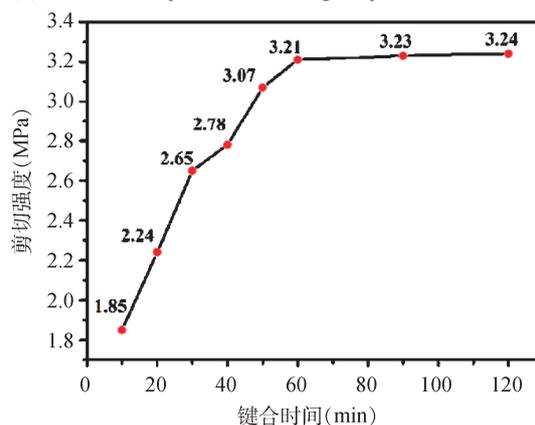
和模拟相结合的方法,研究了SiO₂界面在阳极键合过程中的形貌和应力,发现在400℃、直流电压为-1000 V下存在拉应力为87.5 MPa。陈鹏^[31]发现在键合温度为420℃,键合电压为600 V,键合时间为60 min的时候封接效果最好。虽然样品的剪切强度与封接时间有关,但是当键合时间达到一定程度的时候,继续增加封接时间将不会继续增强剪切强度,图6是不同的键合参数对样品封边剪切强度影响。目前,阳极键和技术尚未成熟,在适用范围、工艺过程和结合机理等方面有待进一步研究。

2.3 激光封接技术

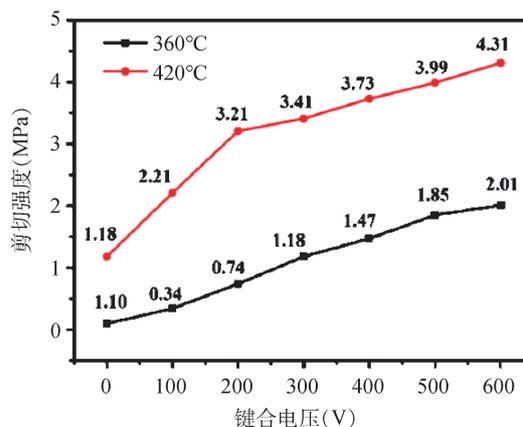
激光封接技术是另外的真空玻璃封边的一种封接方法,因其快速有效的加热方式被接受并得到广泛应用。其采用具有特征光吸收的低温封接玻璃焊料,配合特定的能量波段的光辐射加热,可实现焊料在光热作用下快速升温,而玻璃基片由于较好透光性缓慢升温,此方法可解决钢化玻璃加热导致的应力衰退问题。Zhang J F等^[32]通过研究发现随着激光功率的增加,封接界面层致密、光滑,孔隙数量减少;当功率超过一定值时,随着孔隙数量的增加,界面变得不光滑;焊接速度越低,能量输出越大,会产生表面缺陷和块状结构的现象;焊接速度越高,输出能量越小,就形成了块状结构、未熔化的焊料、孔隙和裂纹。缪宏等^[33]发现在离焦量为-2 mm,焊接速率为2 mm/s时,当激光功率为80 W时,或者在激光功率为80 W和离焦量为-2 mm时,较低的焊接速率将有利于减少封接层的气孔缺陷,焊接速率为1 mm/s时,封接层组织形貌好,封接层封接质量佳。图7是不同激光加工参数封接层内气孔的分布情况。Zhang S W等^[34]发现当脉冲频率为18 Hz,脉冲电流为160 A,焊接速度为90 mm/min时,脉冲持续时间为2 ms,密封层具有低孔隙率和良好的焊接质量;同时其还研究发现在激光平均功率为45-75 W、焊接速度为1-2 mm/s的范围内,热源中心最高温度超过650℃,外边缘密封焊料温度高于内段,最大瞬态热应力计算为152 MPa,它出现在上玻璃界面的边界处,此时上下玻璃层的残余应力对称分布,焊接层的残余应力大于玻璃层,但未超过玻璃密封边缘残余应力所允许应力^[35]。离焦量对封接质量影响相对较小,但是国内外对离焦量对激光封接的研究较少,这个有待于以后作进一步的研究。



(a) the relationship between bonding temperature and shear strength



(b) the relationship between bonding time and shear strength



(c) the relationship between bonding voltage and shear strength

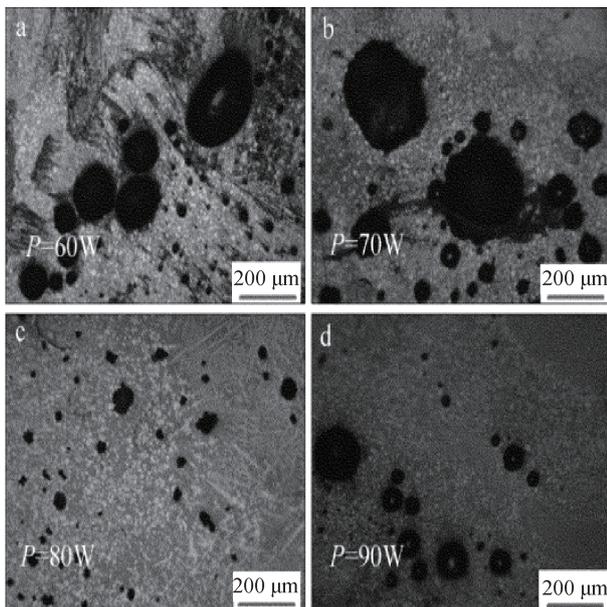
图6 不同键合参数对封边剪切强度影响^[31]

Fig. 6 Effect of different bonding parameters on shear strength of edge sealing^[31]

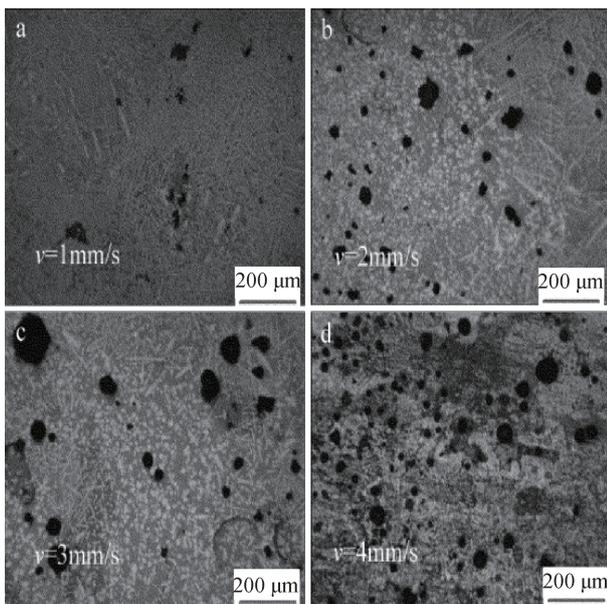
3 真空玻璃封接材料

3.1 金属材料

钢的延展性、传导性和可塑性较好,熔点为156.61℃,钢-锡合金可作真空密封材料和用于玻璃之间的封接。英国Ulster大学^[36]对此材料用于真空玻璃封接做了多年研究,在真空环境下,将边部放置有钢或者钢合金的上下基板加热到近220℃即可



(a) porosity distribution of sealing layer at different laser power



(b) porosity distribution of sealing layer at different welding rates

图7 不同条件下封接层气孔分布图^[33]Fig. 7 Porosity distribution of sealing layer under different conditions^[33]

实现边部封接。Wang J等^[37]用钢基材料制备真空玻璃并对应力和耐久性进行理论研究。Zhao J F等^[38]采用钢作为边缘密封材料,其具有优良的抗疲劳属性,并且具有较低的封接温度。但如果封接温度较低,难以实现材料间的化学键结合和高温烘烤排气。此外,这种封接用于大面积真空玻璃边缘密封的可靠性尚未知晓,而且由于钢合金的价格较高,未必能为市场所接受,因而此项技术尚未进入

产业化阶段。Matthias M等^[39]采用一种含有活化金属的锡焊合金,该活化金属在液态下与玻璃基片偶合,由于密封金属处于液态,该方法与标准阳极结合相比,具有优越的表面适应能力,并且不需要对玻璃基板进行预金属化或表面预处理。由于现有的成本、危险材料的使用和真空玻璃的复杂性问题,密封边缘密封材料的发展一直是几十年来的挑战之一。Saim M等^[40]的熔合边缘密封真空玻璃采用Sn-B₂O₃与Sn-In熔合,熔合边缘密封真空玻璃的中心和总热透射值分别为1.039和1.4038 Wm⁻²K⁻¹,在电场的作用下,钠离子在玻璃表面形成了贫钠层,在键合中起着关键作用。Feng G J^[41]采用Sn-0.6Al焊料进行阳极键合,铝在结合处的积累,增强了界面反应,在成功键合中起着关键作用。

3.2 无机非金属材料

刘洪学等^[42]用B₂O₃代替PbO-ZnO-B₂O₃中的PbO,研制出膨胀系数为12.06×10⁻⁶/°C、封接温度为460°C的无铅环保焊料。Wang F等^[43]采用常规熔化法制备了V₂O₅-B₂O₃-TeO₂三元体系的无铅玻璃,当焊接玻璃由40 mol%V₂O₅和60 mol%TeO₂组成时,其具有最低的密封温度(335°C);此外,由10%V₂O₅、30%B₂O₃、60%TeO₂组成的焊料具有较低的热膨胀系数(106×10⁻⁷ °C⁻¹)和密封温度(355°C)。常明^[44]研究了Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO的结构与性质,最终得出各氧化物的最优配比来降低焊料的工作温度。张平^[45]选用V₂O₅-P₂O₅-B₂O₃系统作为封接焊料,测试其剪切强度,发现最佳封接温度为470°C。陈鹏^[31]研究了V₂O₅-TeO₂-Bi₂O₃-ZnO-Na₂O系统的各氧化物比列以及总体性能,发现其封接温度可低至360°C。Miao H等^[46]利用PbO-TiO₂-SiO₂-R_xO_y作密封焊料,对其孔隙、裂纹和激光焊接界面进行了深入分析,当焊接速度为2 mm/s下,激光功率达到80 W时,焊料数量大部分消失,密封面密度较高,孔隙和微裂纹可以忽略不计,当焊接温度达到470°C时,焊料与玻璃的界面紧凑平坦,界面润湿性更好。

玻璃封边在加热的情况下进行,在高温条件下钢化玻璃会发生“退火”的情况导致性能大幅降低,探索封接温度低、封接时间短的封接材料是钢化真空玻璃的研究趋势。含铅玻璃因为其流动性好,热膨胀系数良好等一系列优势而被广泛使用。目前国内外常选用PbO-SiO₂、PbO-B₂O₃、PbO-B₂O₃-SiO₂、PbO-ZnO-B₂O₃等典型系统来降低封接玻璃的熔点^[47]。由于材料中含有的元素Pb等有剧毒,在生产

和使用中对人体有较大危害,目前趋向于无铅化低温封接玻璃的研究。磷酸盐玻璃、钒酸盐玻璃和铋酸盐玻璃是可替代含铅玻璃的三大体系。磷酸盐玻璃的封接温度较低,但是其化学稳定性差,加入氧化物可以提高化学稳定性,但是会严重影响到玻璃的热学性能;钒酸盐玻璃因为原料有毒并且制备复杂和成本较高等因素,发展受到限制;铋酸盐玻璃与铅系玻璃的结构与性能非常相似,并且制备工艺简单,拥有较好的发展前景^[48]。现在低熔点玻璃粉虽然拥有较低的封接温度,但仍未低至300℃以下,仍会对大幅度降低钢化玻璃表面应力,这就要求进一步降低封接玻璃的封接温度。

3.3 有机材料

用有机材料作为封接材料不需要对有机高分子材料高温加热,就可以通过其将两片玻璃粘在一起,就可形成密封,比较简便,常见的材料有聚酰胺系列树脂、聚氯乙烯等,或者是一些复合材料。但是还存在一些缺陷,因为应用于真空玻璃上,接触有光的条件非常多,会因为光照分解,产生气体,导致气密性降低;有机材料会在湿度大的地方膨胀,老化明显,封接材料与玻璃粘结强度会降低^[49]。

卢振华^[50]用UV有机物作为封边材料,在两块玻璃基板合片后,用UV灯进行固化,从而进行封边,此方法速度快,无污染,成本低。李凌杰^[51]采用三乙醇胺和填料组成的粘稠膏状物作为封边材料,先预处理,再放置支撑物与吸气剂,然后将封边材料涂在玻璃基板边缘,合片固定放在真空熔炉中封接,取出降温得到半成品真空玻璃,最后用激光照射激活吸气剂,得到成品真空玻璃。

4 真空玻璃支撑物结构

真空玻璃内部真空层与外部大气间存在大气压差,每平方米真空玻璃大概承受 10^5 N的压力,需要放置支撑物在两片玻璃中间来防止两片玻璃贴合。支撑物的结构会对真空玻璃的导热率透明度产生影响,常见的支撑物结构有圆片形、圆柱形、C形等,其中圆片形、圆柱形使用得较多。缪宏等^[52]选择的支撑物为高度0.1–0.5 mm直径为0.3–1.0 mm的圆柱形支撑物,分析了支撑物的应力分布,得出了最大应力发生在每个支撑物的支撑端面。黄家军^[53]提供了一种制备平整度良好的C形支撑物的方法(图8)。李彦兵等^[54]采用球形支撑物,大大减少了支撑物与玻璃基片的接触,降低了导热率,提高

了玻璃的透明度。蔺海晓等^[55]对球形支撑物的真空玻璃应力场进行分析,发现裂纹萌生是由于拉应力导致,玻璃有环形裂纹是由于压应力导致。四川零能昊科技有限公司^[56]采用圆台形支撑物,侧面与底面有一定角度,使得支撑物因为重力的影响自然站立,有效解决了支撑物站立的问题(图9)。

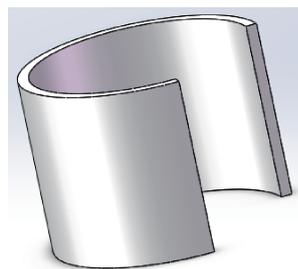


图8 C形支撑物^[53]

Fig.8 C-shaped support^[53]

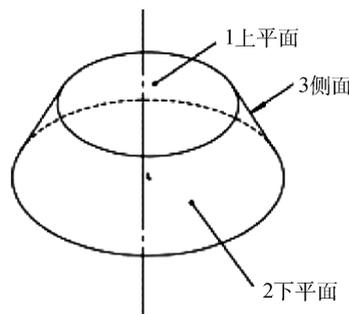


图9 圆台形支撑物^[56]

Fig.9 Round platform support^[56]

5 真空玻璃支撑物排布方式

5.1 支撑物间距、高度、直径的影响

缪宏等^[57]分析了在5、10、15 kg三种静态载荷下,支撑物分布间距、直径和高度对应力影响。发现支撑柱分布间距越大,真空玻璃表面应力越大;随着支撑柱直径的增大,真空平板玻璃表面应力减小;而其高度对玻璃表面应力分布没有什么影响。当支撑物直径为0.2 mm,支撑物分布间距为40 mm,静态载荷超过15 kg时,真空平板玻璃较容易破碎。罗琴^[58]对一个大气压差与100℃温差环境共同作用下支撑物间距进行优化,30 mm间距最优。赵伟同^[59]发现影响真空玻璃导热系数的支撑物参数按大小排序依次为:支撑物的形状、布放间距、尺寸。许嘉文等^[60]采用正方形排布的支撑物,考虑到玻璃本身的预应力,采取间距为50 mm时可以减少支撑

物使用量从而提高透明性、降低导热性;采用支撑物高度为 0.3 mm 可以减少抽气量;在减小应力同时减少视觉突兀感,支撑物直径选取 0.6 mm。

5.2 阵列形式的影响

支撑物的制备与布放对真空玻璃的影响很大,提高支撑物的制备与布放精度将提高全钢化真空玻璃的性能^[61]。

钢化真空玻璃中支撑物的阵列形式对玻璃力学性能影响很大,李彦兵等^[54]发现在一定面积内,支撑物间距增大时,支撑物数量减少,将会加剧变形量和应力的增大。对于 5 mm 厚的钢化玻璃,建议采用正方形排布,其次是正三角形排布。烟台瑞达玻璃有限公司^[62]采用圆形排列,较一般的直线排列具有更大的支撑力,并且支撑物被连接线连接到封边框上形成一体结构,不需要单独对支撑物进行布放,提升生产效率,有利于规模化生产。赵伟同^[61]进行计算和仿真发现对于 5 mm 的钢化玻璃基片,要想满足力学性能,当采取支撑物间距为 80 mm 时,采用正方形和正六边形排布都可以。

5.3 支撑柱缺位的影响

支撑物支撑不良也是钢化真空玻璃质量控制问题之一^[63]。支撑物缺位或漏放会对真空玻璃的可靠性与耐久性造成影响。刘小根等^[64]发现支撑物缺位后,只对缺位支撑物周围的支撑力影响显著。最后,给出了普通玻璃基片支撑物缺位的许可界定。3 mm 厚的玻璃基片,不允许支撑物间距超过 40 mm,且任何部位不允许有支撑物缺位情况;4 mm 厚的玻璃基片,不允许支撑物间距超过 40 mm,且任何部位不允许有支撑物缺位情况;5 mm 厚的玻璃基片,任何部位不允许有支撑物缺位。蔡冬等^[65]对弧面钢化真空玻璃因为支撑物缺位导致支撑应力变化进行研究,当边缘部支撑物缺位时,会造成钢化真空玻璃封边应力集中,容易发生钢化损伤,不允许连续超过 3 个支撑物缺位;中间部位的缺位会导致弧面钢化真空玻璃的极大变形,不允许超过 2 个缺位;同时在角落部位的连续缺位数量不允许超过 2 个。许嘉文^[66]对支撑物缺位进行分析,为钢化真空玻璃质量评价提供参考依据。Xi X B 等^[67]通过模拟钢化真空玻璃在有连续缺位支撑柱的钢情况下的力学性能,当空支撑柱数量的增加时,钢化真空玻璃的力学性能变差,其中空支撑柱在中间并且在空支撑柱呈线性排列时力学性能最差。

6 真空玻璃支撑物材料

6.1 玻璃支撑物

玻璃粉膏烧结制成支撑物是用点胶机将调好的液态封接玻璃浆料按矩阵点在玻璃上,在经过高温烘烤固化,制成黏在一片玻璃的支撑物。张凡^[68]采用点胶工艺获得了高度在 0.2–0.35 mm,直径在 0.5–1.0 mm 之间,尺寸及形貌可控的支撑点矩阵,并且通过调节支撑物直径和间距降低了热导。传统真空玻璃支撑物因为布放精度等问题,存在漏布等缺点。赵广亮等^[69]优化了支撑柱印刷浆料调和浓度,最佳调和浓度为 5 g/mL,保证印刷支撑柱成型样貌良好、直径和高度适当;优化了真空玻璃印刷板的尺寸,确定印刷板的最佳孔径为 1.0 mm、最佳厚度为 0.5 mm,其印刷出的支撑柱形貌圆润,直径约 1.51 mm、高度约 0.20 mm。确定最佳烧结温度为 380℃,该温度下支撑柱烧结成型后的直径为 1.25 mm、高度 0.23 mm,硬度达 549.92 HV,性能较好。

玻璃支撑物的抗压强度低于金属支撑物,因此支撑物间距不宜过大,否则支撑物会因为压强过大而破碎。由于不同温度下熔融玻璃焊料的流动性不同,因此在加热固化时,温度高的位置玻璃焊料流动性好,支撑物厚度小,温度低的位置玻璃焊料流动性差,支撑物厚度大,所以该种支撑物的厚度均匀性较难控制。

玻璃板腐蚀工艺制成的支撑物是制作时先在玻璃平板上按支撑物间距和直径点上油墨点,油墨固化后使用酸液将平板玻璃的一面按照支撑物的厚度腐蚀掉一层,只保留其中油墨覆盖的部分。由于支撑物本身就是平板玻璃,因此支撑物的传热系数和玻璃基板的一样小,所以用这种技术的真空玻璃热导也低。

青岛亨达玻璃科技有限公司^[70]先把整个玻璃板上除了支撑柱位置外的地方,全部用抗氢氟酸或泡花碱腐蚀的材料覆盖,再整个放入加热后的腐蚀材料的池子里,通过化学腐蚀,制备出高度为 0.1–0.3 mm 的支撑物。若腐蚀程度过大或油墨与玻璃黏结力不够,酸液会将支撑物上表面腐蚀,则容易造成支撑物高度不一致的问题,制成真空玻璃后,支撑应力不均,容易造成支撑物或玻璃破裂,而且支撑物的形状较难控制。此项技术对腐蚀工艺的技术要求较高。

6.2 金属支撑物

支撑物对普通真空玻璃导热系数有着影响^[71]。

金属材料具有较高的力学强度和变形能力,是制作支撑物的理想材料。京东方科技集团^[72]采用金属丝作为支撑物,把原来支撑物的一个一个点改成一条线,缩短了制造和排放时间,提高了工作效率。赵伟同^[61]采用半径0.3 mm,高0.5 mm圆柱形材料为304不锈钢的支撑物,探究了可以满足钢化真空玻璃力学性能的排布方式。减少支撑物数量能够有效减低玻璃导热系数从而使玻璃更具有保温效果。李彦兵等^[54]选用支撑钢球弹性模量为193 GPa,分析了不同支撑柱排布方式下钢化玻璃的力学性能,确定了最佳排布方式。

6.3 高分子材料支撑物

气凝胶在真空玻璃应用领域有很好的前景。气凝胶的传热系数只有0.005–0.02 W/(m²·K),能够降低真空玻璃的导热性,同时用气凝胶取代传统的支撑物可以降低真空玻璃的应力集中^[73]。目前硅气凝胶在实际应用较多,有块状气凝胶和颗粒状气凝胶,块状气凝胶透明性和隔热性能较好,但力学强度低,容易破裂^[74]。

Tao G等^[75]发现气凝胶颗粒的粒径对真空玻璃的光学和热导有显著影响。与传统的真空玻璃相比,对于大气凝胶颗粒(粒径为3–5 mm)的气凝胶玻璃单元,热损失降低了58%,透光率降低了38%;对于小气凝胶颗粒(粒径<0.5 mm)的气凝胶玻璃单元热损失降低了63%,透光率降低了81%,此外,钢化真空玻璃的耐久性也取决于所使用的气凝胶颗粒的颗粒径。青岛科瑞新型环保材料有限公司^[76]用导热系数极低的气凝胶取代传统的支撑物,在满足节能的要求的同时,因为气凝胶强度很高,能承载较大的压力,整体强度有了很大的提升,不易破损。青岛莫仑矿业有限公司^[77]采用厚度为3–5 mm的钢化玻璃作为基材,夹层为1–3 mm的SiO₂气凝胶绝热层,再经抽真空工艺对夹层腔体进行抽真空,真空度小于100 Pa,复合结构的传热系数为0.70 W/(m²·K),传热系数低,可以更好的隔热。除保温性能外,防水性和机械强度也是评价保温材料的重要指标。Yan Q H等^[78]发现硅气凝胶的加入显著改变了无机纤维的表层,可以形成一个相对稳定的复合体系。不过其成本远远高于传统的玻璃系统,制备高效经济的气凝胶玻璃具有良好的研究意义。

7 结束语

真空玻璃虽然已经被广泛应用在建筑、冷链等

领域中,在实际应用中还应该多发展,在不同情况下,提高真空玻璃的使用效率。真空玻璃结构应该向多元化发展,可以从平板结构向曲面结构的突破,从二维向三维的突破。在激光封接方面,对离焦量研究较少,可以今后对其进行研究。对于低温封接玻璃研究较多,但其封接温度仍未低至300℃以下,仍旧会对钢化玻璃强度产生影响,还需进一步降低封接玻璃的封接温度。还可以探寻新的支撑物结构,材料和排布方式从而影响真空玻璃的强度和导热率。这些技术在生产与应用过程中存在一定的技术瓶颈,还有发展空间,所以需要加大投入,解决这些技术瓶颈,才能进一步促进真空玻璃的推广应用。

参 考 文 献

- [1] 中国建筑能耗研究报告2020[J]. 建筑节能(中英文), 2021, 49(2): 1–6
- [2] 冯国会, 崔航, 常莎莎, 等. 近零能耗建筑碳排放及影响因素分析[J]. 气候变化研究进展, 2022, 18(02): 205–214
- [3] 赵润刚. 建筑节能窗的设计控制措施研究[J]. 居业, 2020, (10): 54–55
- [4] 许威, 唐健正. 真空玻璃与中空玻璃性能比较[J]. 门窗, 2014, (09): 28–32
- [5] Fang Y, Hyde T J, Ayra F, et al. Indium Alloy Sealed Vacuum Glazing Development and Context[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 37: 480–501
- [6] 刘甜甜, 邱芳芳, 唐健正. 真空玻璃的性能优势[J]. 绿色建筑, 2011, 3(06): 29–31
- [7] 唐健正. 真空玻璃产业化现状及发展前景[J]. 玻璃, 2008, (08): 26–36
- [8] 化山, 王辉, 徐志武. 浅析真空玻璃真空度的控制及改善方法[C]. 2017年全国玻璃科学技术年会论文集, 2017: 212–216
- [9] 王明友, 张瑞宏, 张剑锋, 等. 真空平板玻璃封边残余应力的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(06): 58–61
- [10] 扬州大学. 真空平板玻璃: CN201010202442.6[P]. 2010–10–06
- [11] 常熟市江威真空玻璃有限公司. 一种曲面真空玻璃: CN201620170537.7[P]. 2016–08–17
- [12] 扬州大学. 一种曲面真空玻璃封边焊料喷涂装置: CN202111419160.6[P]. 2022–01–28
- [13] 扬州大学. 一种曲面真空玻璃支撑柱全自动喷布装置: CN202111451480.X[P]. 2022–03–01
- [14] 北京新立基真空玻璃技术有限公司. 复合真空玻璃: CN201520662479.5[P]. 2015–12–23

- [15] 太仓耀华玻璃有限公司. 一种可调光的复合真空玻璃及其制备方法: CN201510996317.X[P]. 2016-05-25
- [16] 侯玉芝. 中空内置百叶复合真空玻璃应用研究[J]. 玻璃, 2017, 44(09): 34-39
- [17] 张善文, 汤淋淋, 缪宏, 等. 含钎夹胶真空复层玻璃导热模型[J]. 扬州大学学报(自然科学版), 2017, 20(02): 47-49+69
- [18] 南京润泽玻璃有限公司. 复合真空玻璃: CN201920961661.9[P]. 2020-05-22
- [19] 刘小根, 包亦望. 复合式节能玻璃承载性能及抗风压设计[J]. 门窗, 2010, (05): 19-23
- [20] 王路, 岳高伟, 蔺海晓, 等. 复合钢化真空玻璃隔声性能理论与分析[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(02): 630-637
- [21] 包亦望, 刘小根, 邱岩, 等. 真空玻璃结构功能一体化[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(22): 87-91
- [22] Naif B, Mohamed Z. Sliding Mode Controllers for a Tempered Glass Furnace[J]. ISA Transactions, 2016(60):21-37
- [23] Miao H, Shan X, Zhang J F, et al. Effect of Sealing Temperature on the Sealing Edge Performance of Vacuum Glazing[J]. Vacuum, 2015, 116: 7-12
- [24] 周阳. 真空微晶玻璃无铅焊料封接工艺研究[D]. 扬州:扬州大学, 2016
- [25] Qin Sun, Yang W C, Liu Y H, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Tempered Glass Joint Bonded with Bi-B-Zn Low Melting Glass[J]. Journal of Materials Processing Tech, 2018, 271: 404-412
- [26] 刘畅. 钢化真空玻璃的封接工艺研究[D]. 洛阳:河南科技大学, 2019
- [27] 张平. 真空玻璃封接用低熔点玻璃的制备及其性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2017
- [28] Elrefaey A., Janczak R J., Koebel M M. Direct Glass-to-Metal Joining by Simultaneous Anodic Bonding and Soldering with Activated Liquid Tin Solder[J]. Journal of Materials Processing Tech, 2014, 214(11): 2716-2722
- [29] Malfait W J, Klemenčič R, Lang B, et al. Optimized Solder Alloy for Glass-to-Metal Joints by Simultaneous Soldering and Anodic Bonding[J]. Journal of Materials Processing Tech, 2016, 236: 176-182
- [30] Tang J L, Cai C, Ming X X, et al. Morphology and Stress at Silicon-Glass Interface in Anodic Bonding[J]. Applied Surface Science, 2016, 387: 139-148
- [31] 陈鹏. 钎碲铋系低熔点玻璃制备与真空玻璃封装工艺研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2020
- [32] Zhang J F, Liu S, Zhang Y J, et al. Formation Mechanism of Sealing Edge Pores for Vacuum Glazing Using Laser Brazing Technique[J]. Vacuum, 2018, 147: 1-7
- [33] 缪宏, 贺强, 张善文, 等. 真空平板玻璃激光封接气孔控制研究[J]. 激光技术, 2019, 43(01): 38-42
- [34] Zhang S W, Li C, Miao H, et al. The Influence of Welding Process Parameters on Pore Formation in Pulsed Laser-Welded Vacuum Plate Glazing[J]. Materials, 2019, 12(11): 17-90
- [35] Zhang S W, Kong M, Miao H, et al. Transient Temperature and Stress Fields on Bonding Small Glass Pieces to Solder Glass by Laser Welding: Numerical Modelling and Experimental Validation[J]. Solar Energy, 2020, 209: 350-362
- [36] UNIVERSITY OF ULSTER. Method of Sealing Glass: US20000959111[P]. 2007-04-17
- [37] Wang J, Eames P C., Zhao J F, et al. Stresses in Vacuum Glazing Fabricated at Low Temperature[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 91(4): 290-303
- [38] Zhao J F, Philip C E, Trevor J H, et al. A Modified Pump-out Technique Used for Fabrication of Low Temperature Metal Sealed Vacuum Glazing[J]. Solar Energy, 2007, 81(9): 1072-1077
- [39] Matthias M K, Nancy E H, Jia L, et al. Anodic Bonding of Activated Tin Solder Alloys in the liquid State: A Novel Large-Area Hermetic Glass Sealing Method[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(11): 3001-3008
- [40] Saim M, Philip C E. Design and Development of Lead-free Glass-Metallic Vacuum Materials for the Construction and Thermal Performance of Smart Fusion Edge-sealed Vacuum Glazing[J]. Energy & Buildings, 2020, 227: 110430.1-110430.22
- [41] Feng G J, Li Z R, Xu X L, et al. Glass-Copper Anodic Bonding Through Activated Sn-0.6Al Solder[J]. Journal of Materials Processing Tech, 2017, 254: 108-113
- [42] 刘洪学, 张计华, 曾人杰. PbO系玻璃的改进及B₂O₃系封接玻璃的研制[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2006(06): 812-815
- [43] Wang F, Dai J H, Shi L Y, et al. Investigation of the Melting Characteristic, Forming Regularity and Thermal Behavior in Lead-Free V₂O₅-B₂O₃-TeO₂ Low Temperature Sealing Glass[J]. Materials Letters, 2011, 67(1): 196-198
- [44] 常明. Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO低温无铅封接玻璃结构及性能研究[D]. 北京:中国建筑材料科学研究总院, 2014
- [45] 张平. 真空玻璃封接用低熔点玻璃的制备及其性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2017
- [46] Miao H, Zhang L C, Liu S, et al. Laser Sealing for Vacuum Plate Glass with PbO-TiO₂-SiO₂-R_xO_ySolder[J]. Sustainability, 2020, 12(8): 3118
- [47] 何峰, 谭刚健, 程金树. 低熔点封接玻璃的研究现状

- 与发展趋势[J]. 建材世界, 2009, 30(01): 1-4+9
- [48] 李金威, 孙诗兵, 司国栋, 等. 无铅化低温封接玻璃研究发展概况[J]. 中国建材科技, 2018, 27(03): 81-84
- [49] 王宁, 李洋, 唐健正. 真空玻璃的封边技术[C]. 中国硅酸盐学会电子玻璃分会2013年光电子玻璃技术研讨会论文集, 2013: 133-137
- [50] 卢振华. 一种用有机物和玻璃制造真空玻璃的生产工艺: CN201810308599.3[P]. 2018-09-11
- [51] 李凌杰. 一种用有机物和玻璃制造真空玻璃的生产工艺: CN202110527168.8[P]. 2021-09-14
- [52] 缪宏, 左敦稳, 张瑞宏, 等. 大气压下真空平板玻璃的支撑应力[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(06): 757-761
- [53] 黄家军. 真空玻璃C形支撑物制作工艺: CN201110315749.1[P]. 2013-04-10
- [54] 李彦兵, 岳高伟. 钢化真空玻璃支撑点的排布方式[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(06): 955-959+966
- [55] 蔺海晓, 刘志红, 岳高伟. 钢化真空玻璃球形支撑的玻璃压痕应力场理论及分析[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(11): 3822-3828+3846
- [56] 四川零能昊科技有限公司. 一种真空玻璃支撑物: CN202021784830.5[P]. 2021-08-13
- [57] 缪宏, 张瑞宏, 左敦稳, 等. 支撑柱对真空平板玻璃静态特性的影响[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(01): 153-158
- [58] 罗琴. 大气压及温差环境下真空玻璃的受力与传热特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017
- [59] 赵伟同, 胡东方, 江春伟. 全钢化真空玻璃支撑物参数与导热性能的相关性[J]. 建筑节能, 2020, 48(05): 111-114+118
- [60] 许嘉文, 奚小波, 张翼夫, 等. 支撑柱对钢化真空玻璃支撑应力影响仿真研究[J]. 计算机仿真, 2021, 38(08): 291-298
- [61] 赵伟同. 全钢化真空玻璃支撑物的研究及应用[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2020
- [62] 烟台瑞达玻璃有限公司. 一种真空玻璃中间集成支撑物: CN201920041215.6[P]. 2019-10-01
- [63] 刘甜甜, 侯玉芝, 唐健正. 钢化和半钢化真空玻璃的质量控制[J]. 建设科技, 2015(19): 48-50
- [64] 刘小根, 万德田, 孙景春, 等. 支撑物缺位对真空玻璃应力和变形影响分析[J]. 门窗, 2016(04): 42-45
- [65] 蔡冬, 奚小波, 张翼夫, 等. 支撑柱缺位对弧面钢化真空玻璃支撑应力的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(11): 3669-3676
- [66] 许嘉文. 钢化真空玻璃力学性能及钢化损伤评价方法研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2020
- [67] Xi X B, Shi Y J, Shan X, et al. Mechanical Properties of Tempered Vacuum Glazing with Continuous Vacant Support Pillars[J]. Vacuum, 2021, 188: 110-165
- [68] 张凡, 王晋珍, 徐磊, 等. 玻璃-陶瓷基支撑点对真空玻璃力学性能及热导的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(09): 2974-2979
- [69] 赵广亮, 奚小波, 张翼夫, 等. 真空玻璃支撑柱印刷烧结成型工艺及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(4): 1157-1162
- [70] 青岛亨达玻璃科技有限公司. 一种真空玻璃的制备方法及其用途: CN201611259690.8[P]. 2017-05-31
- [71] 熊燕, 卫星. 聚苯乙烯隔热保温板在建筑外墙的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(3): 87-89
- [72] 京东方科技集团股份有限公司. 支撑物为金属丝的高隔热、高隔音玻璃及其制作方法: CN02129338.4[P]. 2004-03-10
- [73] 聂光临, 包亦望. 真空玻璃的研究进展概述[C]. 2016中国被动式集成建筑产业技术交流大会暨全国装配式被动房高峰论坛与展览会特刊(《世界建材》2016第6期). 2016: 91-100
- [74] 侯志红, 朱福文. 窗玻璃节能技术进展[J]. 玻璃, 2015, 42(12): 46-50
- [75] Tao G, Bjørn P J, Ihara T, et al. Insulating Glazing Units with Silica Aerogel Granules: The Impact of Particle Size[J]. Applied Energy, 2014, 128: 27-34
- [76] 青岛科瑞新型环保材料有限公司. 透明气凝胶真空玻璃: CN201510224259.9[P]. 2015-09-16
- [77] 青岛莫仑矿业有限公司. 一种气凝胶真空玻璃及其制备工艺: CN202111251640.6[P]. 2021-12-28
- [78] Yan Q H, Meng Z Y, Luo J R, et al. Experimental Study on Improving the Properties of Rock Wool and Glass Wool by Silica Aerogel[J]. Energy & Buildings, 2021, 247: 111-146