

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 10/10

C03C 10/12 C03C 1/00

C03B 32/02 C04B 41/85



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03119410.9

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1190381C

[22] 申请日 2003.3.12 [21] 申请号 03119410.9

[71] 专利权人 戴长禄

地址 100029 北京市朝阳区安外胜古南里胜古家园 3 号楼 E 座 204

共同专利权人 陈玉宝

[72] 发明人 戴长禄

审查员 李 渤

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 刘洪勋

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 微晶玻璃复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种新型的微晶玻璃复合材料及其制备方法，这种复合材料由表层微晶玻璃及基材组成，表层微晶玻璃包括 ZnO 10 - 40% (wt)、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Na₂O + K₂O、Li₂O、BaO、ZrO₂，基材为陶瓷或微晶玻璃层。这种微晶玻璃由表层微晶玻璃粒料的制备、基材的制备、表层粒料与基材的复合工序及半成品的磨边、刮平、粗磨、抛光、磨边、倒角、干燥等工序组成。制得的微晶玻璃复合材料花纹可以为球状、菊花状、火山熔岩流动状、簇集花状、流纹状、火焰状、放射状等自然形状，使产品的艺术美学水平大为提高，而且生产成本低，周期短。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种微晶玻璃复合材料，包括微晶玻璃表面层及基层，其特征在于，微晶玻璃表面层含有下述重量含量的成分：ZnO 10-40%、SiO₂ 40-60%、Al₂O₃ 5-15%、CaO 5-20%、MgO 0-10%、Na₂O+K₂O 2-10%、Li₂O 0-4%、BaO 0-5%、ZrO₂ 0-10%，其余为澄清剂及着色剂。

2、如权利要求1所述的微晶玻璃复合材料，其特征在于，所述的基层为陶瓷层，含有如下重量含量的成分：SiO₂ 65-75%、Al₂O₃ 13-23%、CaO +MgO 1-10%、Na₂O+K₂O 3-8%，其余为辅助原料。

3、如权利要求1所述的微晶玻璃复合材料，其特征在于，所述的基层为微晶玻璃层，含有如下重量含量的成份：SiO₂ 50-70%、Al₂O₃ 5-20%、CaO 10-25%、MgO 0-5%、Na₂O+K₂O 3-10%、Li₂O 0-5%、BaO 0-10%、B₂O₃ 0-10%，其余为澄清剂和着色剂。

4、一种权利要求2所述的微晶玻璃复合材料的制备方法，其特征在于，包含如下步骤：

(1) 表层微晶玻璃粒料的制备，将重量含量为 ZnO 10-40%、SiO₂ 40-60%、Al₂O₃ 5-15%、CaO 5-20%、MgO 0-10%、Na₂O+K₂O 2-10%、Li₂O 0-4%、BaO 0-5%、ZrO₂ 0-10%的细度小于 0.1mm 的石英、长石、锂辉石、碳酸钙、碳酸锂、碳酸钡、氧化锌、硝酸钠、硝酸钾、碳酸钠、滑石、硅酸锆，以及澄清剂、着色剂的混合料，放入玻璃熔窑熔化，熔制温度为 1320-1520℃；将熔化料水淬成小于 10mm、不同粒度分布的粒料，干燥后备用；

(2) 基材的制备, 将重量含量为 SiO_2 65-75%、 Al_2O_3 13-23%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 1-10%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3-8%, 其余为辅助原料的石英、高岭土、瓷土或瓷石、粘土、膨润土、长石、滑石、白云石、透辉石、硅灰石经球磨细碎、喷雾干燥制粉、自动液压成型、干燥制成砖坯;

(3) 复合, 将步骤(1)中制得的玻璃粒料通过干法施釉机, 均匀铺撒在陶瓷干坯的砖面上, 铺撒量为 $4-10\text{Kg/m}^2$, 并用固定液固定之, 然后在窑炉内烧成, 烧成的最高温度为 $1120-1220^\circ\text{C}$, 烧成周期为 50-150 分钟, 烧成后得到的半成品再经磨边、刮平、粗磨、抛光、磨边、倒角、干燥制成微晶玻璃-陶瓷砖复合材料。

5、一种权利要求 3 所述的微晶玻璃复合材料的制备方法, 其特征在于, 包含如下步骤:

(1) 表层微晶玻璃粒料的制备, 将重量含量为 ZnO 10-40%、 SiO_2 40-60%、 Al_2O_3 5-15%、 CaO 5-20%、 MgO 0-10%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2-10%、 Li_2O 0-4%、 BaO 0-5%、 ZrO_2 0-10%的细度小于 0.1mm 的石英、长石、锂辉石、碳酸钙、碳酸锂、碳酸钡、氧化锌、硝酸钠、硝酸钾、碳酸钠、滑石、硅酸锆, 以及澄清剂、着色剂的混合料, 放入玻璃熔窑熔化, 熔制温度为 $1320-1520^\circ\text{C}$; 将熔化料水淬成小于 10mm、不同粒度分布的粒料, 干燥后备用;

(2) 基材的制备, 将重量含量为 SiO_2 50-70%、 Al_2O_3 5-20%、 CaO 10-25%、 MgO 0-5%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3-10%、 Li_2O 0-5%、 BaO 0-10%、 B_2O_3 0-10%的细度小于 0.1mm 的石英、长石、锂辉石、碳酸钙、碳酸锂、碳酸钡、氧化锌、硝酸钠、硝酸钾、滑石、硼砂、硼酸, 以及

澄清剂、着色剂的混合料，放入玻璃熔窑熔化，熔制温度为 1320-1520℃，将熔化料水淬成小于 10mm、不同粒度分布的粒料、干燥后备用；

(3) 复合，将由步骤(2)制得的基本微晶玻璃铺撒到有石英或氧化铝的涂膜粉的耐火材料的模盒中并留出 3-8mm 的表层空间，然后再将由步骤(1)制得的表层微晶玻璃粒料均匀铺撒到表面，厚度为 3-8mm，放入窑炉烧成，其中最高烧成温度为 1060-1160℃，从室温到最高烧成温度的升温时间为 3-8 小时，最高温度的保温时间为 0.3-2 小时，急冷、缓冷时间为 3.5-5 小时，烧成的半成品经切割、刮平、磨光、抛光、烘干得到具有表面特征结晶花纹的微晶玻璃-基体微晶玻璃复合板材。

微晶玻璃复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种新型的微晶玻璃复合材料及其制备方法。

背景技术

微晶玻璃以其光滑、色彩鲜艳、花纹美观而成为一种高档装饰材料。本申请人于2000年1月5日申请的专利申请号为00100030.6，发明名称为“一种新型微晶玻璃-陶瓷复合砖的生产方法”的中国专利申请，公开了一种制备微晶玻璃-陶瓷复合砖的方法，由这种方法制得的微晶玻璃陶瓷复合砖外表美观，但其表面微晶玻璃层的图案为球形，晶体生长未能突破颗粒边界。另外，公知的纯微晶玻璃板材的花色图案也是以球形为主，均未能突破颗粒边界。

发明内容

针对现有的微晶玻璃材料图案存在的上述问题，本发明的目的在于提供一种新型的微晶玻璃复合材料及其生产方法，这种微晶玻璃的图案多样化，色彩更加美观，使晶体的生长突破了颗粒边界。

本发明要解决的问题一是使晶体的生长突破颗粒边界，本发明的关键在于引入氧化锌，在传统的硅灰石和（或）辉石类晶体的微晶玻璃中引入艺术结晶釉的硅锌矿晶体。而现有的微晶玻璃产品中很少含有氧化锌，即使一些产品中有氧化锌含量也不超过10%（wt）。而在本发明中，氧化锌的含量较高，氧化锌的作用在于：（1）与 SiO_2 反

应，发育成硅锌矿晶体，这些微晶体会形成不同形状的花纹。(2)可加速微晶玻璃的熔制。(3)有利于微晶玻璃表面的流平。(4)降低微晶玻璃的热膨胀系数，有利于与陶瓷砖坯或基体微晶玻璃的匹配。

另外，为了适应陶瓷砖基层或基体微晶玻璃层，特别是热膨胀系数方面，还要采用特定的微晶玻璃成分。

基于上述目的及原理，本发明提供的复合微晶玻璃材料包括微晶玻璃表面层及基层，微晶玻璃表面层含有下述重量含量的成分：ZnO 10-40%、SiO₂ 40-60%、Al₂O₃ 5-15%、CaO 5-20%、MgO 0-10%、Na₂O+K₂O 2-10%、Li₂O 0-4%、BaO 0-5%、ZrO₂ 0-10%，其余为澄清剂及着色剂。

所述的基层可以为陶瓷层，形成一种新型微晶玻璃-陶瓷复合砖，其中的陶瓷层含有如下重量含量的成分：SiO₂ 65-75%、Al₂O₃ 13-23%、CaO +MgO 1-10%、Na₂O+K₂O 3-8%，其余为辅助原料。

所述的基层也可以为基体微晶玻璃，其中基体微晶玻璃含有如下重量含量的成份：SiO₂ 50-70%、Al₂O₃ 5-20%、CaO 10-25%、MgO 0-5%、Na₂O+K₂O 3-10%、Li₂O 0-5%、BaO 0-10%、B₂O₃ 0-10%，其余为澄清剂和着色剂。

本发明提供了一种上述的新型微晶玻璃-陶瓷复合砖的生产方法，采用如下方法生产：

(1) 表层微晶玻璃粒料的制备，将重量含量为 ZnO 10-40%、SiO₂ 40-60%、Al₂O₃ 5-15%、CaO 5-20%、MgO 0-10%、Na₂O+K₂O 2-10%、Li₂O 0-4%、BaO 0-5%、ZrO₂ 0-10%，其余为澄清剂及着色

剂的细度小于 0.1mm 的石英、长石、锂辉石、碳酸钙、碳酸锂、碳酸钡、氧化锌、硝酸钠、硝酸钾、碳酸钠、滑石、硅酸锆以及澄清剂、着色剂的混合料，放入玻璃熔窑熔化，熔制温度为 1320-1520℃；将熔化料水淬成小于 10mm、不同粒度分布的粒料，干燥后备用。

(2) 基材的制备，将重量含量为 SiO_2 65-75%、 Al_2O_3 13-23%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 1-10%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3-8%，其余为辅助原料的石英、高岭土、瓷土或瓷石、粘土、膨润土、长石、滑石、白云石、透辉石、硅灰石经球磨细碎、喷雾干燥制粉、自动液压成型、干燥制成砖坯。

(3) 表层与基层复合，将步骤(1)中制得的玻璃粒料通过干法施釉机，均匀铺撒在陶瓷干坯的砖面上，铺撒量为 $4-10\text{Kg/m}^2$ ，并用固定液固定之，然后在窑炉内烧成，烧成的最高温度为 1120-1220℃，烧成周期为 50-150 分钟，烧成后得到的半成品再经磨边、刮平、粗磨、抛光、磨边、倒角、干燥制成微晶玻璃-陶瓷砖复合材料。

本发明提供了一种上述的微晶玻璃-基体微晶玻璃板材的生产方法，采用如下方法生产：

(1) 表层微晶玻璃粒料的制备，将重量含量为 ZnO 10-40%、 SiO_2 40-60%、 Al_2O_3 5-15%、 CaO 5-20%、 MgO 0-10%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2-10%、 Li_2O 0-4%、 BaO 0-5%、 ZrO_2 0-10%，其余为澄清剂及着色剂的细度小于 0.1mm 的石英、长石、锂辉石、碳酸钙、碳酸锂、碳酸钡、氧化锌、硝酸钠、硝酸钾、碳酸钠、滑石、硅酸锆以及澄清剂、着色剂的混合料，放入玻璃熔窑熔化，熔制温度为 1320-1520℃，将熔化料水淬成小于 10mm、不同粒度分布的粒料，干燥后备用。

(2) 基材的制备, 将重量含量为 SiO_2 50-70%、 Al_2O_3 5-20%、 CaO 10-25%、 MgO 0-5%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 3-10%、 Li_2O 0-5%、 BaO 0-10%、 B_2O_3 0-10%, 其余为澄清剂和着色剂的细度小于 0.1mm 的石英、长石、锂辉石、碳酸钙、碳酸锂、碳酸钡、氧化锌、硝酸钠、硝酸钾、滑石、硼砂、硼酸以及澄清剂、着色剂的混合料, 放入玻璃熔窑熔化, 熔制温度为 1320-1520 $^\circ\text{C}$, 将熔化料水淬成小于 10mm、不同粒度分布的粒料, 干燥后备用。

(3) 表层与基层复合, 将由步骤 (2) 制得的基体微晶玻璃铺撒到有石英或氧化铝的涂膜粉的耐火材料的模盒中并留出 3-8mm 的表层空间, 然后再将由步骤 (1) 制得的表层微晶玻璃粒料均匀铺撒到表面, 厚度为 3-8mm, 放入窑炉烧成, 其中最高烧成温度为 1060-1160 $^\circ\text{C}$, 从室温到最高烧成温度的升温时间为 3-8 小时, 最高温度的保温时间为 0.3-2 小时, 急冷、缓冷时间为 3.5-5 小时, 烧成的半成品经切割、刮平、磨光、抛光、烘干得到具有表面特征结晶花纹的微晶玻璃-基体微晶玻璃复合板材。

本发明提供的复合微晶玻璃材料及其生产方法有如下优点:

(1) 由于采用特殊的表层微晶玻璃原料, 特别是含量较高的氧化锌成分, 使得硅锌矿晶体生长突破了颗粒边界, 生长形成不同形状的结晶花纹, 花纹可以为球状、菊花状、火山熔岩流动状、簇集花状、流纹状、火焰状、放射状等自然形状, 使产品的艺术美学水平大为提高。

(2) 复合微晶玻璃材料表面平整、表面气孔率低以及弯曲强度、

光泽度、表面硬度、耐酸性、耐碱性、耐急冷急热性均达到关于微晶玻璃的国家行业标准（JC/T872-2000），且色彩多样，可以有红、黄、蓝、绿、灰、黑、白等系列。其质量检验情况见表 1。

表 1 产品质量检验结果

检验项目	国家行业标准 (一等品)	微晶玻璃-陶瓷 复合砖	微晶玻璃-基体微 晶玻璃复合板材
光 泽 度	≥ 85	86.8	98.2
莫氏硬度	5-6	5-6	5-6
耐急冷急热性	无裂隙	无裂隙	无裂隙
弯曲强度	$\geq 30\text{MPa}$	39.4MPa	50.2MPa
耐 酸 性	$\leq 0.2\%$	0.16%	0.15%
耐 碱 性	$\leq 0.2\%$	0.17%	0.18%

(3) 表层微晶玻璃既可以复合陶瓷砖，也可以复合基体微晶玻璃。

(3) 采用特殊的生产工艺，使得生产成本低，周期短。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

按化学成分： SiO_2 48.42%、 Al_2O_3 5.16%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 4.01%、 CaO 14.9%、 ZnO 23.53%、 BaO 3.98%，另外再加澄清剂为上述材料总量的 0.6%，选取相应 0.1mm 以下的石英、长石、碳酸钙、碳酸钡、氧

化锌、澄清剂等原料，按配方称重，均匀混合，在玻璃窑内熔化，熔化温度 1480℃。熔体经澄清后水淬，水淬时经对辊机挤压，得≤6mm 的表层微晶玻璃粒料。

按化学成分：SiO₂ 68.27%、Al₂O₃ 17.66%、Fe₂O₃ 0.67%、TiO₂ 0.11%、CaO 1.01%、MgO 1.21%、K₂O 1.62%、Na₂O 4.79%，烧失量 4.66%，选取相应的高岭土、瓷石（土）、粘土、膨润土、石英、长石（钾、钠长石）、滑石等各种原料，碎至 5mm 以下。按配方称重，球磨细碎至万孔筛筛余 0.5-1.0%，喷雾造粒成含水 7%左右的粉料，再用 1600 吨自动液压机压成 654×654mm 的砖坯，将其再烘干至含水 0.5%以下。

采用干法施釉机，将上述≤6mm 的表层微晶玻璃粒料，均匀铺撒在干坯砖面上，铺撒量为 6Kg/m²，然后入 134m 煤气辊道窑烧成，最高烧成温度为 1180℃，烧成周期为 100 分钟。出窑的半成品再经磨边、刮平、粗磨、抛光、磨边、倒角、干燥工序，制成洁白如玉的带花簇状晶体纹样的微晶玻璃-陶瓷复合砖。

实施例 2

按照实施例 1 的各步进行，但表层微晶玻璃的成分中另外增加 1.6%的二氧化锰，这样得到淡紫色的遍布球状晶体的高档微晶玻璃-陶瓷复合砖。

实施例 3

按照实施例 1 的各步进行，但表层微晶玻璃的成分中另外增加 0.3%的氧化镍，这样得到茶色的遍布球状晶体的高档微晶玻璃-陶瓷

复合砖。

实施例 4

按化学成分： SiO_2 58.5%、 Al_2O_3 5.02%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 3.87%、 CaO 12.28%、 MgO 1.28%、 ZrO_2 2.67%、 ZnO 16.38%及 MnO_2 1.8%(外加)、 Fe_2O_3 0.8% (外加)，选取相应 0.1mm 以下的石英、长石、碳酸钙、滑石、氧化锌、硅酸锆、二氧化锰、氧化铁等原料，按配方称重，均匀混合，在玻璃窑内熔化，熔化温度 1500℃。熔体经澄清后水淬，水淬时经对辊机挤压，得 $\leq 6\text{mm}$ 的表层微晶玻璃粒料。

按化学成分： SiO_2 67.71%、 Al_2O_3 18.01%、 Fe_2O_3 0.61%、 TiO_2 0.12%、 CaO 1.06%、 MgO 1.23%、 K_2O 1.70%、 Na_2O 4.86%，烧失量为 4.70%，选取相应小于 5mm 的高岭土、粘土、瓷土(石)、膨润土、石英、长石、滑石等天然原料，并配以 0.5%的稀释剂，入球磨机细碎至万孔筛筛余 0.5-1.0%，喷雾造粒得水份 7%左右的粉料，再用 1600 吨压机成型、烘干，得水分 $\leq 0.5\%$ ， $536\times 536\text{mm}$ 的砖坯。

采用干法施釉机，将上述 $\leq 6\text{mm}$ 的表层微晶玻璃粒料，均匀铺撒在 $536\times 536\text{mm}$ 的干坯砖面上，铺撒量为 8Kg/m^2 ，然后入 134m 煤气辊道窑烧成，最高烧成温度为 1155℃，烧成周期为 100 分钟。烧成的半成品再经磨边、刮平、粗磨、抛光、磨边、倒角、干燥工序，得到黄色、分布着菊花状花形的绚丽多姿的微晶玻璃-陶瓷复合砖。

实施例 5

按化学成分： SiO_2 50.70%、 Al_2O_3 5.52%、 Li_2O 2.83%、 CaO 18.87%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 2.27%、 ZnO 12.98%、 MgO 1.04%、 ZrO_2 2.11%、 CuO

1.95%、 SnO_2 1.73%，选取相应 0.1mm 以下的石英、锂辉石、碳酸锂、碳酸钙、氧化锌、滑石、硅酸锆等原料，按配方称重，均匀混合，在玻璃窑内熔制，熔制温度 1500℃。熔体经澄清后水淬，水淬后经对辊机挤压，得 $\leq 6\text{mm}$ 的表层微晶玻璃粒料。

按化学成分： SiO_2 70.21%、 Al_2O_3 15.82%、 Fe_2O_3 0.64%、 TiO_2 0.10%、 CaO 1.00%、 MgO 1.38%、 K_2O 1.56%、 Na_2O 4.69%，烧失量为 4.60%，选取相应小于 5mm 的高岭土、粘土、瓷土（石）、膨润土、长石、石英、滑石等各种天然原料，以及 0.5% 的稀释剂，按配方称重，球磨细碎至万孔筛筛余 0.5-1.0%，再用 1600 吨压机压成 $654 \times 654\text{mm}$ 的砖坯，将其烘干至含水量 0.5% 以下备用。

采用干法施釉机，将上述 $\leq 6\text{mm}$ 的表层微晶玻璃粒料，均匀铺撒在 $654 \times 654\text{mm}$ 的砖坯表面上，铺撒量为 8Kg/m^2 ，然后入 134m 煤气辊道窑烧成，最高烧成温度为 1165℃，烧成周期为 95 分钟。出窑的半成品再经磨边、刮平、粗磨、抛光、磨边、倒角、干燥工序制成红色的、带簇集的花朵形花纹的艳丽的微晶玻璃-陶瓷复合砖。

实施例 6

按化学成分： SiO_2 61.16%、 Al_2O_3 5.07%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 4.01%、 CaO 11.10%、 MgO 2.26%、 ZnO 16.40%、 MnO_2 4.2%（外加），选取相应 0.1mm 以下的石英、长石、碳酸钙、滑石、氧化锌、硝酸钠、二氧化锰等原料，按配方称重，均匀混合，在玻璃窑内熔化，熔制温度 1470℃。熔体经澄清后水淬，水淬时经对辊机挤压，得小于 6mm 的表层微晶玻璃粒料。

按化学成分： SiO_2 60.67%、 Al_2O_3 7.11%、 CaO 13.22%、 MgO 2.84%、 ZnO 2.10%、 BaO 3.21%、 Li_2O 0.41%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 10.44%、 As_2O_3 0.32%(外加)，选取相应小于 0.1mm 的石英、锂辉石、长石、硝酸钠、碳酸钠、碳酸钙、滑石、氧化锌、硫酸钡、三氧化砷等原料，按配方称重，均匀混合。然后在玻璃熔窑内熔化，熔化温度为 1460℃，熔体澄清后水淬，水淬时经对辊机挤压，得到 $\leq 3\text{mm}$ 的基体微晶玻璃粒料。。

在涂有石英粉或氧化铝粉涂膜粉的耐火材料的模盒中，先均匀铺撒基体微晶玻璃粒料，再均匀铺撒 6mm 厚的表层微晶玻璃粒料，最后放入梭式窑炉烧成，最高烧成温度为 1140℃，从室温到 1140℃的升温时间为 6 小时，在 1140℃温度下的保温时间为 1 小时，急冷、缓冷（退火）的时间为 5 小时，烧成的半成品经切割、刮平、磨光、抛光、烘干得到表面具有球状晶形的紫褐色高档微晶玻璃-基体微晶玻璃复合板材。