

# 微晶玻璃的发展与市场

## The Development and Market of Glass Ceramics

郝向国<sup>1</sup> 徐美君<sup>2</sup>

1 中国建筑玻璃与工业玻璃协会 北京 100831

2 中国建材国际工程有限公司 上海 200063

**摘要** 本文简介了微晶玻璃的发展与市场现状,文章中并较详细地介绍了国内外以工业废渣(或以工业采矿尾砂)为主要原料,配以其它辅助原料,经熔化、成形、结晶退火等工序制取矿渣微晶玻璃的研制、开发概况。并同时简介了采用烧结法、浮法工艺、压延法等工艺方法制造微晶玻璃产品的状况。这对我国合理使用天然资源、工业废渣以及综合治理环境污染,发展循环经济等方面有着重要意义。

**Abstract** This article introduces the development and market situation of glass ceramics, and gives a detailed introduction to the manufacture and development situation of glass ceramics home and abroad. It uses industrial residue(or industrial mill tailings) as main material, with other auxiliary materials, and by melting, forming, crystallization annealing and other procedures to produce slag glass ceramics. Meanwhile, this article also gives a brief statement on the situation of using sintering methods, float process, rolling process and other methods to produce glass ceramics. It has attached an important meaning to our country for using natural resource, industrial residue reasonable and giving a comprehensive treatment to environment pollution, developing recycling economy.

**关键词** 透明微晶玻璃 建筑微晶玻璃 矿渣微晶玻璃 烧结法 压延法 浮法工艺 循环经济

**Key words** transparent glass ceramics architecture glass ceramics slag glass ceramics sintering process rolling press float process recycling economy

## 1 前言

微晶玻璃是由特定组成的基础玻璃在一定温度下控制结晶而制得的晶粒细小并均匀分布于玻璃体中的多晶复合材料。目前世界上生产的微晶玻璃种类很多,有耐热微晶玻璃,耐磨、耐腐蚀微晶玻璃,结构微晶玻璃,压电微晶玻璃,生物微晶玻璃和建筑微晶玻璃等。它已经在机械、电子和电工、航天、化工防腐、矿山、道路、建筑、医学等领域得到推广与应用。其中采用工业废渣或有关矿山尾矿作为原料制造的矿渣微晶玻璃,不但性能优异、价格便宜、用途广泛,而且在“三废”利用,合理使用天然资源以及综合治理环境污染,发展循环经济等方面有着重要意义,因而越来越受到重视,被认为是21世纪具有广阔发展前景的新材料。

## 2 透明微晶玻璃

### 2.1 发展概况

当今透明微晶玻璃是一种具有优良热、力、光及化学性能的新型功能材料,在国防尖端技术、微电子技术和化学化工等领域有着广阔的应用前景。

透明微晶玻璃是通过母体玻璃进行热处理而获得的一种既含一定量晶相又含残余玻璃相的新型材料,它具有能透可见光、机械强度高及热膨胀系数可调等特性,在航空航天、电子、机械、化工、激光技术等领域有着广泛应用,在今后相当长的时期内将成为材料科学与工程领域研究的热点

之一。

微晶玻璃的发展历史大致可以分为3个阶段：第1阶段为20世纪50年代末期至70年代中期，以低膨胀微晶玻璃的研究为主，并获得了透明微晶玻璃；第2阶段是20世纪70年代中期到80年代中期，开发了与金属类似的具有可切削加工的微晶玻璃；第3阶段是20世纪80年代中期至今，结构更加复杂的多相微晶玻璃得到广泛研究。

对微晶玻璃的尝试性研究可以追溯到1739年，200多年后，美国康宁公司研制出光敏微晶玻璃，并申请了第1项微晶玻璃专利。

20世纪70年代，美国通用电器公司制成了氧化钇透明陶瓷。氧化钇是立方晶系晶体，具有光学各向同性的性质。由于氧化钇陶瓷在宽的频率范围内尤其是在红外区内具有很高的光学透光率，因此这种材料被作为各种检测窗口。同时由于其具有高的耐火度，可用作高温炉的观察窗以及高温环境条件下所应用的透镜。此外，氧化钇透明陶瓷还可用于红外发生器管、天线罩等。该时期透明微晶玻璃的典型代表是德国Schott公司所研发的发热Zerodur透明微晶玻璃，其具有特别优异的性能，包括接近于0的热膨胀系数、良好的热稳定性、优异的光学均匀性、良好的可机械加工性和高的化学稳定性等。1980年美国的Corning公司和Dentsply牙科公司联合进行了齿冠修复用微晶玻璃材料的基础研究和临床应用研究。20世纪80年代初，美国的CoorsPorcelain公司和Raytheon公司在美国国防部的大力支持下，成功地制备出了性能良好的热压尖晶石透明陶瓷材料。该材料在紫外、可见与红外光区域都具有良好的光学透过率，其耐磨损、耐腐蚀、耐高温、抗冲击、硬度和抗弯强度较高，同时具有十分优良的电绝缘性能以及电化学稳定性，在导弹头罩、潜艇、坦克的观察窗和各种高温高压设备观察窗领域得到广泛应用。1993年Wang等报道了第1块氟氧化物微晶玻璃，获得了具有萤石结构的透明微晶玻璃。1995年Hirao等研制出了含 $\beta$ - $\text{PbF}_2$ 微晶的 $\text{GeO}_2$ - $\text{PbO}$ - $10\text{PbF}_2$ 系透明微晶玻璃。1995年晶相为 $\text{LaF}_3$ 的微晶玻璃研发成功。

2000年美国康宁公司从 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 三元体系生产出主晶相为 $\alpha$ -和 $\beta$ -硅锌矿的透明微晶玻璃，并通过在该三元体系组成中加入一定量的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 改善了透明微晶玻璃的光学活性。

2004年日本株式会社发明了一种超低热膨胀系数的透明微晶玻璃。这种微晶玻璃适于制备新一代LSI光刻设备和半导体设备部件（如掩模、光学反光镜、晶圆平台和光罩平台等），其超低热膨胀性能和优良的加工性能使其可用于制备各种精密元件。

2006年中国科学院福建物质结构研究所采用溶胶-凝胶法制备了一种含碱土氟化物纳米晶的透明微晶玻璃。

2006年我国首条透明航天微晶玻璃生产线在晶牛集团成功投入生产以来，产品已经走向国门，出口欧美市场。

## 2.2 透明微晶玻璃光学原理

### 2.2.1 微晶玻璃的透过率

微晶玻璃的微观结构由玻璃相、晶粒、晶界、异相杂质、气孔及缺陷构成。当入射光照射到微晶玻璃上时会在表面发生发射与折射，而在微晶玻璃内部会发生多次散射和吸收，其中散射对微晶玻璃的透光率影响最大。当一束入射光照射到透明微晶玻璃上时，其透过率可由式（1）表示：

$$I_0 = I_R + I_A + I_T$$

式中： $I_0$ 为入射光强， $I_R$ 为发射光强， $I_A$ 为吸收光强， $I_T$ 为透射光强，穿过微晶玻璃的光强度越大，微晶玻璃的透过性就越好。

由于空气和透明微晶玻璃的折射率存在差异，所以当入射光照射到透明微晶玻璃表面的时候存在发射。显然，这种差值大小与材料本身的折射率有关，也与入射光的波长有关。

对于一般微晶玻璃材料来讲，光的透过率由材料的吸收系数和厚度来决定。吸收系数越大，则原子对光的吸收越多，透射光强越弱，微晶玻璃材料越不透明。

对于微晶玻璃材料来说，除了式（3）中中子对光的吸收之外，还有由于晶粒的存在而引起的散射。对于透明微晶玻璃，光散射遵循瑞利散射理论。根据Reyleight定律，散射光强度主要由晶相

与玻璃相的折射率比值和晶粒尺寸决定。对于微晶玻璃来说，散射体主要是微晶体，所以为了减少由散射引起的光衰减，增大透过率，必须减小晶粒尺寸。

当晶粒尺寸小于可见光波长时，其散射率较小，就可以得到较高的透明度。

### 2.2.2 透明微晶玻璃的组成体系

微晶玻璃是否透明主要是由微晶玻璃中的晶粒大小及晶相与玻璃相之间的折射率差值决定的。为了保证微晶玻璃的透明性，必须满足2个条件：一是晶粒足够小，使光束通过时不发生衍射；二是晶体与玻璃相的折射率相近，光通过时由散射引起的能量损失最小。

透明微晶玻璃主要可分为氧化物体系、氟氧化物体系和氟化物体系，其中对氧化物体系中的LAS系统研究得较多。LAS系统透明微晶玻璃的主晶相为 $\beta$ -石英，而 $\beta$ -石英晶体的折射率与LAS系统基础玻璃的折射率相近，从而保证了微晶玻璃的透明性。基础玻璃的组成体系和各组元的含量是影响透明微晶玻璃结构和性能的主要因素之一。选择某种组成体系来制备透明微晶玻璃，应保证以下2个条件：①选择的组成体系应易于控制析晶，使母体玻璃中能够析出细小的晶粒；②易于控制析出晶相的种类，以便控制玻璃相与晶相折射率的差值。

### 2.3 透明微晶玻璃主要制备工艺

微晶玻璃的制备目前已经有多种方法，但主要为有4种方法：

(1) 通过熔融法（或称为熔体冷却法）制得基础玻璃，然后再对基础玻璃进行热处理而获得微晶玻璃。该方法简称为基础玻璃热处理法。

(2) 通过溶胶-凝胶法制得干凝胶，然后再对干凝胶进行热处理而获得微晶玻璃。此方法又称为凝胶热处理法。

(3) 通过原料混合、压型、干燥然后烧结来制备微晶玻璃。该法简称烧结法。

(4) 高分子网络凝胶法，由于通过高分子网络的阻碍，使得分子接触和聚集的机会减少，有利于形成团聚少的纳米粉体。原料要求简单，成本低，合成速度快。

有关方面专家指出，虽然微晶玻璃的制备方法较多，其中研究和生产比较广泛的有传统的熔融法、烧结法、高分子网络凝胶法和溶胶-凝胶法。表1列出了几种制备方法的要点及优缺点。溶胶-凝胶法是制备材料的湿化学方法中一种崭新的方法。

表1 几种微晶玻璃制备方法的比较

成型方法	特 点	优 点	缺 点
熔融法	原料熔融后急冷，退火后经一定热处理进行成核晶化已获得晶粒微小，含量高，均匀的制品。可采用压延和浮法成型获得制品。	成型容易，制品致密，玻璃制品成型方法多，成本低，玻璃缺陷少	耗能，生成周期长，晶体尺寸分布不易控制，加工成本高
烧结法	将微晶玻璃粉末置于一定形状的模具中进行热处理，在玻璃粉末软化融化的同时结晶成制品	烧成易控制，熔融时间短，加工成本低，析晶易控制	耗能，生产时间较长，易析晶，制品缺陷多，光学性能差
高分子网络凝胶法	高分子网络的阻碍，分子接触和聚集的机会减少，使得有利于形成团聚少的纳米粉体	原料要求简单，成本低，合成速度快	工艺过程复杂，热处理时间长，收缩大
溶胶-凝胶法	原料经过水解缩聚过程，逐渐凝胶化，相应后期处理得到成品	均匀性可达分子级水平，可进行有选择掺杂	起始物成本高，后期热处理时间长，且收缩大，易变形
浮法	采用浮法成型获得制品。熔融后急冷，退火后经一定热处理进行成核晶化可获得均匀透明的微晶玻璃制品。	制品致密、缺陷少，可批量生产；河北晶牛集团已首家获得成功	原料成分要求高，熔融工艺制度和成核晶化要求严格；一般不易控制

### 2.4 透明微晶玻璃几种制备方法简介

#### (1) 基础玻璃热处理法

微晶玻璃最早是由基础玻璃热处理法制得的。这种方法至今仍是制备微晶玻璃的主要方法。其先决条件是基础玻璃应具有析晶能力。通常是在原料中加入一定量的成核剂是玻璃在热处理过程中

充分形核，然后进一步升温使晶核长大成微晶体。由于晶体的内能比玻璃低，玻璃中有微晶析出时，在差热曲线上会显示出明显的放热峰，如果基础玻璃容易析晶，则放热峰对应的温度就较低。因此，可由差热分析法来确定基础玻璃是否能析晶及析晶的难易。同时，也可根据差热曲线确定玻璃的转变温度和成核温度。核化的目的是为了使母体玻璃中充分成核，依据的原理是温度变化引起溶液浓度起伏。浓度起伏达到核化要求时开始形核。核化过程完成后，继续升温，由于质点向核坯迁移而使晶核进一步长大成微晶体。通常，采用基础玻璃热处理法制备微晶玻璃时，一般都要经历核化与晶化两步法热处理过程（简称两步法热处理制度）。也有一些析晶能力强的基础玻璃在加热过程中就已完成核化，因此，将其直接加热到晶化温度就可以获得微晶玻璃，这就是通常所说的一步法热处理制度。

基础玻璃热处理法的最大特点是可以沿用任何一种玻璃的成形方法，如吹制、压制、拉制及离心浇注等制备出各种形状的基础玻璃，而微晶玻璃也能保持基础玻璃的外形。

另外，也可以将玻璃在梯温炉内进行移动晶化，最终可以得到晶体定向排列、具有特殊性能的透明微晶玻璃。

为了获得透明微晶玻璃材料，一般通过组成设计使基础玻璃与析出晶相的折射率接近，再通过核化与晶化工艺参数的控制使析出微晶体的尺寸小于可见光波长，将拓展了透明微晶玻璃的组成范围和品种。

### （2）凝胶热处理法

凝胶热处理法也有人称为溶胶-凝胶法，它是一种近期发展起来的能代替高温固相合成反应制备陶瓷、玻璃和许多固体材料的新方法。溶胶-凝胶技术是利用金属醇盐或其它盐类溶解在醇、醚等有机溶剂中形成均匀的溶液，溶液通过水解反应形成溶胶，再通过缩聚反应而转变成凝胶。成形可在溶胶或凝胶状态下进行，随后进行干燥处理而成干凝胶，再经热处理转化为氧化物或其他化合物固体材料。其优点是：（1）原料的混合在液态下进行，因而是分子级的混合，组成均匀性优于由传统陶瓷和玻璃制备方法而获得的材料；（2）在室温下就可以形成玻璃的网络结构，因而其制备温度比传统熔体冷却方法低得多，且可防止某些组分挥发并减少污染；（3）可获得均质高纯材料；（4）较容易制备包含高度分散的极细小的第二相粒子的复相材料，甚至能够制备出一维的第二相复相材料。但这种方法也存在一些缺点，如烧结过程中制品较易变形、生产周期长、成本高等。

由这种方法制备的透明微晶玻璃具有耐高温、高强、高韧性、良好的介电性、铁电性以及其它特殊性能，显示了广阔的应用前景和特有的科学研究价值。

### （3）烧结法

烧结法是将玻璃原料或由熔融法制得的玻璃粉通过烧结传统陶瓷的方法来制备微晶玻璃的方法。1962年H. Schonborn首先提出这种方法制备微晶玻璃。该法制备微晶玻璃温度低，热处理工艺简单，可采用陶瓷厂的普遍设备，通常不需使用晶核剂。其主要缺点是，与烧结陶瓷相同，内部气孔难以排除，烧结变形大。用烧结法制备的微晶玻璃集中在锂铝硅、镁铝硅、钙硅、铅硼锌等系统，其中在锂铝硅系统与镁铝硅微晶玻璃系统中已经制得了透明微晶玻璃。

## 1.5 透明微晶玻璃的应用

透明微晶玻璃不仅具有良好的光学性能，而且在机械强度、介电性能及压电性能等方面还具有自己的新特点。该材料在声表面波、压电和热释电等方面得到了广泛研究，并在水声应用中取得了一定进展。

目前，透明微晶玻璃的主要应用领域集中在：光纤放大器、激光材料及太阳能电池、激光导航陀螺仪及天体测量望远镜、三维立体显示用方面、声表面波、压电和热释电等方面、航空、航天材料等几个方面。

尤其在航天材料等方面的应用亮点凸显；在2007年中国第十八届上海国际玻璃工业展览会上，第一次亮相登场的由王长林先生（中国建筑玻璃与工业玻璃协会副会长、晶牛集团董事局主席）主持研制开发成功的晶牛透明航天微晶玻璃正在走向国际市场，在4天的展览会上已经有270多位国内

外客商前来洽谈合作事项，国内外前来参观的人员多达近千人，其技术和产品在本届展览会上已成为一大新亮点。我国首条透明航天微晶玻璃生产线自去在晶牛集团正式投入生产以来，受到了国际国内市场的广泛关注。晶牛微晶集团是我国最早采用以压延法生产矿渣微晶玻璃主要企业；目前采用先进浮法工艺生产的透明航天微晶玻璃于2008年在包头晶牛高科工业园试产成功。据介绍，浮法工艺生产出的透明航天微晶玻璃，较传统的压延工艺减少了损耗。该产品具有热不涨、冷不缩、不导电、不导热、只导磁的特性，能耐零下百度低温，零上1000度高温亦完好无损，并有可透光透视特性，是航天航空、防火建筑等领域的新型材料。

目前，晶牛集团的透明航天微晶玻璃产品已打开了国际市场，出口到美国、加拿大、新加坡、意大利、越南、泰国、南非等国家。一些外商抢先来到我国与晶牛集团签订了透明航天微晶玻璃产品的包销协议。

## 2 建筑微晶玻璃

### 2.1 建筑微晶玻璃的发展与生产

#### 2.1.1 世界建筑微晶玻璃的发展概况

建筑微晶玻璃（一般呈不透明状），自1959年试验成功后，在世界各国得到了飞速发展。在欧美，最先作为建筑装饰材料；而进行工业化生产的是矿渣微晶玻璃和岩石微晶玻璃。前苏联（乌克兰汽车玻璃厂）于20世纪60年代中期曾报导了高炉矿渣微晶玻璃作为建材已实用化；捷克斯洛伐克于20世纪70年代初，通过熔融铸造玄武岩，制成了耐磨性地板材料；美国于20世纪70年代初生产出了建筑岩石微晶玻璃装饰板。主要是利用矿渣、岩石以及其他玻璃原料混合熔化，采用平板玻璃的成型方法首先生产出平板，再经热处理晶化和抛光加工成为微晶玻璃装饰板。在亚洲，日本是开发建筑用微晶玻璃最早的国家。最先（1967年）开发出的微晶玻璃花岗石是以安山岩为主要原料，经熔化、辊压成板，热处理和冷加工而制成黑色微晶玻璃装饰板。现在，日本主要采用熔融烧结法进行建筑用微晶玻璃人造大理石的生产，生产技术和产品质量都代表了微晶玻璃装饰板的世界先进水平。韩国紧跟日本之后生产出了高档微晶玻璃装饰板。

#### 2.1.2 我国建筑微晶玻璃发展与市场

我国对微晶玻璃装饰材料的研制开发始于20世纪70年代中期，发展较快，现已初具规模。在研发初期，大多采用浇注法整体晶化的方法来生产微晶玻璃板。日本的先进经验的基础上，采用熔融烧结法研制开发的微晶玻璃装饰板生产技术取得了突破性进展，并投入了工业化生产。上世纪末，研发人员研制成功了以废玻璃为主要原料采用直接烧结法进行微晶玻璃装饰材料工业化生产的技术，攻克了压延法生产高档矿渣微晶玻璃装饰板工业化生产的技术难关。与次同时，清华大学材料学院、武汉工业大学、中科院上海硅酸盐研究所、西北轻工业大学、河北晶牛集团等单位，经过艰苦努力，已成功地掌握了采用粉煤灰、煤矸石、各种工业尾矿、冶炼炉渣、黄河泥砂、废玻璃为主要原料生产微晶玻璃装饰板的关键技术。大大降低产品的生产成本。这种厚玻璃板大多经的磨抛工序后方才制得成品。国际上乌克兰及我国邢台晶牛集团、滁州市琅牙山铜矿公司用此工艺专生产压延厚板微晶玻璃获得成功。我国微晶玻璃最先投入工业化生产的是安徽琅琊山铜矿，20世纪90年代初，它和中科院上海硅酸盐研究所等科研院所合作，共同开发了以铜矿尾砂为主要原料，采用压延法生产微晶玻璃装饰板。20世纪90年代中期投入生产的有广东茂名中辰建材有限公司，天津标准国际建材有限公司等。它们基本上采用熔融烧结法。而后，清华大学材料学院研制的微晶玻璃装饰板生产技术（熔融烧结法）在内蒙古华孚玻璃厂得到了推广应用；年产量高达30万平方米的河北晶牛集团开发的拥有自主知识产权熔融压延法生产矿渣微晶玻璃的技术通过了国家建材局的鉴定，同时还获得国家多项发明专利，并在内蒙古包头推广建设大型压延法矿渣微晶玻璃生产线投入批量生产；西北轻工业大学利用废玻璃为主要原料采用直接烧结法生产微晶玻璃装饰板工业化试生产已获得成功；江苏张家港华润集团的建材有限公司10万m<sup>2</sup>微晶玻璃装饰板投入生产；福建厦门、南安，广东汕头、佛山，四川重庆等地相继建厂生产微晶玻璃装饰板。目前国内从事微晶玻璃装饰板生产的大

小厂家已达20多家。生产规模已超过400万m<sup>2</sup>。目前国内建筑装饰微晶石行业的总销量已经超过300万平方米。据有关方面分析,国内微晶石行业将出现如下趋势:

(1) 市场总量迅速扩大,5年内将达到年产销2000万平方米,是现在的近10倍,从一种所谓的“调味品”进入主流装饰材料的行列。

(2) 新产品开发步伐加快,形成多花色、多品种、系列化的产品格局,高质量、低成本的微晶石薄板产品快速、大量进入家装市场,并逐渐形成市场的主流。复合板产品将由产品品质和销售定位方面的问题而逐渐淘汰。

(3) 投资规模正在扩大,将有国际、国内大资金进入,将出现年产100万平方米的生产厂家。在此新兴行业中,资本将显示其巨大力量。

(4) 国际市场份额迅速扩展,国内微晶玻璃石产品将成为国际市场宠儿。应用历史表明,微晶石的长期(建筑物寿命内)成本是极低的。随着国内建筑装饰领域的逐渐成熟和与国际接轨,建筑装饰微晶石行业将进入一个良性发展阶段的产业。

## 2.2 建筑微晶玻璃的组成及性能

建筑微晶玻璃其原始玻璃组成基本上属于CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统,主晶相一般有硅灰石、钙长石、钙黄长石、透辉石等,而具有天然大理石外观特征的建筑微晶玻璃之晶相为硅灰石(CaO·SiO<sub>2</sub>)。因其可利用工业废渣作为主要原料,且生产过程无再次污染,产品无放射性污染,因而被称为绿色建材。

建筑微晶玻璃与天然大理石、花岗岩相比较,具有更高的机械强度及耐风化性、耐磨个和抗腐蚀性,独特的抗冻性、抗渗透性和耐污染性。国内外部分商家生产的微晶玻璃产品与天然石材的理化性能对比详细情况见下表2所示:

表2 国内外部分商家生产的微晶玻璃产品理化性能比较表

性能 \ 材料	花岗岩	大理石	铸石	日本微晶玻璃	汕头微晶玻璃	中辰微晶玻璃
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.6~2.8	2.6~2.7	3.0	2.7	2.7	2.6~2.7
弯曲强度(MPa)	15.0	17.0		51.0	51.07	40~60
抗冲击强度(kj/m <sup>2</sup> )	0.84	0.85	0.8~1.25	1.045	1.01	2.45
抗压强度(MPa)	60~300	90~300	200~300	120~560	585.9	549
莫氏硬度	5.5	3~5		6.5	6.0	6.5
吸水率(%)	0.35	0.3	0.05~0.22	0.00	0.057	0.02
耐酸性能(1%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1.0	10.3	1~3	0.08	0.054	0.08
耐碱性(1%NaOH)	0.1	0.3	9~10	0.05	0.031	0.05
热膨胀数(10 <sup>-7</sup> /°C)	50~150	80~260	124~175	65		80
抗冻性	0.25	0.23		0.23	0.04	0.028

## 2.3 建筑微晶玻璃的生产工艺

建筑微晶玻璃的生产目前基本成熟的工业化生产工艺有熔融压延法和烧结法,国内现以熔融压延法和烧结法并存。其中烧结法包括熔融水淬烧结法和直接烧结法。它们各自的生产工艺流程如下:

### (1) 压延法:

配合料制备——玻璃熔制——压延成型——热切割——受控晶化——冷加工——检验包装——入库

### (2) (熔融) 烧结法:

配合料制备——玻璃熔制——熔融水淬——粒料制备——成型——受控晶化——冷加工——检验包装——入库

### (3) (直接) 烧结法:

混合料制备——粉磨混合——成型烧结——冷加工——检验包装——入库

熔融水淬烧法中，以矿物原料为主要原料时，一般采用不掺晶核剂的非均相结晶机理；以粉煤灰、

矿渣等为主要原料时，一般采用以晶核剂诱导成核结晶机理。在直接烧法中，一般采用晶核剂的诱导成核机理。

#### 2.4 粉煤灰研制建筑微晶玻璃饰面材料简介

以粉煤灰为原料的制造微晶玻璃已问世多年，但成型技术仍局限于浇铸、压延等传统工艺方法，产品品种单一，用途受到一定限制。为进一步扩展粉煤灰的利用途径，采用颗粒烧法，在不使用晶核剂的条件下，制得了粉煤灰建筑微晶玻璃。这种板材的主晶相是 $\beta$ -硅灰石，表面磨抛后呈美丽清晰的针状花纹，光泽度好，机械强度高，可用于地面和墙面装饰。

##### (1) 原料

玻璃属于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统，处于主晶 $\beta$ -硅灰石的区域。配合料中粉煤灰量为25%~40%，为降低生产成本，改善熔融效果，充分利用本地资源，利用钠长石代替部分石英砂，并引入适量碱性氧化物，降低基础玻璃的熔化温度；为了使玻璃相在后期的热处理过程中具有较好的析晶能力，选择ZnO作为助熔剂。将配合料分成2~3次加入在17KW硅钼棒升降式电炉中预热的坩埚内，再以一定加热速率将炉升至1280℃，保温2~4小时，将熔化好的均匀无气泡的玻璃熔体倒入水中进行急冷水成为淬玻璃，再取出干燥、筛分备用。

##### (2) 制备

微晶玻璃的制备：将粒径为2~5mm的水淬玻璃，按着一定的级配装入100×100×20mm的耐火材料模具中，放入硅钼棒电炉中，以一定的加热速率升温，进行烧结晶化处理。保温结束后随炉冷却，再经脱模、研磨、抛光得到微晶玻璃。由于粉煤灰中含有一定量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等杂质，样品外观呈灰白色或棕黄色，美观漂亮。

##### (3) 配方

以粉煤灰为主要原料，适当添加玻璃工业常用原料，用烧法能制造出微晶玻璃装饰板，节能，成本

低，具有很好的发展前景。其中粉煤灰用量占配合料总量的25%~40%，合理的基础玻璃成分为： $\text{SiO}_2$  43.0%~55.0%； $\text{Al}_2\text{O}_3$  12.0%~18.0%； $\text{CaO}$  12.0%~16.0%； $\text{MgO}$  2.0%~4.0%； $\text{Na}_2\text{O}$  4.0%~13.0%。适宜的热处理制度为：820~860℃下保温1~2小时，1000~1100℃下保温2小时。

##### (4) 应用

烧法粉煤灰微晶玻璃板磨抛后，表面光泽度好，花纹清晰美观，机械强度高，化学稳定好，可用作建筑物的高级饰面材料。

#### 2.5 压延法生产微晶玻璃

##### 2.5.1 河北邢台晶牛集团压延微晶玻璃

以往，欧美、前苏联、乌克兰和日本等玻璃工业发达国家大多采用传统的压延工艺生产微晶玻璃。中国的河北（邢台晶牛集团）、河北（唐山）、安徽（滁州市琅牙山）、浙江（湖州）广东（茂名）等，先后上马采用压延工艺生产建筑微晶玻璃获得成功。

目前，晶牛集团拥有自主知识产权的压延微晶、透明航天微晶、电子微晶、浮法及在线镀膜、晶牛玉、晶核等11条生产线，年生产能力1200万重量箱，总资产达65亿元。晶牛集团拥有专职科研技术人员数百名，自主知识产权的专有技术和专利技术16项，科研成果无形资产评估价值6.1亿元。河北邢台晶牛集团压延微晶玻璃规模居国内外市场首位。

近几年，晶牛集团加快自主创新的步伐，向玻璃行业的前沿技术和产业核心技术攻关，研制开发出晶牛玉、晶核新材、压延微晶、超白浮法等拥有自主知识产权的新产品，取得了重大科研成果。

透明航天微晶玻璃属纳米级晶核培育生成的高科技新成果，耐腐蚀、耐冷热冲击。经国家成都防火玻璃检测中心检测，晶牛集团生产的透明航天微晶玻璃经过1000摄氏度90分钟的高温检测，依然如故。该产品可广泛用于建筑防火、航天保护、工业窑炉观测与隔断、家用电器、壁炉、车船防

火等行业。该产品的问世，引起了国内外专家们的极大关注，将对中国的工业现代城市现代化起到推动作用。精品600×2000mm规格的微晶大板已销往国内外市场，在四天的展会上，透明航天微晶玻璃已成为吸引国内外参观者的眼球。

到目前为止，晶牛集团自主创新研制的新品种之一——晶牛玉已经出口6个国家，在国外市场有着良好的销售势头。微晶玻璃方面的专家指出，晶牛玉经过测试表明：它同心同体，表里如一，洁白无暇，无放射线；可广泛用于特色建筑、机场、地铁、医院、银行、宾馆、别墅、文化博览馆等建筑物的内外墙装饰，是替代天然石材的高档新型建筑材料。

晶牛微晶集团生产的压延微晶板材因其独特的耐磨性能、耐冲击性能和靓丽的外观，给使用厂家降低了成本，带来丰厚的利润，而被我国的钢厂、煤厂、电厂广泛采用。

2009年9月24日，晶牛集团生产的世界独有压延微晶板材及改良环氧粘接剂，共计26个箱发往巴西USIMINAS公司75万t/aEP焦化项目部，该项目用晶牛压延微晶板材厚度为16mm，规格为300mm×200mm，这是晶牛压延微晶系列产品出口以来，又一个新的领域。

### 2.5.2 高端电磁灶用面板微晶玻璃

近年来，我国东南沿海发展高端电磁灶用面板微晶压延玻璃呈上升趋势，据粗略调查统计，在我国华东、华南、华中和华北四大地区发展迅猛；其中华东地区占领70%的市场份额，全国生产高端电磁灶用面板微晶玻璃主要压延玻璃生产企业分布情况详细请参见下列表3所示。

表3 中国主要电磁灶用面板压延微晶玻璃生产线一览表

序号	地区	企业	品种	规格	备注
1	浙江	温州康尔微晶玻璃器皿有限公司	微晶玻璃面板	原板宽度1.7M；出厂成品：300×300CM，270×270CM	电磁灶加热用面板
2	浙江	湖州大享微晶玻璃有限公司	微晶玻璃面板	原板宽度1.9M；出厂成品：300×300CM，270×270CM	电磁灶加热用面板
3	江苏	宜兴鑫运来微晶玻璃有限公司	微晶玻璃面板	原板宽度1.7M；出厂成品：300×300CM，270×270CM	电磁灶加热用面板
4	江苏	扬中宏轩微晶玻璃科技有限公司	微晶玻璃面板	原板宽度1.7M；出厂成品：300×300CM，270×270CM	电磁灶加热用面板
5	上海	长兴诺万特克微晶玻璃有限公司	微晶玻璃面板	原板宽度1.7M；出厂成品：300×300CM，270×270CM	电磁灶加热用面板
6	广东	普宁科迪微晶玻璃有限公司	微晶玻璃面板	出厂成品：按照用户需求切割尺寸	电磁灶加热用面板
7	广东	高明微晶玻璃有限公司	微晶玻璃面板	出厂成品：按照用户需求切割尺寸	电磁灶加热用面板
8	广东	茂名市汉业饰材有限公司	建筑微晶玻璃	出厂成品：按照用户需求切割尺寸	电磁灶加热用面板建筑装饰材料
9	广西	桂林微晶玻璃有限公司	微晶玻璃面板	出厂成品：按照用户需求切割尺寸	电磁灶加热用面板
10	河北	邢台晶牛集团（建筑、装饰、工业、航天微晶玻璃、电磁灶面板微晶玻璃）	微晶玻璃面板	出厂成品：按照用户需求切割尺寸	电磁灶面板、建筑、装饰材料、工业耐磨材料、航天材料

## 3 矿渣微晶玻璃

### 3.1 发展概况

矿渣微晶玻璃是六十年代初发展起来的新型玻璃；矿渣微晶玻璃作为微晶玻璃领域中的一个重要组成部分，是以各种冶金废渣、工矿的尾砂和热电厂的粉煤灰等为主要原料制备的微晶玻璃。矿渣微晶玻璃于1960年由前苏联Kitaigorodiski研制成功，并在1966年开发出第一条辊压法制备矿渣微晶玻璃的工业化生产线。随后，世界各国都积极展开了矿渣微晶玻璃的研究开发，我国第一条微晶玻璃生产线于1993年由河南新郑艺通建材公司建成试生产。九十年代初国内已安徽朗牙山铜矿微



晶玻璃厂建成压延法生产线试生产。

利用工业废渣制造矿渣微晶玻璃，近二十年来得到了迅速的发展。矿渣微晶玻璃具有较高的机械强度、耐磨、良好的电学性能和化学稳定性，已成为一种良好的结构材料。当前的矿渣微晶玻璃主要采用高炉炉渣来制造，这是因为高炉炉渣的化学组成比较稳定，并适应CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系微晶玻璃的要求。

平炉、电炉和转炉炼钢所得钢渣因其变为固态后硬度大、成份不稳定，以及金属含量高除用于铺筑高速公路外，很少被利用，至今几乎成为公害。

利用钢渣制造微晶玻璃不仅有利于治理环境，而且还可以大量节约能源。采用融融态钢渣制造微晶玻璃。利用熔体的热容量（1400℃时为420千卡/千克·℃），不仅省去了固态钢渣所需要的粉碎作业，而且可以节约近80%的能源。

随着工业的发展，国内各种矿渣大量排放，综合利用矿渣资源，研究开发高附加值的微晶玻璃装饰材料，对节约能源，变废为宝，改善环境，提高经济效益和社会效益具有重要意义。同时，利用尾矿废渣制备微晶玻璃，可以开发出高性能、低成本的高档建筑装饰或工业用耐磨损腐蚀材料，即使废弃资源获得了再生，有利于环境保护，又提高了材料的技术含量和附加值。因此，尾矿废渣微晶玻璃将成为二十一世纪的绿色环境材料，并将获得广泛应用。矿渣微晶玻璃与天然石材性能比较如表4。

表4 矿渣微晶玻璃与天然石材性能比较

性能指标	矿渣微晶玻璃		大理石	花岗岩
	烧结法	熔融法		
密度×10 <sup>3</sup> (Kg/m <sup>3</sup> )	2.47~2.56	2.5~2.8	2.7	2.7
抗折强度(MPa)	40~50	90~130	13~15	15~17
抗压强度(MPa)	400~600	600~900	110~290	120~370
莫氏硬度	6~6.5	8	3~5	5.5
吸水率(%)	<1	0	0.3	0.35

### 3.2 矿渣微晶玻璃的组成和分类

#### 3.2.1 矿渣微晶玻璃组成

矿渣微晶玻璃的制备包括两个基本过程：矿渣微晶玻璃及其制品的制备与矿渣微晶玻璃制品的热处理，热处理的目的使玻璃晶化及转变成微晶玻璃。但是并非所有的矿渣都适合于制造矿渣微晶玻璃。

目前为止，已经成功地用于制造矿渣微晶玻璃的有冶金矿渣（如高炉渣、平炉矿渣等），此类矿渣制得的微晶玻璃典型的化学组成为：49~63%SiO<sub>2</sub>、5.4~10.7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1.3~12%MgO、0.1~10%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1~3.5%MnO、2.6~5%NaO；尾矿（石棉尾矿、铁尾矿等），较好的成分范围为：50~60%SiO<sub>2</sub>、6~9%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、11~13%CaO、3~5%MgO、3~5%K<sub>2</sub>O、2~8%FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；灰渣（如粉煤灰、煤渣等）以及某些岩石或岩土尾砂（如玄武岩、高岭土等）。它们一般都含有SiO<sub>2</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、R<sub>2</sub>O以及可以作为助熔剂、晶核剂的组分。但要制得具有所需工艺性能的微晶玻璃，还要根据需要添加一些其他的组分如石英砂、纯碱等。

#### 3.2.2 矿渣微晶玻璃的类型

按所用的矿渣成分来分，矿渣微晶玻璃可以分为炉渣微晶玻璃和灰渣微晶玻璃等。按结晶过程中析出的主晶相种类，可分为以下几类：

##### (1) 硅灰石矿渣微晶玻璃（主晶相为硅灰石）

硅灰石类微晶玻璃最有效的晶核剂是硫化物和氟化物，通过改变硫化物的种类和数量可以制备黑色、浅色和白色的矿渣微晶玻璃。其他晶核剂如P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>等对该系统的作用也有研究。该系统玻璃CaO含量对玻璃制备和制品性能有很重要的影响，CaO含量高、MgO含量低有利于形成硅灰石。

高CaO含量玻璃宜采用浇注法成型，而低CaO含量的玻璃宜采用烧结法。

硅灰石微晶玻璃，玻璃的机械力学性能，耐磨、耐腐蚀性能都比较优越。可以作为耐磨、耐腐蚀的器件用于化学和机械工业中。微晶玻璃装饰板强度大，硬度高，耐候性能好，热膨胀系数小，具有美丽的花纹，是用作建筑材料的理想材料。

#### (2) 透辉石类矿渣微晶玻（主晶相为透辉石CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>）

透辉石CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>是一维链状结构，化学稳定性和耐磨性好，机械强度高。基本玻璃系统有CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>、CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>等。辉石类矿渣微晶玻璃最有效的晶核剂是氧化铬，也常采用复合晶核剂如Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和氟化物。ZrO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分别与TiO<sub>2</sub>组成的复合晶核剂可有效促进钛渣微晶玻璃整体晶化，成核机理皆为液相分离，主晶相为透辉石和榍石。

由于矿渣成分的复杂性，不易制得晶相单一的微晶玻璃。以金砂尾矿为主要原料制得了以单相透辉石固溶体Ca(Mg, Al, Fe)[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]为主晶相的微晶玻璃，莫氏硬度达8.2，抗折强度155.13kg/mm<sup>2</sup>，耐磨、耐腐蚀性优越。以酸洗硼镁渣为主要原料也制得了以透辉石和透辉石与钙长石固溶体Ca(Mg, Al)(Si, Al)<sub>6</sub>O<sub>6</sub>为主晶相的矿渣微晶玻璃，由于同时含有几种晶相，使得晶相细小均匀，无微裂纹产生，固溶体的形成增强了玻璃的强度，是性能良好的建筑饰面装饰材料。矿渣用量达60%。

#### (3) 含铁辉石类矿渣微晶玻璃

(主晶相为Ca(Mg·Fe)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Ca(Mg·Na·Al)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>固溶体或Ca(Mg·Fe)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaFe-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>固溶体)

许多矿渣，如钢渣、有色金属或黑色金属的选矿尾砂，铁的含量相当高(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>10%)，如表5所示。表2所示的矿渣在CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系统制得了以单斜晶辉石为主晶相的矿渣微晶玻璃。玻璃组成范围大致为：40~60SiO<sub>2</sub>，10~20CaO，6.6~11.5MgO，4.2~13FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。耐磨性、耐热性及机械强度都很好。

表5 几种含铁矿渣的组成(%)

	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	R <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
炼钢矿渣	25~30	20~27	10~17	3~5	15~23	8~10	-	-	-
炉渣	31.88	27.91	17.07	3.96	10.77	7.65	0.37	0.33	1.97
炉灰	43.8	4.8	2.0	21.9	11.9	-	1.8	0.7	-

另外，国内有关人士陈一鹏、王玉琴对钢渣微晶玻璃进行了研究和分析，他们设计的成分钢渣微晶玻璃与国内外矿渣微晶玻璃的技术指标如下表6：

#### (4) 镁橄榄石类微晶玻璃（主晶相为镁橄榄石Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>）

镁橄榄石具有较强的耐酸碱腐蚀性，良好的电绝缘性，较高的机械强度和由中等到较低的热膨胀系数等优越性能，基本系统是MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>。

在MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统中，对一定组成的玻璃经过正确的热处理，也可以像CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统那样，获得具有天然大理石外观的材料。以镁橄榄石为主晶相，基础玻璃组成范围为：SiO<sub>2</sub>45~68%；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>14~25%；MgO8~16%；ZnO2~10%；Na<sub>2</sub>O10~22%。成型温度低于CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统，适合于工业性大规模生产。制品的耐酸碱性，抗弯强度，硬度，抗冻性等均比天然大理石和花岗岩要优越。加入适量的着色剂如CuO、NiO、CdO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等可以制得各种颜色的微晶玻璃大理石。

#### (5) 长石类矿渣微晶玻璃

钙长石和钙黄长石也是矿渣微晶玻璃中常有的晶相。以炼钢矿渣制得以下组成的矿渣微晶玻璃：40.2~46.2%SiO<sub>2</sub>、7.5~9.1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、38.7%CaO、3.7~7.7%MgO、0.2~0.3%FeO、0.3~0.8%MnO、1.0~5.0%R<sub>2</sub>O、2~6%ZnO、0.4~1.0%S<sup>2+</sup>。主要晶相是以黄长石为基础的固溶体。

表6 国内（陈一鹏、王玉琴）设计的钢渣微晶玻璃与国内外矿渣微晶玻璃的技术指标

序号	性能指标	本文钢渣微晶玻璃	国内先进数据	国外数据
1	抗压强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	8800	8020	2100[英], 6500[苏]
2	抗冲击强度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )	2.6	3.9	3~4
3	显微硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	740	760	700
4	耐磨度 (克/cm <sup>2</sup> )	0.057	0.2	0.02
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%	98.54%	96~98%	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6~98%	99.43%	99.5~99.7%	99.15~99.90%
	NaOH 20%	98.90%		
	NaOH 98%	98.10%		35%NaOH数据: 73~82%
6	主晶相	透辉石	辉石、硅灰石	硅灰石、方石英[日]
7	析晶温度范围 °C	720~900	700~1250	
8	膨胀系数×10 <sup>-6</sup>	20~800°C 9.81	800°C 9.63	100~600°C 8.6~9.8
9	体积电阻率 Ω/cm	9.4×10 <sup>11</sup>	2.4×10 <sup>13</sup>	
10	介电常数	1.3~8.05	7.9~8.3	
11	软化点 °C	980		950(苏) 695—735(日)

### 3.3 国内外矿渣微晶玻璃发展概况

#### 3.3.1 国外发展概况

矿渣微晶玻璃于1959年由前苏联在实验室条件下首先研制成功，并在20世纪60年代生产出可供工业和建筑需要的微晶玻璃制品。此时采用的矿渣主要为高炉渣，成形方法以压延法和压制法为主。

前苏联早在1962年就首先在世界上建成了年产50万m<sup>2</sup>压延微晶玻璃生产线，随后又建设了若干条生产线，几十年来生产了大量的微晶玻璃产品，被广泛应用于包括莫斯科经济成就展览馆等大型公用建筑的装修上和工业设备上。

1971年世界上第一条矿渣微晶玻璃生产线在前苏联建成投产。20世纪70年代，美国、日本、英国等国家也对矿渣进行了开发研究并实现了炉渣微晶玻璃的工业化生产。1974年日本以不同于传统玻璃生产的新方法——烧结法生产出新型的微晶玻璃大理石，此方法扩大了微晶玻璃基础组成的选择范围，使微晶玻璃产品更加多样化。

#### 3.3.2 国内发展概况

我国70年代初开始跟踪前苏联矿渣微晶玻璃的技术发展，在实验室进行了大量的研究工作，并于1977年在湖南湘潭建设了一条小型生产线。由于研究与开发的深度不够，资金不足，该线未能延续运行下去。直到我国改革开放以后的80年代后期，矿渣微晶玻璃的开发才重新启动。90年代初，滁州、无锡、邢台和南召等地采用压延法生产微晶玻璃板的生产线也相继建成并投入调试，均因为技术不成熟而中断生产。从1990年开始，西北轻工业学院先后为陕西省两地金矿尾砂、山西铝矿赤泥、贵州磷矿水渣、陕西电厂粉煤灰、山西高炉渣、河南煤矸石和福建高岭土等进行过矿渣微晶玻璃产品的研究与开发工作，获得了一系列研究成果。

由于国内对矿渣微晶玻璃的研究起步较晚，直到八十年代末九十年代初才在全国掀起了研制、开发、试生产的热潮，主要以清华大学、中国科学院上海硅酸盐研究所、秦皇岛玻璃工业研究设计院、晶牛集团、武汉理工、西北轻工业学院、以及蚌埠玻璃工业设计研究院等几家成为龙头。最早，国内已经由安徽朗牙山铜矿微晶玻璃厂、晶牛集团、宜春微晶玻璃厂、大唐装饰材料有限公司、河南新郑艺通建材公司等单位研制开发出各类微晶玻璃。这些微晶玻璃生产厂主要以高炉矿渣、铜矿尾渣、磷矿渣、粉煤灰、钨矿尾砂和高炉渣等固体废弃物为原料。在随后的20多年里对矿渣微晶玻璃的原料选择、晶核剂应用、热处理制度、成形方法、玻璃分相、玻璃成份、结构、性能的关系作

了大量的研究，各种各样的炉渣、粉煤灰、金属尾矿等都被用来研制微晶玻璃。据悉，我国最大的钢铁集团——上海宝钢集团新材料公司正在为年排量数万吨的水淬钢渣立项，并且正在积极与上海三玻协会的玻璃专家组的有关专家研讨寻求开发生产矿渣微晶玻璃的最佳工艺和途径，以期望及早实现炉渣微晶玻璃的工业化生产。

有关专家指出，在我国2010年远景规划中，微晶玻璃被规划为国家综合利用行动的战略发展重点和环保治理重点。我国对矿渣微晶玻璃的研究，1990年以来进入了一个高峰期。相反，国外对微晶玻璃的研究在上世纪七八十年代达到高峰以后，步伐有所放缓。我国与国外在矿渣微晶玻璃研究上的差距，主要体现在矿渣微晶玻璃的工业化生产。我国目前在工业化生产上正在继续作出了大量的探索；采用工业废渣或有关矿山尾矿作为原料制造的矿渣微晶玻璃，不但性能优异、价格便宜、用途广泛，而且在“三废”利用，合理使用天然资源以及综合治理环境污染等方面有着重要意义，因而越来越受到重视。矿渣微晶玻璃在工业与民用建筑领域用作装饰材料在国内外已得到广泛地推广和应用。它不但有着优异的耐磨性能，而且在光泽度、耐气候性、耐化学性以及耐冲击性等方面均优于天然石材和高档墙地砖，是目前公认的一种较好的可替代天然花岗岩和高档墙地砖的新型优质建筑装饰材料，据报道在国外的欧美发达国家和俄罗斯微晶玻璃在建筑装饰和工业防腐耐磨方面已广泛应用。

### 3.4 目前发展现状

#### 3.4.1 国内外研究状况

矿渣微晶玻璃于1959年由前苏联在实验室条件下首先研制成功，并在20世纪60年代生产出可供工业和建筑需要的微晶玻璃制品。此时采用的矿渣主要为高炉渣，成形方法以压延法和压制法为主，并对以硫化物和氟化物为晶核剂的作用和原理进行了深入的研究。20世纪70年代，美国、日本、英国等国家也对矿渣进行了开发研究并实现了炉渣微晶玻璃的工业化生产。此后各国材料科学家对不同类型的炉渣对玻璃制备、晶核剂选择及玻璃结晶能力的影响进行了探索。在晶核剂的使用上开始着重使用氧化物作晶核剂。如 $ZrO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $ZnO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ 及磁铁矿等都被作为晶核剂，复合晶核剂也开始得到研究和应用。1974年日本以烧结法生产出新型的微晶玻璃大理石，这一不同于传统玻璃生产的新方法扩大了微晶玻璃基础组成的选择范围，并使微晶玻璃产品更加多样化。20世纪80年代我国对微晶玻璃的研究也蓬勃发展起来。并在随后的20多年里对矿渣微晶玻璃的原料选择、晶核剂应用、热处理制度、成形方法、玻璃分相、玻璃成份、结构、性能的关系作了大量的研究，各种各样的炉渣、粉煤灰、金属尾矿等都被用来研制微晶玻璃。

有关专业人士（蒋伟锋）以高比例高炉渣为主，添加廉价的硅砂、长石、萤石、纯碱等原料，以 $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ 系玻璃为基础，利用熔融法制备了以硅灰石为主晶相，钙铝黄长石、镁黄长石、辉石为次晶相的琥珀色和玉白色两种颜色的矿渣微晶玻璃。高炉渣占45~50%。有关专业人士（刘洋、肖汉宁）采用熔融法，制备了 $CaO(MgO)-Al_2O_3-SiO_2$ 系高炉矿渣微晶玻璃，实验结果表明，当高炉渣加入量为45%时，主晶相为普通辉石( $CaSiO_3$ )和透辉石 $[CaMg(SiO_3)_2]$ ，材料结构均匀致密，性能良好。

有关专业人士（徐晓虹、钟文波、吴建锋）等以铝工业固体废弃物赤泥、粉煤灰、煤矸石等为主要原料，制备了装饰材料用微晶玻璃，并探讨了微晶玻璃的热处理工艺制度及晶核剂对核化、晶化的影响。该研究采用烧结法制备微晶玻璃，制备了添加晶核剂及不添加晶核剂两个系列的样品。

有关专业人士（裴立宅、肖汉宁）以 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系为基础玻璃成份，以钢铁工业废渣和天然矿物为主要原料，用熔融法制备了微晶玻璃，其主晶相为普通辉石 $[Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6]$ 和透辉石 $[CaMg(SiO_3)_2]$ ，密度达到 $3.02g/cm^3$ ，吸水率小于0.04%，抗弯强度可达250MPa。

2006年桂林迪华特种玻璃有限公司发明了一次成型制备微晶玻璃方法。该方法包括以下步骤：1) 配合料制备；2) 玻璃熔融；3) 浮法玻璃法成型；4) 采用阶梯式温度结晶化处理。该发明方法生产微晶玻璃可以一次成型，在保证制备的微晶玻璃表面平滑光洁的同时去掉了现有技术中的研磨工艺，大大降低了生产成本，产品成品率高，而且解决了污染问题，对于环境保护有重大意义。

2007年川岛康之、后藤直雪发明了微晶玻璃以及微晶玻璃的制造方法。该发明中提供一种微晶玻璃及其制造方法，其在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃中，可消除生产大型尺寸的成型品时发生裂纹、破坏的原因，可内部品质均匀且高效、稳定地生产。通过含有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的各成分，且作为前体的非晶玻璃通过差热分析所得到的结晶析出峰温度宽度为 $22^\circ\text{C}$ 以上，优选 $\text{TiO}_2$ 成分与 $\text{ZrO}_2$ 成分的总量为 $3.0\sim 4.3\%$ 的范围，由此可得到所期望的微晶玻璃。

晶牛微晶集团是我国最早采用以压延法生产矿渣微晶玻璃主要企业；目前采用先进浮法工艺生产的透明航天微晶玻璃于2008年在包头晶牛高科工业园试产成功。据介绍，浮法工艺生产出的透明航天微晶玻璃，较传统的压延工艺减少了损耗。该产品具有热不涨、冷不缩、不导电、不导热、只导磁的特性，可耐零下百度低温，零上 $1000^\circ\text{C}$ 高温亦完好无损，并有可透光透视特性，是航天航空、防火建筑等领域的新型材料。

### 3.4.2 发展与利用现状

有关方面专家人士指出，利用矿渣生产微晶玻璃当前存在以下主要问题：(1)矿渣原料的成份极其复杂，对其产品性能的影响难以预见；(2)产品合格率不稳定，优良品率较低。产品常出现很多缺陷，如色斑、色差、炸裂、气泡或变形等，难于规模化；(3)熔窑使用寿命较短，一般只有 $2\sim 3$ 年，大大增加了成本；(4)产品规格、品种、花色不能完全满足建筑装饰市场的需求；(5)产品价格较高，家庭及个人用户尚难接受。

目前，建筑装饰材料的首选仍是石材，但石材市场的发展存在着自然资源减少、石材加工过程中产生的废石对环境造成污染或花岗石材常具有放射性等问题。20世纪90年代以来，随着全球性环保意识的增强，花岗石、大理石等天然石材的开采量日趋下降，微晶玻璃板材以其具有独特天然石材不可比拟的装饰效果和更优良的理化性能，没有放射性，价格又低于高档石材，成为一种代替天然石材的高档建筑装饰材料，市场前景广阔。就上述产品而言，市场上仍然以烧结法生产的微晶装饰板材占据首位。

2008年投产的微晶玻璃成为当地新型建筑材料“新宠”。阜康生产的微晶玻璃其神奇之处在于，它由可可托海尾矿的固体废渣和阜康重化工业园区的冶金炉渣、粉煤灰、煤矸石烧结而成，这种利用“二次资源”打造的产品比陶瓷亮度高，比玻璃韧性强，是民用建筑和电子、机械工业应用中的高档材料。据悉，这种微晶玻璃已在新疆锦泰微晶材料责任有限公司实现批量生产

前不久，晶牛微晶集团还一举成功研制开发出填补国内空白的高科技新品晶核薄壁管。该产品可用于钢铁、煤炭、电力等行业的管道内衬、喷煤管、物料输送等所有耐磨耐高温的管道。

### 3.4.3 国内已发表的相关专利：

(1) 申请号：95224121 申请日期：1995.11.09 申请（专利权）人：河北邢台晶牛玻璃股份有限公司

该实用新型为一种熔制矿渣微晶玻璃的池窑，此种池窑的特点是熔化澄清部长宽比为 $3.5\sim 4.5$ ，深度为 $0.35\sim 0.45$ 米，成型料道部，长宽比 $1.8\sim 2.2$ ；成型料道与熔化澄清部分交界处有挡渣板，垂直上下可调，成型料道下接流涎室，流涎槽为两侧有挡缘的槽形料道，被支承在流涎室中间，流涎室末端有玻璃液下注口。本实用新型解决了以往熔制成型矿渣微晶玻璃所存在的不能连续生产和产品质量差的问题。

(2) 申请号：200610032704.2 申请日期：2006.01.10 申请（专利权）人：桂林迪华特种玻璃有限公司

该专利涉及一种微晶玻璃的制备方法。该方法包括以下步骤：1) 配合料制备；2) 玻璃熔融；3) 浮法玻璃法成型；4) 采用阶梯式温度结晶化处理。该发明方法生产微晶玻璃可以一次成型，在保证制备的微晶玻璃表面平滑光洁的同时去掉了现有技术中的研磨工艺，大大降低了生产成本，产品成品率高，而且解决了污染问题，对于环境保护有重大意义。

### 3.5 矿渣微晶玻璃主要生产工艺简介

矿渣微晶玻璃的制备方法主要有浇铸法、烧结法、压延法、浮法工艺等，目前矿渣微晶玻璃的

生产绝大部分采用压延法和烧结法。而生产矿渣微晶玻璃它主要取决于以下三项主要因素：

(1)玻璃的化学成份，也就是要求基玻璃具有足够的微晶化能力，以保证其经过热处理之后得到的微晶玻璃结构具有高度分散性，并获得所期望主晶相；(2)核化剂的种类和数量；(3)热处理制度。

### 3.5.1 压延法生产矿渣微晶玻璃

据了解，在90年代初期到中期，前苏联、乌克兰、俄罗斯等国在矿渣微晶玻璃的研究开发和工业化生产技术方面，做出了很大的贡献，并处于领先地位。早在1970年乌克兰汽车玻璃厂就将矿渣微晶玻璃投入了工业化生产，建成了一条年产50万 $m^2$ 的矿渣微晶玻璃压延生产线。以高炉渣做主要原料，生产出白色和灰色微晶玻璃，其工艺流程为：

矿渣处理→粉碎→筛分→配料→均匀混合→熔化→澄清→压延成形→晶化窑  
→在线切割→检验包装

在矿渣微晶玻璃的生产与技术微晶玻璃在原则上没有根本差异，其生产工艺有三个主要工艺阶段组成：

(1)按一定的化学成份和含有晶核剂的配合料熔化成玻璃；(2)用适当的工艺方法成形制品；(3)对成形制品进行核化、晶化处理变成玻璃结晶材料；制取矿渣微晶玻璃的配合料中引入：高炉矿渣45%~60%、石英砂20%~40%、粘土0~10%、硫酸钠3%~6%、煤粉1%~3%、晶核剂0.5%~10%。所制造的白色矿渣微晶玻璃的主要成分见下列表7：

表7 白色矿渣微晶玻璃的主要成分 (%)

SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	其它
58.0	22.0	8.0	1.5	2.5	3.0	5.0

其熔化温度在1480℃，澄清温度在1380℃。采用压延法成型工艺。混合料熔化是在一个深约为0.5m、面积约132 $m^2$ 的玻璃池窑中进行。池窑熔化池壁是由电熔刚玉砖砌成。矿渣平板玻璃是将澄清的玻璃液采用流注法经过改造后的压延机压延成形，再送入长度约120m、宽度约2.5m的晶化装置中进行热处理，结晶和退火时间约2.5小时左右。平板微晶玻璃的移动速度为50~80m/h、其宽度为1.5m、厚度4~8mm、出炉温度约80℃左右。矿渣微晶玻璃的切割是在退火炉末端用金刚石刀轮进行切割，并配有纵横切割刀具，在线完成切割工序。这种矿渣微晶玻璃的性能主要为：比重 ( $g/cm^3$ ) 2.6~2.8；强度 ( $kg/cm^2$ ) 抗弯强度：900~1300；抗压强度：5000~6500；抗冲击值：是普通玻璃的3~4倍；软化点 (℃)：<950；使用温度 (℃)：<750；耐酸性 (%)：99.8；吸水率 (%)：0。

在白色和灰色矿渣微晶玻璃的研究和生产过程中，经常发现有化学和结构的不均匀性，至使产品外观劣化、甚至会使制品的强度和物化性能下降。所谓化学不均匀性，主要是指在压延制品中存在着杂质，制品表面有色斑或锯齿形的线条，在白色微晶玻璃中还有乳浊原始玻璃呈交错排列得透明夹层。产生这类化学不均匀性主要原因是SiO<sub>2</sub>含量偏高，CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、S<sup>2-</sup>和F含量均偏低所致，如果针对上述情况予以调整，在采用薄层投料方式和适应采用搅拌措施就能明显改变这类化学不均匀性。

矿渣微晶玻璃生产设备主要分为原料与配合料的制备、熔制、成型、晶化退火、切割、研磨和检验等八大部分。

### 3.5.2 烧结法生产矿渣微晶玻璃制品

烧结法生产矿渣微晶玻璃是指将微晶玻璃粉末置于一定形状的模具中进行热处理，在玻璃粉末软化融化的同时结晶成制品。这种生产工艺流程大体为：

原料处理→配料→均匀混合→熔化→水淬→烘干→破碎→筛分→入模→  
烧结→晶化→退火→研磨抛光→检验入库

该方法可以生产出各种不同颜色的微晶玻璃板材和其他制品，同时还可以生产出异性制品。目前在国内已有各种彩色烧结微晶玻璃制品用于作地铁、电视台和其他高级建筑装饰材料。早在1990年，前苏联国家玻璃科学研究院采用粉末烧结法生产各种纺织零配件，售往东欧各国，取得了很好

的经济效益。我们在参观交流中看到他们只用一个约5m<sup>2</sup>马蹄形池窑熔化玻璃液，人工取料、水淬、机械粉磨碎玻璃，玻璃粉加工到50~80um细度时，再用石蜡作溶剂，使之在加热中形成浆体，浆体注入不锈钢模具中，在压机上以5000Kg/cm<sup>2</sup>左右的压力，使之压制成各种零件形状，并在冰块의 剧冷下托模、烘干，然后再进入晶化炉中热处理，零件退火再进行各种抛光工序，加工成最终产品。这种生产工艺，一次性投资较少，设备重复利用率高，产品强度性能好，价格便宜。在国内逐步替代陶瓷和玻璃及金属纺织配件是有一定的市场前景的。

### 3.5.3 用浮法成形工艺生产矿渣微晶玻璃

据俄罗斯2044702号专利介绍，俄罗斯材料性能与有效工艺研究所采用浮法工艺进行试制取得了初步成果。

该材料工艺研究所其研究重点是通过采用浮法工艺、简化生产微晶玻璃产品的过程来降低其生产成本和提高产品质量的。

据2044702号专利介绍说，他们将玻璃的成形、结晶全部集中在熔融金属槽800~1200℃的温度区进行。熔融金属槽内的金属材料与以往的浮法工艺成形的锡槽不同；现今设计的熔融金属槽内采用了60%的铜，40%的锌，或者采用80%的铜，20%锌的合金熔融液体来作为玻璃的成形载体。通过硅酸盐熔体结晶，形成具有平整、光滑表面的玻璃结晶板材，其成形的产品同样具有无厚薄差，不弯曲的良好效果。然后用通常方法使其在隧道窑内退火、冷却后切割成所需的规格尺寸的板状制品。产品可用作各种类型的建筑物的室内外墙壁饰面和地板铺设等。

据2044702号专利介绍，为了使玻璃料成形为10mm厚的玻璃带并同时使其顺利地结晶，玻璃带需在铜合金熔体表面滞留15min。确定熔融金属槽长度要考虑到这一点及其生产能力。例如，如果玻璃带宽1000mm，给定拉引速度为1m/min，则熔融金属槽长度为15m。在成形和结晶的10mm厚玻璃带退火和冷却所需时间为60min时，隧道窑长度为60m。生产过程总的持续时间为80~85min。

在熔窑内将配合料（砂子、白云石、长石等）熔化、制备的玻璃熔体在1350℃条件下通过流槽流入熔融金属槽内1150℃的铜合金熔体表面。槽内铜合金熔体和槽上部氮保护气体温度保持在1100~1150℃。以保证硅酸盐熔体成形和结晶。硅酸盐熔体温度达到1300℃时，开始形成含铬尖晶石状晶核，1250℃时开始形成透辉石晶相结晶过程，1100℃时完成全过程。形成玻璃结晶材料的结晶程度为90%。采用上述浮法工艺方法生产微晶玻璃产品的优点是：

(1) 可用于较广的材料组成范围，其中包括不适合于用压延成形工艺的压延辊将其成形为玻璃带的（所谓“短”玻璃）熔体。

(2) 通过提高硅酸盐熔体结晶速度，在供给熔融金属熔体表面硅酸盐熔体并使其成形和结晶时，可显著（数倍地）提高熔融金属槽表面结晶材料的单位面积产量，从而能显著减小金属槽长度。

(3) 可制取结晶程度高、玻璃相含量少的玻璃结晶材料，从而可提高材料的强度、材料的耐磨性和耐酸性指标。

(4) 可制取厚度为10~40mm、无厚薄差、表面更趋完善的微晶平板玻璃结晶制品。

(5) 可制取生产成本低的微晶平板玻璃结晶制品。

在国内外已有研究单位试图采用浮法成形工艺来生产微晶玻璃板材，国内晶牛集团将浮法成形工艺引入到微晶玻璃板材的生产中已经获得成功。另外，桂林迪华特种玻璃有限公司发明的一次微晶玻璃制备方法专利中，提供了一种克服现有技术缺陷，一次性成型生产、无需后加工的微晶玻璃制备方法，此生产方法流程为：

配合料制备→玻璃熔融→成型→加工→结晶化处理。

该专利中的热处理的温度制度是阶梯式温度制度。浮法制备的微晶玻璃不仅表面平滑光洁，而且节省掉了现有技术中的研磨工艺，大大降低了生产成本，产品成品率高，而且解决了污染问题，对于环境保护具有重大意义。

## 4 国内主要生产企业简介

有关国内矿渣微晶玻璃主要生产企业详细请参见下列表8所示:

表8 国内微晶玻璃主要生产企业一览表

序号	企业名称	产品种类	产品规格	应用领域
1	德大陶瓷有限公司	各类微晶玻璃	涵盖了从23×23mm至1200×1800mm等不同规格400多个花色品种	建筑装饰材料
2	广东省云浮市创展微晶石	微晶石	各种规格的无孔微晶石、通体微晶石	建筑装饰材料
3	佛山适鹰田陶瓷有限公司	微晶石	无孔微晶石、通体微晶石、水晶白微晶石等	洁具、装饰用材
4	广东强兴微晶石有限公司	工业微晶石		洁具、橱柜、装饰用材
5	晶牛集团	压延、浮法微晶板材	压延板材厚度: 10mm~20mm, 电子、航天板材规格: 厚度: 3mm~10mm	工业、建筑装饰; 电磁炉面板、航天应用材料
	晶牛集团包头公司	压延、浮法微晶板材	压延板材厚度: 10mm~20mm, 电子、航天板材规格: 厚度: 3mm~10mm	
	晶牛集团通辽公司	压延、浮法微晶板材	压延板材厚度: 10mm~20mm, 电子、航天板材规格: 厚度: 3mm~10mm	100t/d
6	江苏华尔润集团	微晶板材		装饰板材料
7	温州市康尔微晶器皿有限公司	微晶玻璃、微晶制品		洁具、装饰用材
8	鸿昌电子	微晶玻璃制品	黑色微晶玻璃800×630mm以内的规格、微晶玻璃凹锅	洁具、装饰用材
9	微晶玻璃(东莞)有限公司	微晶玻璃板		洁具、装饰用材
10	北京晶雅石科技有限公司	微晶玻璃陶瓷复合板		装饰用材
11	阳光普照玻璃实业有限公司	压延微晶玻璃		洁具、装饰用材
12	天津建材国际	微晶玻璃材料		装饰用材
13	新疆锦泰微晶材料责任有限公司	微晶玻璃装饰用板材		装饰用材

## 5 矿渣微晶玻璃生产成套技术简介

### 5.1 成套技术的推广应用

矿渣微晶玻璃是以工业废渣或冶金采矿尾砂为主要原料,配以其它辅助原料,经熔化、成形、结晶退火等工序而制得的微晶玻璃材料。可制成多种颜色品种,经机械研磨抛光后,装饰效果极佳,是天然大理石和花岗岩最理想的替代产品。

微晶玻璃是五十年代发展起来的新型玻璃,它是具有微晶体和玻璃相均匀分布的材料,固 又称为玻璃陶瓷或结晶化玻璃,它的性质由晶相的矿物组成与玻璃相的化学组成以及它们的数量所决定,因而它集中了玻璃及陶瓷的特点,成为一类特殊的材料,具有许多宝贵的性能:机械强度高、耐磨、耐腐蚀、电绝缘性优良、膨胀系数可以调节、介电常数稳定、热稳定性好及使用温度高等,因而她作为结构材料、建筑装饰材料、技术材料、光学和电学材料等广泛应用于工业于民用建筑、防腐耐磨、电子电器组件、国防尖端技术等各个领域。

微晶玻璃不但有着优异的耐磨性能,而且在光泽度、耐气候性、耐化学性以及耐冲击性等方面均优于天然石材和高档墙地砖,是目前公认的一种较好的可替代天然花岗岩和高档墙地砖的新型优质建筑装饰材料,据报道在欧美发达国家和俄罗斯微晶玻璃在工业与民用建筑领域用作装饰材料的应用已较为广泛。



另外, 由于矿渣微晶玻璃的抗冲击强度明显优于普通铸石板材, 目前在耐磨防腐蚀领域的应用已经采用10~15mm的矿渣微晶玻璃来替代20~30mm厚的铸石板材, 而且将在生产工艺技术、产品成品率、单线生产能力等方面实现规模效益, 在民用建筑和化工行业耐磨防腐等方面都具有广阔的市场。

## 5.2 生产规模建设条件与效益

建线规模目前根据国内外的经验有以下三种:

- (1) 年产10~50万m<sup>2</sup>的压延法生产线
- (2) 年产10~20万m<sup>2</sup>的烧结法生产线
- (3) 年产8~10万m<sup>2</sup>的浇注法生产线

原料以各类工业废渣及矿物原料为主; 燃料一般可采用重油、天然气或发生炉煤气; 生产线主要装备包括: 配料设备、玻璃熔窑、成形机、结晶退火窑、切割设备、冷加工设备。

生产成本一般150元/m<sup>2</sup>, 产品售价在400~800元/m<sup>2</sup>, 效益相当可观。鉴于本产品所用原料为矿渣, 符合国家有关使用“三废”产品作为原料可以申请全免税的要求, 因此, 如获批准, 上述数据将在生产成本中得到进一步削减。

## 参考文献

- [1] 陈一鹏, 王玉琴. 钢渣微晶玻璃的制造和应用[J]. 《硅酸盐通报》1987, (1) 62~66
- [2] 徐美君. 矿渣微晶玻璃的生产应用及其装备简介[J]. 中国建材装备 1995 (3) 25~27.
- [3]. 邓春明. 钢渣微晶玻璃的研究压延[J]. 湖南大学硕士学位论文. 2002, (2) 13~16.
- [4] 陈国华, 刘心宇. 矿渣微晶玻璃制备及展望[J]. 《陶瓷》2002, (4), 总第158期: 6~10.
- [5] 张培新等. 矿渣微晶玻璃研究与进展 [J]. 材料导报. 2003, 17 (9) 45~46.
- [6] 吴建锋等. 矿渣微晶玻璃的应用及发展[J]. 《佛山陶瓷》 2007, 127 (6) 36~37.
- [7] 肖汉宇, 彭文琴, 邓春明. 微晶陶瓷的制备技术, 性能及用途[J]. 中国陶瓷, 2000, 36 (5): 31.
- [8] 卢安贤, 柯尊斌, 刘树江等. 可机械加工微晶玻璃应用研究新进展[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25 (1): 49
- [9] 牛 晓. 用航天透明微晶玻璃装备提升浮法锡槽性能在晶牛获得成功[N]. 中国建材报, 2007-4-27 (3)
- [10] 张常建, 肖卓豪, 卢安贤. 透明微晶玻璃的研究现状与展望. [J]. 《材料导报》, 2009, 23 (7): 38~43.
- [11] 石成利, 李玉亮等. 建筑微晶玻璃. [J]. 建筑玻璃与工业玻璃, 2005, (2): 28~29
- [12] 刘金彩. 烧结粉煤灰研微晶玻璃饰面材料. [J]. 《上海建材》2006 (6): 12~13
- [13] 陈 福, 桑 磊, 高淑兰, 赵恩录, 李军明. Sol-Gel法制备LAS微晶玻璃的研究现状与应用进展 [J]. 《玻璃》2009, (9): 3~4.

## 作者简介

郝向国, 男, 1965年3月出生, 从事玻璃深加工技术、研发、管理工作20多年, 工作单位: 中国建筑材料科学研究总院。现任职中国建筑玻璃与工业玻璃协会, 负责行业管理。

E-mail: hxg@glass.org.cn; hxg9518@sina.com

徐美君, 男, 大学本科, 高级工程师 1942年12月22日出生, 籍贯 江苏。1965年毕业于上海建筑材料工业学院 (现为同济大学材料工程学院), 同年8月分配至北京 (百万庄) 原中华人民共和国建筑材料工业部, 物资供应局机电设备处工作; 1992年10月~至今任职于国家建材局蚌埠玻璃工业设计院信息中心高级工程师。

E-mail: xmjlah@126.com