

减少Low-E玻璃氧化的方法探讨

杨永华 孙叠文 屈生永

格兰特工程玻璃（中山）有限公司 广东中山 528437

摘 要 离线Low-E玻璃出现氧化与储存环境关系十分密切，通过公司在日常生产过程中为减少Low-E玻璃氧化积累的一些经验，系统阐述了Low-E 玻璃氧化与储存环境中温湿度的关系，以及Low-E玻璃生产过程中的玻璃转运、密封包装、中空合片、分子筛充放与外露、封胶等方面采取的切实有效控制方法及实际效果。

关键词 减少 Low-E 玻璃 氧化 方法

随着社会对建筑节能要求越来越高，Low-E玻璃由于其良好的节能效果广泛应用于各类建筑。当前使用的Low-E玻璃中，离线磁控溅射法生产的Low-E玻璃占据很大的份额。然而，离线Low-E玻璃的膜层结构等因素，使得其中关键层银膜容易被氧化，导致玻璃出现性能下降，外观出现斑点、变色等现象，导致玻璃报废。下面以格兰特工程玻璃（中山）有限公司在多年离线Low-E玻璃生产实践中，减少Low-E玻璃氧化现象发生所采用的各种控制方法为例，探讨了在生产中为减少Low-E玻璃氧化所采取的措施及方法，供同行参考。

1 Low-E玻璃氧化与外在环境的关系

1.1 Low-E玻璃的氧化现象

Low-E玻璃暴露在空气中银膜会被氧化是大家所共知的现象，主要表现在膜层出现变色，严重时出现可扩散的斑点，见图1。同时，Low-E玻璃银层氧化被居多文献^[1]所报道，图2是文献所载银膜裸露在空气中不同时间银膜被氧化的AFM图。



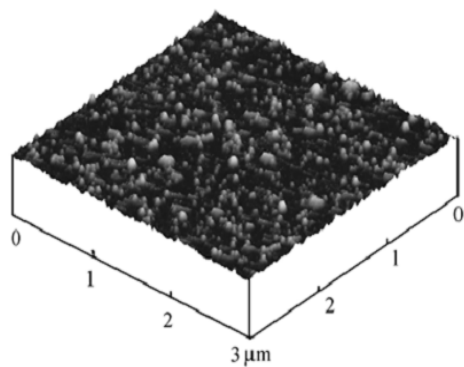
图1 Low-E玻璃氧化出现斑点图

1.2 Low-E玻璃的氧化产生原因分析

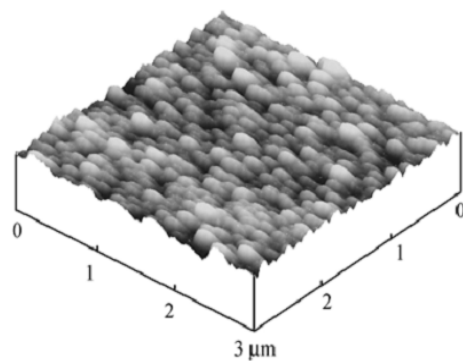
磁控溅射法生产的离线Low-E玻璃，在镀膜完成后到进行后续中空和片前的储存，行业的普遍做法是采用密封包装、添加干燥剂等，减少Low-E膜层暴露在空气中，避免膜层与湿气的过多接触。

在相关文献报道中，Ando 等^[2-4]认为：湿气通过渗透作用到达Ag 层的界面处，增强了Ag 层的迁徙，导致Ag 层的晶化；Ag 层的晶化产生了内应力，降低了上层氧化物层与Ag 层的结合力，导致上层氧化物层的脱落，从而破坏了膜层结构。

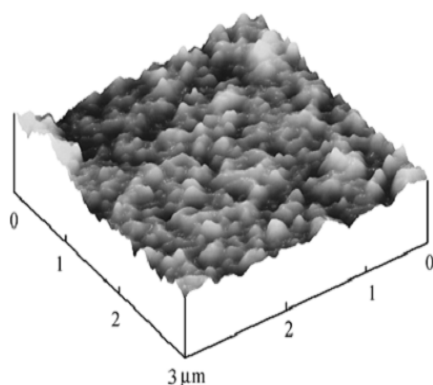
从日常生产经验与文献资料显示，湿气是造成Low-E玻璃发生氧化现象的主要原因之一。为进一步论证其准确性，我们进行了下列实验。



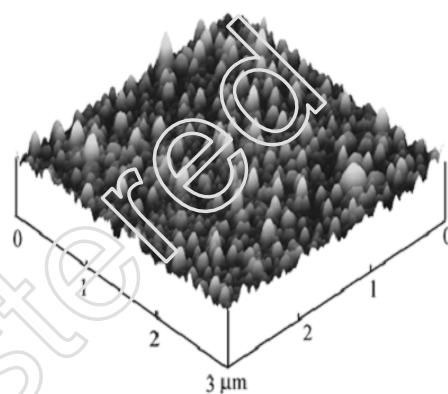
A. 未氧化的银膜



B. 氧化18日后的银膜



C. 氧化36日后的银膜



D. 氧化60日后的银膜

图2 银膜不同氧化时间的AFM图

1.3 Low-E玻璃的氧化与空气湿度关联实验

实验样品：格兰特公司Low-E产品中 GEAB180；玻璃基片：6mm白玻璃；

样品规格：300mm×300mm； 仪器型号：GDJS-0140；

温度范围及偏差：-10℃ ~ +200℃，±2℃；

湿度范围及偏差：RH 20% ~ 98%，+2% -3%；

实验方法：一次放入10片样品，样品膜层朝上，恒温恒湿至一定数值。一段时间后，肉眼距样品500mm垂直目视样品膜层变化，记录氧化点出现点数（ $\Phi \geq 0.2\text{mm}$ ）。

实验所得数据如下表。

表1 24小时内不同温、湿度条件下Low-E玻璃氧化数

温度（℃）	10			25			40		
湿度（RH %）	30	65	95	30	65	95	30	65	95
样品数量(片)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
出现可视氧化点样品数（片）	0	0	1	0	1	1	0	1	2
单一样品最多氧化点（个）	0	0	1	0	1	3	0	2	2
所有样品氧化点总数（个）	0	0	1	0	1	3	0	2	3

表2 48小时内不同温、湿度条件下Low-E玻璃氧化数

温度（℃）	10			25			40		
湿度（RH %）	30	65	95	30	65	95	30	65	95
样品数量(片)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
出现可视氧化点样品数（片）	0	1	2	0	1	2	0	1	3
单一样品最多氧化点（个）	0	1	2	0	2	3	0	3	3
所有样品氧化点总数（个）	0	1	3	0	2	5	0	3	7

表3 96小时内不同温、湿度条件下Low-E玻璃氧化数

温度（℃）	10			25			40		
湿度（RH %）	30	65	95	30	65	95	30	65	95
样品数量(片)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
出现可视氧化点样品数（片）	0	3	5	0	3	6	1	3	6
单一样品最多氧化点（个）	0	3	3	0	2	3	2	3	4
所有样品氧化点总数（个）	0	5	9	0	4	10	2	7	15

1.4 实验结论

经过反复多次的类似实验，所得数据符合以下规律：Low-E玻璃暴露在湿度越大、温度越高的环境中，随着时间的推移，膜层出现氧化的概率越大。

2 减少Low-E玻璃氧化的方法

以上实验得出，防止Low-E玻璃膜层不被水滴、汗渍侵蚀以及避免暴露在湿度过大的环境中，能有效减少膜层氧化的发生。因此，镀膜完成至下工序中空合片前的储存采用密闭包装并加入干燥剂，保证中空玻璃分子筛的有效性 & 密封胶质量等均是减少氧化出现的有效方法。在生产中，我们的具体做法有以下几个方面：

(1) 防护用品制度化使用，异常天气特别处理

为减少人员操作过程中因手汗、飞沫等对污染Low-E膜层造成的氧化，我们制定了严格的防护用品佩戴制度。在镀膜下片区、中空上片区、铝框放置区的操作人员必须同时佩戴手套与口罩作业。并规定，当车间温度高于28℃时，操作人员所戴手套需1小时更换一次，并由现场质检人员监督检查。

生产过程中发现下雨天（特别是大雨）时，同种包装存放的Low-E玻璃较非雨天氧化出现的比例要多1倍至数倍。经多次查找原因及现场勘察，发现平日完好的车间顶棚棚不时落着细微且不易察觉的雨露，雨露最后飘落到玻璃表面，导致氧化发生。针对这种状况，车间在镀膜出口至下片包装处上方安装了伸缩式遮雨棚，规定下雨遮盖并责任到人。该方法实施以来，雨天氧化增加的现象得以基本解决。

(2) 独立密闭包装，充气并添加干燥剂

离线Low-E 玻璃镀膜完成后，以时段所生产玻璃为单位放入独立密封薄膜袋内，单独密封包装形成玻璃包。在封口前按一定比例放入硅胶干燥剂，并在对角位分别置一条气管，上角气管接工业氮气瓶、下角气管接真空泵，对抽约1分钟后取出抽空管，让密封袋内气压略大于大气压时关闭氮气充放阀门，将密封包封口。以此方式密封保存的Low-E玻璃，一般情况可保证10日内玻璃不出现氧化现象。如在干燥的秋冬季节，则可存放的时间更长。

(3) 不同温湿度条件下玻璃包装区别对待

在气候条件变化较大的珠三角地区，一年中温湿度差异较大。就我们使用的敞开式车间而言，年内月平均相对湿度在65%~93%区间，温度则在20℃~35℃之间。针对这类变化，我们的做法是，

当车间相对湿度大于75%，或温度超过30℃时，Low-E玻璃需在20分钟内完成密封包装或合片作业；当车间湿度小于75%时，Low-E玻璃最长暴露在空气时间中不得超过35分钟。

同时，不同温湿度条件下每一密闭玻璃包内干燥剂的数量也不同。湿度在75%以下时，5克装硅胶干燥剂一般按5包/m²添加，否则添加量不得少于7包/m²。

(4) 分子筛充放数量保证，严控暴露于空气中时间

中空玻璃生产中，分子筛的充放量与暴露时间是保证质量的重要一环。对Low-E玻璃而言，其重要性更是不言而喻的。在生产中，我们采用“称重法”——以生产充放后单位长度分子筛重量与装满单位长度分子筛重量比值不小于80%为指标，现场巡检人员以首件检验与定时抽检的方式相结合，为中空铝框的每条边均能充放足够的分子筛提供保证。

分子筛充放选用全自动（钻孔、充放、封胶均自动完成）分子筛充放机，保证分子筛在未充放至铝框前处于全密闭状态，减少分子筛的水汽吸收。分子筛充放完毕后涂布丁基胶、直至合片完成之间的暴露时间也有严格规定：车间相对湿度≥75%时，15分钟内要完成合片；车间相对湿度≤75%时，25分钟内要完成合片。

(5) 其他控制措施

中空玻璃密封胶的封胶质量、充气孔封胶质量等也直接影响到中空玻璃的质量，也会直接导致Low-E膜层氧化。其做法是采用进口优质丁基胶并确保涂布均匀，不出现断胶；四角连接处用手工捏合丁基胶条；充气口亦采用先封丁基胶后补结构（聚硫等）胶，尽可能地减少湿气入侵内框。

(6) 采用以上控制方法取得的效果

格兰特公司自2003年开始生产离线Low-E玻璃以来，Low-E玻璃综合成品率由第1年的85.5%提升到当前的98.9%。从不合格原因分析，Low-E氧化占总缺陷不良品比例从第1年的73.6%逐年下降，据2009年的统计数据，Low-E氧化只占总缺陷的8.3%，已经是造成缺陷的次要因素。

3 结语

Low-E玻璃出现氧化的原因是多种多样的，不但涉及本身膜系结构和溅射工艺，其后续储存环境更有直接的影响。关于如何减少甚至消除离线Low-E镀膜玻璃的氧化缺陷，是我们玻璃深加工企业值得系统研究的课题。以上仅以格兰特工程玻璃（中山）有限公司多年的生产实践中采用的方法为例，粗浅地归纳了减少Low-E玻璃氧化的几点方法，希望能够起到抛砖引玉之效，引起同行专家就此问题进行深入地研究和探讨，以达到降低企业成本、促进行业技术进步的目的。

参考文献

- [1] 杨晓东, 赵青南, 韩 宾等, 银纳米薄膜在室温大气条件下的氧化机理[J], 硅酸盐学报, 2008, 7(36):954-959.
- [2] ANDO E, MIYAZAKI M. Moisture degradation mechanism of silver-based low-emissivity coatings [J]. Thin Solid Films, 1999, 351:308-312.
- [3] ANDO E, MIYAZAKI M. Moisture resistance of the low-emissivity coatings with a layer structure of Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO [J]. Thin Solid Films, 2001, 392: 289-293.
- [4] ANDO E, SUZUKI S, AOMINE N, et al. Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability [J]. Vacuum, 2000, 59: 792-799.

作者简介

杨永华, 男, 湖南籍, 工作单位: 格兰特工程玻璃(中山)有限公司, 通讯地址: 广东省中山市火炬开发区火炬大道, 邮编: 528437。

E-mail: grandyyh@163.com