



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92111682.9

[51] Int.Cl⁵

C03C 17/245

[40] 公开日 1993 年 5 月 12 日

[22] 申请日 92.10.12

[30] 优先权

[32] 91.10.11 [33] GB [31] 9121581.4

[71] 申请人 卡拉顿·埃菲而士有限公司

地址 英国赫特福德郡

[72] 发明人 布赖恩·约翰·柯林斯

格雷厄姆·贝弗利·海英特

迈克尔·韦斯特利·海登

马丁·埃德蒙·克拉格斯

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 林蕴和

C03C 17/22 C03B 27/012

E04B 1/94

说明书页数: 7 ; 附图页数: 2

[54] 发明名称 耐火玻璃

[57] 摘要

通过在平板玻璃(2)的一个或两个表面上覆以在高达 900℃ 仍然稳定并附着于玻璃表面的薄涂层(1), 从而使平板玻璃(2)具有耐火性。最佳涂层物质是金属或硅的氧化物、氮化物、氧氮化物或氟化物, 或者金属硅化物。该平板经过加热然后快速冷却而钢化, 而且在淬火步骤之前对其边缘(3)研磨以去除其所有缺陷。



1. 一种耐火玻璃平板，其特征在于，该玻璃平板经过钢化淬火，至少在其一个主表面上覆有一薄的化合物涂层，该化合物涂层在温度高达 900 °C 仍然稳定并且附着于表面，因此这种涂层平板玻璃在高达 900 °C 的高温下不会破碎，在淬火之前玻璃平板的边缘经过研磨以去除缺陷。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃平板，其特征在于，所述的该涂层（或两个表面上的每一涂层）是金属或硅的氧化物、氮化物，氧氮化物或氟化物，或者是金属硅化物。

3. 如权利要求 2 所述的玻璃平板，其特征在于所述的金属氧化物是选用氧化锡，二氧化钛和铬的氧化物(chromium oxide)。

4. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的玻璃平板，其特征在于其两个主平面均覆以所述的涂层。

5. 按权利要求 1 或 2 或 3 或 4 的玻璃平板，其特征在于所用的硅酸盐玻璃(silica glass)经过加热至 615 °至 640 °C 然后快速冷却而淬火。

6. 厚度 4—8mm 的硅酸盐玻璃平板，该玻璃平板经过了加热到 615°C—640°C 然后快速冷却的钢化淬火，从而符合 BS 6206A 的破碎要求，在淬火之前，平板的边缘经过了研磨和抛光以去除缺陷，该平板的每个主表面上用溅射法覆以氧化锡的薄涂层，从而使平板在直至 900 °C 的高温下不会破碎，该涂层平板提供清晰的不受影响的透视。

7. 一种制造耐火玻璃平板的工艺方法，其特征在于在玻璃平板的一个或两个主表面上覆以薄的化合物涂层，该涂层在高达 900 °C 时仍然稳定并且附着于玻璃表面，玻璃边缘经过研磨和抛光，而且

在覆以涂层之前或之后玻璃经过钢化淬火,这样制造的涂层玻璃平板在 900 °C 高温下不会破碎。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于所述的涂层是用等离子体沉积法涂覆的涂层物质是某种金属或硅的氧化物、氮化物、氧氮化物或氟化物,或者金属硅化物。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其特征在于金属氧化物涂层是用溅射沉积法涂覆形成的。

10. 一种用于建筑物的耐火建筑单元,其特征在于该单元是将权利要求 1 至 6 中任一种的玻璃平板,安装在钢制或木制的耐火框架中并使用耐火的玻璃装配材料,该单元中的玻璃平板能提供清晰而不受影响的透视。

耐火玻璃

本发明涉及耐火玻璃。

在建筑物尤其是办公室和住房的设计和规划中，很重要的是应考虑如何防止火势的蔓延。目前用于建筑物的耐火玻璃产品主要有三种类型。第一种是其内部填有金属丝网或其他耐火物质的玻璃。填入的方法或是先置入玻璃熔体而后冷凝成的，或是层压进去的。这样当然降低了玻璃的透光性。虽然这种类型的玻璃受到高热和火焰易破裂，但其中的耐火物质(例如，金属丝网)却将玻璃部件保持原形并固定在原位，能防止火势蔓延，这一种类型玻璃产品的缺点在于，它不能阻止热量辐射到火场之外玻璃另一侧区域。第二种是一种透明玻璃。在英国标准(British standard BS476, Parts 20, 22)和其他标准规定的测试中，这种玻璃在受到高达 900 °C 的高温时，能至少半小时保持不破碎，因此能阻止火势蔓延，但是这种玻璃同样不能阻止热量辐射到火场之外玻璃另一侧的区域。第三种玻璃在受到高温(按 BS476 规定)时，也至少半小时不破碎，同时还能阻止强热辐射到火场之外玻璃另一侧的区域。这种产品是被制成玻璃和其他材料的一系列夹层结构，两者作用的结合防止了热的传递。

这第三种类型的玻璃(夹层产品)通常价格昂贵，而且比较沉重，而第一种类型的玻璃便宜得多，但不美观。第二种类型的玻璃具有良好的耐火性，价格却不一定很贵，同时也美观。

属于第二种类型耐火玻璃的现在有两种。其中第一种是硼硅酸平板玻璃。硼硅酸盐玻璃其本性是比较耐火的，但虽经淬火仍不能令人满意地钢化，因此达不到“安全玻璃”的某些要求(例如英国标

准 6206A 所规定的)。另外，硼硅酸盐玻璃比普通的硅酸盐玻璃(silica glass)贵。第二种是基于陶瓷的透明产品，该产品具有出色的耐火性能，但是光学性能很差，不适宜作为普通窗户或面板用玻璃的简单替换物。

如能提供一种以普通硅酸盐制成的属于上述第二种类型的(即透明性很好的)耐火玻璃的话，将是很有利的，因为它相对便宜而且有出色的光学特性。但是，硅酸盐基的玻璃(Silica based glass)其本身是耐火性差的，它处于高温时会破碎。而且它通过钢化淬火仍不能显著地改善其耐火特性，即在高温依然会破碎。

现在我们已发现能够从硅酸盐基玻璃制成上述的第二种类型的耐火产品。这样，我们就发明了一种用于建筑物的玻璃，尤其适用于那些必须阻止火势迅速蔓延以及同时给予标准“涂层”玻璃外观的场合。特别是我们已经找到一种较简单，而且经济地制造耐火玻璃的方法。

根据本发明，可提供一种耐火平板玻璃，它经过钢化淬火，并且至少在其一个主表面上覆有某种化合物的薄涂层，该涂层在高达 900 °C 的高温下仍然稳定并附着于玻璃表面，因此这种有涂层的玻璃在高达 900 °C 的温度下不会破碎。在淬火之前，玻璃平板的边缘经过研磨以去除缺陷。

本发明还提供了一种制造耐火平板玻璃的方法，它包括在平板玻璃的一个或两个主表面上覆以某种化合物的薄涂层，该涂层在高达 900 °C 时仍然稳定并且附着于玻璃表面。在覆以涂层之前或之后，玻璃边缘经过研磨，并且玻璃经过钢化淬火。得到的这种有涂层的平板玻璃在温度高达 900 °C 下不会破碎。

本发明进一步还提供了一种用于建筑物的耐火结构单元，该单元是使用耐火的安装玻璃材料，将本发明的平板玻璃装置于耐火的钢制或木制框架中，其中的平板玻璃则为建筑物提供清晰而不受影

响的透视。

在现有技术中有几种不同的方法在平板玻璃上形成涂层。除了众所周知的滤光玻璃等所用的方法外，在玻璃表面上形成含金属的涂层也为人们所知。GB—A—1524650 描述了用于窑炉门窗装置的其两面均覆有导电性和热反射性的氧化锡薄膜的钢化玻璃。这种双面涂层的玻璃平板能够反射红外线。然而这种类型的玻璃不透于耐火之用，因为遇到 900 ℃ 的高温时它会破碎。须知热反射性不等同于耐火性。一块玻璃可因其表面上的金属基热反射层而具有很好的热反射性，但其耐火性很差。GB—A—1565765 描述了一种在玻璃上制备氧化锡膜的方法。该方法是高温分解一种有机锡化合物，将分解的粉末悬浮于气态氟化合物载气中。如同在 GB—A—1524650 中一样，这种得到的涂层通过反射红外线而给予玻璃某些抗热的保护，但是，因为这种涂层玻璃在很高温度下会破碎从而使火势蔓延，因此它不适宜作为耐火玻璃应用于建筑物。

JP—A —57205343 描述了玻璃的一种表面处理，以便提高其光学特性，用于太阳能电池，液晶，激光等场合。其方法是先将玻璃表面用以油为介质的磨料进行抛光，然后进行热处理，再浸没于熔融 KNO_3 中以实现离子交换。接着覆以氧化铟薄膜。这种涂层玻璃的制法十分昂贵，而且不适于建筑物的耐火用途。

建筑物用的平板玻璃要能够耐火，所需要的是当它遇到邻近火焰的强热时，仍能保持完整而不裂成碎片，从而阻止火势的穿过性蔓延。我们发现，对于硅酸盐基的平板玻璃，通过三个特征某种新颖性的结合，能够使其具有出色的耐火性。如果这种结合少了一个特征，就不可能有很好的耐火性。

根据本发明的玻璃平板能提供清晰而不受影响的透视，因为涂层很薄而且其光反射很小。这样，我们就能做到使玻璃平板既耐火，而且在透视清晰度上没有什么损失，其方法是用一比较简单的过程

在玻璃平板的一面或两面上形成上述的透明薄涂层，只要符合两个非常重要的进一步要求，即玻璃的边缘须经研磨，并且该平板玻璃须经钢化淬火。

至于采用何种种类的玻璃，这并不重要，但是我们倾向于使用那种用已获得著名专利的浮法(float line process)生产的并且已常用于家用和商业用途的普通玻璃(即硅酸盐基的玻璃)。玻璃平板的厚度也并不重要。我们通常使用 6mm 厚的平板，但是其他厚度也可使用，玻璃用标准技术切割，并且用标准方法(最好根据 BS—6206A)淬火(钢化)。此钢化淬火过程，就是将玻璃在炉子中以足够的时间加热至 615—640 °C，然后迅速冷却。淬火(钢化)过程本身已为人们所熟知，不需在此作进一步描述。淬火使玻璃产品中形成一种应力分布，并得到符合 BS6206A 的破碎图案。这个 BS6206A 是对于建筑物用平板安全玻璃和安全塑料的碰撞性能所作的规定。关于其进一步的细节可参阅该英国标准 6206A。

玻璃边缘经过研磨以保证没有诸如“毛刺”、“缺口”或“壳层”(“Chips ”or”Shells”)之类的缺陷存在。我们发现这是一个十分重要的步骤，若其边缘不经研磨，当玻璃处于高温时就会破碎。因此，将平板玻璃边缘的缺陷去除非常重要，而且还一步骤是在淬火步骤之前进行。

一般来说，当玻璃要通过淬火而钢化时，人们知道须事先对边缘进行粗磨以仅仅去除其相对较大的缺陷。这叫做“边缘加工”(edge arrising)。其研磨的程度低而且远没有达到本发明的要求。最好的话，在研磨之后，经研磨的边缘再经过抛光。按照惯例，玻璃边缘的抛光仅仅用于达到装饰效果，或者有时是为了使暴露于最终产品的边缘尽可能安全。例如在本发明中，研磨可用镶装金刚石的磨轮，而抛光可用纤维磨轮。因为去除所有边缘缺陷非常重要，所以在研磨抛光处理之后，必须检查边缘以保证符合本发明的严格要求。

本发明的涂层可以用任何一种方便的方式形成。但是我们愿意使用等离子体沉积法，例如：溅射、等离子体增强化学蒸汽沉积、化学蒸汽沉积、蒸发或离子束等离子体沉积。其中，溅射法通常是最方便的。这些方法已为人们所熟知，这里不作进一步描述。

涂层是直接形成于玻璃表面上。涂层物质的类别千差万别。我们认为在平常使用时以及能在防火条件下遇到的高温(例如为 900℃)时，仍然稳定且在此高温能牢固附着于玻璃表面的任何涂层物质都可使用。最佳的涂层物质有硅或某种金属的氧化物、氮化物、氧氮化物和氟化物，或者金属硅化物(包括可用两种或多种这些物质的混合物)。涂层物质的具体选择取决于诸如价格和所采用的施涂技术等因素。我们是使用氧化锡，用溅射法施涂。但是也可用其它种种涂层物质，包括铝、镍、铬、钛、铜的氧化物或其他化合物，以及诸如镍—铬合金之类的合金和不锈钢。

涂层的厚度最好控制在能达到所期望的耐火性的最小值。这样既经济，同时因为涂层越薄，对玻璃透明性的干扰也越小，这两者都是有好处的。通常，涂层厚度在 10 埃(10^{-10} 米)至 1 微米之间的范围，而且常常接近此范围的下限。由于涂层而造成的可见光透射的减少通常小于 10%。对氧化锡，其最小厚度最好约 10 埃。非常薄的金属氧化物涂层厚度的测量当然难以避免有误差，因此我们倾向于只给出数量级而不是其精确的数字。在任一具体情况下的最佳厚度可通过通常的尝试和实验而确定。我们认为，达到所期望的耐火性所需的最小厚度，对于所有可使用的涂层都是很相近的。

在本发明方法中，涂层可以在淬火步骤之前或之后施涂于玻璃。但是，边缘处理必须在淬火之前完成。因此，例如可以先进行玻璃平板边缘处理，然后淬火，最后施涂涂层；或者对已涂层的玻璃进行边缘处理，然后淬火。

本发明的玻璃平板可仅在其一面涂层(如果该面是暴露于火焰

的话)以获得其耐火性。但是,通常更为方便的是在玻璃平板的两面都施涂以涂层,从而在其最终使用时不存在安装方向上的限制。

本发明的玻璃平板主要用于建筑物结构以提供必要的耐火性。它们能用于外部或内部的窗户,例如内部的墙和屏障,或者用于其他配有玻璃的装置。通常,它们安装在金属制或木制的防火框架中,安装时使用合适的耐火的玻璃装配材料,例如条带等,使得整个装置具有所期望的耐火性。

为了更充分理解本发明,给出以下的实施例仅作为例示说明。对这些实施例可参阅相应的附图,其中:

图 1 是测试玻璃产品耐火性过程中炉温与时间的关系图;

图 2 是本发明耐火玻璃平板的一个具体实施例的剖面图;

图 3 是某一建筑单元采用本发明的耐火玻璃平板实例的平面视图,这里仅作为一个具体例子。

实施例 1

6mm 厚约 1m^2 的玻璃平板,经过边缘研磨和抛光以去除所有的边缘缺陷。然后将该平板在常规的淬火炉中加热然后急剧冷却,使其破碎图案能与 BS6206A 相符。接着,此钢化平板在真空 DC 磁控溅射设备中两面覆以氧化锡薄涂层。先在其一面涂层,然后再次通过设备在另一面上涂层。得到的涂层厚度大约 10 埃。

这种涂层玻璃具有 BS476 所要求的抗至少 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温而涂层不烧坏的性能。(英国标准 476 是叙述建筑材料和建筑结构的防火试验,其第 20 部分和第 22 部分则叙述非载重建筑结构单元耐火性的测试。欲知其细节,可参见 British Standards Institution 的有关出版物。)附图 1 表示玻璃测试过程中的炉温(玻璃温度实际上与之相同)。经此试验涂层仍保持完好。

附图 2 以剖面(但不按比例)形式显示本实施例的涂层玻璃平板。薄的氧化锡涂层 1 在平板 2 的两面都有,也显示了经过研磨和

抛光的边缘 3。图 3 则表示本发明的一个结构单元，该单元包括一个刚性的矩形钢制或木制耐火框架 10，在框架中安装本发明的耐火玻璃平板 11。玻璃安装材料 12 也是耐火的。这一单元当然可以单装或双装玻璃。

实施例 2

重复实施例 1 的操作过程，但是不采用边缘抛光步骤，即仅通过粗磨粗略地去除其锐利边缘，这样得到的涂层玻璃平板，其耐火性不能令人满意。温度上升时平板因受高热而破碎。

实施例 3

重复实施例 1 的操作过程，但使用其他金属和硅的氧化物、氮化物、氧氮化物和氟化物。得到的结果类似实施例 1。溅射硅的涂层是使用低频磁控装置。硅化物涂层使用时也有很满意的效果。

实施例 4

此例所述的结构单元(参见图 3)被制成 3m 见方(3m square)，经过耐火性的测试，它甚至在高于 900 °C 的温度下长达 30 分钟仍然保持完好。

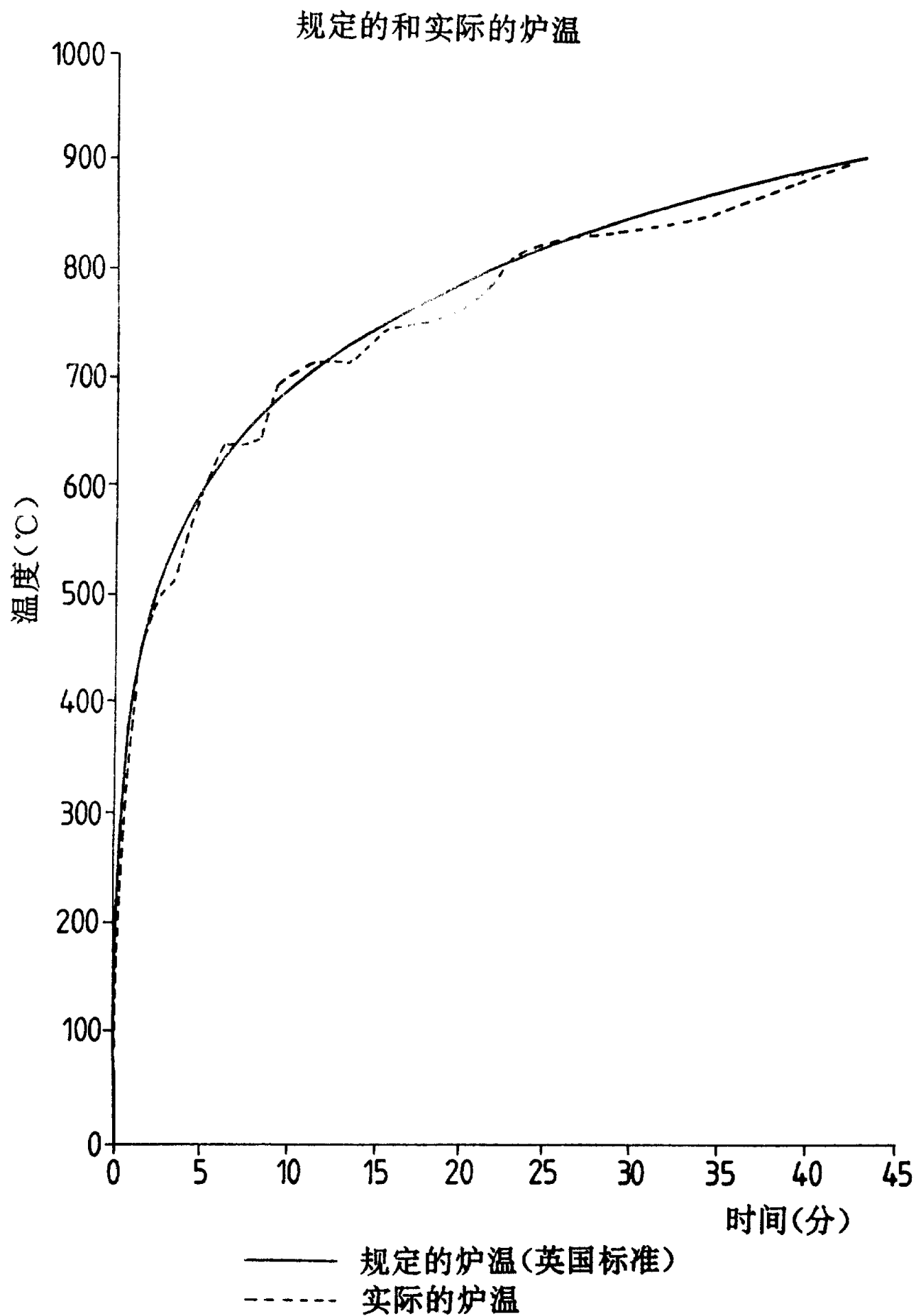


图 1

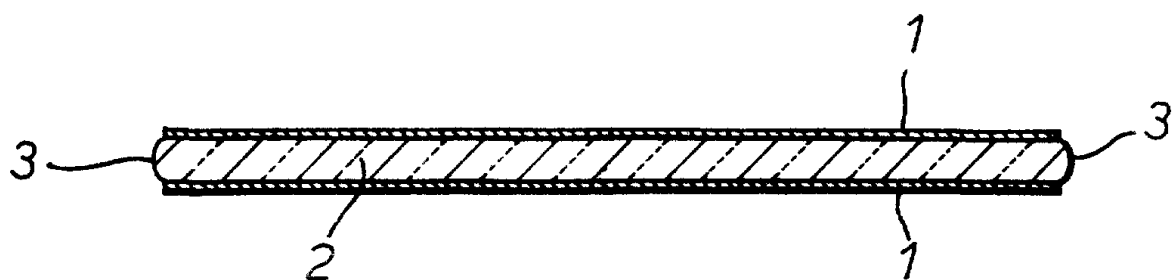


图 2

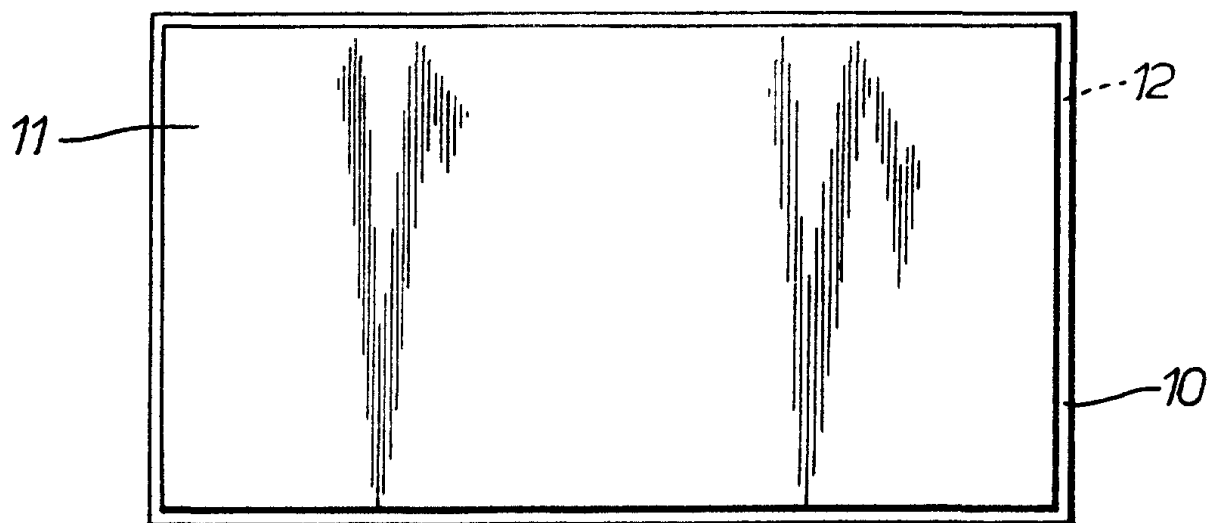


图 3