



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102491641 B

(45) 授权公告日 2014.01.29

(21) 申请号 201110407876.4

49页左栏第3段,右栏第1段,表1、2。

(22) 申请日 2011.12.09

陆雷等. 晶化时间对钢渣微晶玻璃显微结构的影响. 《新技术新工艺》. 2005, (第12期), 第49页左栏第3段,右栏第1段,表1、2。

(73) 专利权人 水经(上海)生物科技有限公司

裴立宅等. 钢铁工业废渣制备玻璃陶瓷的研究. 《现代技术陶瓷》. 2004, (第1期), 第10页右栏第3段,第11页左栏第5段,右栏第1段。

地址 201199 上海市闵行区金都路1338号7幢204室

(72) 发明人 易明

审查员 张晓慧

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 郭国中

(51) Int. Cl.

C03C 10/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102206045 A, 2011.10.05, 说明书第10-15段。

陆雷等. 晶化时间对钢渣微晶玻璃显微结构的影响. 《新技术新工艺》. 2005, (第12期), 第

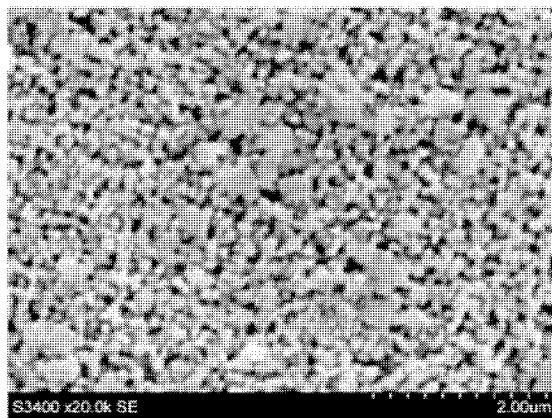
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

耐磨微晶玻璃板材及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐磨微晶玻璃板材及其制备方法。耐磨微晶玻璃板材的原料是由以下组分按重量份配比而成:钢铁炉渣65~85份,石英砂20~30份,氧化镁6~10份,二氧化钛5~10份,氟化钙1~3份;钢铁炉渣的成份及重量百分比含量为:SiO<sub>2</sub> 13~20%, FeO 10~15%, CaO 40~50%, MgO 5~10%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2~5%, TFe 10~20%, MnO<sub>2</sub>~5%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1~0.5%, MFe 0.5~1.5%。方法包括配料、熔制、水淬、研磨过筛,压制成型、核化晶化、抛磨;其中,熔制是在1380~1450℃熔化1~3h,晶化温度为900~920℃,晶化时间为1~2h。与现有技术相比,本发明的耐磨微晶玻璃板材原材料成本低,溶化性能、析晶性能优异,板材硬度、抗弯强度高,表面光泽柔和晶莹、致密无暇,产品市场前景广阔。



1. 一种耐磨微晶玻璃板材，其特征在于，所述耐磨微晶玻璃板材的原料是由以下组分按重量份配比而成：钢铁炉渣 65～85 份，石英砂 20～30 份，氧化镁 6～10 份，二氧化钛 5～10 份，氟化钙 1～3 份；

所述钢铁炉渣的成分及重量百分比含量为： $\text{SiO}_2$  13～20%， $\text{FeO}$  10～15%， $\text{CaO}$  40～50%， $\text{MgO}$  5～10%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  2～5%，TFe 10～20%， $\text{MnO}$  2～5%， $\text{P}_2\text{O}_5$  0.1～0.5%，MFe 0.5～1.5%。

2. 根据权利要求 1 所述的耐磨微晶玻璃板材，其特征在于，所述耐磨微晶玻璃板材的原料是由以下组分按重量份配比而成：钢铁炉渣 80 份，石英砂 25 份，氧化镁 8 份，二氧化钛 7 份，氟化钙 2 份。

3. 一种制备根据权利要求 1 所述的耐磨微晶玻璃板材的方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤一、将钢铁炉渣、石英砂进行破碎、筛选；

步骤二、按重量份配比称量原料组分，混合；

步骤三、将上述原料组分置于坩埚窑内 1380～1450℃熔化 1～3h；

步骤四、熔化完成后将玻璃液水淬为玻璃颗粒料；

步骤五、将玻璃颗粒料平铺在耐火模具中进行晶化，晶化温度为 900～920℃，晶化时间为 1～2h；

步骤六、将得到的微晶玻璃样品抛磨；

所述步骤四中，玻璃液的粘度为 10～12Pa·s，成核温度为 710～735℃，成核时间为 1～2h。

4. 根据权利要求 3 所述的制备耐磨微晶玻璃板材的方法，其特征在于，所述玻璃液的成核温度为 720℃，成核时间为 1.5h。

5. 根据权利要求 3 所述的制备耐磨微晶玻璃板材的方法，其特征在于，所述步骤五中，晶化温度为 905℃，晶化时间为 1.5h。

6. 根据权利要求 3 所述的制备耐磨微晶玻璃板材的方法，其特征在于，所述步骤五中，玻璃颗粒料晶化所用的设备为梭式窑或箱式电炉。

7. 根据权利要求 3 或 5 所述的制备耐磨微晶玻璃板材的方法，其特征在于，所述步骤五中，晶化的升温速度为 3～5℃/min，晶化压力为 20～25Pa。

## 耐磨微晶玻璃板材及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及工业耐磨板材技术领域，尤其涉及一种耐磨微晶玻璃板材及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 微晶玻璃 (Glass-Ceramics) 又称为玻璃陶瓷或微晶陶瓷，是通过加入晶核剂等方法，经过一定的热处理条件使玻璃受控晶化而制得的一种含有大量微晶体的多晶固体材料。微晶玻璃的结构和性能与陶瓷和玻璃均不相同，其性质取决于微晶陶瓷相的矿物组成和微观结构以及玻璃的化学组成，因而它集中了陶瓷和玻璃的特点，具有较低的热膨胀系数，较高的机械强度，显著的耐腐蚀、抗风化能力及良好的抗热震性能。与传统玻璃相比，其软化温度、热稳定性、化学稳定性、机械强度、硬度比较高，并具有一些特殊的性能；与陶瓷相比，它的显微结构均匀致密、无气孔、表面光洁、制品尺寸准确并能生产特大尺寸的制品。微晶玻璃产品外观似玉晶莹亮泽，内隐花纹自然天成，光泽度达 100 度以上，莫氏硬度 7 级，比重 2.7，吸水率为零，抗弯曲强度可达 50 兆帕。具有高硬度、高强度、不吸水、抗污染、耐腐蚀、无色差、不褪色、不含放射性线等特性。它的美感、质感的物化性能均超过花岗岩和瓷砖，主要应用于高档宾馆、酒店、机场、地铁、别墅的内外墙、地面、圆柱装饰，也可经切割制成洗面台板、办公台板、茶几台板和拼花艺术产品。

[0003] 微晶玻璃工业耐磨板材性能优劣要看三个指标，首先是耐磨性，其次是显微硬度，再次是抗弯强度。这三个指标同材料的晶相组成、晶相含量、晶粒大小、晶体结构密切相关。

[0004] 现有技术中有以白云母为主晶相的微晶玻璃，具有良好的加工性能，抗冲击度高，电绝缘性好，在许多领域具有重要用途；然而其成本较高，使得大范围的推广受到制约。还有利用玻璃原料和粉煤灰研制了建筑微晶玻璃，但成品率低，应用领域小。也有充分利用工业固体废弃物，如高炉渣以制备微晶玻璃，但目前用高炉渣制备微晶玻璃的工艺主要是将固态钢渣与其它添加料混合后，对其进行二次重熔。这种工艺的能耗较高，与纯料微晶玻璃生产工艺相比，在生产成本上不具有明显的优势，同时制备出来的产品在颜色及美观度上较差，因而用钢铁炉渣制备微晶玻璃的这种工艺也没能得到成功推广。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术的不足，提供一种原材料成本低，溶化性能、析晶性能优异，板材硬度、抗弯强度高，表面光泽柔和晶莹、致密无暇的耐磨微晶玻璃板材及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：

[0007] 本发明涉及一种耐磨微晶玻璃板材，所述耐磨微晶玻璃板材的原料是由以下组分按重量份配比而成：钢铁炉渣 65 ~ 85 份，石英砂 20 ~ 30 份，氧化镁 6 ~ 10 份，二氧化钛 5 ~ 10 份，氟化钙 1 ~ 3 份；

[0008] 所述钢铁炉渣的成分及重量百分比含量为： $\text{SiO}_2$  13 ~ 20%， $\text{FeO}$  10 ~ 15%， $\text{CaO}$

40 ~ 50%, MgO 5 ~ 10%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 ~ 5%, TFe 10 ~ 20%, MnO 2 ~ 5%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1 ~ 0.5%, MFe 0.5 ~ 1.5%。

[0009] 优选的，所述耐磨微晶玻璃板材的原料是由以下组分按重量份配比而成：钢铁炉渣 80 份，石英砂 25 份，氧化镁 8 份，二氧化钛 7 份，氟化钙 2 份。

[0010] 本发明还涉及一种制备根据前述的耐磨微晶玻璃板材的方法，包括如下步骤：

[0011] 步骤一、将钢铁炉渣、石英砂进行破碎、筛选；

[0012] 步骤二、按重量份配比称量原料组分，混合；

[0013] 步骤三、将上述原料组分置于坩埚窑内 1380 ~ 1450℃熔化 1 ~ 3h；

[0014] 步骤四、熔化完成后将玻璃液水淬为玻璃颗粒料；

[0015] 步骤五、将玻璃颗粒料平铺在耐火磨具中进行晶化，晶化温度为 900 ~ 920℃，晶化时间为 1 ~ 2h；

[0016] 步骤六、将得到的微晶玻璃样品抛磨。

[0017] 优选的，所述步骤四中，玻璃液的粘度为 10 ~ 12Pa·s，成核温度为 710 ~ 735℃，成核时间为 1 ~ 2h。

[0018] 优选的，所述玻璃液的成核温度为 720℃，成核时间为 1.5h。

[0019] 优选的，所述步骤五中，晶化温度为 905℃，晶化时间为 1.5h。

[0020] 优选的，所述步骤五中，玻璃颗粒料晶化所用的设备为梭式窑或箱式电炉。

[0021] 优选的，所述步骤五中，晶化的升温速度为 3 ~ 5℃ /min，晶化压力为 20 ~ 25Pa。

[0022] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0023] 1、通过对晶化工艺的最优化，实现晶相含量达到 90% 以上。

[0024] 2、本发明采取原材料低廉的辉石类主晶相的微晶玻璃系统，具体主晶相为透辉石和普通辉石；其中，普通辉石的含量有所增加，普通辉石的晶格常数还出现明显位移，耐磨性得到提高。

[0025] 3、充分利用钢铁炉渣，变废为宝的同时也降低了微晶玻璃的生产成本。

[0026] 4、制得的板材表面光泽柔和晶莹、致密无暇，色调均匀，解决了一般的钢铁炉渣制备微晶玻璃工艺容易出现的颜色及美观度较差的问题。

## 附图说明

[0027] 图 1 为本发明的耐磨微晶玻璃的工艺流程图；

[0028] 图 2 为实施例 4 的耐磨微晶玻璃的 XRD 衍射图谱；

[0029] 图 3 为实施例 4 的耐磨微晶玻璃烧结过程中配料的密度变化曲线；

[0030] 图 4 为实施例 4 的微晶玻璃试样的 SEM 图。

## 具体实施方式

[0031] 下面结合附图对本发明的实施例作详细说明：本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0032] 实施例 1

[0033] 工艺流程如图 1 所示，具体步骤为：

[0034] 将钢铁炉渣、石英砂进行破碎、筛选；

[0035] 按重量份配比称量原料组分，混合；具体为：钢铁炉渣 65 份，石英砂 20 份，氧化镁 6 份，二氧化钛 5 份，氟化钙 1 份。

[0036] 所述钢铁炉渣的成分及重量百分比含量为： $\text{SiO}_2$  15%， $\text{FeO}$  15%， $\text{CaO}$  50%， $\text{MgO}$  5%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  2%，TFe 10%，MnO 2%， $\text{P}_2\text{O}_5$  0.5%，MFe 0.5%。

[0037] 将上述原料组分置于坩埚窑内 1380℃熔化 3h；熔化完成后将玻璃液直接流入水中水淬为玻璃颗粒料（玻璃液的粘度为 10Pa·s，成核温度为 735℃，成核时间为 1h）；将玻璃颗粒料平铺在耐火磨具中在梭式窑进行晶化，晶化温度为 900℃，晶化时间为 2h，晶化的升温速度为 3℃ /min，晶化压力为 25Pa；得到微晶玻璃样品。

#### [0038] 实施例 2

[0039] 工艺流程如图 1 所示，具体步骤为：

[0040] 将钢铁炉渣、石英砂进行破碎、筛选；

[0041] 按重量份配比称量原料组分，混合；具体为：钢铁炉渣 85 份，石英砂 30 份，氧化镁 10 份，二氧化钛 10 份，氟化钙 3 份。

[0042] 所述钢铁炉渣的成分及重量百分比含量为： $\text{SiO}_2$  20%， $\text{FeO}$  10%， $\text{CaO}$  40%， $\text{MgO}$  5%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  5%，TFe 15%，MnO 4%， $\text{P}_2\text{O}_5$  0.1%，MFe 0.9%。

[0043] 将上述原料组分置于坩埚窑内 1450℃熔化 1h；熔化完成后将玻璃液直接流入水中水淬为玻璃颗粒料（玻璃液的粘度为 12Pa·s，成核温度为 710℃，成核时间为 2h）；将玻璃颗粒料平铺在耐火磨具中在箱式电炉进行晶化，晶化温度为 920℃，晶化时间为 1h，晶化的升温速度为 5℃ /min，晶化压力为 20Pa；得到微晶玻璃样品。

#### [0044] 实施例 3

[0045] 工艺流程如图 1 所示，具体步骤为：

[0046] 将钢铁炉渣、石英砂进行破碎、筛选；

[0047] 按重量份配比称量原料组分，混合；具体为：钢铁炉渣 70 份，石英砂 25 份，氧化镁 8 份，二氧化钛 7.5 份，氟化钙 2 份。

[0048] 所述钢铁炉渣的成分及重量百分比含量为： $\text{SiO}_2$  15%， $\text{FeO}$  10%， $\text{CaO}$  40%， $\text{MgO}$  10%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  2%，TFe 20%，MnO 2%， $\text{P}_2\text{O}_5$  0.3%，MFe 0.7%。

[0049] 将上述原料组分置于坩埚窑内 1400℃熔化 2.2h；熔化完成后将玻璃液直接流入水中水淬为玻璃颗粒料（玻璃液的粘度为 11.5Pa·s，成核温度为 715℃，成核时间为 1.2h）；将玻璃颗粒料平铺在耐火磨具中在梭式窑进行晶化，晶化温度为 910℃，晶化时间为 1.2h，晶化的升温速度为 4℃ /min，晶化压力为 23Pa；得到微晶玻璃样品。

#### [0050] 实施例 4

[0051] 工艺流程如图 1 所示，具体步骤为：

[0052] 将钢铁炉渣、石英砂进行破碎、筛选；

[0053] 按重量份配比称量原料组分，混合；具体为：钢铁炉渣 80 份，石英砂 25 份，氧化镁 8 份，二氧化钛 7 份，氟化钙 2 份。

[0054] 所述钢铁炉渣的成分及重量百分比含量为： $\text{SiO}_2$  13%， $\text{FeO}$  13%， $\text{CaO}$  45.8%， $\text{MgO}$  6.2%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  3%，TFe 12.3%，MnO 5%， $\text{P}_2\text{O}_5$  0.2%，MFe 1.5%。

[0055] 将上述原料组分置于坩埚窑内 1420℃熔化 2h；熔化完成后将玻璃液直接流入水

中水淬为玻璃颗粒料（玻璃液的粘度为 11Pa·s，成核温度为 720℃，成核时间为 1.5h）；将玻璃颗粒料平铺在耐火磨具中在箱式电炉进行晶化，晶化温度为 905℃，晶化时间为 1.5h，晶化的升温速度为 5℃ /min，晶化压力为 21Pa；得到微晶玻璃样品。

[0056] 图 2 为本实施例的耐磨微晶玻璃的 XRD 衍射图谱，由图可知，主晶相为透辉石和普通辉石；说明本发明的微晶玻璃为原料低廉的辉石类主晶相的微晶玻璃系统，其中，普通辉石的含量有所增加，普通辉石的晶格常数还出现明显位移，耐磨性得到提高。

[0057] 图 3 为本实施例的耐磨微晶玻璃烧结过程中配料的密度变化曲线，由图可知，随着温度的增高，结晶致密性越好，反应越彻底；正因如此，本实施例制得的板材表面光泽柔和晶莹、致密无暇，色调均匀。

[0058] 图 4 为本实施例的微晶玻璃试样的 SEM 图，由图 4 可以看出，经过最佳热处理温度（成核温度为 720℃、晶化温度为 905℃）得到的微晶玻璃微观结构致密，晶化程度高，晶粒细小，晶粒尺寸为一百至几百纳米，并且呈现出近于定向排列的晶簇；说明本实施例的微晶玻璃板材硬度和抗弯强度得到提高。

#### [0059] 实施例 5、性能测试

[0060] 对实施例 1 ~ 4 制得的微晶玻璃板材的性能进行测试，结果中最佳指标如下：密度：2.72g/cm<sup>3</sup>，显微硬度 12.33GPa，抗弯强度 362MPa，磨损率 0.037 其他性能指标如表 1 所示：

[0061] 表 1

[0062]

抗压强度 (MPa)	800
吸水率 (%)	0
抗冻性 (%) *2	0
耐酸性 *3(1% 硫酸)	< 0.02
耐碱性 (%) *3(1% 氢氧化钠)	< 0.03

[0063] \*1：瞬间负重造成破坏所必需的能量；

[0064] \*2：室温放置 20 小时，-10 摄氏度放置 4 小时，反复 20 次后的失重率；

[0065] \*3：室温，1% 酸、碱溶液浸泡 20 天后的失重率。

[0066] 由表 1 可知，本发明的耐磨微晶玻璃板材具有优异的显微硬度、耐磨性、抗弯强度指标。进一步将本发明的微晶玻璃板材的性能与同种用途产品相比：本发明的微晶玻璃工业耐磨板材耐磨性远高于 95 氧化铝陶瓷（磨损率仅为 95 氧化铝陶瓷磨损率的 28%），也较大幅度地优于小牛工业耐磨微晶板（来源于该公司网站）。与超高分子聚乙烯相比，超高分子聚乙烯仅比碳钢耐磨数倍，而本发明的微晶玻璃工业耐磨板材耐磨性是碳钢的 25 倍（GCr15 钢磨损率 0.925）。

[0067] 综上所述，采用本发明的制备工艺可以在生产线上直接生产压延微晶玻璃装饰板材、微晶单片建筑防火玻璃等特种玻璃产品，产品领域广阔。原料可 80% 以上就地取材，利用工业固体废弃物或尾矿尾砂，原料成本低廉，具有循环经济和资源综合利用的明显特征，

生产线生产效率高,用工少,产品市场前景广阔,利润空间巨大。

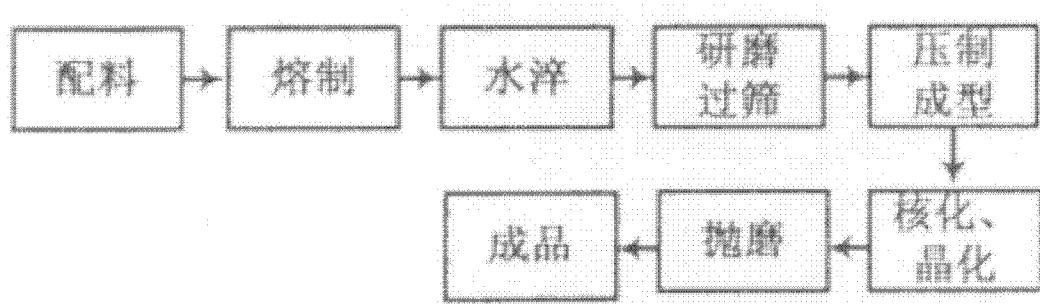


图 1

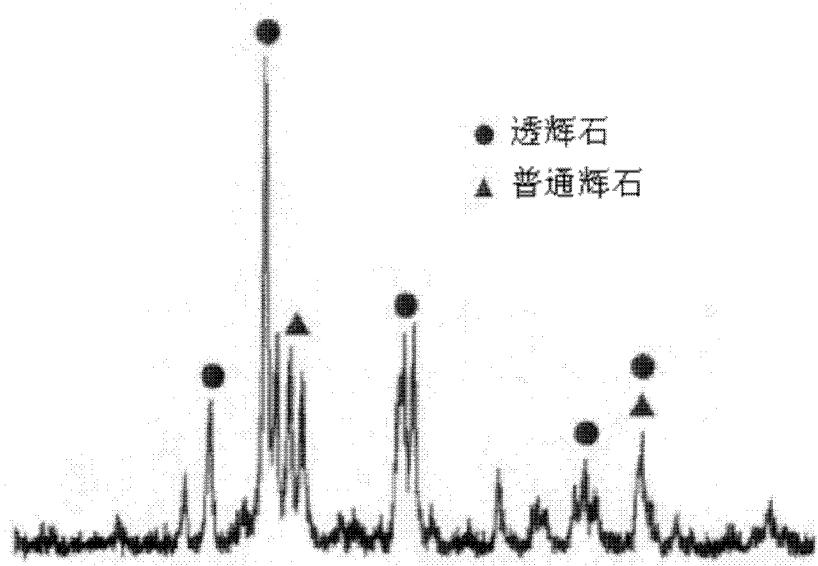


图 2

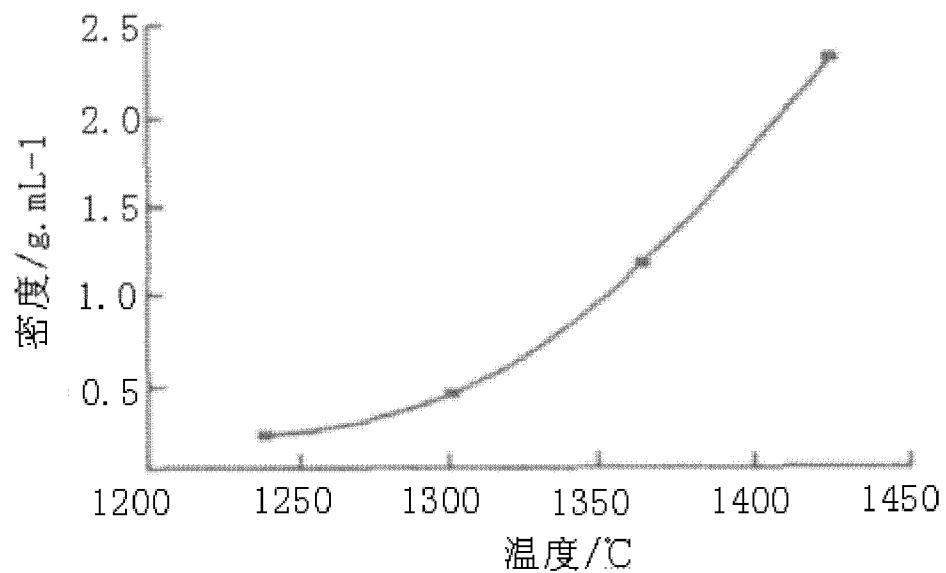


图 3

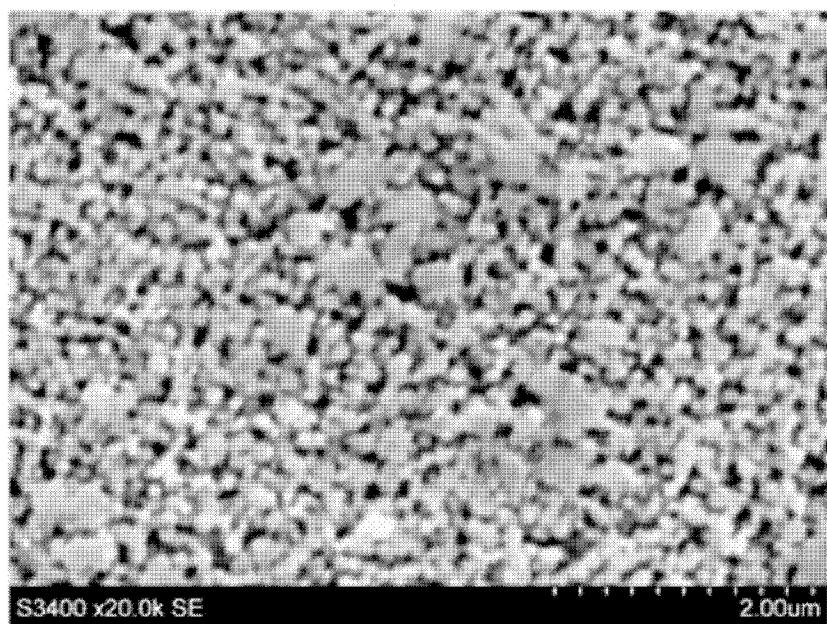


图 4