

裝飾材料專輯

(二) 玻璃制品

建筑材料科学研究院技术经济情报咨询服务中心

一九八五年九月



目 录

1. 以乳浊玻璃为基的 新型装饰材料制品………常启宗译	1
2. 彩色浮法玻璃的制 造方法………郑青译、常启宗校	8
3. 装饰陶瓷砖的锌分 相微晶玻璃涂层………常启宗译、王礼云校	15
4. 装饰玻璃板的制造 方法………邸雁冰译、常启宗、王礼云校	23
5. 制造硬质板和彩色板的 烧结玻璃………邸雁冰译、常启宗校	27
6. 建筑玻璃制品新的生产 方法………常启宗译、龚方田校	31
7. 彩色装饰玻璃板及其生产 工艺………王海凤译、王礼云、常启宗校	37
8. 室内装饰金星玻璃………常启宗译	40
9. 制造饰面材料的方法……邸雁冰译、王礼云、常启宗校	44
10. 装饰玻璃制品的制法……钱 均译	47
11. 装饰玻璃………郑青译、常启宗校	51
12. 装饰玻璃板的制造工艺……安时天译	53

1 3.	电化学着色对玻璃化学 稳定性的影响.....常启宗译	56
1 4.	生产装饰材料用的金星 玻璃.....常启宗译	59
1 5.	装饰玻璃板的生产方法.....王海凤译、王礼云、常启宗校	63
1 6.	玻璃或镜子装饰制品的 表面美化涂饰.....钱 均译	67
1 7.	镜面装饰玻璃制品的 制造工艺.....安时天译	70
1 8.	玻璃.....邸雁冰译、常启宗校	73
1 9.	金星玻璃.....邸雁冰译、常启宗校	77
2 0.	金星玻璃.....邸雁冰译、常启宗、王礼云校	80
2 1.	金星玻璃.....邸雁冰译、郑菊芳校	85
2 2.	金星玻璃.....邸雁冰译、常启宗校	87
2 3.	金星玻璃.....常启宗译	90

以乳浊玻璃为基的新型装饰材料制品

最近十年来，苏联研制成许多墙壁内外镶面和地板铺面装饰材料。这些新型材料大部是艺术建筑玻璃制品，在世界各国玻璃制品中还未见到过，如金星玻璃做的装饰板、用《密切里查舞》形式雕装的建筑玻璃和其他等。

这些材料大多数以不透明或乳浊玻璃为基制成，并且大部份是由玻璃态相、气相和结晶相结构组成。按照结构组合状态和结构成份分布，基本上可分为三组。

第一组——非晶态材料，它是以乳浊非晶态玻璃为基制成的，用两种或者两种以上具有可见光折射系数值的玻璃成份配合起来保证这种材料的不透明性。这种材料根据它的多相性成份乃是《玻璃在玻璃中》《Cmekso h Cmekre》的系统。由于热处理的结果，玻璃的乳浊过程引起了分相，通过向玻璃熔体中加入玻璃粉料或者玻璃碎片，用压制或者烧结的方法制得非晶态材料。这种材料包括玻璃板、铺地马赛克砖、人造大理石、斑纹玻璃及玻璃碎片。

第二组装饰材料——多相非晶态材料，它是以玻璃和煤气空气混合气体为基而制得的。用玻璃和陶瓷的生产方法，或者用玻璃陶瓷的综合工艺来制取。这种材料包括铺地马赛克砖、泡沫玻璃、泡沫装饰制品、乳石、用玻璃粉末烧成的马赛克砖等。

第三组装饰材料——多相玻璃结晶材料，它是以玻璃相和结晶相为基制得的。这个组又分两类：（a）非晶相占多数的结晶

材料，(b) 结晶相占多数的玻璃结晶材料。(b)类又分为结晶相或者非晶形相体积均匀分布和不均匀分布的两种材料。

这些材料的物理、化学、机械、装饰和其他使用性能基本上与玻璃相和结晶相的形状、数量，与结晶相的微粒尺寸以及相体积的分布有关系。装饰材料的外表面也可能是玻璃态的，也可能是结晶态的。在玻璃液中结晶相不论是作为乳浊剂、填料或者是着色剂专门加入，或者是由于热处理的结果来形成，都改善了装饰材料的技术指标。第三组材料用玻璃、陶瓷、硅微晶玻璃和其他工艺方法来生产。

第一组材料现在制品种类很多：有乳浊玻璃砖、Супран、玻璃晶体材料、Гекагум、矿渣微晶玻璃、玻璃硅板、金星玻璃砖等。

某些形状的装饰材料如人造玻璃大理石、马赛克铺地砖、玻璃碎片在上面分类的各组中都有。这种情况用组成结构材料成份的不同性能来说明。例如卡卢日斯基玻璃厂生产的马赛克砖的结构是由不均匀的玻璃态微相组成，列宁玻璃厂生产的马赛克砖的结构是由细小分散的氟化物相组成，列宁格勒《胜利》生产联合公司生产的马赛克砖的结构是由玻璃相和气相组成。

某些形态的新型装饰材料现在正处于开发阶段，按上面所规定的分类不好加以归纳。它们处于这些基本类的中间状态，例如泡沫微晶玻璃、泡沫玻璃硅板等。

在所提到的分类中，不包括玻璃的独立形态，这种形态玻璃的不透明性或者色散决定于玻璃表面的特别状态，其中包括以表面是波纹和毛面状的不透明玻璃为基制成的材料。按照相成分这种材料通常是均质的。花纹毛玻璃、玻璃砖和其他形态的玻璃型

材等都属于这一类。

铺地马赛克砖的用途是极其广泛的，大多数工厂是用氟化物乳浊玻璃来制这种马赛克砖的。

现在国家玻璃科学研究院已研究出一种新的乳浊方法，並且已经推广到工业生产中去，即不断地向玻璃液中加入颗粒状材料或者是煤气空气混合气体或者是靠玻璃的分相过程来进行乳浊。

在加里宁、萨拉瓦特和其他一些玻璃厂是用氧化铝来乳浊玻璃液，也可能用石英砂和珠光石。而最有效的方法是在玻璃液中加入玻璃碎粉，这种碎玻璃和基础玻璃液可见光的折射系数不同，能很好地改善马赛克砖的表面质量。

利用所限定的搅拌白色和有色原始玻璃熔体的方法，能够制得大理石型材料。经过研究已经掌握了新型装饰材料的生产方法。如人造玻璃大理石（它是用不透明玻璃制得的一种玻璃砖），具有大理石的色彩，用连续压延的方法生产。生产这种大理石的成分所需原料价廉而且广泛，如石英砂、石灰石、白云石等，但不能用有毒的挥发性的物质。

但是生产这种大理石动力消耗较大，而且有自身的工艺特性，在生产温度范围内，玻璃具有较大的析晶能力，很低的工作粘度，最高熔化温度为 $1580—1600^{\circ}\text{C}$ ，给料机温度为 1480°C ，熔化区玻璃液的单位生产率是很低的。

现在克尔钦斯基和列宁玻璃厂已掌握了玻璃大理石的生产技术，前者年产量为14万平方米，而后者为12万平方米（乳浊剂为氟化物）。

莫斯科门捷列夫化学工艺学院最近3—5年中对乳浊玻璃低碱分相成份顺利地进行了综合性的研究。确定采用不大量

碱性氧化物 K_2O 和强化剂 P_2O_5 就大大地扩大了 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系玻璃熔体的分相范围。

经过一系列研究，研制出了玻璃乳浊分相成分，作为基本组分、可利用冶金和化学工业的废料，还可利用各种含磷的组分——重过磷酸钙和普通磷酸钙、磷灰石浓缩物、磷钙石粉、安替比林、聚磷酸铵和钠以及其他组分。用这种乳浊玻璃成分在国家玻璃科学研究院图利斯基实验玻璃厂和《红五月》玻璃厂进行了实验性工业生产。

实验性生产说明，用连续压延法生产高钙成分的乳浊玻璃，原则上可行。厚 4—10 毫米，宽 500 毫米的玻璃带、压延速度为 60 米左右/时。在玻璃厚度方面乳浊均匀。作为基本原料可利用高炉矿渣、亚硫酸氢钠生产的废料制得各种颜色的玻璃大理石。在这种情况下，为了改善熔化和生产性能，同时要减弱生产温度范围内玻璃液的析晶性能，必须加入抑制添加料氧化磷。

国家玻璃科学研究院图利斯基实验玻璃厂利用高炉矿渣作为基本原料，生产了将近二万平方米的铺地马赛克砖，熔化性能得到改善，玻璃液的单位面积日产量为 1100 公斤/米²。

研制出的成份和玻璃晶体与玻璃硅板的综合工艺是新的装饰材料领域所取得的成绩之一，这些材料的色调近似甚至胜过花岗石和大理石。用这些艺术建筑材料的生产工艺能生产各种颜色花纹图案的制品。

经列宁玻璃厂与莫斯科门捷列夫化学工艺学院协作，第一批玻璃晶体板已研制出来。通过在耐火模型中熔化带色和乳浊的玻璃颗粒以及添加料——石英砂等制得玻璃晶体板（玻璃硅板）。

玻璃晶体板的烧结过程和表面的火抛光在热处理时进行。作为原

始材料可利用氟和氟磷酸盐乳浊玻璃粉和透明玻璃磷块。

玻璃晶体板(玻璃硅板)的规格为 600×400 ,
 600×200 , 400×300 , 300×200 ,
 300×150 毫米,厚度为15—20毫米。这种材料用来装饰楼房的墙壁和地板,同时还可把墙壁屏成各种图案和彩画。捷尔任斯基玻璃厂每年生产6万5千米²,列宁玻璃厂每年生产7千米²。这两个厂生产晶体板时考虑到了生态学和经济效益,并对各种颜色的玻璃废料进行了利用。

最近几年又研制成金星玻璃装饰板。它是属于玻璃结晶材料的类型,它们中间非晶态相占优势。金星玻璃中结晶相的数量不超过1·5—2%。但是目视时,反射光的光学效果好像结晶相占优势。闪烁火花金星效应的出现,是晶体膜反射边缘光谱特性和玻璃模压结合的结果。

金星玻璃的生产工艺是汽车玻璃科学研究所、第聂伯罗夫和莫斯科化学工艺学院研制成的。门捷列夫化学工艺学院生产出了低碱金星玻璃。生产这种玻璃的基础原料可利用传统的玻璃料和各种工业废料:如冶金矿渣、其中包括铬的浓缩物——高炉铬铁合金矿渣和熔炉矿渣。赫尔松斯基玻璃制品厂(也叫汽车玻璃厂)已经生产这种金星玻璃板。

最近又制成了新型的金星玻璃:光谱可是区透明金星玻璃和乳浊的深棕色的近似自然《金色砂》型的金星玻璃。

所取得的成就之一是确立了综合性的理论研究基础,并创立了玻璃结晶材料——矿渣微晶玻璃新品种的工业生产工艺,即利用冶金高炉矿渣来生产。

在世界性的开发研究中，苏联首先工业生产出了矿渣微晶玻璃。1968—1982年共生产了1千3百万米²。获4千7百万卢布的经济效益。其中9百万平方米平板玻璃，4百万平方米压延玻璃。每年生产1百多万白色和灰色的压延平板矿渣微晶玻璃和模压微晶板。汽车玻璃研究所和门捷列夫化学工艺学院在改进矿渣微晶玻璃工艺和创造新品种——装饰矿渣微晶玻璃（表面具有各种色彩）方面进行了大量研究工作。这种装饰矿渣微晶玻璃年产量为3万平方米。

现在苏联的学者们正利用苏联南部、俄罗斯中部、乌拉尔、西比里的高炉矿渣，镍铜有色金属矿渣、炼钢转炉矿渣、热电站粉煤灰和矿渣以及其他化学工业生产的矿渣来生产微晶玻璃。

今后的研究任务是在高炉渣和充足原料的基础上研究玻璃的定向析晶过程并对其进行调节，创造玻璃结晶装饰材料的新品种——Cu₂Рах。利用矿渣微晶玻璃定向析晶的基本法则，门捷列夫化学工艺学院研制出了新的装饰材料——花岗石、大理石、碧石。

门捷列夫化学工艺学院和《俄罗斯建筑玻璃》计划处设计和创造了Cu₂Рах机械化工业生产流水线工艺，现在已被许多工厂采用。

国家玻璃科学研究院又已研制成玻璃陶瓷砌面砖。这是一种里为陶瓷层、表面为装饰玻璃层组成结构的新型饰面材料。很像表面具有油画图案的玻璃硅板。玻璃陶瓷砌面砖以碎玻璃为基础原料、用陶瓷生产工艺方法来生产。

现在工业生产的人造铸石制品种类很多，但大多数为深色。这就限制了它的应用范围。国家玻璃科学研究院研制出低铁淡色

gekaum铸石成份。这种铸石制件具有高度的耐磨性、热稳定性，总的来说化学稳定性好，用途甚广。

装饰用玻璃碎块和玻璃晶体块是最有用处的装饰建筑材料。除了对各种楼房和纪念性的建筑物进行艺术装修外，还可作沥青混合料和混凝土的填料。最近又制成玻璃晶体铺路材料，它可代替砾石，它的基本原材料是石英砂和矿渣。国家玻璃科学研究院图利斯基玻璃厂已经掌握了这种材料的生产技术。

莫斯科建筑科学研究所又研制成新的泡沫饰面材料，它具有一系列重要性能，其中之一是装饰质量高，隔热性能和隔音性能优良。多马诺夫联合工厂已经掌握了这种材料的生产工艺，每年生产3万5千平方米。

最近几年所研制成的这些装饰材料，成份无毒不挥发原料便宜，而且冶金、化工、玻璃工业的废料都可利用。

常启宗译

彩色浮法玻璃的制造方法

本发明谈的是玻璃板的着色方法。在这个被称为扩散着色的方法，银离子扩散到玻璃板的表层中，并在表层上受到金属离子还原的作用使玻璃板着色。

通过银离子扩散和金属离子起还原作用的方法着色玻璃板的广泛概念早已在一些专利报导中体现。例如，日本专利N O 5，48(1973)—43714和48(1973)—43715中指出，硫酸银、硝酸银和氯化银等一类的银盐呈胶状附着玻璃表面上，其中还包括扩散到表面层的还原离子，经过加热后，银离子扩散到玻璃板的表层中，这样，扩散的银离子同早先扩散的金属离子发生还原反应，从而产生颜色。

然而，这些众所周知的玻璃着色方法在实际应用中却出现了难题和麻烦，这主要归结于银复合成分的化学和物理性能。首先，这些方法中所用的银复合成分感光性强，极易分解成灰色或是白色的物质；其次，这些银复合成分容易吸收水分潮解，或者是与银复合成分着色剂的其他组分发生反应，从而造成着色剂配制的困难；再者，这些银复合成分的化学稳定性差，由于玻璃板的加热使银复合成分产生热分解作用，致使玻璃板有时着色不均匀；而且，在加热以后，这些银复合成分会分解出腐蚀性的气体腐蚀玻璃板的着色表面，损坏玻璃板着色面的光洁度，另外，在加热过程中还会对窑炉产生极其有害的影响。

本专利就是要解决上面提到的有关着色方法的疑难问题，并推荐一种玻璃板着色的改进方法，这个方法在均匀着色时不会损

坏玻璃表面，而且在实际操作过程中也不会再有什么困难。

本专利提出的着色方法是把还原离子扩散到一个表层，从根本上说，是用扩散的方法把附着在玻璃板表面上的固态复合成分的银离子扩散到玻璃板表层中，并使扩散的银离子和早先扩散的金属离子进行还原反应。本方法有两个步骤：(1) 把着色剂涂在玻璃板表面，着色剂是含银氧化物的细粉（一般表达式子是 Ag_xWyO_z ）和过渡金属氧化物细粉的混合物；(2) 对涂有^{着色剂}的玻璃板加热，促使含银氧化物中的银产生电离作用并使离子扩散到上述的玻璃板表层中。在一般式子中 $x : y$ 的比率是 1 : 1 至 2 : 1， $y : z$ 的比率是 1 : 2 至 1 : 4。含银氧化物和过渡金属氧化物的重量比要求达到 1 : 5 至 1 : 20。

玻璃板表层中的还原的锡离子对扩散的银离子的还原作用对着色是十分有效的。根据本专利进行实际操作时，使用浮法玻璃比较适宜。由于玻璃板下表面与浮法生产中所用的熔融锡表面接触紧密，用这种生产法生产的玻璃板往往都含有锡离子，这种锡离子扩散到玻璃表层的深度约为 10~30 微米。尽管扩散的锡离子在非常薄的外表层中是 Sn^{4+} 状态，但是，它们主要是以 Sn^{2+} 的状态存在。

还可采用其他方法生产着色玻璃板，如使玻璃板表面与熔融的锡、铁、镍、或砷等金属接触，就可以使这些金属的离子扩散到玻璃板表层中，而制得彩色玻璃板。

本专利的主要特点就是把上述银—钨氧化物和一种过渡金属氧化物的混合物用作着色剂。这种银—钨氧化物的化学性能和物理性能都很稳定，因而比以前所采用的银复合成分要好得多。

过渡金属氧化物则有提高着色剂中的银热电离成离子作用的功能，并具有抗加热的着色剂剩余物粘着力的功能。作为过渡元素，V、Cr、Mn、Fe、Cu、W、Rh、Pd和Cd等都在选择范围内。在实际应用中，用这种胶状的着色剂效果较好，该着色剂是通过在一液体展色剂内均匀地分散含银氧化物和过渡金属氧化物的粉状混合物来配制的。

根据本专利的规定，玻璃板表面可以涂上均匀的和有光泽的着色剂。由于用的是化学稳定性好的着色剂，不可能出现因着色剂多余而分解造成着色的不均匀。另外，在玻璃表面加热时，该着色剂不会分解出腐蚀性的气体，因此根据本专利进行的着色处理不会使着色玻璃表面被腐蚀。这种方法对汽车风挡的透光度效果好。

在本专利中，适用于式子 $\text{Ag}_x\text{W}_y\text{O}_z$ ($x : y : z = 1 - 2 : 1 : 1 \sim 4$) 的任何一组氧化物均可使用。最佳的是复合成分 Ag_2WO_4 。

克分子比例 $x : y$ 的数限制在 $1 : 1$ 至 $2 : 1$ 的范围内，当 x (Ag) 的比例小于 $1 : 1$ 时就会达不到应有的着色效果，但是当 x 的比例大于 $2 : 1$ 时这种材料是很昂贵的。克分子比例 $y : z$ 的数限制在 $1 : 2$ 至 $1 : 4$ 的范围内，当 z (O) 的比例小于 $1 : 2$ 或大于 $1 : 4$ 时，就很难除去加热后的玻璃表面着色剂的残余物，当 z 的比例大于 $1 : 4$ 时着色效果也会差些。

根据本专利配制着色剂时，用式子 $\text{Ag}_x\text{W}_y\text{O}_z$ 表示的含银材料可磨成细粉来使用，这是因为(1) 把这种材料均匀地扩散在着色剂中是很容易的；(2) 由于这种材料比面积的增大，在同时使用一种过渡金属氧化物时，这种材料中所含的银的热电离成离子

也很容易。这种材料最好是粉末状的，根据比表面积测得的粒径不得大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，最好不大于 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

着色剂中还含有一种过渡金属氧化物，当温度增到 450 — 800°C 后原子价发生变化，借助电荷接收等方法保证上述含银氧化物中的银的部分电离。常用的过渡金属氧化物有 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 WO_3 、 Rh_2O_3 、 PdO 和 CdO 。一般来说，只选用其中一种，但在特殊情况下，两种或多种可同时混合使用。过渡金属氧化物也要磨成细末，其粒径最好不要大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

本发明的着色剂中，含银氧化物和过渡金属氧化物的混合比可根据玻璃板的所需色度或对可见光的透过度来调整。然而，该混合比要限制在 $1:5$ 至 $1:20$ 的范围内，因为当含银氧化物与过渡金属氧化物的比例小于 $1/20$ 时，就会出现色度不够，着色不匀的现象；而含银氧化物的比例大于 $1/5$ 时，由于含银氧化物和玻璃会起反应，玻璃表面加热着色剂残余物的去除就会有困难。

上面已说过，着色剂最好是混合成胶状来使用。至于实际使用的着色剂的液体展色剂，最好是把纤维素衍生物一类的有机聚合物和萜品醇、溶纤剂或卡必醇等类的有机溶剂共同使用。含银氧化物和过渡金属氧化物的混合粉末与这种液体展色剂混合搅拌，以取得均匀的扩散效果。调整混合粉末与液体展色剂的比例，要看其粘度是否达到所选择方法（将胶状着色剂涂在玻璃板面上）的要求。

把着色剂涂在离子扩散还原的那块玻璃板表面上，这样，无

论在整个玻璃表面或是在部分玻璃表面上形成彩色膜。在很多情况下，最适宜采用丝网印刷法把着色剂涂印在玻璃板表面。

经过干燥彩色膜溶剂蒸发后，玻璃要在适当的温度下加热（通常为450 ~ 800°C）。这样会产生两个结果：(1) 着色剂中的银分离并扩散到玻璃板表层；(2) 扩散的银离子受早先扩散的金属离子的还原作用，玻璃板表层就会得到着色。

而后，将玻璃板拿到室温下冷却，用水或其他适合的液体洗掉着色玻璃表面上的着色剂残余物。

下列非限定的例证就进一步说明了本专利提供的方法。

例证 1：

用均匀扩散混合物的方法来配制着色剂，这种混合物包括一份重量的含银氧化物（用式子 Ag_2WO_4 表示）细粉末和五份液体展色剂用 Cr_2O_3 细粉。这是纤维素与萜品醇的混合溶液，粉末混合比达到40%。

在一块300 mm × 300 mm试样上用丝网印刷法涂印上述的着色剂与早先玻璃表层含有并扩散的距锡不进行还原反应，

这样就在玻璃表面上形成薄的彩色膜，在60°C下干燥20分钟，最后，将试样放入—700°C的电烘干箱内30分钟，取出在室温下冷却，再用水洗去玻璃表面上着色剂的所有残余物。

因此，处理过的玻璃试样表面上就有一均匀的黄色彩膜，用混浊仪测得光谱可见区透射率为20.7%，而本例证中的原板玻璃透射率则为91%。

例证 2 和 3

在这些例证中，例证 2 中含银氧化物 (Ag_2WO_4) 和 Cr_2O_3

的重量比变为 1 : 9，例证 1 中为 1 : 20，除此以外，与例证 1 的操作程序基本是一致的。

例证 2 和 3 中所说的着色法均可，但是色度差，所以随着 Cr_2O_3 量的增加，着色玻璃板的透射率也变大，数据见下表。参照 1 和 2：参照 1 中 Cr_2O_3 含银氧化物之比减为 3 : 1，参照 2 中则增为 25 : 1，除此以外，与例证 1 的操作相同。

参照 1 中，对涂上了着色剂的试样进行加热处理会使着色剂残余物紧紧地粘在玻璃板表面上而难以去除，参照 2 中玻璃板着色不均匀。

例证 4：

对例证 2 稍加修改后，用 Ag_2WO_4 表示的氧化物就同在例证 2 中的含银氧化物 (Ag_2WO_4) 的位置上，结果很好。着色玻璃板的透射率见下表。

例证 5：

对例证 2 中的操作程序修改后， MnO_2 用来代替例证 2 中的 Cr_2O_3 ，这样得出的结果也很满意，透射率见下表。

	着色剂成分(重量比)	x : y : z	透光率 (%)	着色均匀度
参照1	Ag _x W _y O _z : Cr ₂ O ₃ 1 : 3	2 : 1 : 4	—	—
例证1	Ag _x W _y O _z : Cr ₂ O ₃ 1 : 5	2 : 1 : 4	20.7	均匀
例证2	Ag _x W _y O _z : Cr ₂ O ₃ 1 : 9	2 : 1 : 4	24.4	均匀
例证3	Ag _x W _y O _z : Cr ₂ O ₃ 1 : 20	2 : 1 : 4	28.6	均匀
参照2	Ag _x W _y O _z : Cr ₂ O ₃ 1 : 25	2 : 1 : 4	51.7	不均匀
例证4	Ag _x W _y O _z : Cr ₂ O ₃ 1 : 9	1 : 1 : 4	36.2	均匀
例证5	Ag _x W _y O _z : MnO ₂ 1 : 9	2 : 1 : 4	26.0	均匀

注：在例证1—5和参照2中，着色处理不会破坏玻璃表面的光洁度。

郑肯译自英国专利

2088848A

常启宗校