

玻璃彩色膜专辑

(一)

建筑材料科学研究院技术情报中心

一九八六年十月

目 录

1、建筑玻璃表面上的陶瓷涂层·····	安时天译 (1)
	郝德性校
2、用硬树脂对玻璃进行遮光和着色·····	高季秋译 (18)
	杨建军校
3、采用乙酰丙酮盐粉末在玻璃表面 喷涂氧化物薄膜·····	周庆宏译
	戴克攻校
4、热反射玻璃的制造方法·····	杨桂英译 (42)
	廖虹校
5、彩色玻璃及其生产方法·····	王海凤译 (51)
	朱跃武校
6、气相沉积法生产彩色膜玻璃·····	周庆宏译 (67)
	廖虹校
7、热射线反射膜·····	何英译 (75)
	郑英焕校
8、用化学处理方法着色玻璃表面·····	常启宗译 (85)
9、具有耐磨性能的玻璃·····	冯勇译 (91)
	戴克攻校
10、装饰制品的生产方法·····	周庆宏译 (97)
	杨建军校
11、部分着色弯曲玻璃板的制造方法·····	何英译 (107)
	周庆宏校

建筑用玻璃表面上的陶瓷涂层

1、前言

目前，通过表面处理赋予玻璃新功能的研究开发较为普遍，其目的是，改善玻璃的光学性能（反射性能、防止晃眼、散光）；电性能（导电性、绝缘性）；机械性能（强度、耐划伤性）；物理化学性能（防水、防雾）；化学性（耐风化性、耐腐蚀性）；色彩的性能（着色、工艺图案）等性能。因此，所采用的镀膜材料有氧化物，金属、有机物质等许多种类。

这种陶瓷涂层主要用于热反射玻璃，选择透过玻璃，彩色玻璃等方面。涂膜材料使用专用氧化物系介电体，半导体材料，到了近年，进行应用碳化物涂膜，氮化物涂膜的研究。

在本文，梗概叙述用于较大面积建筑玻璃的陶瓷涂层的应用，制造工艺，物性的现状与最近的发展概况。

2、光学特性的改善

因该领域里的应用主要与太阳能的有效利用关系密切，所以实际上采用热反射玻璃及选择透过玻璃。

2·1 热反射玻璃

2·1·1 热线反射膜

为在占96%左右太阳辐射能的可见光部分，近红外部分（图1），减轻建筑物内冷气设备的负荷和提高玻璃的反射吸收能，使用涂有金属氧化物膜、金属膜、金属胶体膜的热反射玻璃。其中，金属膜热反射玻璃的太阳辐射热遮蔽率最强，但从涂膜的机械、化

学稳定性考虑,采用平板玻璃时可用氧化物膜、胶体膜。

从理论上讲,金属膜是利用金属中的导电电子的波域内过渡,而氧化物膜,胶体膜,则利用单层膜的光干涉效果。因此,氧化物膜的反射率是随光学膜厚(膜的折射率 n_f $\times$ 膜厚 d)而变化的。即反射率随膜厚增大,但超过一定的膜厚,则反射率反而下降。

图2为作者所研究的实例,它们的关系从理论上讲, $n_f \times d = \lambda / 4$ (λ 是某一波长)时,最大反射率等于 $\{ (n_f^2 - n_g) / (n_f^2 + n_g) \}^2$ (n_g 是玻璃的折射率)热线反射膜的膜厚通常调整成能获得最大反射率的程度,其值约为 $500\text{\AA}$ 。

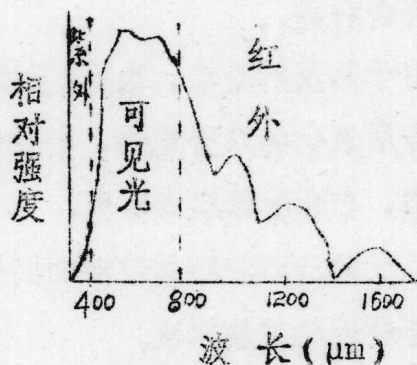


图1 太阳能的波长分布

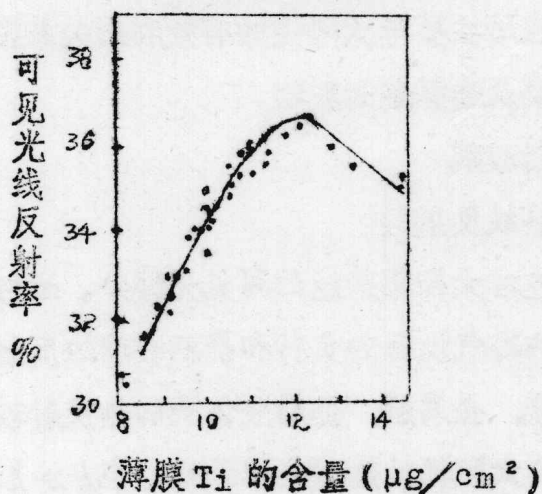


图2 TiO_2 膜中 Ti 含量与可见光反射率的关系

为获得高反射率，最好采用高折射率涂膜材料，但考虑到与玻璃的粘结强度，涂膜的致密度，物理耐久性，实际中只限于用 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 等材料。

2.1.2 制造工艺

表1 热反射玻璃的制造方法

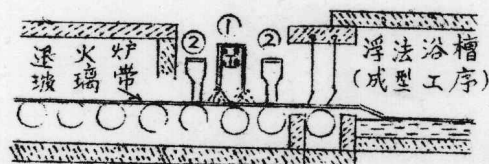
<方法>				
薄膜形成法	热分解法 {	喷涂法 {	在线 (on line) } <适用>	氧化物膜, 金属胶
			离线 (off line) }	体膜
			浸渍涂敷熔敷法.....	" "
			化学气相沉积法.....	氧化物膜, 金属膜
	金属离子交换法.....		金属胶体膜	
	化学浸镀法.....		金属膜	
	真空法 {	真空蒸镀法	金属膜, 氧化物膜	
	阴极溅射法			
	离子涂敷法			

如表1所示，氧化物系热线反射玻璃的制造方法大体上分成两种：①热分解法，②真空法，在实际生产中采用热分解法。真空法只在金属膜上涂敷氧化物保护膜中用。

制造 TiO_2 膜的设备有：用浸渍涂敷法的设备，而大部分是采用平板玻璃的制造工艺，在 $500^{\circ}C$ 以上的高温玻璃表面喷涂含有金属盐的方法（图3）。

作为金属盐，以往用卤化物，但从其膜表面的斑点和涂膜的致

密性考虑，目前主要使用 β -一二酮金属络合物。



①喷枪（在玻璃带横向往还运动）

②涂敷液热分解后的排气管道

图3 在浮法玻璃制造工艺中喷涂涂层的方法

从热分解法的反应机理上讲，金属盐的热分解特性，玻璃温度对涂膜特性影响较大。特别是，玻璃温度与涂膜的耐久性有关，起码要在 500°C 以上的温度下涂敷。另外，玻璃表面上的温度波动，除招致涂膜的斑痕外，在 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Co}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合膜中，由于 Fe 、 Co 、 Cr 各络合物的热分解特性不同引起混合比的不均匀，这些都招致外观色调不快感，因此，在溶液喷涂中，确保玻璃温度分布的均匀性是很重要的一个条件。

再者，迅速排除喷涂液热分解后的气体是保证涂膜耐久性的重要因素。其他如由于喷射罐行走轨迹引起的色调不均匀也要注意提防等等，提出了许多改善色调的方案。

2.1.3 性能

表2中表示，典型氧化物涂膜的性能，其性能是由于所使用金属盐的种类，涂膜的制造方法等带来较大的差异，同表中也列入使用十六烷基丙酮的各金属络合物，以图3的方法涂覆的结果，从这些结果看出，所有的氧化物膜比起玻璃具有 $10 \sim 100$ 倍的耐磨

原书缺页

原书缺页

强度。

在这些氧化物膜中单独作为热线反射膜的只有 TiO_2 膜，因为它具有美丽的银色反射色调。

表2 各种氧化物膜的性质

膜 材 料	光 学 特 性		耐 久 性		
	最高反射率 (%)	吸收率 (%)	耐酸性	耐碱性	耐磨性
TiO_2	36	1>	强	中	10
Fe_2O_3	42	5	弱	强	25
Co_2O_3	37	26	弱	强	15
Cr_2O_3	32	6	强	强	15

注：①作为单膜使用的 TiO_2 与其他膜对比耐久性

②耐磨性是用 CeO_2 粉末与毡在50克/厘米²载荷下往复研磨的摩耗深度($\mu\text{m}/\text{分}$)，玻璃为240微米/分。

对于太阳辐射热能的遮蔽效果，反射能或吸收能大的 Fe_2O_3 膜及 Co_2O_3 膜最好，但为改善化学耐久性需要添加 Cr_2O_3 。

表3及图4中表示了，目前在市场出售的热线反射玻璃的光学特性。近年，从节能角度考虑，广泛采用涂敷光吸收能大的 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 膜的热线反射玻璃。然而，Fe，Co系的氧化物膜与金属膜相比光吸收能小，且由于在近红外区的反射率低，所以对太阳辐射热的遮蔽率不如金属膜。

2 · 1 · 4 新热线反射膜

为提高对于太阳辐射热的遮蔽效果，进行了提高氧化物膜的反射，吸收能的试验。另外，也进行了与氧化物膜不同的氮化物、碳化物膜的研究。

表3 热反射玻璃的特性

涂 膜		可 见 光	太 阳 辐 射				制 造 方 法		
种 类	材 料		透 过 率 (%)	反 射 率 (%)	吸 收 率 (%)	透 过 率 (%)		反 射 率 (%)	热 遮 蔽 率 (%)
氧 化 物	Fe, Co, Cr	青 铜 色	43	34	24	48	28	45.5	溶 液 喷 射 法
	(※)	"	17	35	45	25	30	62.9	"
	Ti	银 色	64	33	13	62	25	34.5	"
	"	(※)	40	32	27	48	25	44.7	"
	"	"	58	40	10	60	30	37.3	浸 渍 法
金 属	Au	金 色	35	32	55	22	33	73.2	真 空 法
	Cr+SiO ₂	银 色	14	33	59	16	25	68.1	真 空 法
	Cu+Ni	茶 褐 色	20	38	40	10	50	79.2	化 学 浸 镀
	Si	" (淡)	34	52	17	45	38	50.4	C V D 法
胶 体		青 铜 色	34	27	34	50	16	40.8	离 子 扩 散 法
浮 法 平 板 玻 璃		—	89	8	14	79	7	17.2	

1) ※ 以热线吸收玻璃(灰色)为基础。

2) 热遮蔽率, 使用窗玻璃时, 膜及玻璃吸收太阳辐射热的73%留在室外侧, 27%再辐射至室内侧, 按下式计算:

热遮蔽率 = 太阳辐射反射率 + 0.73 (太阳辐射吸收率)

3) 玻璃总厚度6mm。

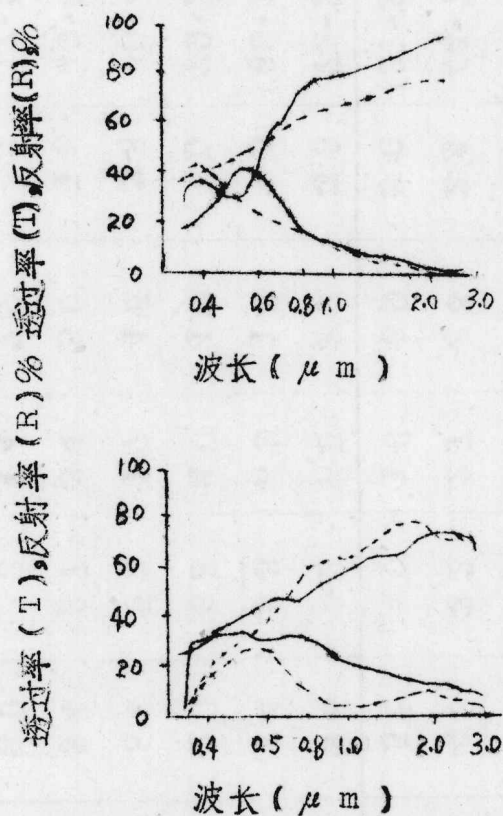


图4 各种热线反射膜的分光透过率(T),
分光反射率(R)

对于氧化物膜的反射性能, 有着眼于由形成膜的条件研究涂膜折射率变化的实例4.5. 目前, 由EB蒸镀 TiO_2 为最初物质的高折射膜($n=2.62$)⁵, 最引人注目. 另外, TiO_2 , SiO_2 , MgF_2

等电介质中分散金属粒子(该粒子比光波波长小 $n + \text{\AA}$)的金属陶瓷膜(陶瓷与金属的混合膜)也很重视6.3。这些膜,能够由金属添加剂(metal dope)提高可见光区的光吸收,为此,用易于形成贵金属类如岛状结构的Sn、Pb。然而,在金属陶瓷中,伴随添加量,机械、化学耐久性下降是难于解决的一个问题。

近年,对不同于氧化膜的TiN、CrN、SiC等非氧化物陶瓷膜的性能进行研究(8, 9, 10)。其中,具有黄金色系反射色调的TiN膜及具有银色的CrN膜很受注目, TiN膜是由有机钛化合物和NH₃气的减压化学气相沉积法形成,但玻璃板温度在1000℃以下时,获得优良光泽、耐久的表面是很困难的。然而据最近的报导:以钛烷基酰胺为最初物质,由减压化学气相沉积法在玻璃板温度为600~650℃下制得牢固的TiN膜(10)。再者,往反应室打入N₂、H₂气的离子镀膜法,在玻璃板温度500℃条件下形成耐久性能优异的TiN硬膜(9)。

图5里,由离子镀膜法形成的TiN膜(8)的反射特性与Al膜的对比图,它在绿—黄色波长区的反射能稍微小,近红外区的反射能大,且具有热线反射膜独特的特性。近年,离子镀膜装置技术也取得较大的进展,也出现7ft×12ft大型装置(11),期望开发出具有新功能的热线反射玻璃。

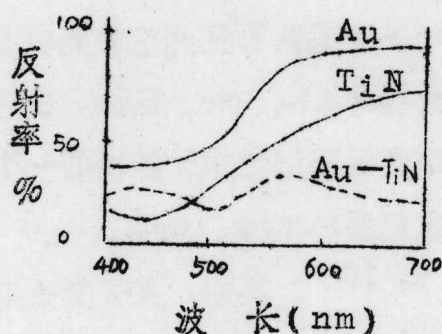


图5 Au、TiN、Au-TiN的分光反射率⁽⁸⁾

2.2 选择透过膜玻璃

2.2.1 选择透过膜

因它具有能透过太阳辐射能，且能反射从吸收热物体再放射的热（红外线）的特性，所以可以减轻建筑物的暖气设备负荷。从特性上讲，可望从太阳能分布至波长 1.8 微米以下为透明，超过此波长范围反射能大。作为涂膜材料实际应用 SnO_2 ， In_2O_3 的半导体膜。

从理论上讲，与金属膜一样，在导电电子的波段内过渡，因与金属相比半导体主要由于电子密度小，所以等离子波长出现于近红外区。因此，在红外区开始呈现金属的特性。

再者，就这种涂膜，为进一步提高其金属特性，也就是说，为提高在红外区的反射能，膜内添加杂质，提高导电电子的密度。作为常用的杂质，对于 SnO_2 膜为 Sb_2O_3 ，F；对于 In_2O_3 膜为 SnO_2 。

半导体膜的红外反射特性受这种杂质的种类、浓度的较大影响，

而且也依从于膜的厚度。图 6 是表示作者所研究过的一实例，对于 SnO_2 膜，通常，需要能使反射率达到饱和的膜厚 $3000\text{\AA}$ 以上。

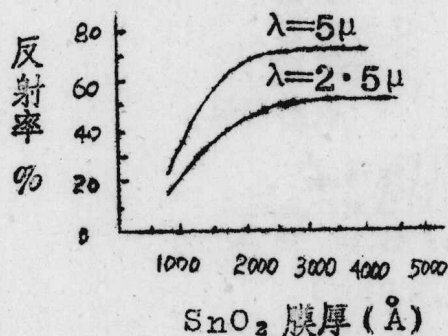


图 6 SnO_2 膜的膜厚与红外反射特性

2. 2. 2 制造方法

对 SnO_2 膜，有表 1 所示的所有的方法，很早以前所采用的方法是用 SnCl_4 的低纯度酒精喷涂方法。制造装置采用图 3 的方法。消除由于膜厚不均匀的彩虹色（干涉色的不均匀）是很重要的课题。图 7 是表示，对 SnO_2 膜彩虹色的识别灵敏度⁽²⁾，所以由于膜厚出现各式各样的反射色调，而且弄清了所需要的膜厚 $3000\text{\AA}$ 是最易于感觉到色调不均匀的区域。因此，对选择透过为目的制造的 SnO_2 膜，通常采用 $5000\text{\AA}$ 以上膜厚，以避免彩虹色缺陷。最近发表有用狭缝喷嘴的化学气相沉积法实现膜厚均匀化的值得重视的提案⁽³⁾。

除此之外，也在研究蒸镀法，阴极溅射法，但从制作膜的电及光学特性看，喷射法或化学气相沉积法为好。

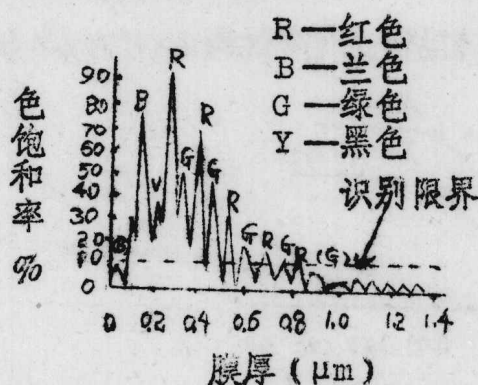


图7 SnO_2 膜厚和反射色调⁽²⁾

对于 In_2O_3 膜，通常采用蒸镀法⁽¹⁴⁾，阴极溅射法，也有电喷射法⁽¹⁶⁾，化学气相沉积法⁽¹⁷⁾研究的实例。关于真空法薄膜的制造装置及原理，有许多参考书籍，在本文不再重述，目前，围绕大面积，连续生产正广泛进行开发研究。⁽¹⁹⁾

2.2.3 性能与应用

SnO_2 膜， In_2O_3 膜作为透明导电膜用途较广，已确认的用途有：显象器的电极，面发热体，耐久性特性 SnO_2 膜比 In_2O_3 膜强，但光学特性 In_2O_3 比 SnO_2 膜强。图8表示光学特性比较例子。建筑用选择透过膜在日本很少使用，主要在北欧作温床用，除 Glaverbel 公司，Bousois 公司外，还有 Flach

glass 公司已在市上出售。从耐久性角度考虑，涂膜材料全部用 SnO_2 膜，但期望其可见光透过率在75%以上，红外反射率（8微米）80%以上。通过在温室使用选择透过玻璃，能够节能25%。

还有各种设想，把半导体膜的导电性应用于建筑中，但目前实

用例子极少，仅仅在寒冷地区的工业用监视窗的防雾和防止高压电气装置操作间 四周窗户上的静电积蓄的用途中使用。

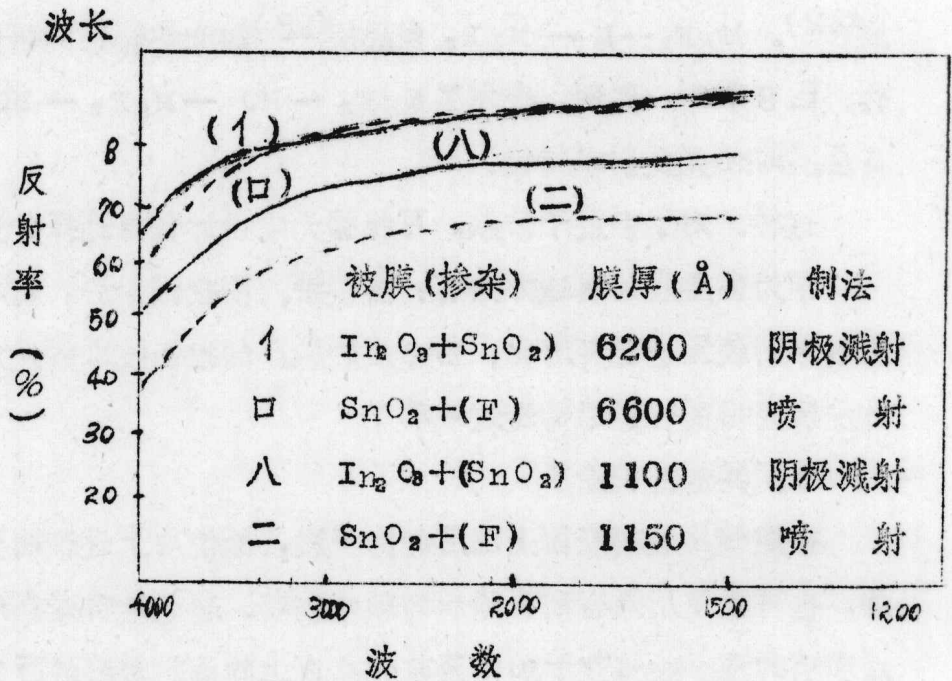


图 8、 SnO_2 膜， In_2O_3 膜的红外反射特性

2·2·4 多层膜的应用

多层干涉薄膜广泛应用于各种光学制品中，而且也进行建筑用玻璃的选择透过膜的开发研究(20)

从理论上讲，该膜是把高低折射率的介电体膜，根据光干涉原理相互层合而成。制膜材料使用 ZnS ($n=2.35$)， MgF_2 ($n=1.38$) 等。另外，代替高折射率介电体膜，用： In_2O_3 ， SnO_2 等半导体氧化物的多层膜如： $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2) -$