

特约专栏

现代玻璃材料产业状况与展望

彭 寿

(浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233018)

摘 要: 现代玻璃材料已成为广泛应用于信息显示、新能源、绿色建筑等多个领域的关键材料, 与传统玻璃相比在应用领域、性能、功能、成分和制造技术等方面都有了极大的拓展和提升, 技术和产品研发难度大, 工业化生产需要多学科、多技术的高度复合集成。回顾了现代玻璃材料的发展历程, 介绍了国际现代玻璃材料技术的最新研究概况, 总结了我国现代玻璃材料在原料提纯、成分设计、熔化、成型、精深加工等关键环节的技术创新成果, 简述了我国 TFT-LCD 超薄玻璃基板、触摸屏玻璃、微铁高透过率玻璃等现代玻璃材料主流产品的产业现状。未来, 现代玻璃材料产品的发展趋势是薄型化、超白高透化、大尺寸化和多功能化, 加强结构-性能关系、声学、光学、表面技术、生物性能、熔化等方面的理论研究和应用研究是现代玻璃材料的未来重点研究方向。

关键词: 现代玻璃材料技术; 现代玻璃材料性能; TFT-LCD 超薄玻璃基板; 太阳能玻璃; 节能玻璃

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0545-13

Advanced Glass Materials: Industry Status and Outlook

PENG Shou

(State Key Laboratory for Advanced Technology of Float Glass, Bengbu 233018, China)

Abstract: Advanced glass materials have recently been recognized as the key material in the fields of information display, alternative energy, green building, etc. Compared with traditional glass, the great extension and progress have been made in aspects of application, property, function, composition and manufacturing technology. It becomes more difficult to research and develop its technology and products, so that the sophisticated combination and integration of multi-discipline and multi-technology are extremely needed for industrial production. After a brief history introduction of advanced glass materials, the recent research status of international advanced glass material technology was introduced. The latest technology innovations for advanced glass material in China were reviewed with special focus on material purification, composition design, melting, forming and intensive processing, then the industry status of TFT-LCD glass substrate, touch panel glass and low-iron high transmittance glass in China was presented. The future advanced glass material products will be ultra-thin, ultra-white, with high transmittance, large size, and multi-function. The future important research directions of advanced glass material on structure-property relationship, acoustics, optics, surface technology, biological properties, and melting were suggested.

Key words: technology of advanced glass materials; property of advanced glass materials; TFT-LCD ultra-thin glass substrate; solar energy glass; energy-saving glass

1 前 言

随着科技的进步与社会的发展, 玻璃已不仅是传统意义上的普通建筑材料, 而是成为了广泛应用于信息显示、新能源、生物医疗和航空航天等多个领域的关键材料, 同时这些领域的应用对现代玻璃材料的性能、功

能、组分和制造技术提出了越来越高的要求, 新技术和新产品的研发难度越来越大, 因此现代玻璃材料的工业化生产需要多学科、多技术的高度复合集成。

历史上玻璃的第一个工业应用是铁路信号灯玻璃聚焦环。1870~1879年期间, 康宁公司的 Charles Houghton 与康奈尔大学的两位研究人员 George Moler 和 William Anthony 共同发明了铁路信号灯玻璃聚焦环, 大幅度减少了铁路事故, 挽救了无数人的生命^[1]。

第一次采用科学方法对玻璃强度进行的研究是在 1879 年, Otto Schott(德国肖特公司的创始人)发表了

收稿日期: 2015-05-12

作者简介: 彭 寿, 男, 1960 年生, 教授级高工, 博士生导师,
Email: cgccool@ctiec.net

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.09

“对玻璃强度的研究”^[2]的论文,描述了不同工艺、温度、冷却方法及玻璃成分与玻璃强度的关系。Otto Schott 和 Carl Zeiss(德国蔡司公司的创始人)以此项研究为基础,发明了用于耐高温器具和实验室试管的硼硅酸盐玻璃。

第一个偶然发现的现代玻璃材料是微晶玻璃^[3],1952 年美国 Stookey S D 博士意外发现玻璃在软化温度之上被继续加热后,在冷却过程中会发生析晶,析晶后的材料比母体玻璃具有显著增强的物理和热力学特性,这就是微晶玻璃。

信息显示领域首个现代玻璃材料目标明确的发明是 TFT-LCD 超薄玻璃基板^[4]。1990 年,康宁公司开发出了光学性能好、应变点高的可用于信息显示领域的现代玻璃材料。

自 Otto Schott 开创玻璃科学研究 100 多年来,科学家们对玻璃材料进行了更深入、更广泛的研究与探讨。

现代玻璃材料与传统玻璃相比在应用领域、性能、功能、成分和制造技术等方面都有了极大的拓展和提升,见表 1 ~ 表 5。

表 1 现代玻璃材料与传统玻璃应用领域比较

Table 1 Application comparison between advanced glass materials and traditional glass

No.	Advanced glass materials	Traditional glass
1	Passive house	Traditional architecture
2	Information display	
3	Alternative energy	
4	Bio-medical	
5	Laser	
6	Aerospace	

表 2 现代玻璃材料与传统玻璃性能对比

Table 2 Properties comparison between advanced glass materials and traditional glass

No.	Property	Advanced glass materials	Traditional glass
1	Optics	Transmittance Low-iron high transmittance glass $\geq 94.6\%$	$< 87\%$
		Micro-defect Number of 0.1 ~ 0.3 mm micro-defect per ton of glass is around 50 ~ 80 pcs	300 ~ 1 200 pcs
2	Geometry	Flatness Warpage of information display glass (h/L) $\leq 0.1\%$; S warpage is not allowed; Waviness $\leq 0.05\mu\text{m}/20\text{mm}$	about 0.3%
		Thickness Information display glass is about 0.1mm	3 ~ 19 mm
3	Mechanical property	Strength Compressive strength of high-Al cover glass could reach 900 MPa above	Compressive strength about 35 MPa
		Strain point Strain point of TFT-LCD glass substrate $\geq 650\text{ }^{\circ}\text{C}$	460 ~ 510 $^{\circ}\text{C}$

表 3 现代玻璃材料与传统玻璃功能对比

Table 3 Functions comparison between advanced glass materials and traditional glass

No.	Function	Advanced glass materials	Traditional glass
1	Energy-saving architecture	Low-E glass, smart light controlled glass, super heat resistant glass ceramic, etc.	Shelter, window
2	Information display	TFT-LCD glass substrate, high-Al cover glass, OLED glass substrate, etc.	—
3	Touch panel	TFT-LCD glass substrate, high-Al cover glass, ultra-thin touch panel glass, etc.	—
4	Solar energy	Low-iron high transmittance glass, medium-Al high strain point glass, etc.	—
5	Bio-medical treatment	Radiation protective glass, bioactive glass, etc.	—
6	Laser source	Laser source rare-earth glass, LED illumination, etc.	—
7	Aerospace	Spacecraft window, ultra-thin & ultra-light glass mirror for solar power generation in outer space	—

表 4 现代玻璃材料与传统玻璃组分对比

Table 4 Composition comparison between advanced glass materials and traditional glass

No.	Field	Advanced glass materials	Traditional glass
1	Passive house	Soda-lime-silica glass	Soda-lime-silica glass
2	Illumination	Borosilicate glass, soda-lime-silica glass	—
3	Information display	Borosilicate glass, aluminosilicate glass, soda-lime-silica glass	—
4	Touch panel	Borosilicate glass, aluminosilicate glass, soda-lime-silica glass	—
5	Solar energy	Low-iron soda-lime-silica glass, aluminosilicate glass	—
6	Bio-medical treatment	Lead glass, phosphosphate glass	—
7	Aerospace	Silica glass, rare-earth metal silicate glass	—
8	Photoelectron	Rare-earth metal silicate glass	—

表 5 现代玻璃材料与传统玻璃制造技术对比

Table 5 Preparation technology comparison between advanced glass materials and traditional glass

No.	Field	Advanced glass materials	Traditional glass
1	Energy-saving architecture	Magnetron sputtering; CVD; chemical tempering; gas floating thermal tempering; vacuum technology	Thermal tempering; furnace technology; float technology
2	Information display	Non-arsenic batch formula; new platinum refining system; overflowing drop-down forming; ultra-thin forming; intensive processing; slimming technology; coating technology	—
3	Touch panel	New furnace technology; ultra-thin forming; intensive processing; slimming technology; coating technology	—
4	Solar energy	Low iron content materials purification; high diathermancy molten glass melting technology; wide liquid flow forming technology; curved surface tempering technology; coating technology	—
5	Aerospace	Vacuum evaporation coating technology; magnetron sputtering & coating technology; vacuum electron beam evaporation method; CVD; electrochromic technology	—

2 国际现代玻璃材料技术研究概况

美国、日本、德国、法国等发达国家非常重视现代玻璃材料的基础研究和工程技术研究，但总体技术水平和产业化应用美国处于世界领先地位。

现代玻璃材料是美国工业界近几十年来最重要的技术创新领域之一，从耐高温硼硅酸盐玻璃、微晶玻璃到 TFT-LCD 超薄玻璃基板，形成了现代玻璃材料领域的众多创新成果。美国 NSF(国家科学基金会)在过去的 7 年里，持续支持了 25 所美国大学进行玻璃科学研究；美国康宁公司通过不同途径对大学和玻璃研究团体提供了定向资金支持。这些推动了玻璃领域的前沿科学研究，为玻璃工业发展储备了前瞻性技术。

根据对《世界玻璃》、《物理评论快报》、《非晶固体期刊》、《美国陶瓷学会期刊》、《化学物理学期刊》和《国际应用玻璃科学期刊》等中玻璃相关科学论文的统计，得到国际现代玻璃材料研究课题分布图，见图 1。

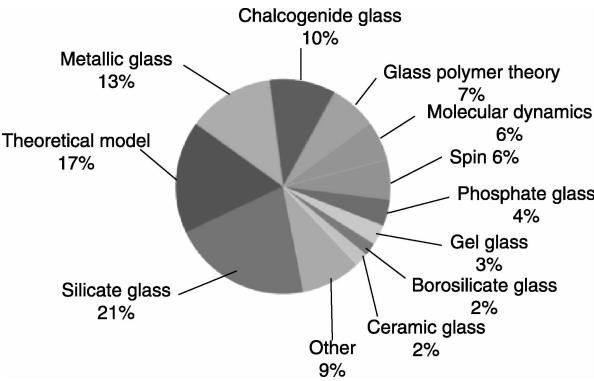


图 1 国际现代玻璃材料相关研究课题分布图^[5]

Fig. 1 Distribution diagram of relevant research subjects on advanced glass materials worldwide^[5]

在这些研究课题中，约 21% 涉及硅酸盐玻璃研究，17% 涉及现代玻璃材料的理论模型研究，13% 为金属玻璃研究，10% 为硫系化合物玻璃研究，7% 为玻璃聚合物理论研究，6% 为玻璃分子动力学研究，

6% 为玻璃自旋体研究, 4% 是磷酸盐玻璃研究, 3% 是凝胶玻璃研究, 2% 是硼硅酸盐玻璃研究, 2% 是微晶玻璃研究, 9% 是其他玻璃研究^[5]。由此可以看出国际现代玻璃材料研究重点突出, 特别重视相关基础理论研究。

3 中国现代玻璃材料技术创新与产业发展

3.1 中国现代玻璃材料技术创新

现代玻璃材料的应用领域十分广泛, 其中主流产品是应用于电子信息显示、太阳能、绿色建筑等领域的 TFT-LCD 超薄玻璃基板、触摸屏玻璃基板、微铁高透过率玻璃、铝硅酸盐高应变点玻璃、低辐射玻璃、智能光控玻璃等, 这些玻璃具有超薄、柔性、超白、多功能等特性, 传统玻璃生产工艺技术已无法满足其生产需求, 只有多学科、多技术高度复合集成创新、协作开发, 攻克原料提纯、玻璃成分设计、新型熔窑开发、超薄成型、精深加工等技术难题, 才能实现现代玻璃材料的创新与突破。

我国现代玻璃材料虽然总体上与发达国家仍有一定差距, 但经过近 10 年的自主创新, 在上述主流产品领域已经突破国外技术封锁, 核心装备已实现国产化, 产品和技术均达到国际先进水平。

根据科技部公开信息, 从 2000 年到 2014 年, 我国共颁发国家科技进步奖 2 642 项, 国家技术发明奖 522 项, 国家自然科学基金 479 项。全部国家奖项中玻璃领域虽仅有 9 项成果获奖^[6] (其研究领域分布见图 2), 但这些创新成果为提升我国现代玻璃材料技术和产品打下了坚实的基础。

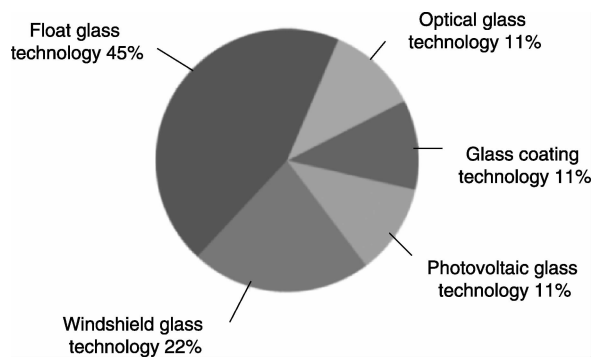


图 2 中国现代玻璃材料技术重点研究方向

Fig. 2 Distribution diagram of important research directions on advanced glass materials in China

3.1.1 原料提纯技术

优质原料是生产高品质现代玻璃材料的先决条件。微铁高透过率玻璃(光伏玻璃)是太阳能电池不可替代的

关键材料, 但生产光伏玻璃所需的优质脉石英资源在我国又十分稀缺, 该产品长期依赖进口。

为突破优质脉石英资源短缺对光伏玻璃发展的制约, 必须利用储量丰富的普通石英岩资源生产出铁含量 ≤ 60 ppm 的 ppm 级光伏玻璃用石英砂。但是我国普通石英资源杂质含量较高, 传统选矿方法无法生产出光伏玻璃用石英砂, 主要有两方面难点: ①普通石英资源中杂质存在形式复杂(见图 3), 其中连生体杂质去除是选矿过程中的难点, 特别是粗颗粒中的连生体杂质。光伏玻璃生产工艺要求石英砂为粗颗粒, 石英砂粒度范围为 30 ~ 120 目(0.6 ~ 0.125 mm)的比例 $\geq 95\%$, 因此不能采用磨细的方法实现单体解离。②在自然成矿过程中, 天然矿物表面往往被伴生的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等各种杂质离子所浸染, 导致“表面趋同”现象, 妨碍了传统浮选捕收剂对杂质矿物的选择性吸附, 传统浮选方法无法实现这一目标。

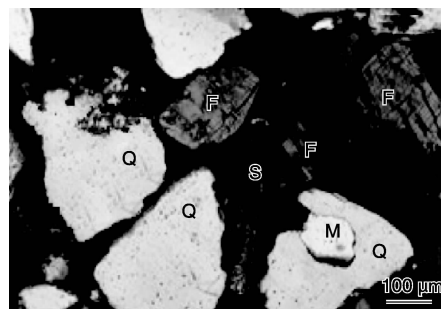


图 3 石英(Q)间隙中充填片状云母(S)、连生体(M)、铁质物(F)等的照片

Fig. 3 Photo showing flake mica (S), intergrowth (M), ferruginous substance (F), etc. are filled among quartz (Q) space

针对上述难题, 通过学习和借鉴我国著名选矿专家孙尧院士等^[7-8]研究的单链结构硅酸盐矿物霓石($NaFe-Si_2O_6$)的晶体结构与表面特性及可浮性联系的重要研究成果, 我国开发了“阳离子+非离子”型专用混合浮选捕收剂, 其具有捕收能力强、水溶性好、耐低温、可循环使用等特性。该捕收剂中的特定组分可与矿物表面伴生的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质离子发生反应, 较好地克服矿物的“表面趋同”现象; 同时利用药剂中的不同组分有针对性地吸附于各种杂质矿物表面, 从而达到选择性捕收目的。进而开发了高效短流程浮选工艺, 能够快速、高效、低成本生产 ppm 级石英砂, 见图 4。上述难题的突破实现了普通石英资源的深度提纯, 对我国光伏玻璃行业的可持续发展意义重大, 与传统浮选工艺对比, 具体优势列于表 6。

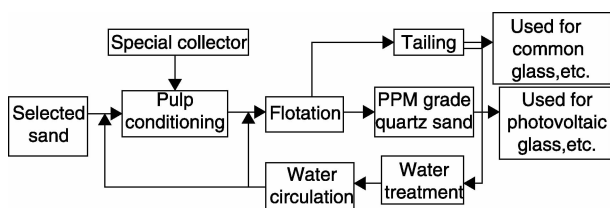


图4 “ppm级石英砂短流程浮选工艺”流程图

Fig. 4 Flow diagram of “short route flotation process for ppm grade quartz sand”

表6 ppm级石英砂短流程浮选工艺与传统浮选工艺技术对比(原矿 Fe_2O_3 含量相同)Table 6 Comparison between short route flotation process technology for ppm grade quartz sand and traditional flotation process technology (with the same content of Fe_2O_3 in raw ore)

Flotation process	Short route flotation process	Traditional flotation process
Concentrate Fe_2O_3 reduction rate	91.5%	72.2%
Flotation collector	Strong collecting force and can be soluble with water at any proportion	Ordinary collecting force and can not be soluble with water at any proportion
Service environment	For normal use when water temperature is above 0°C and wide applicability	For normal use when water temperature is above 15°C
Environment protection	Flotation reagent is recyclable without discharged sewage	Sewage discharging

3.1.2 玻璃成分设计

玻璃的性能都是由其成分和微观结构直接决定的,为满足不同应用领域对现代玻璃材料的各种性能要求,必须设计相应的全新玻璃成分。

超薄信息显示玻璃是信息显示产品的关键核心材料,对玻璃的光学、力学、热力学、几何性能要求极高,同时对玻璃材料表面的疏水疏油(防指纹)、抗静电等性能也有极高要求,生产难度极大,技术长期被国外少数企业垄断。我国相继自主开发了 TFT-LCD 超薄玻璃基板配方、触控高强盖板玻璃配方,为超薄信息显示玻璃国产化奠定了基础。

TFT-LCD 液晶显示对 TFT-LCD 超薄玻璃基板提出了无碱无砷、高化学稳定性、高热稳定性、微缺陷、低密度以及高弹性模量等性能要求。

同时 TFT-LCD 超薄玻璃基板的成型工艺对玻璃带的下垂量也提出了要求,理想数值在 70 mm 左右,玻璃基板最大下垂量的计算公式如下:

$$\text{最大 } T_{\text{swsmi}}(Y_{\text{max}}) [\text{mm}] = \frac{5g}{32} \cdot \frac{d(1-v^2)}{E \times 10^3} \cdot \frac{L^4}{t^2}$$

其中, g : 重力加速度, 9.8 m/s^2 ; d : 密度(g/cm^3); E : 杨

氏模量(GPa); ν : 泊松比; L : 支持距离(mm); t : 基板厚度(mm)。根据上述公式,下垂量的大小主要取决于玻璃密度、杨氏模量和泊松比。要减小下垂量,可以减小玻璃密度,增加玻璃的杨氏模量和增加泊松比。泊松比计算公式:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1$$

其中, ν : 泊松比; E : 玻璃的弹性模量,即杨氏模量(GPa); G : 玻璃的剪切模量(GPa)。从上述理论公式得出,增加泊松比的方法是增加杨氏模量 E 和减小剪切模量 G 。

结合电子玻璃行业经验,并分析 TFT-LCD 超薄玻璃基板结构-特性关系以及各种化学成分在 TFT 玻璃体系中的功能机理,发现提高 Al, Si 含量可以增加玻璃的杨氏模量,降低 Ba, Sr 可以减小密度,但是 Al, Si 含量的增加会导致玻璃高温黏度增大,给熔融、澄清带来困难,对耐火材料的耐侵蚀能力和铂金通道的高温强度提出更高的要求; Ba, Sr 在 TFT-LCD 超薄玻璃基板生产中的作用不仅仅是调节理化性能,在熔化过程中还起着提供气体组分、降低气体分压、调节窑内气压的作用,与难熔组分共同作用形成低熔点共熔物,从而降低硅酸盐熔点。采用自主开发的半定量成分设计软件,通过正交试验的方法,确定一组方案进行生产线试制。经测试, TFT-LCD 超薄玻璃基板性能指标见表 7。采用该配方生产的玻璃基板满足下游产业的要求。

表7 TFT-LCD 超薄玻璃基板的性能

Table 7 Properties of TFT-LCD glass substrate

No.	Property	Value
1	Sagging amount (mm)	70
2	Density (g/cm^3)	2.430
3	Young modulus (GPa)	72.8
4	Webster hardness (HV)	648
5	Compressive strength (MPa)	1026
6	Tensile strength (MPa)	87.6
7	Expansion coefficient ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	33.5
8	Softening point ($^\circ\text{C}$)	979
9	Annealing point ($^\circ\text{C}$)	714
10	Strain point ($^\circ\text{C}$)	663

3.1.3 新型熔窑技术开发

由于现代玻璃材料成分与传统玻璃有极大的不同,熔融难度大,在熔化过程中对窑压控制、温度场控制、流场控制、澄清效果等提出极高的要求。针对 TFT-LCD 超薄玻璃基板无碱难熔、澄清困难等难题,我国集成创新了全氧燃烧和电熔式熔窑,并采用自有专利技术开发的池底鼓泡技术、铂铑合金澄清技术、全氧燃烧技术,攻克了 TFT-LCD 超薄玻璃基板生产中熔化和澄清两大技术难关;针对太阳能玻璃液热透

性高、垂直对流弱等难题,开发了全新的中国式太阳能玻璃熔窑,使中国现代玻璃材料主流产品的熔窑技术达到世界先进水平。

针对传统玻璃微缺陷多、能耗高等问题,通过熔窑仿真模拟和大量的实验研究发现,熔窑的结构和工艺对微缺陷控制和能耗有重大影响,据此提出了以下微缺陷控制的新方法,并开发出高效节能的新型熔窑。

台阶池底 传统玻璃熔窑的澄清部与熔化部池底深度一致。台阶池底的熔窑将澄清部池底适当抬高,使得池底不良玻璃液聚集的“滞止三角区”相比传统玻璃熔窑显著减小,大大减少了缺陷的产生;同时台阶池底使澄清部与熔化部相对独立,澄清部玻璃液深度减小,气泡排出效率高、速率快,澄清效果显著提升。

全等宽投料池 相对于传统非等宽投料池,全等宽投料池使得玻璃液热点前移,热点至投料池之间的回流增强,

加速了配合料的熔化,提高了玻璃液的澄清和均化效果。

窄长卡脖 卡脖变窄后,减少了玻璃液从冷却部到澄清部的回流量和重复加热,提高了熔窑热效率。同时,窄长卡脖结构,避免了垂直搅拌器布置在深层水包后的“死区”内,充分发挥了搅拌器的作用,进一步提高玻璃液的化学均匀性和热均匀性。

侧烧式工艺 传统燃烧工艺为底烧式,喷枪枪口向上微倾布置,将燃料喷入窑内再与空气混合发生燃烧,存在燃烧不充分、辐射利用不充分等问题。侧烧式工艺喷枪平行于玻璃液面布置,将燃料与蓄热室内的预热空气在小炉内直接混合、燃烧,有效改善了上述问题。

宽窑池 宽窑池结构优化了窑池长宽比,与传统熔窑相比,进一步增加了火焰的覆盖面积,降低了进入蓄热室的烟气温度,提高了燃料利用效率,600 t/d 新型熔窑与传统玻璃熔窑各项参数对比见表 8。

表 8 600 t/d 新型熔窑与传统熔窑对比

Table 8 Comparison between 600 t/d new furnace and traditional furnace

Furnace type	Melting quality factor	Sand melting time/h	Bubble refining rate/%	Effective heating of melting end flame/ kW	Neck backflow flow rate/ $t \cdot d^{-1}$	Heat consumption of melting end heating reflux /kW
Traditional furnace	1.126	10.2	84.17	20 009.8	595.5	753.6
New furnace	1.562	5.6	99.98	19 470.6	459.3	395.9

3.1.4 成型技术开发

TFT-LCD 超薄玻璃基板、触控高强盖板玻璃等信息显示玻璃液粘度大、表面质量要求高、几何性能要求高,成型难度极大。我国开发了具有自主知识产权的系列成型工艺技术及成套装备,突破技术封锁,实现了采用大规模工业化方式生产准光学质量的玻璃材料。目前我国已生产出 0.3 mm 厚的 TFT-LCD 超薄玻璃基板,产品质量达到国际先进水平,被誉为摘取了玻璃领域“皇冠上的明珠”。

针对国外太阳能玻璃生产过程中存在的均匀性差、微气泡难以控制等难题^[4],我国开发了“宽液流”成型工艺技术及成套装备;与国外技术相比,产品的良品率提高了 15%,综合能耗降低 29.76%,实现了我国太阳能玻璃从无到有的突破,并快速达到国际先进水平。

目前信息显示技术已向轻柔化方向发展,国际上已出现柔性显示产品,这对信息显示玻璃提出了超薄化、

柔性化的要求,其生产技术难度更高;为此我国加强研发攻关,开发出完全自主知识产权的柔性玻璃等梯度温降(g 值)逐级拉薄技术与装备,目前已实现 0.2 mm 柔性超薄触摸屏玻璃基板稳定量产,达到国际先进水平。

玻璃展薄技术决定了玻璃厚度的可控性、玻璃运行的平稳性,以及玻璃表面的微观波紋度。根据温度-粘度曲线,确定了最佳的拉薄温度区间。通过对 0.2 ~ 1.1 mm 各品种玻璃带的温降速度和强制拉薄温度区间长度进行精确计算,引入 g 值概念,即锡槽纵向每米温降速度。根据热平衡计算,对锡槽的电加热区域进行了合理分布和功率配置,对锡槽结构、拉边机保温、锡液对流控制进行研发和改进,控制纵向温降速度,结合等速比拉薄技术,将 0.2 ~ 1.1 mm 不同品种的 g 值有效控制在 3 ~ 8 °C/m 范围。此 g 值有利于超薄玻璃的展薄和玻璃质量的稳定。超薄玻璃锡槽槽内温度场分布如下图 5 所示。

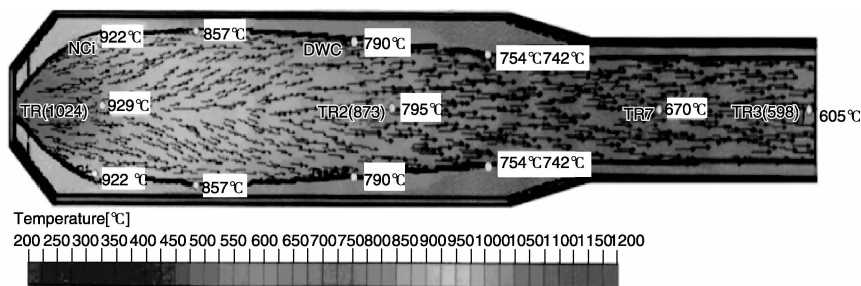


图 5 超薄玻璃锡槽槽内温度场分布图

Fig. 5 Distribution figure for temperature field inside ultra-thin glass tin bath

根据浮法玻璃的成形理论,玻璃厚度偏离平衡厚度越多,就必须施加更大的展薄力,以对抗玻璃带的收缩,相应的需要增加拉边机对数,强制拉薄区长度随之加长,需要的 g 值越小。与普通浮法成形相比, g 值的控制难度就越大,为了有效的控制 g 值,我国研发了以下两项技术:

短强制拉薄区长度技术 采用密集拉边机排布方式,缩短强制拉薄区长度。开发研制了超薄机身悬挂式拉边机,将拉边机机身厚度减小至300 mm,从而将拉边机间距缩小至700 mm;采用伺服电机将拉边机速度范围扩展到0~900 m/h,适当增大拉边机速比,减少拉边机使用对数。该技术使玻璃带在较短的长度范围内完成展薄过程。

锡液流动控制技术 采用固定石墨挡坎和可拆卸式石墨挡坎相结合,有效隔断锡槽两边部的冷锡向前回流,使锡液对流的隔断效果进一步提高。

目前我国采用等 g 值控制技术生产的超薄玻璃厚薄差可控制在 ± 0.1 mm内,优于国家标准 ± 0.5 mm的要求,达到国际先进水平。

3.1.5 精深加工技术开发

精深加工技术是现代玻璃材料多性能复合集成、拓展应用领域的重要手段之一,主要有超薄玻璃基板低温镀膜技术、复合镀膜技术、化学钢化技术、表面处理技术等。

目前信息显示超薄玻璃主流产品厚度为0.5mm、0.4mm、0.3mm,在该厚度等级下,尺寸精度、平整度、翘曲度等几何性能成为产品的核心质量指标,但在高温加工时极易出现变形。低温镀膜技术和成套装备的国产化解决了上述难题。

所谓的“低温”是指较之传统ITO镀膜时基片温度维持350℃高温所定义的。针对大尺寸超薄玻璃,综合考虑了基片玻璃的超薄特性及溅射镀膜沉积速率、薄膜光学性能等因素,开发了以改善真空环境、调控磁场强度为基础的低温成膜技术,寻找到避免玻璃基板发生翘曲变形对膜层均匀性产生影响的合理温度控制点,同时也保证了薄膜的面电阻均匀性和膜层结构指标与高温成膜工艺相媲美,达到了国际先进水平。

3.2 现代玻璃材料产业现状

2005年之前我国平板玻璃产量连续十多年居世界首位,约占世界50%,但只能生产普通浮法玻璃,现代玻璃材料产业处于空白,市场完全被国外垄断。

我国玻璃行业科技工作者自20世纪90年代起开展原料提纯、玻璃成分及配方、新型熔窑、超薄成形、精深加工等关键核心技术与装备的自主研发,成功实现现代玻璃材料主流产品的产业化:

2005年建设了我国第一条微铁高透过率玻璃生产线;

2010年TFT-LCD超薄玻璃基板生产线稳定量产;

2014年10月生产出0.3 mm TFT-LCD超薄玻璃基板;

2015年3月生产出0.2 mm柔性超薄触摸屏玻璃。

3.2.1 信息显示玻璃产业现状

(1) TFT-LCD超薄玻璃基板

目前美国康宁、日本电气硝子、日本旭硝子三家公司掌握高世代TFT-LCD超薄玻璃基板的生产技术并正在进行产业化布局。我国已能稳定量产4.5~6代TFT-LCD超薄玻璃基板,目前正在进行8.5代TFT-LCD超薄玻璃基板核心技术与装备攻关。

目前移动显示领域应用最广的是4.5代TFT-LCD,其关键材料4.5代TFT超薄玻璃基板,于2012年在国内由中建材成都中光电科技有限公司率先实现稳定量产,综合良品率达到75%的国际水平,开发出无砷环保料方,生产出国内最薄的0.3 mm产品。打破国外垄断,替代进口,截止到2014年底累计销售333万片(折合224万 m^2),目前国内市场占有率达26.82%,见表9。

2013年全球TFT-LCD超薄玻璃基板产量3.78亿 m^2 ,全球TFT-LCD超薄玻璃基板产量见图6。

表9 国内4.5代TFT-LCD超薄玻璃基板需求与供应统计

Table 9 Domestic demand and supply for 4.5G TFT-LCD ultra-thin glass substrate

Item	2011	2012	2013	2014
Domestic demand/ $\times 10^4 m^2$	210.21	243.12	257.89	257.89
Supply from CNBM ChengDu COE/ $\times 10^4 m^2$	6.25	53.06	65.15	69.17
Market share of CNBM ChengDu COE / %	2.97	21.82	25.26	26.82
Import proportion / %	97.03	78.18	74.74	73.18

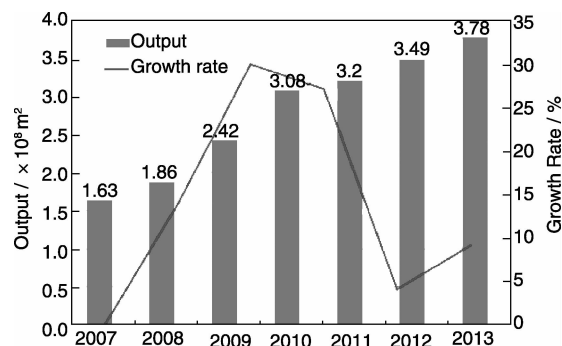


图6 全球TFT-LCD基板玻璃近年产量

Fig. 6 Worldwide output of TFT-LCD substrate glass

(2) 触摸屏玻璃

触摸屏玻璃包括超薄触摸屏基板玻璃和触控高强盖板玻璃。超薄触摸屏基板玻璃主要用作触控传感器，触

控高强盖板玻璃主要用作防刮伤、抗冲击的触摸屏盖板材料，目前能够生产触摸屏玻璃的国家有美国、日本、德国、中国，全球触摸屏玻璃产能统计见表 10。

表 10 全球触摸屏玻璃产能统计
Table 10 Global production capacity of touch panel glass

No.	Country	Capacity of high-strength cover glass for touch panel/ $\times 10^4 \text{ m}^2$	Capacity of ultra-thin glass for touch panel/ $\times 10^4 \text{ m}^2$
1	USA	3 200	1 500
2	Japan	780	2 500
3	China	460	4 100
4	Germany	200	—
5	UK	—	1 000

3.2.2 太阳能玻璃产业现状

(1) 微铁高透过率玻璃

目前，中国在产微铁高透过率玻璃生产线总的日熔化

能力近 $14\,870 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ ，产能居世界第一，并建成单窑熔化能力 $900 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 的世界最大生产线，每年约有 20% 的产量出口国外。2014 年底各地区在产产能统计见表 11。

表 11 全国微铁高透过率玻璃各地区产能统计
Table 11 Regional production capacity of low-iron high transmittance glass in China

Region	Melting capacity/ $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	Qty of furnace/pc	Proportion of melting capacity/ %	Proportion of production line / %
Anhui	4 700	7	31.61	20.00
Zhejiang	2 300	5	15.47	14.29
Jiangsu	2 050	5	13.79	14.29
Henan	1 550	6	10.42	17.14
Tianjin	750	2	5.04	5.71
Guangdong	650	1	4.37	2.86
Fujian	600	1	4.03	2.86
Shaanxi	500	2	3.36	5.71
Shanxi	500	1	3.36	2.86
Sichuan	420	2	2.82	5.71
Liaoning	350	1	2.35	2.86
Jiangxi	250	1	1.68	2.86
Hebei	250	1	1.68	2.86
Total	14 870	35	100.00	100.00

我国微铁高透过率玻璃产能主要分布在华东、华中和华北地区，3 个地区产能占比分别为 64.90%、12.10%、10.09%，合计产能约占全国 87.09%，见图 7。

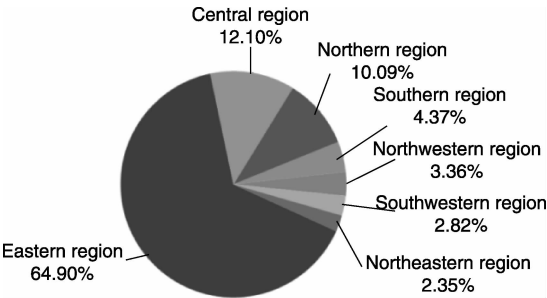


图 7 全国微铁高透过率玻璃产能区域分布图
Fig. 7 Regional distribution diagram of capacity of low-iron high transmittance glass in China

(2) 中铝高应变点玻璃

中铝高应变点玻璃是铜铟镓硒薄膜电池的关键材料，只有美国、法国和日本实现了产业化，2014 年全球中铝高应变点玻璃产量达 $1\,250 \text{ 万 m}^2$ ，见表 12。目前我国已开发出中铝高应变点玻璃核心技术与装备，正在实现产业化。

表 12 全球中铝高应变点玻璃生产线
Table 12 Global production lines of medium-Al high strain point glass

No.	Country	Lines	Capacity/ $\times 10^4 \text{ m}^2$
1	France	2	600
2	USA	2	580
3	China	1	320
4	Japan	1	300

3.2.3 节能玻璃产业现状

(1) 低辐射玻璃现状

低辐射玻璃在发达国家得到了大规模应用，德国、

英国、美国等国家的普及率高达 80% 以上。目前中国低辐射玻璃使用率约为 20%，成长空间巨大，各国低辐射玻璃普及率见图 8。

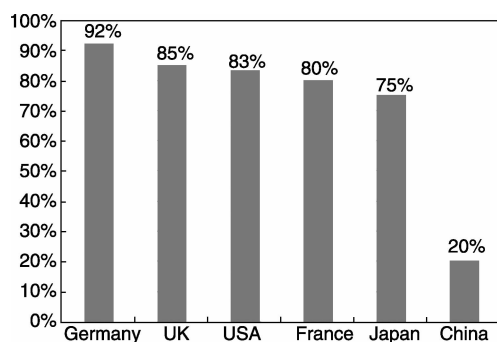


图 8 各国低辐射玻璃普及率

Fig. 8 Worldwide popularity rate of Low-E glass

我国低辐射玻璃已经实现装备国产化，其中离线低辐射镀膜技术达到国际先进水平，在线低辐射镀膜技术的生产稳定性与国际先进水平还存在一定差距。截至 2014 年底，全国离线低辐射玻璃生产线共 121 条，年产能 4.26 亿 m^2 ；在线低辐射生产线 11 条，熔化能力 6 600 $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$ ，折合年产能约 5 000 万 m^2 。

(2) 智能光控玻璃

智能光控玻璃是国际上新型节能玻璃的重要发展方向之一，目前全球仅有美国、法国和德国等国家能够规模化生产，见表 13。我国已研发出核心技术并完成工业性试验，产品质量性能达到国际水平，即将实现产业化。

表 13 全球智能光控玻璃产能

Table 13 Global production capacity of smart light-controlled glass

No.	Country	Annual capacity/ $\times 10^4 \text{ m}^2$	Remarks
1	USA	46	Two lines under construction
2	Germany	77	
3	Japan	80	
4	France	37	

4 现代玻璃材料发展趋势

4.1 现代玻璃材料产品发展趋势

随着现代玻璃材料应用范围越来越广泛，下游应用产业对其性能要求越来越高，现代玻璃材料向薄型化、超白高透化、大尺寸化、多功能化等方向发展。

4.1.1 薄型化

随着移动电子消费产品便携化、轻量化发展，信息显示玻璃呈现薄型化趋势，目前 TFT-LCD 超薄玻璃基板厚度已由 0.7 mm 降到 0.3 mm。柔性显示器和可穿戴智能电子产品的上市，将引领信息显示玻璃的柔性化发展，

开拓现代玻璃材料更加广阔的应用空间。

另外，太阳能电池向轻量化、高强度、低成本方向发展，这就要求太阳能玻璃更轻、更薄，太阳能玻璃已由常规的 3.2 mm 向 2 mm 以下发展。

4.1.2 超白高透化

超白高透化是微铁高透过率玻璃的核心难题，提高微铁高透过率玻璃透光率有两种方法：①通过降低原料中含铁量及控制生产过程中机械铁渗入，实现超白化。目前通过该方法微铁高透过率玻璃透光率可达 91.6%，接近其理论极限值 92%，提升空间有限；②镀增透膜，镀 100 nm 厚的增透膜（折射率为 1.24），透光率可增加 2~3%，相应每 1kW 组件可以增加功率 25~30W，见图 9。

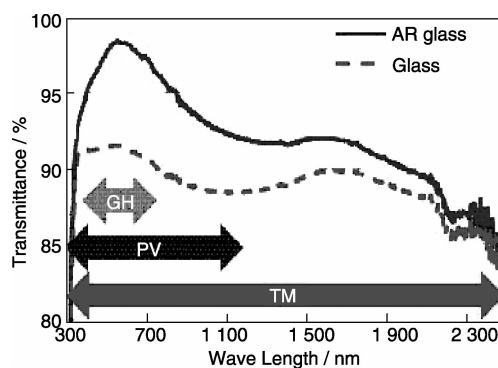


图 9 镀膜微铁高透过率玻璃与普通微铁高透过率玻璃透光率对比^[9]（GH 为温室效应波段，PV 为光伏利用波段，TM 为太阳能集热器吸收波段）

Fig. 9 Transmittance comparison between coated low-iron high transmittance glass and common low-iron high transmittance glass^[9]（GH is wave band of greenhouse effect; PV is wave band of photovoltaic utilization; TM is absorption band of solar thermal collector）

4.1.3 大尺寸化

大尺寸基板玻璃切割利用率更高，单位成本更低，具有更好的规模经济效益。目前，世界知名厂商已试产尺寸为 3 000 mm × 3 320 mm 的 11 代 TFT-LCD 超薄玻璃基板^[10]，TFT-LCD 超薄玻璃基板尺寸见表 14。

表 14 TFT-LCD 超薄玻璃基板尺寸

Table 14 TFT-LCD ultra-thin glass substrate size

Generation	Size/mm × mm
4.5	730 × 920
6	1 500 × 1 850
8.5	2 200 × 2 500
11	3 000 × 3 320

4.1.4 多功能化

随着市场对于建筑节能的要求逐渐提高，节能玻璃必将向着多功能化方向发展。

低辐射玻璃在原有反射红外线功能的基础上,还需要具备阳光反射、自洁净、智能光控、保温、安全、隔音、防火等复合功能。

智能光控玻璃通过颜色变化,调节可见光透射率,实现透明与不透明连续调节,精确调节建筑物、大型航空器、汽车、高铁的内部舒适度,实现智能化控制。

4.2 现代玻璃材料研究方向

几十年来,现代玻璃材料一直是国际玻璃界的重点创新领域。只有运用科学方法对玻璃成形过程中的热力学、动力学、相变等进行全面研究,重点开展结构-性能关系^[5]、声学性能、光学性能、生物性能、表面技术、熔化技术等方面的攻关,才能快速推动现代玻璃材料的技术进步。

4.2.1 结构-性能关系研究

玻璃的性能都是由其微观结构直接决定的^[11],美国于 2011 年 6 月推出了材料基因组计划^[12](MGI),其目标是采用类似于基因排列组合的定量预测模型加速新材料开发和应用。在充分认识玻璃结构-性能关系的基础上建立的定量预测模型,可加速现代玻璃材料开发。

如普通玻璃研发方法是通过对网络形成体(SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等)、网络中间体(ZnO 、 Al_2O_3 、 PbO 等)和网络变性体(Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等)等成分在不同条件下进行大量配比实验获得。定量预测模型可实现对各种成分与微观结构的精确预测,显著减少实验次数,快速获得具有目标性能的现代玻璃材料。

2012 年前后,基于拓扑约束理论,美国 Smedskjaer M 等在建立结构-性能关系预测模型方面取得了重大进展,他们提出了“基于温度条件的玻璃材料的量化设计”^[13-16]、“硼硅酸盐玻璃化学性能的拓扑原理”^[17],虽然这些方法能够为玻璃成分设计提供量化模型,但是还不成熟。因此,开拓新方法或者强化建模研究还有大量的创新机遇。

2012 年,日本 Inoue H 等报道了他们采用对势法建立硼硅酸盐玻璃结构模型的研究工作^[18],希望能够解释和描述氧化物玻璃中原子间键合的最佳势能函数。2013 年美国 Xiang Y 等利用分子动力学模拟方法研究了铝硅酸盐玻璃的结构特性^[19],同样希望能找到获得最佳势能的路径。

国际玻璃界一直试图开发通用模型来预测玻璃中不同网络形成体和网络变性体的键合优先情况。2013 年,美国 Mauro J 提出了预测这种键合优先情况的通用统计机理^[15]。然而,对于确定具体的玻璃化学键能参数,以及应用该方法指导现代玻璃材料生产还有大量的研究工作需要完成。

2013 年,美国 Kjeldsen J 等发表研究论文,报道了他们对铝硅酸盐玻璃混合碱效应的研究结果^[20]。2014 年顾真安院士等发表研究论文,报道了稀土离子掺杂对钠钙硅玻璃的光学性能和光谱特性影响的研究结果^[21]。

这些基础研究工作意义重大,但是新模型和现代玻璃材料的开发,无论是在微观结构还是宏观性能方面,都必须经过实验验证。

4.2.2 玻璃的声学性能研究

在玻璃技术领域,目前少数国家开展了玻璃的声学性能相关研究,法国的 Vacher R 等从 2005 年开始发表相关论文,报道了他们开展的基础与应用研究工作;2006 年他们报道了玻璃在类声波震动阻尼中的特殊行为,他们使用布里渊散射和 X 光衍射,在锂硼玻璃中发现了高频声波^[22];2008 年他们又发表论文报道了在太赫兹区域里的玻璃声学模式的实验结果^[23-25],实验提出了一种开发声学敏感玻璃材料的可能路径。

因此现代玻璃材料可能被设计成具有调控声波的定向、反射、折射等功能材料,这样的“声缆”、“声纤”或许会成为类似光纤的全新传输介质。因此,玻璃的声学性能研究可能会带来现代玻璃材料技术与应用的突破性进展。

4.2.3 玻璃的光学性能研究

从灯泡、光纤到 TFT-LCD 超薄玻璃基板的发展,现代玻璃材料良好的光学性能在信息显示和通讯技术领域发挥了重要作用。美国 Ballato J 和 Dragic P 在 2013 年发表了一篇论文,提出对“老玻璃”要有新要求,他们认为在光纤发明并成熟应用 50 年以后,应该重新思考、研究和探寻新的玻璃成分来制备新一代光纤,使光纤的布里渊散射降至最低、具备更好的性能^[26]。2007 年,加拿大的 Guignard 和 Zwanziger 通过大量实验和数据分析,发现了光测弹性和金属氧化物的关联关系,利用这种相关性或许可以设计出全新的不含有害元素的零应力光学玻璃^[27]。2012 年美国麻省理工学院 Tao G 等发表论文,提出了多材料光纤的思路,希望实现单体光纤多功能化^[28];与此同时,德国 Litzkendorf D 也发表了一篇研究用掺杂镧系元素的铝硅酸盐玻璃制备新型光纤的论文^[29]。2013 年美国 Smedskjaer M 等发表了关于组分控制对硅酸盐玻璃光测弹性影响的论文^[30]。

目前国内外研发团队都在积极开展光纤玻璃组分研究,旨在开发出具有高光学非线性特征且低损耗的现代玻璃材料。

4.2.4 玻璃表面技术研究

对于玻璃上任意一种通过镀膜获得的性能,能否通过玻璃的表面成分设计或其他物理化学方式实现而无需

镀膜?例如,如何设计出本征上疏水的氧化物玻璃表面;如何设计出既疏水又疏油的表面等。

许多研究团队关注玻璃表面性能,2009年美国 Pantano C G 发表了论文,试图回答“关于玻璃表面我们到底了解多少”的问题^[31-34]。2010年,美国 Smedskjaer M 等研究了阳离子扩散的网络拓扑影响和硼酸盐玻璃表面硬度的关系,认为这种影响可以增强玻璃表面硬度使其具有更强的耐机械损伤性能^[35]。

4.2.5 玻璃生物性能研究

近期玻璃生物性能成为全球玻璃领域技术研究热点之一,研究发现当玻璃达到纳米尺度后,由于尺寸小,比表面积大,会表现出更好的生物活性和其他特殊性能。

美国佛罗里达大学 Hench 教授在 1969 年最早研究出具有特殊组成和结构的磷酸盐生物活性玻璃(Bioactive Glass, BG)。

2013年美国 Mauro J 等发表了他们关于玻璃和纳米技术有本征联系的研究成果^[36]。近年来在玻璃科技方面的基础研究和新技术开发过程中发现,纳米玻璃和具有细小纹理结构的玻璃可以作为生物活性材料使用^[37-39]。最近发表的研究论文中已经开始强调生物应用中玻璃微观结构的重要性^[40-46]。

玻璃生物性能研究可能会拓宽现代玻璃材料在医学、生物学领域中的应用空间。

4.2.6 熔化技术研究

2008年日本 Yao Y 等人发表了论文,报道了在玻璃生产过程中飞行熔化技术的应用研究,提出了一种革新的熔化技术思路^[47];2010年日本 Watanabe T 等提出了使用热等离子法实现玻璃飞行熔化的技术^[48];2011年美国 Henger S H 等研究了从配合料到玻璃液转化过程中体积膨胀的问题^[49],随后他们又发表了论文,研究这一过程中石英颗粒的熔化问题^[50];2012年捷克、美国、韩国三国联合研究团队发表论文,研究配合料熔化过程中多重气体反应的动力学模型^[51]。

在澄清和均化上,2006年荷兰 Beerkens R G C 等发表了研究熔化和澄清过程中气体释放和泡沫形成的论文^[52];2008年中国 Feng Z 等发表了浮法玻璃熔化和澄清过程的动态仿真结合均化检测的论文^[53];2011年德国 Müller H 专门讨论了玻璃液的澄清问题^[54];2014年中国科学家报道了全氧燃烧在微铁高透过率玻璃生产中的应用及其澄清机理^[55]。

虽然一些研究者认为现在的熔化和澄清技术已非常成熟,但笔者认为从科学角度看,与熔化、澄清和均化相关的热力学和动力学方面还有很多问题需要研究。这类工程技术问题的最佳解决方法需要玻璃科学、物理化

学、流体力学、机械、自动化等多学科复合集成。

5 结 语

我国自主研发并生产的现代玻璃材料已经在电子信息显示、太阳能、绿色建筑等领域发挥了十分重要的作用,但与国外相比仍有一定差距,我们需要各领域科学家跨学科协同创新,在结构-性能关系、光学性能、生物性能、熔化等重点领域加强基础理论和产业化技术研究与储备,不断开发出更多性能优异的现代玻璃材料来满足我国新兴产业发展的迫切需求。

参考文献 References

- [1] Graham B, Shuldiner A. *Corning and the Craft of Innovation* [M]. New York: Oxford University Press, 2001: 37-38.
- [2] Schott O. Studies on the Toughening of Glass [J]. *Minutes Proc Inst Civil Eng Other Sel Abst Papers*, 1880: LIX 437-440.
- [3] David L PYE. Editor's Note [J]. *Appl Glass Sci*, 2014, 5(2): 91-92.
- [4] Peng Shou (彭 寿). *Outline of New Glass* (新玻璃概论) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2013.
- [5] John C Mauro, Charles S Philip, Daniel J Vaughn, et al. Glass Science in the United States: Current Status and Future Directions [J]. *Appl Glass Sci*, 2014, 5(1): 2-15.
- [6] <http://www.most.gov.cn/>.
- [7] Sun Chuanyao (孙传尧), Yin Wanzhong (印万忠). 关于硅酸盐矿物的可浮性与其晶体结构及表面特性关系的研究 [J]. *Mining & Metallurgy* (矿冶), 1998, 7(3): 22-28.
- [8] Sun Chuanyao (孙传尧), Lv Yongxin (吕永信). 用络合浸蚀浮选法分离霓石和铁矿物 [J]. *Nonferrous Metals* (有色金属), 1982, 34(2): 42-51.
- [9] Zhang Qian (张 倩), Ji Ruonan (冀若楠), Zhang Liang (张亮), et al. 太阳能电池用减反射膜的制备及性能 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2012(31): 347-349.
- [10] <http://www.fpdisplay.com/news/2012-09/info-150128-746.htm>.
- [11] Mysen B O, Richet P. *Silicate Glasses and Melts* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [12] *Materials Genome Initiative for Global Competitiveness* [R]. White House: 2011.
- [13] Smedskjaer M M, Mauro J C, Sen S, et al. Quantitative Design of Glassy Materials Using Temperature-Dependent Constraint Theory [J]. *Chem Mater*, 2010(22): 5358-5365.
- [14] Smedskjaer M M, Mauro J C, Yue Y. Prediction of Glass Hardness Using Temperature-Dependent Constraint Theory [J]. *Phys Rev Lett*, 2010(105): 115503.
- [15] Smedskjaer M M, Mauro J C, Youngman R E, et al. Topological Principles of Borosilicate Glass Chemistry [J]. *Phys Chem B*,

- 2011(115): 12 930 – 12 946.
- [16] Mauro J C. Topological Constraint Theory of Glass[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 2011, 90(4): 31 – 37.
- [17] Mauro J C. Statistics of Modifier Distributions in Mixed Network Glasses[J]. *Chem Phys*, 2013(138): 12A522.
- [18] Inoue H, Masunoand A, Watanabe Y. Modeling of the Structure of Sodium Borosilicate Glasses Using Pair Potentials [J]. *Phys Chem*, 2012, B(116): 12 325 – 12 331.
- [19] Xiang Y, Du J, Smedskjaer M M, *et al*. Structure and Properties of Sodium Aluminosilicate Glasses from Molecular Dynamics Simulations[J]. *Chem Phys*, 2013(139): 044 507.
- [20] Kjeldsen J, Smedskjaer M M, Mauro J C, *et al*. Mixed Alkaline Earth Effect in Sodium Aluminosilicate Glasses[J]. *Non-Cryst Solids*, 2013(369): 61 – 68.
- [21] Wan Junpeng(万军鹏), Gu Zhenan(顾真安). 稀土离子掺杂钠钙硅玻璃的光学性能和光谱特性[J]. *Glass & Enamel(玻璃与搪瓷)*, 2014, 42(1): 5 – 11.
- [22] Rufflé B, Guimbretière G, Vacher R, *et al*. Glass-Specific Behavior in the Damping of Acousticlike Vibrations [J]. *Phys Rev Lett*, 2006(96): 045 502.
- [23] Rufflé B, Parshin D A, Vacher R, *et al*. Boson Peak and Its Relation to Acoustic Attenuation in Glasses[J]. *Phys Rev Lett*, 2008(100): 015 501.
- [24] Masatoshi Arai, René Vacher, Eric Courtens. Anharmonic Versus Relaxational Sound Damping in Glasses: I. Brillouin Scattering from Densified Silica[J]. *Phys Rev B*, 2005(72): 214 204.
- [25] Vacher R, Courtens E, Foret M. Anharmonic Versus Relaxational Sound Damping in Glasses: II. Vitreous Silica[J]. *Phys Rev B*, 2005(72): 214 205.
- [26] Ballato J, Dragic P. Rethinking Optical Fiber: New Demands, Old Glasses[J]. *Am Ceram Soc*, 2013, 96(9): 2 675 – 2 692.
- [27] Guignard M, Albrecht L, Zwanziger J W. Zero-Stress Optic Glass without Lead[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(2): 286 – 290.
- [28] Tao G, Abouraddy A F, Stolyarov A M. Multimaterial Fibers[J]. *Appl Glass Sci*, 2012, 3(4): 349 – 368.
- [29] Litzkendorf D, Grimm S, Schuster K. Study of Lanthanum Aluminum Silicate Glasses for Passive and Active Optical Fibers[J]. *Appl Glass Sci*, 2012, 3(4): 321 – 331.
- [30] Smedskjaer M M, Potuzak M, Guo X, *et al*. Compositional Control of the Photoelastic Response of Silicate Glasses[J]. *Opt Mater*, 2013(35): 2 436 – 2 439.
- [31] Pantano C G, Dove D B, Onoda G Y. Glass Surface Analysis by Auger Electron Spectroscopy[J]. *Non-Cryst Solids*, 1975(19): 41 – 53.
- [32] Hench L L, Clark D E. Physical Chemistry of Glass Surfaces[J]. *Non-Cryst Solids*, 1978(28): 83 – 105.
- [33] Leed E A, Pantano C G. Computer Modeling of Water Adsorption on Silica and Silicate Glass Fracture Surfaces[J]. *Non-Cryst Solids*, 2003(325): 48 – 60.
- [34] Pantano C G. What Do We Know about Glass Surfaces? [C]// *61st Conference on Glass Problems: Ceram Eng Sci Proc*, 2009(244): 137.
- [35] Smedskjaer M M, Mauro J C, Sen S, *et al*. Impact of Network Topology on Cationic Diffusion and Hardness of Borate Glass Surfaces [J]. *Chem Phys*, 2010(133): 154 509.
- [36] Mauro J C, Ellison A J, Pye L D. Glass: The Nanotechnology Connection[J]. *Appl Glass Sci*, 2013, 4(2): 64 – 75.
- [37] Land W H, Beall G H. *Glass-Ceramic Technology, 2nd Edition* [M]. Hoboken: Wiley, 2012.
- [38] Zanotto E D. A Bright Future for Glass-Ceramics[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 2010, 89(8): 19 – 27.
- [39] Komatsu T, Honma T. Optical Active Nano-Glass-Ceramics[J]. *Appl Glass Sci*, 2013, 4(2): 125 – 135.
- [40] Jones J R, Clare A G. *Bio-Glasses* [M]. West Sussex: Wiley, 2012.
- [41] Hench L L, Day D E, Land W H, *et al*. Glass and Medicine [J]. *Appl Glass Sci*, 2010, 1(1): 104 – 107.
- [42] Erol-Taygun M, Zhengand K, Boccacchini A R. Nanoscale Bioactive Glasses in Medical Applications[J]. *Appl Glass Sci*, 2013, 4(2): 136 – 148.
- [43] Izquierdo-Barba I, Salinasand A J, Vallet-Regi M. Bioactive Glasses: From Macro to Nano[J]. *Appl Glass Sci*, 2013, 4(2): 149 – 161.
- [44] Rahaman M N, Day D E, Sonny Bal B, *et al*. Bioactive Glass in Tissue Engineering[J]. *Acta Biomater*, 2011, 7(6): 2 355 – 2 373.
- [45] Fu Q, Saiz E, Rahamanand M N, *et al*. Bioactive Glass Scaffolds for Bone Tissue Engineering: State of the Art and Future Perspectives[J]. *Mater Sci Eng C*, 2011, 31(7): 1 245 – 1 256.
- [46] Hench L L, Thompson I. Twenty-First Century Challenges for Biomaterials[J]. *R Soc Interface*, 2010(7): S379 – S391.
- [47] Yao Y, Watanabe T, Yano T, *et al*. An Innovative Energy-Saving In-Flight Melting Technology and Its Application to Glass Production[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2008(9): 025013.
- [48] Watanabe T, Yatsuda K, Yao Y, *et al*. Innovative In-Flight Glass-Melting Technology Using Thermal Plasmas[J]. *Pure Appl Chem*, 2010, 82(6): 1 337 – 1 351.
- [49] Henager S H, Hrma P, Swearingen K J, *et al*. Conversion of Batch to Molten Glass, I: Volume Expansion[J]. *Non-Cryst Solids*, 2011(357): 829 – 835.
- [50] Hrma P, Marcial J, Swearingen K J, *et al*. Conversion of Batch to Molten Glass, II: Dissolution of Quartz Particles [J]. *Non-Cryst Solids*, 2011(357): 820 – 828.
- [51] Pokorny R, Pierceand D A, Hrma P. Melting of Glass Batch: Model for Multiple Overlapping Gas-Evolving Reactions[J]. *Thermochim Acta*, 2012(541): 8 – 14.
- [52] Beerkens R G C, Schaaf V J. Gas Release and Foam Formation during Melting and Fining of Glass[J]. *Am Ceram Soc*, 2006, 89(1): 24 – 35.
- [53] Feng Z, Li D, Qin G, *et al*. Study of the Float Glass Melting

- Process: Combining Fluid Dynamics Simulation and Glass Homogeneity Inspection[J]. *Am Ceram Soc*, 2008, 91(10): 3 229 - 3 234.
- [54] Müller-Simon H. Fining of Glass Melts[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2011(73): 337 - 361.
- [55] Peng Shou(彭寿), Cao Zhiqiang(曹志强), Wei Xiaojun(魏晓俊), *et al.* 全氧燃烧在超白压延玻璃生产中的应用及其澄清机理研究[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), 2014, 33(1): 175 - 180.

(编辑 惠 琼)