



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103663983 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310699062. 1

C03B 19/09 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 17

(71) 申请人 佛山市粤峇陶瓷技术创新服务中心

地址 528000 广东省佛山市禅城区华宝南路

13 号佛山国家火炬创新创业园 C 座 5

楼

申请人 蔡晓峰

(72) 发明人 蔡晓峰 于伟东

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

C03C 14/00 (2006. 01)

C03C 4/14 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种防静电平板玻璃的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及无机非金属材料技术领域,具体涉及一种防静电平板玻璃的制造方法。此方法包括如下步骤:步骤1)混料:将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为 24% ~ 50%,玻璃粉的质量份数为 50% ~ 76%;步骤2)熔制:将步骤1)制得的混合料均匀布撒在耐火模具中,所述模具上具有凹陷的模腔,模腔表面光滑并且模腔底面为平面,在窑炉中熔制,熔制温度为 1200℃ ~ 1600℃,得到熔融态的玻璃浆料;步骤3)冷却成型:待步骤2)制得的玻璃浆料在模具中冷却凝固后,继续冷却至常温即可将得到的防静电平板玻璃从模具中取出。

1. 一种防静电平板玻璃的制造方法,其包括如下步骤;

步骤 1) 混料:将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为 24% ~ 50%,玻璃粉的质量份数为 50% ~ 76%;

步骤 2) 熔制:将步骤 1) 制得的混合料均匀布撒在耐火模具中,所述模具上具有凹陷的模腔,模腔表面光滑并且模腔底面为平面,在窑炉中熔制,熔制温度为 1200℃ ~ 1600℃,得到熔融态的玻璃浆料;

步骤 3) 冷却成型:待步骤 2) 制得的玻璃浆料在模具中冷却凝固后,继续冷却至常温即可将得到的防静电平板玻璃从模具中取出。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述无机导电氧化物为导电氧化锡、导电氧化锌、导电氧化钛、导电氧化铁中的一种或多种混合。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述导电的钛酸盐为导电钛酸钡、导电钛酸铅中的一种或多种混合。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述步骤 2) 中使用耐火模具的材料为氧化铝、氮化硅、钨或钨的合金等。

5. 如权利要求 1-4 中任意一项所述方法制造的防静电平板玻璃可以进行、切割、磨削、抛光等机械加工。

6. 一种防静电平板玻璃的制造方法,其包括如下步骤;

步骤 1) 制造防静电玻璃熔块:首先将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为 24% ~ 50%,玻璃粉的质量份数为 50% ~ 76%;然后将制得的混合料布撒装入耐火匣钵中,再在梭式窑中熔制,或直接将制得的混合料直接输送入玻璃熔窑中熔制;熔制温度为 1200℃ ~ 1600℃,得到熔融态的玻璃浆料;最后将得到玻璃浆料水淬冷却,并破碎成颗粒,即可得到防静电玻璃熔块;

步骤 2) 熔制:将步骤 1) 得到的防静电玻璃熔块与普通玻璃熔块混合均匀,布撒在承载体上,然后入窑烧成,烧成温度为 1150℃ ~ 1300℃,烧成带保温时间为 60 ~ 120 分钟;

步骤 3) 冷却成型:冷却后,将承载体从窑中取出,然后将附着在承载体表面的防静电玻璃取下。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述无机导电氧化物为导电氧化锡、导电氧化锌、导电氧化钛、导电氧化铁中的一种或多种混合。

8. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述导电的钛酸盐为导电钛酸钡、导电钛酸铅中的一种或多种混合。

9. 如权利要求 6 所述方法,其特征在于,所述步骤 2) 中防静电玻璃熔块与普通玻璃熔块的质量比 $\geq 1:3$ 。

10. 如权利要求 6 所述方法制造的防静电平板玻璃,其特征在于,所述防静电玻璃熔块分散在防静电平板玻璃中,并在防静电平板玻璃中形成让电荷导通的通路。

一种防静电平板玻璃的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机非金属材料技术领域,尤其涉及玻璃及其生产技术,更具体地涉及一种防静电平板玻璃的制造方法。

背景技术

[0002] 静电是一种客观的自然现象,产生的方式多种,如接触、摩擦等。静电对一些敏感仪器和场所,可能会导致致命的危害。如静电在放电时产生的电磁效应(电磁干扰或电磁兼容性)会干扰精密仪器的正常工作,造成自动化设备的误动作;电荷的聚集可能产生尖端放电现象,可能烧毁精密仪器,产生的电火花可能引燃粉尘,造成爆炸事故。因此静电防护技术在如电子工业、石油工业、兵器工业、纺织工业、橡胶工业以及航天与军事领域都收到极大重视,力求寻求减少静电造成的损失。

[0003] 普通玻璃材料具有很高的电阻率,容易积聚电荷,这些电荷的积聚可能会带来如上述的多种危害。每年都有相关静电危害造成损失的报道,因此急需一种能解决以上问题的建筑材料。

[0004] 研究表明,当材料的体积电阻率超过 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 时,材料耗散电荷的能力明显减弱;从消除静电的角度考虑,材料的体积电阻率不应该高于 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 。当材料表面电阻为 $10^4 \sim 10^9 \Omega$ 时,积累的电荷会尽快地释放,从而达到防静电的效果。

[0005] 我们常见的普通玻璃在常态下是一种绝缘体,因而表面容易积聚电荷,积累静电。为此人们研发了很多生产防静电玻璃的工艺,例如在玻璃中加入导电离子,在玻璃表面附加导电膜等。在玻璃中加入导电离子主要用于制造固体电解质玻璃、导电浆料用防静电玻璃粉,以上主要应用是锂离子电池等;在玻璃表面附加导电膜主要用于制造防静电玻璃纤维以及具有表面导电能力的玻璃制品,其主要应用在平板显示领域,例如在平板显示中被广泛使用的 ITO (锡氧化铟) 玻璃。以上两种方式所制造的防静电玻璃成本高,而且使用范围基本固定,特别是 ITO 玻璃制造设备昂贵,需要等离子体溅射设备,并且制造的防静电玻璃仅在表面具有一层溅射形成的导电膜。以上两种方式制得的防静电玻璃均不适合用于作为建筑装饰材料。

[0006] 在建筑装饰材料中,玻璃制品占有很大的比例。随着生产技术和材料的进步,除了传统的建筑玻璃外,玻璃马赛克、微晶玻璃砖、微晶玻璃陶瓷复合板、抛晶砖、抛釉砖等新产品不断涌现,在建筑物内外装饰中发挥着越来越重要的作用。如果将防静电玻璃材料用于以上产品,则可以获得具有电磁屏蔽功能、防静电功能的建筑装饰产品,避免静电危害。为此人们不断研发具有适合批量生产,成本低廉的建筑用防静电玻璃及其制品。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提出一种廉价的防静电玻璃,其具有成本低廉,制造工艺简单等特点,而且可以将其或将其作为一种基础原料制造建筑装饰材料,能给人们提供舒适、健康的生活空间。而且以此种防静电玻璃作为材料,还能生产例如防静电平板玻璃、防静电

玻璃器皿、防静电玻璃马赛克、防静电玻璃熔块,防静电的玻璃微晶陶瓷复合板等防静电制品。

[0008] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:一种防静电玻璃,其至少是由质量份数为24%~50%的无机导电粉体和50%~76%的玻璃粉作为原料混匀后熔融冷却制得,所述无机导电粉体为无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物。

[0009] 进一步地,在上述防静电玻璃中,无机导电氧化物为包括但不限于导电氧化锡、导电氧化锌、导电氧化钛、导电氧化铁中的一种或多种混合。

[0010] 进一步地,在上述防静电玻璃中,导电的钛酸盐为包括但不限于导电钛酸钡、导电钛酸铅中的一种或多种混合。

[0011] 进一步地,在上述防静电玻璃中,玻璃粉可以是低温玻璃粉、普通建筑玻璃粉、器皿玻璃粉、微晶玻璃粉、玻璃熔块粉中的一种或多种组合。

[0012] 低温玻璃粉是指熔融温度较低的玻璃粉,例如铅玻璃粉;普通建筑玻璃粉是指门窗所用的平板玻璃废弃后破碎制成的粉料;器皿玻璃粉是指玻璃瓶、罐、杯、碟废弃后破碎制成的粉料;微晶玻璃粉是指微晶玻璃破碎后制成的粉料,玻璃熔块粉是指将熔融态的玻璃直接水淬冷却制得的块状物破碎成粉制成的粉料。另外,玻璃熔块也通常作为陶瓷生产的釉用原料,主要起作助熔剂和提高釉面质量作用,另外玻璃熔块也可以作为生产微晶玻璃陶瓷复合板的原料。

[0013] 当然,以上玻璃粉组分也可以采用矿物原料的形式加入,但熔融温度要高于1400℃。

[0014] 上述防静电玻璃可以制成防静电平板玻璃、防静电玻璃器皿、防静电玻璃马赛克、防静电玻璃熔块。

[0015] 本发明还提供一种制造防静电玻璃的方法,其包括如下步骤:

[0016] 步骤1)混料:将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为24%~50%,玻璃粉的质量份数为50%~76%;

[0017] 步骤2)熔制:将步骤1)制得的混合料在窑炉中熔制,熔制温度为1200℃~1600℃,得到熔融态的玻璃浆料;

[0018] 步骤3)成型冷却:将步骤2)得到的玻璃浆料成型冷却得到防静电玻璃制品。

[0019] 进一步地,在上述方法中,步骤1)中所使用的导电氧化物包括但不限于导电氧化锡、导电氧化锌、导电氧化钛、导电氧化铁中的一种或多种混合。

[0020] 进一步地,在上述方法中,步骤1)中所使用的导电的钛酸盐包括但不限于导电钛酸钡、导电钛酸铅中的一种或多种混合。

[0021] 进一步地,在上述方法中,步骤1)中将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀是采用干法混合的方式进行的。当然湿法混的方式也可以,不过需要增加一步将湿法混合后的混合料干燥的工序,这样会增大能耗。

[0022] 进一步地,在上述方法中,干法混合的设备为振磨机或干混球磨机,混和时间为 ≥ 30 分钟。

[0023] 在上述方法中,步骤2)熔制前,可以先将步骤1)混合均匀的混合料布撒于承载体

上,再进行熔制。如此,制成的防静电玻璃会随载体表面形貌而呈现不同形态,例如载体表面形貌为平面,则可以制成防静电平板玻璃;载体表面具有网格状的方格,则可以制成防静电玻璃马赛克。

[0024] 进一步地,在上述方法中,承载体的材质可以是耐火材料、陶瓷生坯体、陶瓷素烧坯体、高温金属中的一种。

[0025] 进一步地,在上述方法中,载体和混合料之间设有防粘层,这样烧结后,防静电玻璃就能很容易从载体上取下。防粘层的材料可以是氧化铝、莫来石、铝矾土、堇青石、碳化硅、氮化硅等耐火材料;具体地,可以将上述耐火材料球磨成浆料,涂覆在载体上,然后再布撒混合料。

[0026] 进一步地,本发明还提供一种制造防静电平板玻璃的方法,其包括如下步骤:

[0027] 步骤1)混料:将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为24%~50%,玻璃粉的质量份数为50%~76%;

[0028] 步骤2)熔制:将步骤1)制得的混合料均匀布撒在耐火模具中,所述模具上具有凹陷的模腔,模腔表面光滑并且模腔底面为平面,在窑炉中熔制,熔制温度为1200℃~1600℃,得到熔融态的玻璃浆料;

[0029] 步骤3)冷却成型:待步骤2)制得的玻璃浆料在模具中冷却凝固后,继续冷却至常温即可将得到的防静电平板玻璃从模具中取出。

[0030] 进一步地,在步骤3)冷却成型过程中还包括退火工序,将步骤3)得到的平板玻璃在480℃~540℃下退火1~2小时。退火可以消除玻璃种的应力,防止因应力集中造成的破碎损耗。

[0031] 以上制成的防静电平板玻璃可以进行后期的机械加工,包括切割、磨削、抛光等。

[0032] 当然除了以上方法外,还可以采用浮法、垂直引上法、平拉法、压延法等公知的制造平板玻璃工艺制备上述平板防静电玻璃。

[0033] 进一步地,本发明还提供一种制造防静电玻璃器皿的方法,其包括如下步骤:

[0034] 步骤1)混料:将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为24%~50%,玻璃粉的质量份数为50%~76%;

[0035] 步骤2)熔制:将步骤1)制得的混合料在窑炉中熔制,熔制温度为1200℃~1600℃,得到熔融态的玻璃浆料;

[0036] 步骤3)成型冷却:将步骤2)得到的玻璃浆料倒入成型模具中吹制成型,然后在500℃左右退火1~2小时,最后冷却,得到导电的玻璃器皿。

[0037] 进一步地,本发明还提供一种防静电玻璃熔块的制造方法,其包括如下步骤:

[0038] 步骤1)混料:将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉料混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为24%~50%,玻璃颗粒的质量份数为50%~76%;

[0039] 步骤2)熔制:将步骤1)制得的混合料布撒装入耐火匣钵中,再在窑中熔制,或直接将混合料输送入玻璃熔窑中熔制;熔制温度为1200℃~1600℃,得到熔融态的玻璃浆料;

[0040] 步骤3)成型冷却:将步骤2)得到玻璃浆料水淬冷却,并破碎成颗粒状即可得到防静电玻璃熔块。

[0041] 以上防静电玻璃熔块可以作为釉用原料,或直接布施于陶瓷坯体表面,形成具有防静电釉面层或玻璃层的陶瓷砖制品。

[0042] 在以上介绍的防静电玻璃、防静电平板玻璃、防静电平板玻璃的制造方法需要采用大量的无机导电粉作为原料,无机导电粉成本较高,因此所对应的产品成本也较高,不利于推广应用,为此这里介绍另外一种降低成本的方法,在新的方法中,将上述制备的防静电玻璃熔块作为原料来制造防静电玻璃。

[0043] 一种防静电玻璃的制备方法,其包括如下步骤:

[0044] 步骤1)制造防静电玻璃熔块:首先将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为24%~50%,玻璃粉的质量份数为50%~76%;然后将制得的混合料布撒装入耐火匣钵中,再在梭式窑中熔制,或直接将制得的混合料直接输送入玻璃熔窑中熔制;熔制温度为1200℃~1600℃,得到熔融态的玻璃浆料;最后将得到玻璃浆料水淬冷却,并破碎成颗粒,即可得到防静电玻璃熔块;

[0045] 步骤2)熔制:将步骤1)得到的防静电玻璃熔块与普通玻璃熔块混合均匀,布撒在承载体上,然后入窑烧成,烧成温度为1150℃~1300℃,烧成带保温时间为60~120分钟;

[0046] 步骤3)冷却成型:冷却后,将承载体从窑中取出,然后将附着在承载体表面的防静电玻璃取下。

[0047] 通过导电的防静电玻璃熔块与普通玻璃熔块混合均匀,在窑炉中以烧成温度为1150℃~1300℃,烧成带保温时间为60~120分钟的烧成制度下烧成,所制得的防静电玻璃的结构是防静电玻璃熔块与普通玻璃熔块相互混熔,防静电玻璃熔块在制成的防静电玻璃中相当于一个个导电桥,使得电荷可以通过其导通,从而达到放静电的目的。为了保证防静电效果,在上述方法中,普通玻璃熔块的质量≤防静电玻璃熔块质量的3倍。超过3倍,因防静电玻璃熔块在防静电玻璃中形成的导电桥较少,体电阻会超过 $10^9 \Omega \cdot m$,防静电效果较差或不具备防静电效果。

[0048] 进一步地,本发明还提供一种制造防静电玻璃马赛克的方法,其包括如下步骤:

[0049] 步骤1)混料:将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为24%~50%,玻璃粉的质量份数为50%~76%;

[0050] 步骤2)熔制:将步骤1)制得的混合料布撒入具有网格状方格模腔的由耐火材料或高温金属制成的模具中,再在窑炉中熔制,熔制温度为1200℃~1600℃,保温时间为1~2小时,得到熔融态的玻璃浆料;

[0051] 步骤3)成型冷却:待玻璃浆料在网格状的模具中成型冷却后取出,得到防静电玻璃马赛克成品。

[0052] 进一步地,为了降低上述方法制备防静电玻璃马赛克的成本,并增加玻璃马赛克的装饰效果,可以采用如下方法制备防静电玻璃马赛克:

[0053] 步骤1)制造防静电玻璃熔块:首先将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体

的质量份数为 24% ~ 50%, 玻璃粉的质量份数为 50% ~ 76%; 然后将制得的混合料布撒装入耐火匣钵中, 再在梭式窑中熔制, 或直接将制得的混合料直接输送入玻璃熔窑中熔制; 熔制温度为 1200℃ ~ 1600℃, 得到熔融态的玻璃浆料; 最后将得到玻璃浆料水淬冷却, 并破碎成粒径 ≤ 4 目的颗粒, 即可得到防静电玻璃熔块;

[0054] 步骤 2) 熔制: 将步骤 1) 制得的防静电玻璃熔块和普通玻璃熔块混合后布撒入具有网格状方格模腔的由耐火材料或高温金属制成的模具中, 再在窑炉中烧成, 1150℃ ~ 1300℃, 烧成带保温时间为 60 ~ 120 分钟;

[0055] 步骤 3) 冷却成型: 冷却后, 将模具体从窑中取出, 然后将形成的防静电玻璃马赛克从模具中取出。

[0056] 通过导电的防静电玻璃熔块与普通玻璃熔块混合均匀, 在窑炉中以烧成温度为 1150℃ ~ 1300℃, 烧成带保温时间为 60 ~ 120 分钟的烧成制度下烧成, 所制得的防静电玻璃马赛克的结构是防静电玻璃熔块与普通玻璃熔块相互混熔, 防静电玻璃熔块在制成的防静电玻璃马赛克中相当于一个个导电桥, 使得电荷可以通过其导通, 从而达到防静电的目的。为了保证防静电效果, 在上述方法中, 普通玻璃熔块的质量 $\leq$ 防静电玻璃熔块质量的 3 倍。超过 3 倍, 因防静电玻璃熔块在防静电玻璃马赛克中形成的导电桥较少, 体电阻会超过 $10^9 \Omega \cdot m$, 防静电效果较差甚至不具备防静电效果。

[0057] 进一步地, 本发明还提供一种制造具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板的方法, 其包括如下步骤:

[0058] 步骤 1) 制造防静电玻璃熔块: 首先将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉混合均匀, 制成混合料, 其中无机导电粉体的质量份数为 24% ~ 50%, 玻璃粉的质量份数为 50% ~ 76%; 然后将制得的混合料布撒装入耐火匣钵中, 再在梭式窑中熔制, 或直接将制得的混合料直接输送入玻璃熔窑中熔制; 熔制温度为 1200℃ ~ 1600℃, 得到熔融态的玻璃浆料; 最后将得到玻璃浆料水淬冷却, 并破碎成粒径为 ≤ 4 目的颗粒, 即可得到防静电玻璃熔块;

[0059] 步骤 2) 布施熔块: 在陶瓷砖坯体上布施步骤 1) 制造的防静电玻璃熔块和普通玻璃熔块的混合熔块, 其中普通玻璃熔块的质量为防静电玻璃熔块质量的 0 ~ 3 倍, 然后喷洒粘接剂将混合熔块固定, 并用辊子将布施的混合熔块压平;

[0060] 步骤 3) 入窑烧成: 在辊道窑氧化气氛烧成, 烧成温度 1200 ~ 1250℃, 烧成周期为 60 ~ 120 分钟;

[0061] 步骤 4) 抛磨加工: 将出窑炉冷却的制品进行磨边和抛光加工, 得到具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板。

[0062] 这里所说的普通玻璃熔块是指不导电没有防静电效果的玻璃熔块。

[0063] 和现有技术相比, 本发明制造的防静电玻璃廉价、工艺简单、易于实现, 而且可以用其作为原料制造丰富的建筑材料, 例如防静电平板玻璃、防静电玻璃马赛克、防静电玻璃熔块、有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板等。

具体实施方式

[0064] 下面通过具体的优选实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0065] 下表 1 为实施例的配方表。

[0066] 表 1

[0067]

序号	无机导电粉体 (wt%)						玻璃粉 (wt%)				
	导电 氧化 锡	导电 氧化 锌	导电 氧化 钛	导电 氧化 铁	导电 钛酸 钡	导电钛 酸铅	低温 玻璃 粉	普通建 筑玻璃 粉	器皿 玻璃 粉	微晶 玻璃 粉	玻璃 熔块 粉
1	15	—	9	—	—	—	6	30	20	20	—
2	—	—	—	30	—	—	—	65	—	—	—
3	—	15	20	—	—	—	—	—	30	10	25
4	—	5	10	5	—	—	—	50	5	—	25
5	5	5	—	10	5	5	10	15	35	—	5
6	—	—	10	—	30	—	17	43	—	—	—
7	15	—	15	15	—	—	—	—	10	25	20
8	—	—	—	—	—	30	—	40	20	10	—
9	—	20	—	—	15	15	—	—	—	10	40
10	10	5	5	5	10	15	—	—	20	10	20

[0068] 低温玻璃粉是指熔融温度较低的玻璃粉,例如铅硼玻璃粉;普通建筑玻璃粉是指门窗所用的平板玻璃废弃后破碎制成的粉料;器皿玻璃粉是指玻璃瓶、罐、杯、碟废弃后破碎制成的粉料;微晶玻璃粉是指微晶玻璃破碎后制成的粉料,玻璃熔块粉是指将熔融态的玻璃直接水淬冷却制得的块状物破碎成粉制成的粉料。

[0069] 实施例 1 ~ 10 :制造导电的平板玻璃。

[0070] 其制造方法如下:

[0071] 一种制造防静电平板玻璃的方法,其包括如下步骤:

[0072] 步骤 1)混料:按照表 1 所列配方组分,将由无机导电氧化物、导电的钛酸盐中的一种或两者的混合物组成的无机导电粉体与玻璃粉倒入球磨机中干混球磨 30 分钟左右将原料混合均匀,制成混合料,其中无机导电粉体的质量份数为 24% ~ 50%,玻璃粉的质量份数为 50% ~ 76%。

[0073] 步骤 2)熔制:将步骤 1)制得的混合料均匀布撒在耐火模具中,所述模具上具有凹陷的模腔,模腔表面光滑并且模腔底面为平面,在窑炉中熔制,熔制温度为 1200℃ ~ 1600℃,得到熔融态的玻璃浆料。

[0074] 在上述步骤 2)中所使用的耐火模具材料可以选择氧化铝、氮化硅、钨或钨的合金等,在本系列实施例选择为氧化铝材质的耐火模具。

[0075] 为了防止混合料熔融后形成的玻璃与模具粘结,难以脱模,在本系列实施例中在模具表面涂覆有一层防粘层,防粘层材料为氧化铝。当然本领域技术人员应该理解,除氧化铝外,莫来石、碳化硅、氮化硅等耐火材料作为防粘层材料均可。在本系列实施例中,是将氧化铝加水并添加质量份数为 3% 的羧甲基纤维素球磨后制成浆料,然后涂抹在模具上。

[0076] 另外,为了避免混合料熔融后形成的熔融态的玻璃浆料溢出模具,在布料时混合料层的厚度为模具上模腔深度的 1/2 ~ 2/3,在本系列实施例中选用模具的模腔为长方体,其规格为长 × 宽 × 深 = 500mm × 400mm × 15mm,混合料层的布料厚度为 7.5mm ~ 10mm。

[0077] 步骤 3)冷却成型:待步骤 2)制得的玻璃浆料在模具中冷却凝固后,继续冷却至常

温即可将得到的防静电平板玻璃从模具中取出。

[0078] 进一步地,在步骤 3)冷却成型过程中还包括退火工序,将步骤 3)得到的平板玻璃在 $480^{\circ}\text{C} \sim 540^{\circ}\text{C}$ 下退火 1 ~ 2 小时。退火可以消除玻璃种的应力,防止因应力集中造成的破碎损耗。

[0079] 以上制成的防静电平板玻璃可以进行后期的机械加工,包括切割、磨削、抛光等。

[0080] 测试制得的平板玻璃,其表面电阻为 $2.0 \times 10^3 \sim 8 \times 10^5$ 欧姆,体电阻为 $3.0 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$,是良好的防静电材料。

[0081] 实施例 11

[0082] 实施例 11 提供一种防静电玻璃器皿的制造方法,选用如表 1 中序号 5 的配方准备原料(这里应该理解为在表 1 所列的其它的配方也适用,因为都比较类似,这里只给了一个示例性例子)。

[0083] 此实施例制造玻璃器皿的方法如下:

[0084] 步骤 1) 混料:按照表 1 中序号 5 配方,将由无机导电粉体与玻璃颗粒在振磨机中振磨混合 30 分钟,将原料混合均匀,制成混合料;

[0085] 步骤 2) 熔制:将步骤 1) 制得的混合料在窑炉中熔制,熔制温度为 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$,得到熔融态的玻璃浆料;

[0086] 步骤 3) 成型冷却:将步骤 2) 得到的玻璃浆料倒入成型模具中吹制成型,然后在 500°C 左右退火 1 ~ 2 小时,冷却,得到导电的玻璃器皿。

[0087] 测试制造的防静电玻璃器皿的表面电阻为 8×10^4 欧姆,体电阻为 $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ 。是一种良好的防静电制品。

[0088] 实施例 12-15

[0089] 在此系列实施例一种制造防静电玻璃马赛克的方法,选择表 1 中序号为 3、4、7、9 的配方,分别作为实施例 12-15 的配方(这里应该理解为在表 1 所列的其它的配方也适用作为制造防静电玻璃马赛克的配方)。

[0090] 此系列实施例制造防静电玻璃马赛克的方法如下:

[0091] 步骤 1) 混料:按照配方表中所列的 3、4、7、9 号配方称取无机导电粉体与玻璃颗粒,并在球磨机中干法球磨混合 30 分钟,将原料混合均匀,制成混合料;

[0092] 步骤 2) 熔制:将步骤 1) 制得的混合料布撒入具有网格状方格模腔的由耐火材料或高温金属制成的模具中,再在窑炉中熔制,熔制温度为 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$,保温时间为 1 ~ 2 小时,得到熔融态的玻璃浆料;

[0093] 步骤 3) 成型冷却:待玻璃浆料在网格状的模具中成型冷却后取出,得到防静电玻璃马赛克成品。

[0094] 步骤 2) 熔制所采用的模具可以由氧化铝等耐火材料制造而成,当然也可采用钨等耐高温的金属制造而成,而且为了防止成型冷却后制成的防静电玻璃马赛克与模具粘连,在实施例 15 中选用在模具表面涂一层防粘层,防粘层材料为氧化铝。当然本领域技术人员应该理解,除氧化铝外,莫来石、碳化硅、氮化硅等耐火材料作为防粘层材料均可。在本系列实施例中,是将氧化铝加水并添加质量份数为 3% 的羧甲基纤维素球磨后制成浆料,然后涂抹在模具上。

[0095] 另外,为了防止熔融后形成的玻璃浆料溢出,步骤 2) 布料时混合料在模具上网格

状方格模腔里所形成料层的厚度为模腔深度的 $1/2 \sim 2/3$ 深度即可。在本系列施例选择深度为 12mm, 混合料在网格中的最大堆积厚度为 8mm。

[0096] 当然, 为了消除应力, 也可以增加退火工序。

[0097] 测试制造好的防静电玻璃马赛克, 其表面电阻为 $3 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ 欧姆, 体电阻为 $4.5 \times 10^4 \sim 9 \times 10^5 \Omega \cdot m$, 是一种良好的防静电材料。

[0098] 当然, 以上防静电马赛克也可以采用如下方法制造, 经由上述配方原料熔融后制成的熔融态玻璃浆料倒入网格状的耐火材料或高温金属制成的模具中, 待玻璃浆料冷却后, 脱模, 得到防静电玻璃马赛克制品。

[0099] 其中实施例 16-20

[0100] 在此系列实施例, 提供制造防静电玻璃熔块的方法。选择表 1 中序号为 3、4、7、9、10 的配方, 分别作为实施例 16-20 的配方 (这里应该理解为在表 1 所列的其它的配方也适用作为制造防静电玻璃熔块的配方)。本系类实施例制造方法如下:

[0101] 步骤 1) 混料: 按照配方表中所列的 3、4、7、9、10 号配方称取无机导电粉体与玻璃颗粒在振磨机中振磨混合约 30 分钟, 将原料混合均匀, 制成混合料;

[0102] 步骤 2) 熔制: 将步骤 1) 制得的混合料布撒装入耐火匣钵中, 再在梭式窑中熔制; 熔制温度为 $1200^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$, 得到熔融态的玻璃浆料。

[0103] 这里应该说明也可以将混合料直接输入玻璃熔窑中熔制, 得到熔融态的玻璃浆料。

[0104] 步骤 3) 成型冷却: 将步骤 2) 得到玻璃浆料水淬冷却, 并破碎成颗粒状即可得到防静电玻璃熔块。

[0105] 在本系列实施例中熔制保温时间为 $1 \sim 2$ 小时。

[0106] 另外, 为了防止熔融后形成的玻璃浆料溢出, 步骤 2) 中将混合料布撒入装入匣钵中时, 填满匣钵的 $1/2 \sim 2/3$ 深度即可。

[0107] 以上防静电玻璃熔块可以作为釉用原料, 或直接布施于陶瓷坯体表面, 形成具有防静电釉面层或玻璃层的陶瓷砖制品。

[0108] 而且为了获得较丰富的装饰效果, 可以采用具有不同颜色的玻璃熔块颗粒作为原料, 这样制造的陶瓷用防静电玻璃熔块装饰感更强, 另外, 对于微晶玻璃陶瓷复合板产品所需要的熔块, 可以在配方中适当增加微晶玻璃颗粒的用量。

[0109] 实施例 21-25

[0110] 在本系列实施例中提供了一种具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板, 其制造方法如下:

[0111] 步骤 1): 分别选用实施例 16-20 所制造的陶瓷用防静电玻璃熔块, 将其破碎, 选用 $4 \sim 80$ 目的颗粒, 分别用来作为实施例 21-25 的陶瓷用防静电玻璃熔块原料。

[0112] 步骤 2) 布施熔块: 在陶瓷砖坯体上布施步骤 1) 制造的陶瓷用防静电玻璃熔块, 布施厚度为 $2 \sim 8\text{mm}$, 然后喷洒粘接剂将陶瓷导电用玻璃熔块固定, 并用辊子将布施的陶瓷用防静电玻璃熔块压平; 其中陶瓷坯体的规格为 $800\text{mm} \times 800\text{mm}$, 实施例 21-23 所使用陶瓷坯体的陶瓷生坯, 实施例 24、25 所使用陶瓷坯体为素烧坯体。

[0113] 当然本领域技术人员应当理解, 烧结后的素坯或施釉和 / 或印花的坯体都可以满足使用要求。

[0114] 步骤3)入窑烧成:在辊道窑氧化气氛烧成,烧成温度 $1200 \sim 1250^{\circ}\text{C}$,烧成周期为 $60 \sim 120$ 分钟。

[0115] 步骤4)抛磨加工:将出窑炉冷却的制品进行磨边和抛光加工,得到具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板。

[0116] 在本系列实施例所提供的方法中,步骤2)中所使用粘接剂为质量份数为5%的羧甲基纤维素水溶液。

[0117] 所制造的成品为表面具有一层防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板,测试其防静电玻璃层的表面电阻为 $3 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ 欧姆,体电阻为 $4.5 \times 10^4 \sim 9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 。是一种良好的防静电材料。

[0118] 实施例 26

[0119] 当然,除了如实施例 21-25 中所述的采用实施例 16-20 所制造的陶瓷用防静电玻璃熔块生产具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板外,还可以采用如实施例 26 所提供的方法制造具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板,其制造方法如下:

[0120] 步骤1)混料:采用如表1中序号10的配方将无机导电粉体与玻璃颗粒混合均匀,制成混合料;

[0121] 步骤2)布料:在经印花后的规格为 $800\text{mm} \times 800\text{mm}$ 陶瓷坯体作为载体,在其表面上均匀布施步骤1)制造的混合料,混合料的堆积厚度为 $2 \sim 8\text{mm}$;

[0122] 步骤3)入窑烧成:在辊道窑氧化气氛烧成,烧成温度 $1200 \sim 1250^{\circ}\text{C}$,烧成周期为 $60 \sim 120$ 分钟;

[0123] 步骤4)抛磨加工:将出窑炉冷却的制品进行磨边和抛光加工,得到具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板的方法。

[0124] 这里步骤1)中混料工序优选的实施方式可以参照实施例 1-20 中的描述。

[0125] 测试采用如上方法制造的具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板,测得防静电玻璃层的表面电阻为 5×10^4 欧姆,体电阻为 8×10^4 欧姆。是一种良好的防静电材料。

[0126] 实施例 27

[0127] 此实施例提供一种具有防静电具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板,其制造方法与实施例 21 基本相同,所不同的是在步骤2)中,所布施的熔块为实施例 16 所制备的防静电玻璃熔块与玻璃熔块的混合熔块,其中普通玻璃熔块的混合熔块的质量为防静电玻璃熔块的3倍。

[0128] 测试采用如上方法制造的具有防静电玻璃层的微晶玻璃陶瓷复合板,测得防静电玻璃层的表面电阻为 9×10^8 欧姆,体电阻为 9.5×10^8 欧姆。已经介于防静电材料要求性能的临界值。

[0129] 实施例 28

[0130] 在本实施提供另外一种制造防静电玻璃的方法,其包括如下步骤:

[0131] 步骤1)制造防静电玻璃熔块:首先按表1中混合均匀10号配方称取原料,将原料在干法球磨机中球磨30分钟,制成混合料,然后将直接制得的混合料直接输送入玻璃熔窑中熔制;熔制温度为 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$,得到熔融态的玻璃浆料;最后将得到玻璃浆料水淬冷却,并破碎成粒径 ≤ 4 目的颗粒,即可得到防静电玻璃熔块;

[0132] 步骤2)熔制:将步骤1)得到的防静电玻璃熔块与普通玻璃熔块按质量比为1:1

的比例混合均匀,布撒在陶瓷砖生坯上,然后入窑烧成,烧成温度为 $1150^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$,烧成带保温时间为 $60 \sim 120$ 分钟;

[0133] 步骤 3) 冷却成型:冷却后,将载体从窑中取出,然后将附着在陶瓷砖生坯表面的防静电玻璃取下。

[0134] 测试其电学性能,表面电阻为 5×10^6 欧姆,体电阻为 $4.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$,是一种良好的防静电材料。

[0135] 在此实施例中,防静电玻璃较难与作为其载体的陶瓷砖分离,可以通过陶瓷砖坯体设置一层有耐火材料构成的防粘层。

[0136] 实施例 29

[0137] 本实施例提供一种相对廉价的防静电玻璃马赛克的制造方法,其包括如下步骤:

[0138] 步骤 1) 按照实施例 28 的中步骤 1 的方式制备防静电玻璃熔块;

[0139] 步骤 2) 熔制:将步骤 1) 制得的防静电玻璃熔块和普通玻璃熔块按质量比为 1:2 混合后布撒入具有网格状方格模腔的高温金属钨制成的模具中,再在窑炉中烧成, $1150^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$,烧成带保温时间为 $60 \sim 120$ 分钟;

[0140] 步骤 3) 冷却成型:冷却后,将模具体从窑中取出,然后将形成的防静电玻璃马赛克从模具中取出。

[0141] 测试其电学性能,表面电阻为 6×10^7 欧姆,体电阻为 $8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ 。是一种良好的防静电材料。

[0142] 以上结合具体实施例描述了本发明的技术原理。这些描述只是为了解释本发明的原理,而不能以任何方式解释为对本发明保护范围的限制。基于此处的解释,本领域的技术人员不需要付出创造性的劳动即可联想到本发明的其它具体实施方式,这些方式都将落入本发明的保护范围之内。