



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119306471 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 14

(21) 申请号 202411856005.4

C04B 41/89 (2006.01)

(22) 申请日 2024.12.17

C03C 8/14 (2006.01)

C03C 8/04 (2006.01)

(71) 申请人 广东大角鹿新材料有限公司

C03C 8/00 (2006.01)

地址 528000 广东省佛山市南海区西樵镇

联新工业区大新路11号

申请人 佛山市大角鹿大理石瓷砖有限公司

(72) 发明人 南顺芝 饶平根 况学成 陈顶名

徐鹏飞

(74) 专利代理机构 佛山市青禾知识产权代理有

限公司 44924

专利代理师 廖珍珍

(51) Int. Cl.

C04B 33/13 (2006.01)

C04B 33/24 (2006.01)

C04B 33/132 (2006.01)

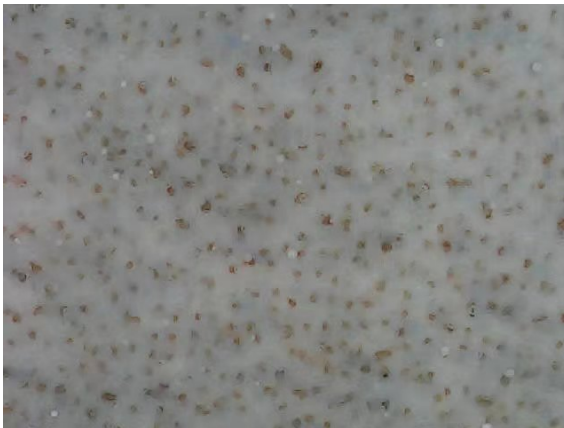
权利要求书1页 说明书10页 附图12页

(54) 发明名称

一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于瓷砖技术领域,具体公开了一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖及其制备方法,包括由下至上的坯体层、底釉层、图案层和透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层;按重量份计,所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组分包括:钾长石25-40份,钠长石12-25份,硅灰石5-15份,高岭土5-15份,石英3-15份,透明多晶氧化铝4-20份,耐磨熔块8-25份,从而保证瓷砖产品在使用过程中能够保持硬度和耐磨性。此外,透明多晶氧化铝具有良好的透光率,透感好,不影响喷墨图案的发色,在增加表面釉层硬度和耐磨性的同时,保证表面釉层具有良好的透光率从而尽可能保证瓷砖具有良好的发色以及装饰性。



1. 一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,其特征在于:包括由下至上的坯体层、底釉层、图案层和透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层;

按重量份计,所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组分包括:钾长石25-40份,钠长石12-25份,硅灰石5-15份,高岭土5-15份,石英3-15份,透明多晶氧化铝4-20份,耐磨熔块8-25份。

2. 根据权利要求1所述的一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,其特征在于:所述透明多晶氧化铝的平均粒径为30-100 μm 。

3. 根据权利要求1所述的一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,其特征在于:所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为50-100 μm 。

4. 根据权利要求1所述的一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,其特征在于:按重量百分比计,所述耐磨熔块的化学组成包括: SiO_2 50-70%, Al_2O_3 0-10%,第一金属氧化物20-40%,第二金属氧化物0-3%;

所述第一金属氧化物为CaO、MgO、ZnO、BaO、SrO的混合物;

所述第二金属氧化物为 Na_2O 、 K_2O 的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,其特征在于:按重量份计,所述坯体层的原料组分包括:黑泥1-5份,混合泥1-8份,高岭土40-55份,高温砂12-25份,长石5-15份,滑石3-8份,铝矾土1-5份,坯体助剂1-5份。

6. 根据权利要求1所述的一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,其特征在于:按重量份计,所述底釉层的原料组分包括:石英30-45份,钾长石12-18份,钠长石3-10份,滑石3-10份,硅灰石1-5份,白云石1-5份,高岭土3-10份,底釉助剂1-5份。

7. 一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,其特征在于:所述的制备方法用于制备如权利要求1-6中任一项所述的一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,所述的制备方法包括以下步骤:

(1) 按耐磨熔块的化学组成将含有相应成分的原料进行配料,并充分混匀,在1500-1650 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融成玻璃液,将玻璃液倒入水中,淬冷、粉碎成熔块粒;

(2) 将所述熔块粒与透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的其他原料混合,进行湿法球磨,得到透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉;

(3) 依次在坯体上施底釉、喷墨打印图案、施透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉,以使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉覆盖图案,经干燥、入窑烧成后,抛光得所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖。

8. 根据权利要求7所述的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,其特征在于:所述入窑烧成的烧制曲线为:以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至1190-1220 $^{\circ}\text{C}$,在该温度下保温5-20min,最后出窑自然冷却。

9. 根据权利要求7所述的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,其特征在于:所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖表面维氏硬度 $\geq 7\text{GPa}$,耐磨度达到6000转4级,防污等级达到5级。

一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及瓷砖技术领域,特别涉及一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于地面瓷砖具有装饰效果好、使用寿命长、价格合理、平整度好、铺贴方便等优点,因此在家庭和工程装修中获得了广泛应用。耐磨性是瓷砖的重要性能。耐磨性能差,将导致产品在使用一段时间后出现变色掉色、光泽度变化、防污性能下降、防滑性能变化等问题,直接影响产品的装饰效果和使用寿命。因此,瓷砖的耐磨性能一直为行业 and 用户所关注。目前,装饰用瓷砖、岩板一般是由坯体、底釉、图案层、抛釉组成,抛釉的物理化学性能直接影响着产品的表面性能。因此,表面抛釉层的性能是决定瓷砖表面硬度和耐磨性的关键因素。

[0003] 公开号为CN116023031A的中国发明专利,其方案是通过调控釉料组成以及瓷砖烧成工艺,使瓷砖样品表面釉层中析出大量堇青石晶体,从而提高了瓷砖表面的硬度和耐磨性。但是提高釉层表面晶体析出量对于提升抛釉瓷砖表面耐磨性的作用并不理想。这是由于在瓷砖的烧成过程中,釉层表面容易出现杂质和缺陷,在这些缺陷处形成晶核所需要的能量较小,因此釉层中所析出的晶体往往集中在表面,而制备抛釉瓷砖则需要对其表面进行抛光处理,以保证瓷砖产品具有良好的装饰和防污性能,这就使得釉层表面析出的晶体在表面抛光加工过程中被大量损耗,难以发挥其耐磨特性。此外,表面釉层中的晶体析出量过多还会影响釉层的透光率,从而影响瓷砖的发色,进而影响其装饰性能。因此,通过控制瓷砖表面釉层析晶并不能有效提高瓷砖耐磨性能。

[0004] 另外,向瓷砖表面釉层中引入耐磨成分也是提高瓷砖耐磨性的重要手段。但是大多数耐磨成分会对瓷砖的发色产生不利影响,从而导致瓷砖的装饰性变差。例如,公开号为CN117843384A的中国发明专利公开了一种超防滑超耐磨瓷砖及其生产工艺,该专利向釉层中引入碳化硅纳米纤维以及氮化硼来提高瓷砖的耐磨性。虽然高纯碳化硅为无色透明晶体,但是其成本较高,不适用于建筑陶瓷材料领域。并且目前得到广泛应用的碳化硅多为黑色,虽然该材料的维氏硬度高达22GPa,但是黑色的碳化硅在添加到釉层后会影响瓷砖的发色,进而导致其装饰性变差。

[0005] 同时,公开号为CN115368167A的中国发明专利公开了一种耐磨抛釉砖及其制备方法,该专利以单晶氧化铝作为耐磨干粒,并将单晶氧化铝与悬浮剂混合制备得到耐磨干粒层,随后在耐磨干粒层的表面布施防污保护釉。虽然该专利向瓷砖中引入了对瓷砖发色影响较小的单晶氧化铝作为耐磨成分,但是随后又在耐磨干粒层表面施加保护釉层,这使得瓷砖中所添加的耐磨成分难以发挥作用,因此该方案难以提高表面釉层的硬度和耐磨性。另外,单晶氧化铝成本高,破碎难度又大,因此单晶氧化铝在建筑陶瓷中使用没有经济价值。

发明内容

[0006] 为了克服现有技术存在的缺陷,本发明提供一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖及其制备方法,以解决现有的瓷砖表面釉层耐磨性差和瓷砖装饰性差的问题。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

本发明的第一方案是提供了一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,包括由下至上的坯体层、底釉层、图案层和透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层;

按重量份计,所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组分包括:钾长石25-40份,钠长石12-25份,硅灰石5-15份,高岭土5-15份,石英3-15份,透明多晶氧化铝4-20份,耐磨熔块8-25份。

[0008] 本发明的方案思路如下:

本发明通过向透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层(以下简称表面釉层)中引入透明多晶氧化铝作为耐磨成分,透明多晶氧化铝硬度高(维氏硬度大于16 GPa),与传统的提高釉层表面析晶量来提高瓷砖耐磨性的工艺相比,外加透明多晶氧化铝颗粒在表面釉层中均匀分布,因此该方案可以有效避免因抛光而造成的耐磨性下降的问题,从而保证瓷砖产品在使用过程中能够保持硬度和耐磨性。除了具有较高的硬度外,透明多晶氧化铝还具有良好的透光率,透感好,不影响喷墨图案的发色,在增加表面釉层硬度和耐磨性的同时,可保证表面釉层具有良好的透光率从而尽可能保证瓷砖具有良好的发色以及装饰性,从而使产品如钻石般透亮且具有高耐磨特性。

[0009] 此外,采用透明多晶氧化铝颗粒作为瓷砖表面釉层的耐磨成分,虽然可以提高表面釉层耐磨性,但是多晶氧化铝的热膨胀系数相较于传统瓷砖表面釉层较高,这可能导致瓷砖表面微裂纹的形成,进而导致瓷砖表面防污性能和装饰性能恶化。因此,引入钾长石、钠长石可用于调控透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的热膨胀系数,从而保证透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层基体的热膨胀系数与透明多晶氧化铝相匹配。

[0010] 优选的,所述透明多晶氧化铝的平均粒径为30-100 μm 。该平均粒径范围内的透明多晶氧化铝能够确保在对瓷砖的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层进行抛光后能够保留适当粒径的透明多晶氧化铝,同时避免透明多晶氧化铝的平均粒径过大而导致损耗,使得透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层仍具有较好的耐磨性。

[0011] 进一步的说明,如附图1-2所示,本技术方案的透明多晶氧化铝以废高压钠灯用透明多晶氧化铝管和其加工废料为原料,进一步处理得到平均粒径为30-100 μm 的透明多晶氧化铝,具体是在高于1800 $^{\circ}\text{C}$ 下氢气气氛中烧结得到,在该工艺下制备的透明多晶氧化铝具有致密、晶粒尺寸大、晶界厚度较薄并且晶界处缺陷较少的特点,该透明多晶氧化铝的表面晶粒形貌如附图3所示,因此其具有良好的透光率,透感好,不影响喷墨图案的发色,在增加表面釉层硬度和耐磨性的同时,还能使表面釉层具有良好的透光率从而尽可能保证瓷砖具有良好的发色以及装饰性。

[0012] 透明多晶氧化铝管是高压钠灯的最重要器件,需求量巨大,在生产过程中产生的透明多晶氧化铝管不合格品以及在后期加工的废料,目前主要采用填埋的方式处置。通过把废透明多晶氧化铝管和加工废料资源综合利用,还可以降低生产厂家环境治理压力。

优选的,所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为50-100 μm 。过厚的釉层会影响透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的透明度,而该厚度范围内的透明多晶氧化铝超

耐磨钻石釉层,能够确保透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层具有较好的透明度,从而使瓷砖表面呈现更好的发色和质感;同时,配合上述平均粒径为30-100 μm 的透明多晶氧化铝,使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层达到更好的耐磨性(太厚的釉层会掩盖透明多晶氧化铝颗粒,导致耐磨性下降;太薄的釉层会导致透明多晶氧化铝颗粒过分暴露,导致抛釉时透明多晶氧化铝颗粒损耗)。

[0013] 优选的,按重量百分比计,所述耐磨熔块的化学组成包括: SiO_2 50-70%, Al_2O_3 0-10%,第一金属氧化物20-40%,第二金属氧化物0-3%;

所述第一金属氧化物为 CaO 、 MgO 、 ZnO 、 BaO 、 SrO 的混合物;

所述第二金属氧化物为 Na_2O 、 K_2O 的混合物。

[0014] 优选的,按重量份计,所述坯体层的原料组分包括:黑泥1-5份,混合泥1-8份,高岭土40-55份,高温砂12-25份,长石5-15份,滑石3-8份,铝矾土1-5份,坯体助剂1-5份。坯体助剂可选用减水剂、增强剂中的一种或多种。

[0015] 优选的,按重量份计,所述底釉层的原料组分包括:石英30-45份,钾长石12-18份,钠长石3-10份,滑石3-10份,硅灰石1-5份,白云石1-5份,高岭土3-10份,底釉助剂1-5份。底釉助剂可选用减水剂、甲基纤维素中的一种或多种。

[0016] 另外,本发明通过调控瓷砖坯体层、底釉层以及表面釉层的组成,瓷砖的各组成热膨胀系数相匹配,使上述三者的热膨胀系数呈现出梯度变化,使得瓷砖在兼顾表面釉层基体和透明多晶氧化铝热膨胀系数相配的前提下,瓷砖整体同时具有良好的稳定性。

[0017] 本发明的第二方案是提供了一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,所述的制备方法用于制备上述的一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,所述的制备方法包括以下步骤:

(1)按耐磨熔块的化学组成将含有相应成分的原料进行配料,并充分混匀,在1500-1650 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融成玻璃液,将玻璃液倒入水中,淬冷、粉碎成熔块粒;

(2)将所述熔块粒与透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的其他原料混合,进行湿法球磨,得到透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉;

(3)依次在坯体上施底釉、喷墨打印图案、施透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉,以使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉覆盖图案,经干燥、入窑烧成后,抛光得所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖。

[0018] 优选的,所述入窑烧成的烧制曲线为:以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至1190-1220 $^{\circ}\text{C}$,在该温度下保温5-20min,最后出窑自然冷却。

[0019] 优选的,所述透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖表面维氏硬度 $\geq 7\text{GPa}$,耐磨度达到6000转4级,防污等级达到5级。

[0020] 本发明至少具有以下有益效果之一:

(1)本发明通过向透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层中引入透明多晶氧化铝作为耐磨成分,透明多晶氧化铝硬度高,与传统的提高釉层表面析晶量来提高瓷砖耐磨性的工艺相比,外加透明多晶氧化铝颗粒在表面釉层中均匀分布,因此该方案可以有效避免因抛光而造成的耐磨性下降的问题,从而保证瓷砖产品在使用过程中能够保持硬度和耐磨性。除了具有较高的硬度外,透明多晶氧化铝还具有良好的透光率,透感好,不影响喷墨图案层的发色,在增加表面釉层硬度和耐磨性的同时,可保证表面釉层具有良好的透光率从而尽可

能保证瓷砖具有良好的发色以及装饰性,从而使产品如钻石般透亮且具有高耐磨特性。

[0021] (2) 通过对透明多晶氧化铝的颗粒尺寸以及添加量进行调控,可实现提高表面釉层硬度和耐磨性的同时,保证表面釉层具有良好的透光率从而尽可能保证瓷砖产品具有良好的发色以及装饰性。本发明制备得到的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖表面维氏硬度 $\geq 7\text{GPa}$,耐磨度达到6000转4级,防污等级达到5级。

[0022] (3) 本发明通过对瓷砖的坯体、底釉以及透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的组成进行调控,使上述三者的热膨胀系数呈现出梯度变化,以保证透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层基体的热膨胀系数和透明多晶氧化铝颗粒相匹配的前提下,瓷砖的整体稳定性不受影响。本发明坯体膨胀系数为 $7.2 \times 10^{-6} 1/\text{K}$,底釉的膨胀系数为 $6.8 \times 10^{-6} 1/\text{K}$ 釉层的膨胀系数为 $6.5 \times 10^{-6} 1/\text{K}$,透明多晶氧化铝的膨胀系数为 $8.0 \times 10^{-6} 1/\text{K}$ 。上述膨胀系数温度范围均为25—700℃。

附图说明

[0023] 附图1为透明多晶氧化铝管的加工废料照片;
附图2为透明多晶氧化铝的加工废料的XRD测试结果;
附图3为透明多晶氧化铝表面晶粒形貌图;
附图4为实施例1中瓷砖样品的断面形貌图;
附图5为实施例1中瓷砖样品透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的元素分布图;
附图6为实施例1中瓷砖样品透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的XRD测试结果;
附图7为该实施例2中瓷砖样品表面的光学显微镜观测图片;
附图8为该实施例3中瓷砖样品表面的光学显微镜观测图片;
附图9为实施例4中瓷砖样品断口处釉层元素组成分析结果;
附图10为实施例5中瓷砖样品的断面形貌图;
附图11为对比例2中瓷砖样品的断面形貌图;
附图12为该对比例2中瓷砖样品表面的光学显微镜观测图片;
附图13为对比例3中瓷砖样品的断面形貌图;
附图14为对比例4中瓷砖样品的断面形貌图;
附图15为该对比例4中瓷砖样品表面的光学显微镜观测图片;
附图16为对比例5中瓷砖样品的断面形貌图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步说明。在此需要说明的是,对于这些实施方式的说明用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0025] 本发明实施例和对比例中,按重量份计,

所采用的坯体层的原料组分包括:黑泥3份,混合泥5份,高岭土48份,高温砂18份,长石10份,滑石5份,铝矾土3份,坯体助剂3份。

[0026] 所采用的底釉层的原料组分包括:石英40份,钾长石15份,钠长石7份,滑石6份,石灰石3份,白云石3份,高岭土7份,底釉助剂3份。

[0027] 实施例1

一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,包括由下至上的坯体层、底釉层、图案层和透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层;

按重量份计,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组分包括:钾长石40份,钠长石12份,硅灰石11份,高岭土5份,石英5份,透明多晶氧化铝7份,耐磨熔块20份。

[0028] 其中,透明多晶氧化铝的平均粒径为100 μm ;

按重量百分比计,耐磨熔块的化学组成包括: SiO_2 60%, Al_2O_3 5%,第一金属氧化物33%,第二金属氧化物 2%;

其中,第一金属氧化物为CaO、MgO、ZnO、BaO、SrO的混合物;第二金属氧化物为 Na_2O 和 K_2O 的混合物。

[0029] 该透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,包括以下步骤:

(1)按耐磨熔块的化学组成将含有相应成分的原料进行配料,并充分混匀,在1500 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融成玻璃液,将玻璃液倒入水中,淬冷、粉碎并过100目筛网,成熔块粒;

(2)将熔块粒与透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的其他原料混合,进行湿法球磨,得到透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉;

(3)依次在坯体上施底釉、喷墨打印图案、施透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉,以使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉覆盖图案,经干燥、入窑烧成,入窑烧成的烧制曲线为:以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至1190 $^{\circ}\text{C}$,在该温度下保温5min,最后出窑自然冷却,抛光得透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,此时透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为50 μm 。

[0030] 实施例2

一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,包括由下至上的坯体层、底釉层、图案层和透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层;

按重量份计,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组分包括:钾长石32份,钠长石20份,硅灰石5份,高岭土12份,石英7份,透明多晶氧化铝4份,耐磨熔块20份。

[0031] 其中,透明多晶氧化铝的平均粒径为100 μm ;

按重量百分比计,耐磨熔块的化学组成包括: SiO_2 60%, Al_2O_3 5%,第一金属氧化物33%,第二金属氧化物 2%;

其中,第一金属氧化物为CaO、MgO、ZnO、BaO、SrO的混合物;第二金属氧化物为 Na_2O 和 K_2O 的混合物。

[0032] 该透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,包括以下步骤:

(1)按耐磨熔块的化学组成将含有相应成分的原料进行配料,并充分混匀,在1500 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融成玻璃液,将玻璃液倒入水中,淬冷、粉碎并过100目筛网,成熔块粒;

(2)将熔块粒与透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的其他原料混合,进行湿法球磨,得到透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉;

(3)依次在坯体上施底釉、喷墨打印图案、施超透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉,以使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉覆盖图案,经干燥、入窑烧成,入窑烧成的烧制曲线为:以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至1190 $^{\circ}\text{C}$,在该温度下保温5min,最后出窑自然冷却,抛光得超耐磨瓷砖,此时透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为50 μm 。

[0033] 实施例3

一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,包括由下至上的坯体层、底釉层、图案层和透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层;

按重量份计,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组分包括:钾长石25份,钠长石25份,硅灰石13份,高岭土5份,石英15份,透明多晶氧化铝7份,耐磨熔块10份。

[0034] 其中,透明多晶氧化铝的平均粒径为 $30\mu\text{m}$;

按重量百分比计,耐磨熔块的化学组成包括: SiO_2 60%, Al_2O_3 5%,第一金属氧化物33%,第二金属氧化物 2%;

其中,第一金属氧化物为 CaO 、 MgO 、 ZnO 、 BaO 、 SrO 的混合物;第二金属氧化物为 Na_2O 和 K_2O 的混合物。

[0035] 该透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,包括以下步骤:

(1)按耐磨熔块的化学组成将含有相应成分的原料进行配料,并充分混匀,在 1500°C 下熔融成玻璃液,将玻璃液倒入水中,淬冷、粉碎并过100目筛网,成熔块粒;

(2)将熔块粒与透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的其他原料混合,进行湿法球磨,得到透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉;

(3)依次在坯体上施底釉、喷墨打印图案、施透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉,以使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉覆盖图案,经干燥、入窑烧成,入窑烧成的烧制曲线为:以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 1190°C ,在该温度下保温5min,最后出窑自然冷却,抛光得透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,此时透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为 $100\mu\text{m}$ 。

[0036] 实施例4

一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,包括由下至上的坯体层、底釉层、图案层和透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层;

按重量份计,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组分包括:钾长石30份,钠长石12份,硅灰石8份,高岭土5份,石英5份,透明多晶氧化铝15份,耐磨熔块25份。

[0037] 其中,透明多晶氧化铝的平均粒径为 $100\mu\text{m}$;

按重量百分比计,耐磨熔块的化学组成包括: SiO_2 60%, Al_2O_3 5%,第一金属氧化物33%,第二金属氧化物 2%;

其中,第一金属氧化物为 CaO 、 MgO 、 ZnO 、 BaO 、 SrO 的混合物;第二金属氧化物为 Na_2O 和 K_2O 的混合物。

[0038] 该透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,包括以下步骤:

(1)按耐磨熔块的化学组成将含有相应成分的原料进行配料,并充分混匀,在 1500°C 下熔融成玻璃液,将玻璃液倒入水中,淬冷、粉碎并过100目筛网,成熔块粒;

(2)将熔块粒与透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的其他原料混合,进行湿法球磨,得到透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉;

(3)依次在坯体上施底釉、喷墨打印图案、施透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉,以使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉覆盖图案,经干燥、入窑烧成,入窑烧成的烧制曲线为:以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 1190°C ,在该温度下保温5min,最后出窑自然冷却,抛光得透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,此时透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为 $60\mu\text{m}$ 。

m。

[0039] 实施例5

一种透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,包括由下至上的坯体层、底釉层、图案层和透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层;

按重量份计,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组分包括:钾长石25份,钠长石12份,硅灰石15份,高岭土15份,石英3份,透明多晶氧化铝20份,耐磨熔块8份。

[0040] 其中,透明多晶氧化铝的平均粒径为100 μm ;

按重量百分比计,耐磨熔块的化学组成包括: SiO_2 60%, Al_2O_3 5%,第一金属氧化物33%,第二金属氧化物 2%;

其中,第一金属氧化物为CaO、MgO、ZnO、BaO、SrO的混合物;第二金属氧化物为 Na_2O 和 K_2O 的混合物。

[0041] 该透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法,包括以下步骤:

(1)按耐磨熔块的化学组成将含有相应成分的原料进行配料,并充分混匀,在1650 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融成玻璃液,将玻璃液倒入水中,淬冷、粉碎并过100目筛网,成熔块粒;

(2)将熔块粒与透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的其他原料混合,进行湿法球磨,得到透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉;

(3)依次在坯体上施底釉、喷墨打印图案、施透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉,以使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉覆盖图案,经干燥、入窑烧成,入窑烧成的烧制曲线为:以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至1220 $^{\circ}\text{C}$,在该温度下保温20min,最后出窑自然冷却,抛光得透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,此时透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为100 μm 。

[0042] 对比例1

对比例1与实施例2的区别仅在于:对比例1中透明多晶氧化铝含量过少,其他原料的种类和添加量以及瓷砖的制备方法与实施例2一致。

[0043] 对比例1中,按重量份计,表面釉层的原料组分包括:钾长石32份,钠长石20份,硅灰石5份,高岭土12份,石英7份,透明多晶氧化铝1份,耐磨熔块20份。

[0044] 对比例2

对比例2与实施例2的区别仅在于:对比例2中透明多晶氧化铝含量过多,其他原料的种类和添加量以及瓷砖的制备方法与实施例2一致。

[0045] 对比例2中,按重量份计,表面釉层的原料组分包括:钾长石32份,钠长石20份,硅灰石5份,高岭土12份,石英7份,透明多晶氧化铝25份,耐磨熔块20份。

[0046] 对比例3

对比例3与实施例3的区别仅在于:在透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的制备方法上,对比例3在透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层上表面施加一层保护釉。

[0047] 对比例3中该瓷砖的制备方法,包括以下步骤:

(1)按耐磨熔块的化学组成将含有相应成分的原料进行配料,并充分混匀,在1500 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融成玻璃液,将玻璃液倒入水中,淬冷、粉碎并过100目筛网,成熔块粒;

(2)将熔块粒与透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的其他原料混合,进行湿法球磨,得到透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉;

(3) 依次在坯体上施底釉、喷墨打印图案、施透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉、保护釉,以使透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉覆盖图案,经干燥、入窑烧成,入窑烧成的烧制曲线为:以10℃/min的升温速率从室温升至1190℃,在该温度下保温5min,最后出窑自然冷却,抛光得透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖,此时透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为100μm。

[0048] 按重量百分比,保护釉的化学组成为:SiO₂55%,Al₂O₃18%,K₂O 3%,Na₂O 3%,CaO 4%,MgO 2%,SrO 2%,ZnO 4%,ZrO₂3%,SiO₂1%,Al₂O₃2%,K₂O 2%,Na₂O 1%。

[0049] 对比例4

对比例4与实施例3的区别仅在于:对比例4中透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度过大,为160μm,其他原料的种类和添加量以及瓷砖的制备方法与实施例3一致。

[0050] 对比例5

对比例5与实施例3的区别仅在于:对比例5中透明多晶氧化铝的平均粒径过大,为150μm,其他原料的种类和添加量以及瓷砖的制备方法与实施例3一致。

[0051] 对比例6

对比例6与实施例3的区别仅在于:对比例6中透明多晶氧化铝的平均粒径过小,为10μm,其他原料的种类和添加量以及瓷砖的制备方法与实施例3一致。

[0052] 对比例7

对比例7与实施例3的区别仅在于:对比例7中将平均粒径为30μm的透明多晶氧化铝替换成平均粒径为80μm的单晶氧化铝,其他原料的种类和添加量以及瓷砖的制备方法与实施例3一致。

[0053] 以下将实施例1-5、对比例1-7对应的瓷砖进行性能测试,得到的结果如下表:

	维氏硬度/GPa	耐磨度/级	防污等级/级
实施例 1	7.67	4 (6000 转)	5
实施例 2	7.45	4 (6000 转)	5
实施例 3	7.71	4 (6000 转)	5
实施例 4	8.12	4 (≥6000 转)	5
实施例 5	8.19	4 (6000 转)	5
对比例 1	6.31	3 (1500 转)	5
对比例 2	7.74	4 (6000 转)	4
对比例 3	6.06	3 (750 转)	5
对比例 4	7.78	4 (6000 转)	4
对比例 5	7.52	4 (2100 转)	4
对比例 6	7.49	4 (2100 转)	5
对比例 7	7.34	4 (2100 转)	4

从测试结果中可以看出:

本发明的实施例1-5通过控制透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组成,用透

明多晶氧化铝颗粒做耐磨成分,提高了瓷砖表面釉层的硬度、耐磨性和防污性能;并且,该透明多晶氧化铝的表面晶粒形貌如附图3所示,说明透明多晶氧化铝还具有良好的透光率,透感好,使得透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层具有较好的透明度,不影响喷墨图案层的发色,从而不影响瓷砖的发色和质感,也即不影响瓷砖的装饰性。

[0054] 对实施例1制备的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖样品的表面釉层进行SEM以及XRD表征,测试结果如附图4、附图5以及附图6所示。从附图4中可以看出,该实施例制备的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为50 μm 。如附图5,从抛光后瓷砖样品表面元素分布的测试结果可以看出,透明多晶氧化铝颗粒均匀分散于透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层中,瓷砖样品在进行抛光处理后表面仍含有较多透明多晶氧化铝颗粒;从附图6中可以看出,通过调控透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的原料组成以及瓷砖烧成温度,使得釉层中析出如钾长石和钙长石等晶体,这将进一步提高表面釉层的耐磨性。

[0055] 实施例2抛光后,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为50 μm 。附图7为该实施例对应的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖表面的光学显微镜观测图片,从图中可以看出,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层具有较好的透明度以及较高的致密度,不影响瓷砖表面的发色和质感。

[0056] 实施例3抛光后,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为100 μm 。附图8为该实施例对应的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖样品表面的光学显微镜观测图片。对比附图7和附图8,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层厚度增加,但是该釉层仍具有较好的透明度(如附图8所示),不影响瓷砖表面的发色和质感。

[0057] 实施例4中透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的透明多晶氧化铝含量增加,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的耐磨性和硬度进一步提高。随后对透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的断口处进行元素分析,测试结果如附图9所示,从图中可以看出,外加的透明多晶氧化铝在垂直于釉面处仍均匀分布,这就使得本方案制备的透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖即使在表面抛光处理后仍具有较好的耐磨性;并且瓷砖样品进行抛光后,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为60 μm ,该釉层具有较好的透明度,不影响透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖的发色和质感。

[0058] 实施例5中抛光后,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的断面SEM表征结果如附图10所示,从图中可以看出,该透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层的平均厚度为100 μm ,且随着透明多晶氧化铝的含量增加,透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉瓷砖表面釉层的硬度增大。

[0059] 对比例1中由于透明多晶氧化铝添加量过少,相比于实施例2,对比例1制备的瓷砖的表面釉层的硬度和耐磨性能明显降低。

[0060] 对比例2中制备的瓷砖,其SEM表征结果如附图11所示,经抛光后,瓷砖的表面釉层平均厚度为100 μm ,相比于实施例2,由于透明多晶氧化铝的添加量过大,导致瓷砖样品表面釉层的透光率显著下降,并且气孔率显著增加(如附图11、12所示),这都会导致瓷砖的装饰性变差,同时防污性能下降。

[0061] 对比例3中制备的瓷砖,其SEM表征结果如附图13所示,经抛光后,瓷砖的表面釉层平均厚度为160 μm 。相比于实施例3,对比例3的表面釉层的硬度和耐磨性能下降,从该测试结果可以得出透明多晶氧化铝的添加位置尤为重要,当透明多晶氧化铝添加至非表面釉层后,并不发挥其高硬度的特性,不能提高瓷砖样品表面釉层的硬度和耐磨性能。并且由于在

透明多晶氧化铝超耐磨钻石釉层表面二次布施了保护釉层,这就导致喷墨打印的图案被较厚的釉层覆盖,这严重影响了瓷砖的发色和装饰性能。

[0062] 对比例4中制备的瓷砖,其SEM表征结果如附图14所示,经抛光后,瓷砖的表面釉层平均厚度为160 μm 。相比于实施例3,表面釉层过厚,这就导致喷墨打印的图案被较厚的釉层覆盖。附图15为该对比例生产瓷砖表面的光学显微镜观测图片,从图中可以看出釉层过厚也会导致其中含有的气孔排出路径增加,气体难以及时上升至釉层表面被排出,导致气孔率增加,这都严重降低了瓷砖的防污性能、发色以及装饰性能。

[0063] 对比例5制备的瓷砖,从该测试结果可以得出透明多晶氧化铝的颗粒尺寸对瓷砖表面釉层的防污性能有所影响。由于透明多晶氧化铝和表面釉层基体之间的热膨胀系数存在较大差异,透明多晶氧化铝颗粒过大则会导致表面釉层中因内应力过大而形成微裂纹,如附图16所示,这会导致釉层的致密度下降,进而使瓷砖表面的防污性能以及耐磨性能降低。

[0064] 对比例6中制备的瓷砖,由该测试结果可以得出,透明多晶氧化铝的颗粒过小会降低瓷砖表面釉层的耐磨性能,还会导致瓷砖表面釉层的硬度下降。

[0065] 本对比例7中制备的瓷砖,从测试结果中可以看出,以单晶氧化铝为原料来提高瓷砖表面的耐磨性能的效果要劣于透明多晶氧化铝,并且添加单晶氧化铝所制备的瓷砖样品的防污性能较差,这是由于单晶氧化铝的物理性质具有各向异性,这就导致瓷砖样品在制备过程中由于单晶氧化铝各个方向上产生不同的变化而导致表面釉层的致密度降低,微裂纹增加,因此以单晶氧化铝作为瓷砖表面釉层的耐磨成分不仅会导致表面釉层的耐磨性能和防污性能下降,而且影响瓷砖的装饰性。

[0066] 以上结合附图对本发明的实施方式作了详细说明,但本发明不限于所描述的实施方式。对于本领域的技术人员而言,在不脱离本发明原理和精神的情况下,对这些实施方式进行多种变化、修改、替换和变型,仍落入本发明的保护范围内。



图1

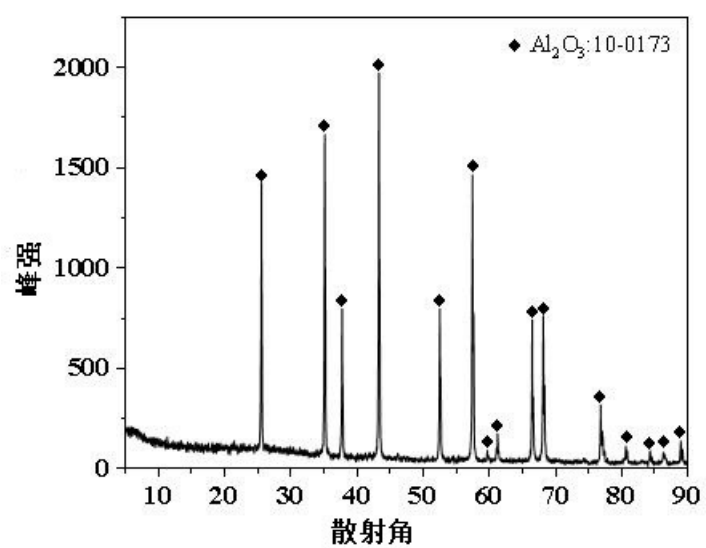


图2

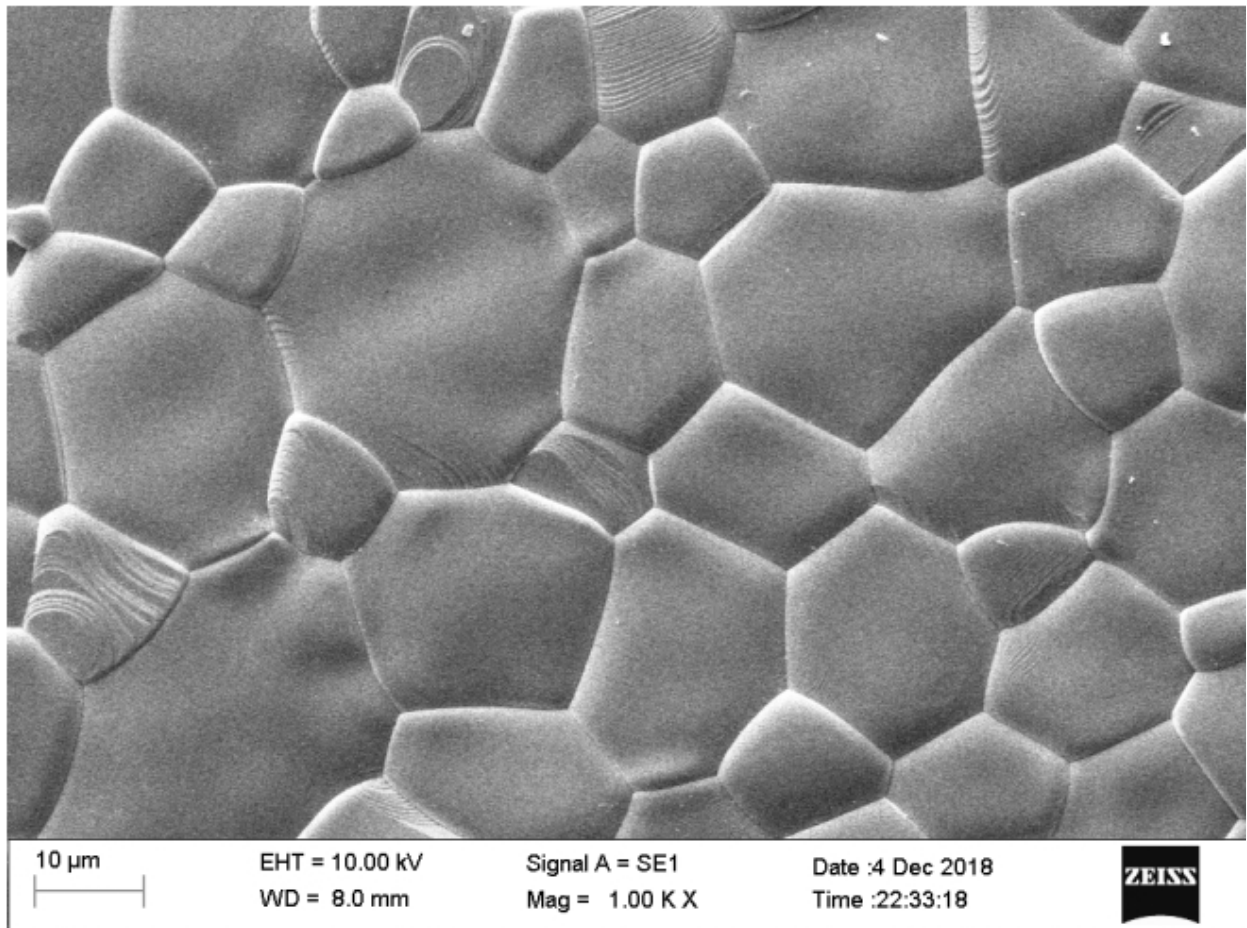


图3

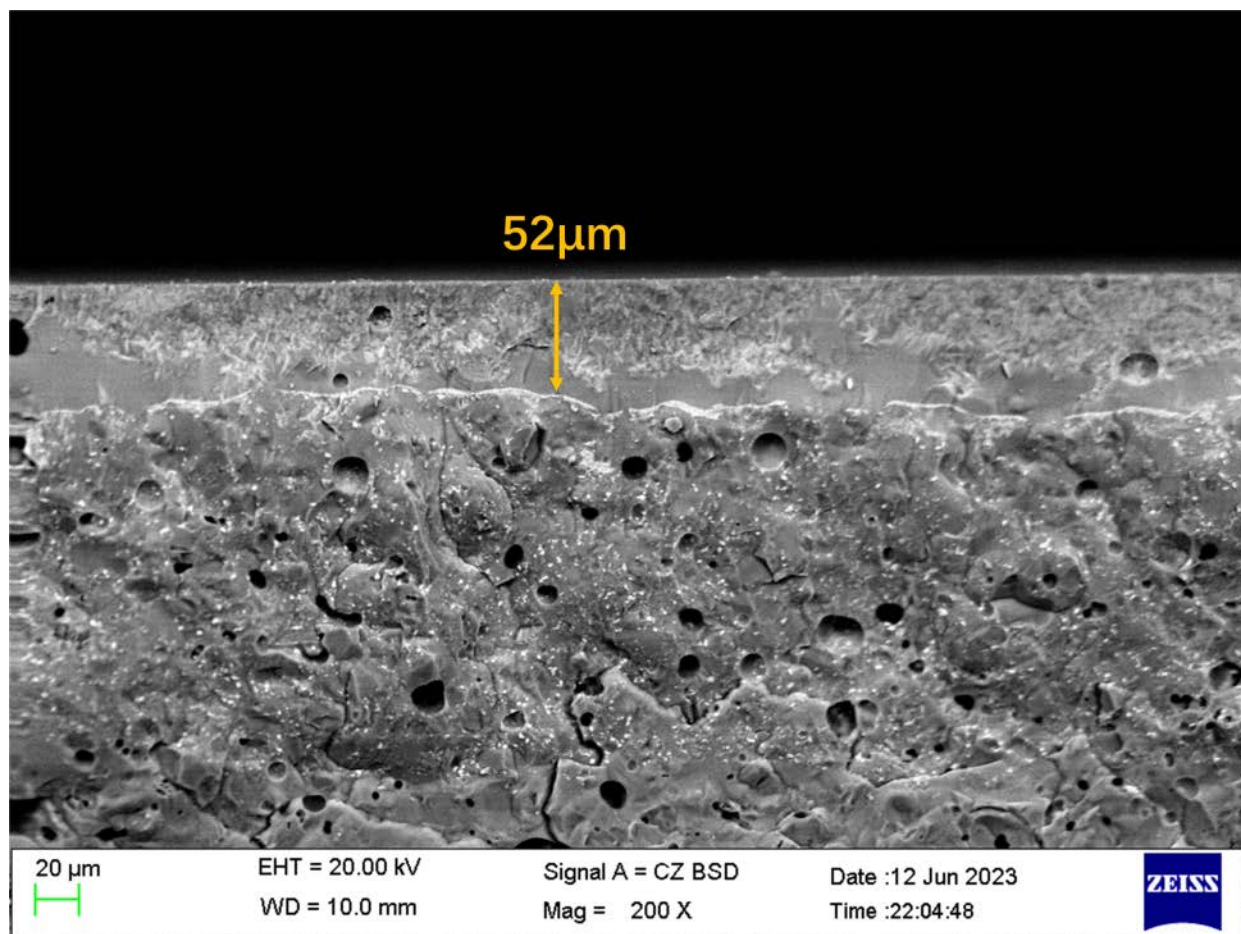


图4

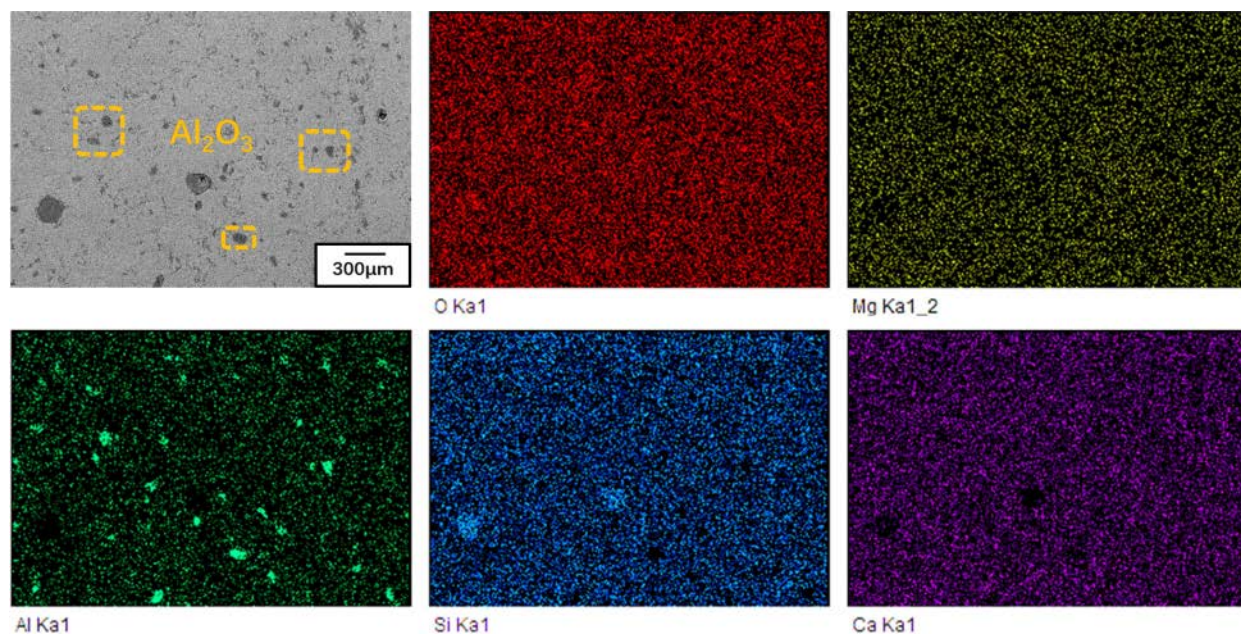


图5

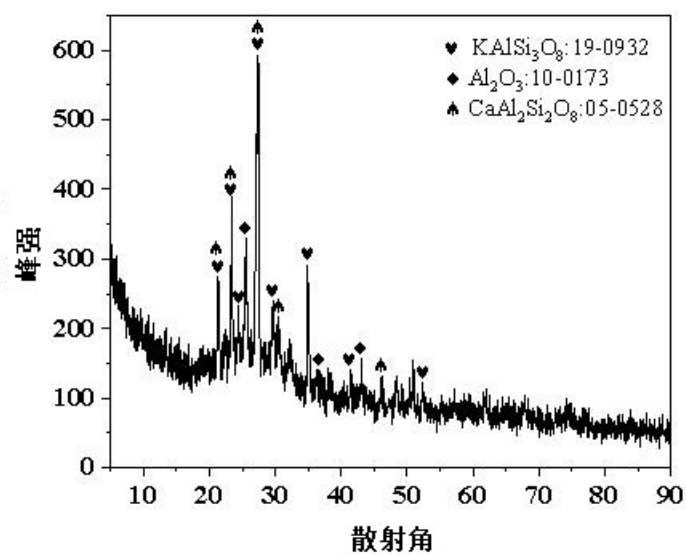


图6

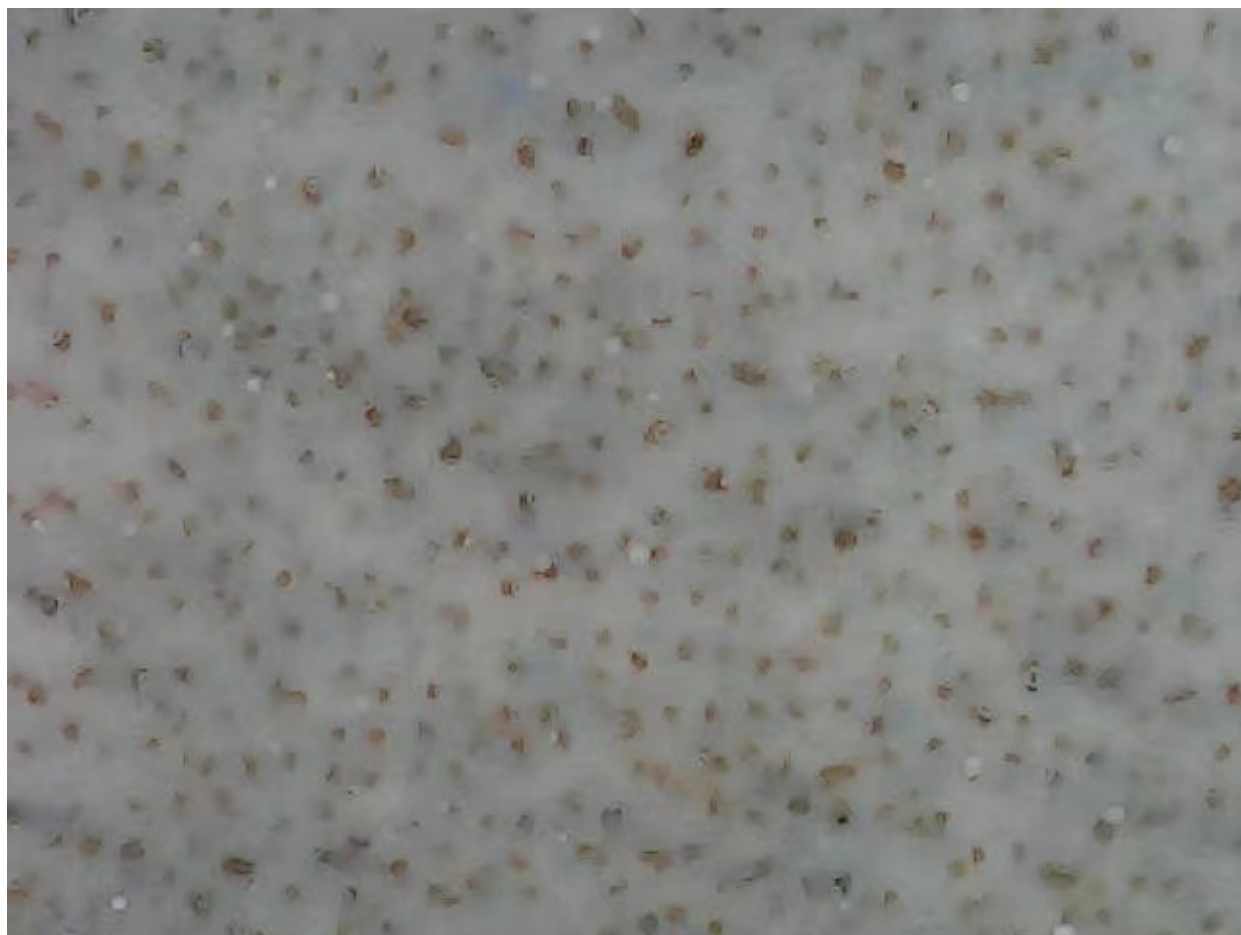


图7

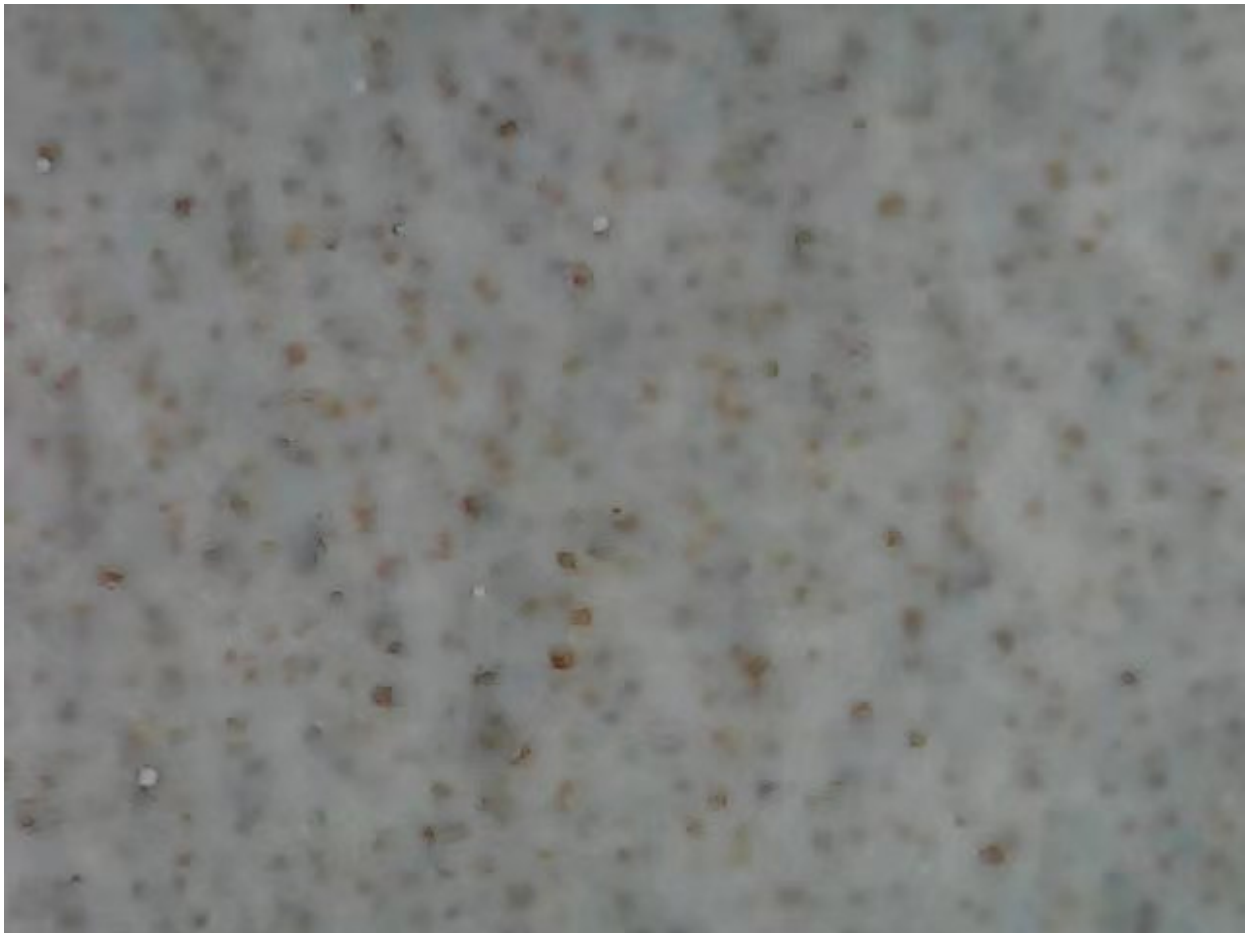
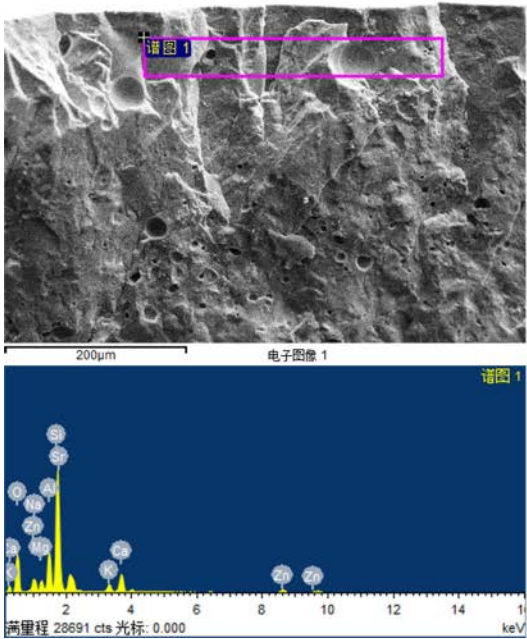


图8



元素	重量百分比	原子百分比	化合物百分比	化学式
Na K	2.04	2.01	2.75	Na2O
Mg K	2.26	2.11	3.75	MgO
Al K	7.77	6.54	14.69	Al2O3
Si K	25.12	20.31	53.74	SiO2
K K	2.14	1.24	2.58	K2O
Ca K	5.48	3.11	7.67	CaO
Zn K	5.87	2.04	7.30	ZnO
Sr L	6.36	1.65	7.52	SrO
O	42.95	60.98		
总量	100.00			

图9

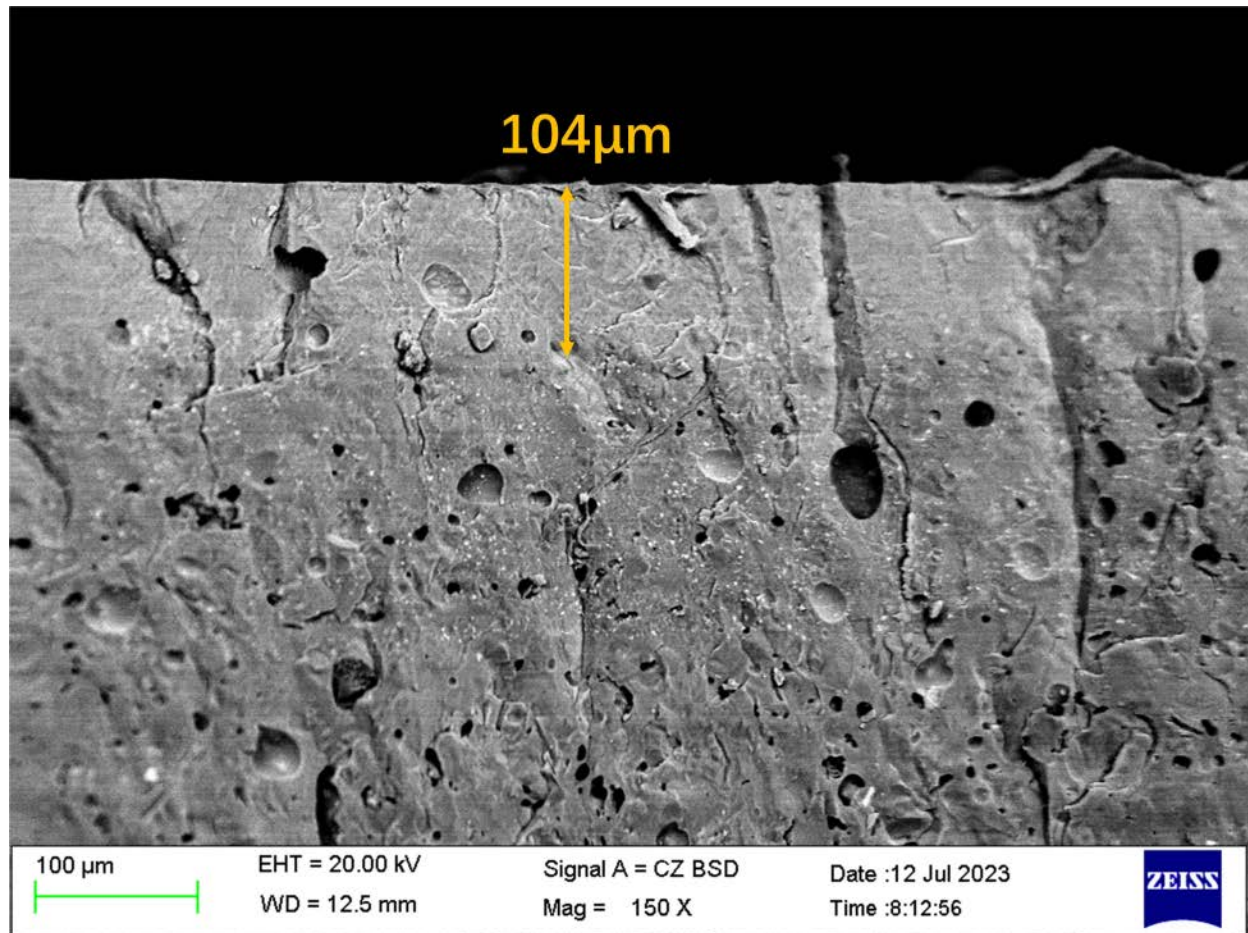


图10

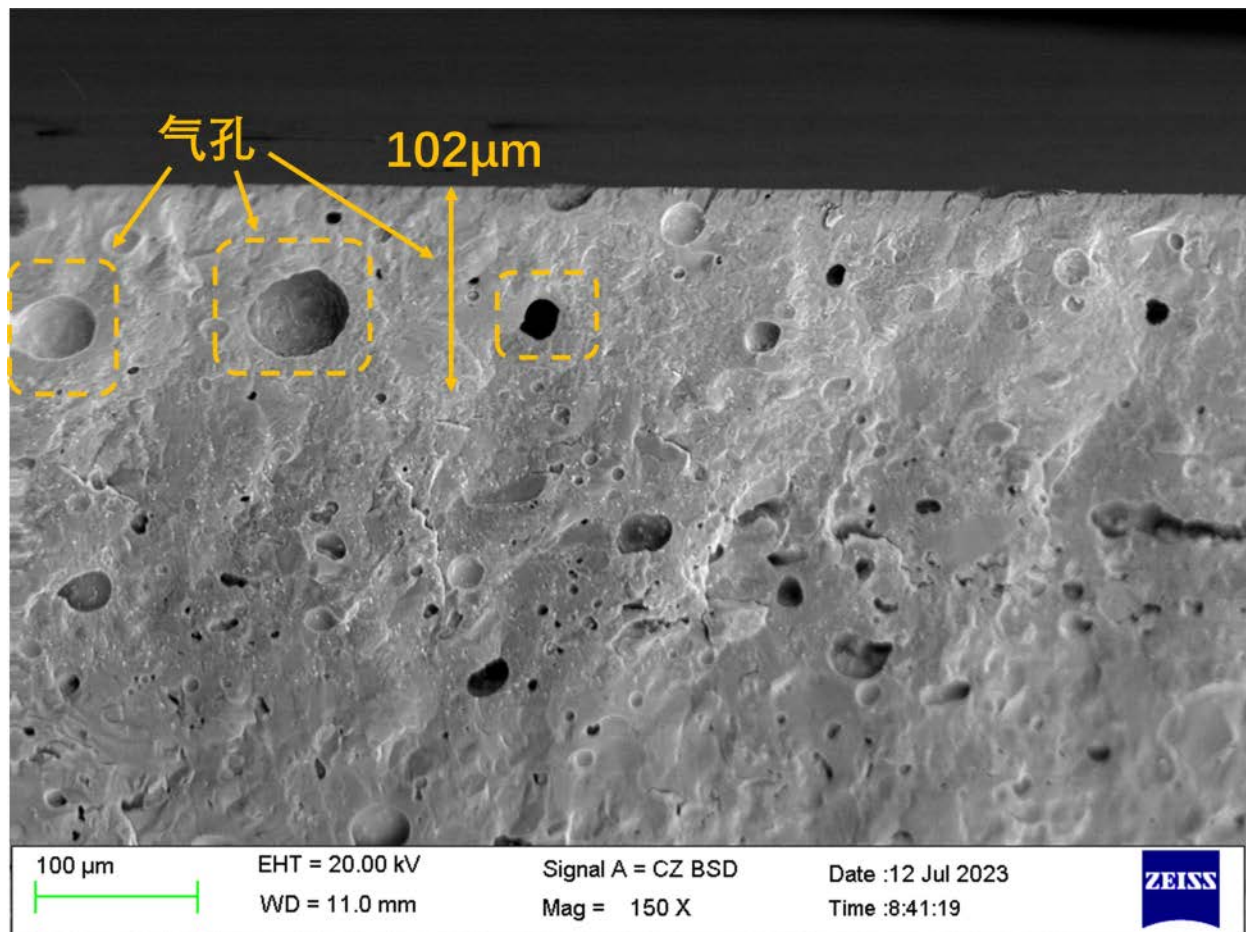


图11

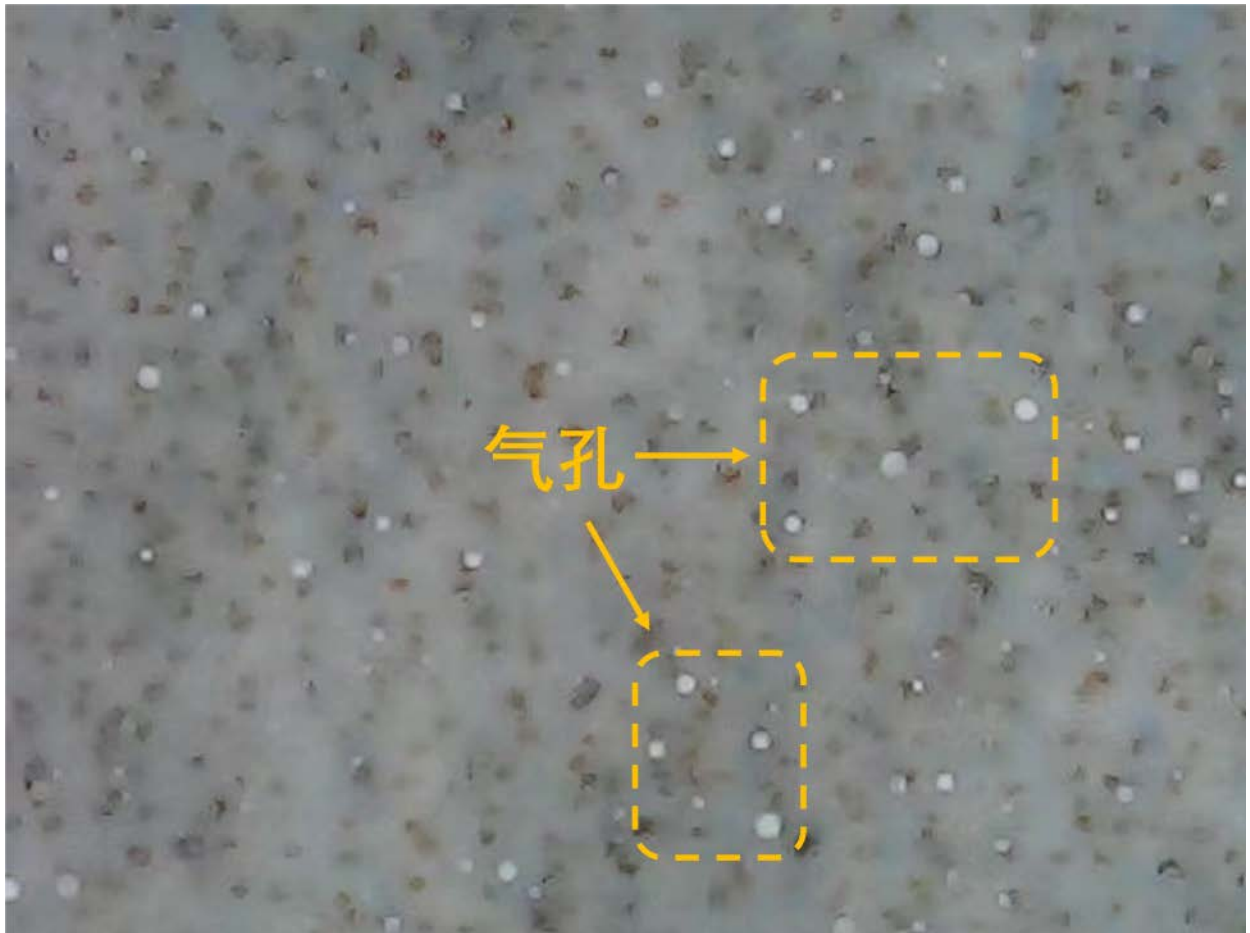


图12

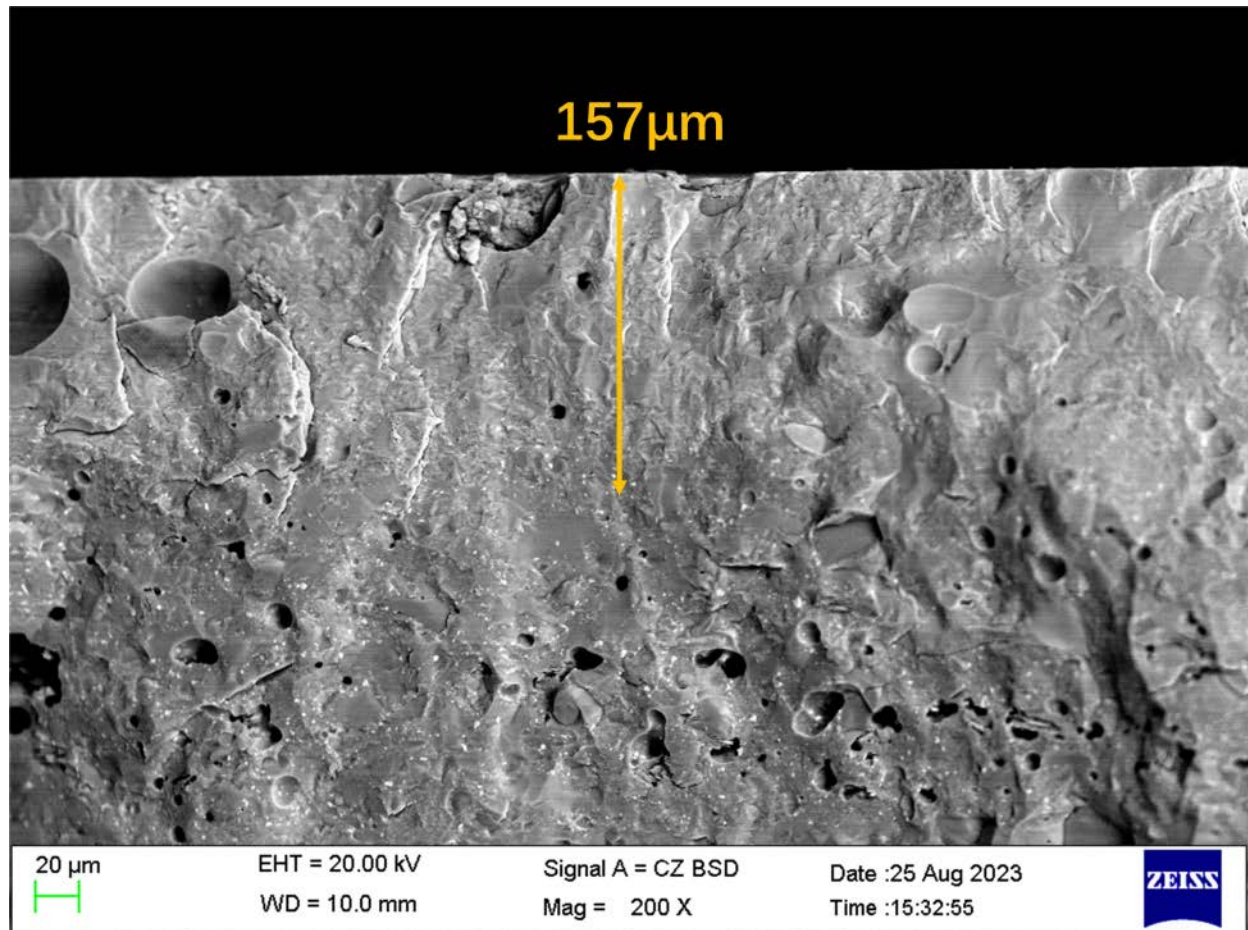


图13

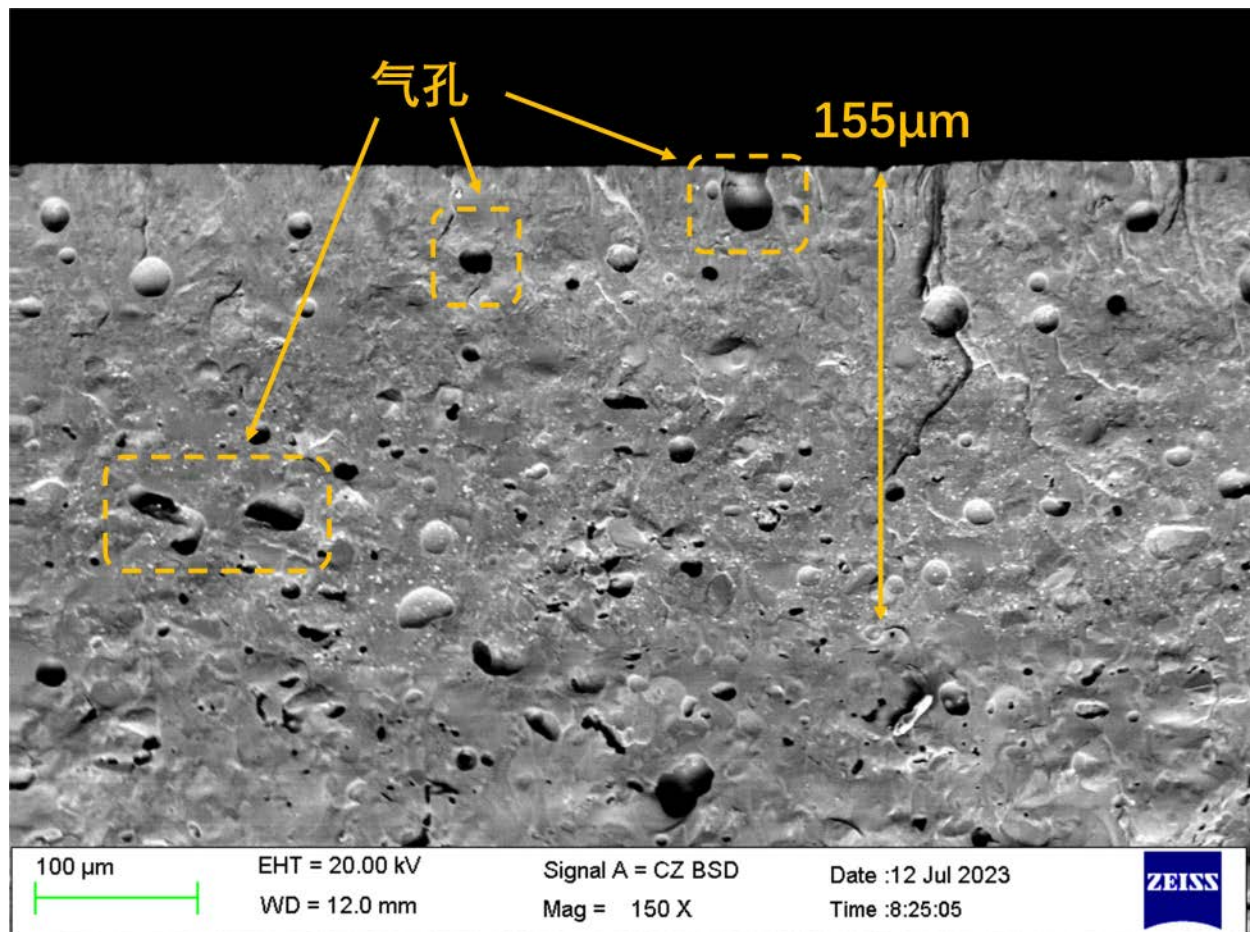


图14

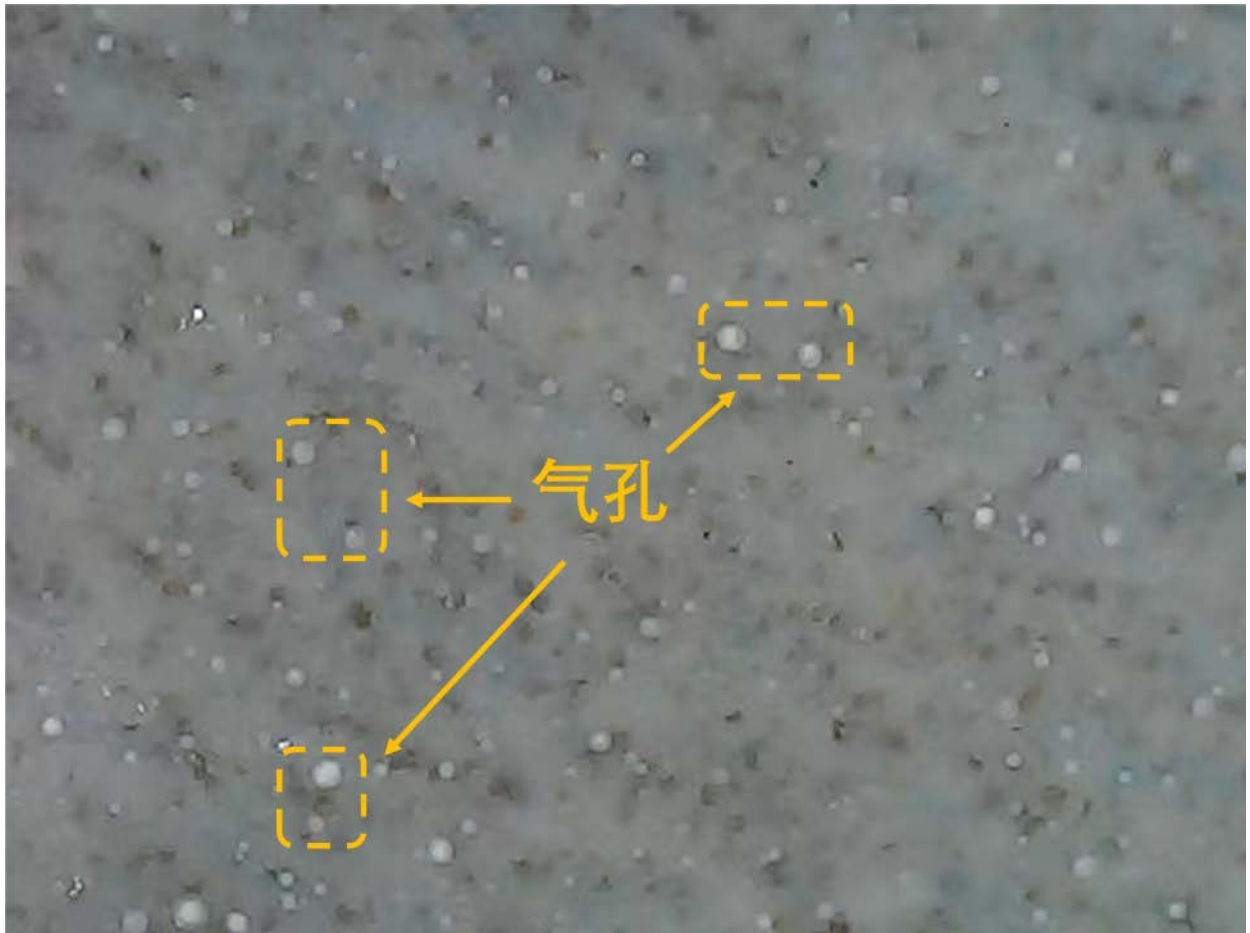


图15

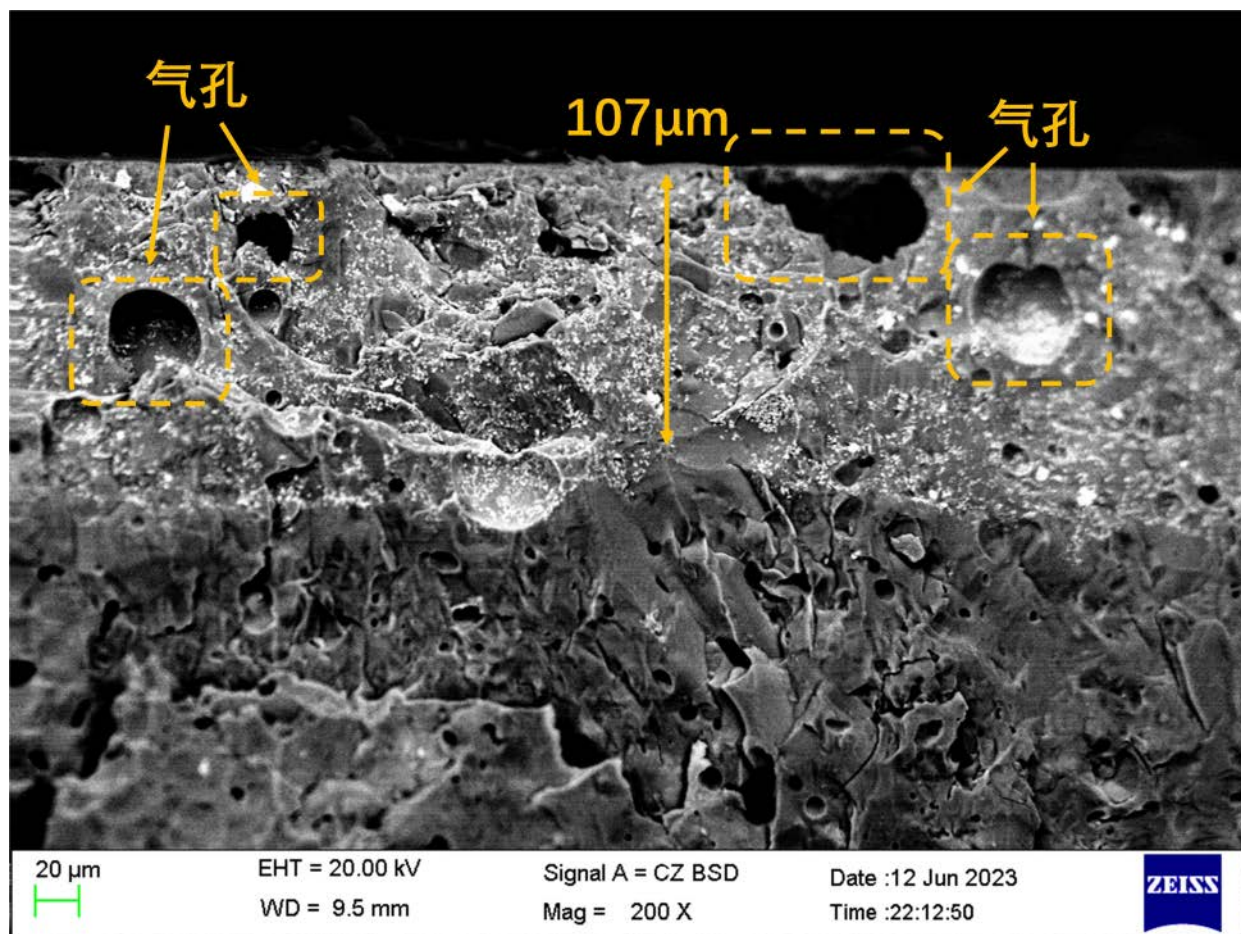


图16