



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106892683 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201710140146.X

C03C 8/02(2006.01)

(22)申请日 2017.03.10

C03C 10/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106892683 A

(56)对比文件

CN 100999415 A,2007.07.18,

CN 101289307 A,2008.10.22,

(43)申请公布日 2017.06.27

CN 101717276 A,2010.06.02,

(73)专利权人 景德镇陶瓷大学

CN 103332967 A,2013.10.02,

地址 333001 江西省景德镇市珠山区陶阳

CN 105084940 A,2015.11.25,

南路景德镇陶瓷大学

CN 106396387 A,2017.02.15,

(72)发明人 肖卓豪 罗文艳 李秀英 汪永清

审查员 白姝琼

(74)专利代理机构 广州广信知识产权代理有限公司 44261

代理人 李玉峰

(51)Int.Cl.

C03C 8/22(2006.01)

C04B 41/86(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉和釉层的制备方法以及制得的产品

(57)摘要

本发明公开了一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉,以二氧化硅、氧化铝及氧化镁为主要成分组成高熔点高硬度玻璃材料,以硼酸、二氧化硅为主要成分组成低熔点高硬度玻璃材料;再将这两种玻璃材料优化配比混合即形成本发明高耐磨透明微晶熔块釉。此外,还公开了上述熔块釉和釉层的制备方法以及制得的产品。本发明通过配方的调整优化,经烧成后釉层内能够生成大量颗粒细小的微细晶体,在大幅度提高釉面耐磨性的同时,降低了对釉层光泽度与透过率的影响,从而能够很好地满足市场对高耐磨釉面陶瓷产品的需求,同时有利于促进传统陶瓷行业的转型升级和发展。

1. 一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉,其特征在于:由高铝硅熔块、高硼硅熔块、高岭土组成;按照质量比所述高铝硅熔块:高硼硅熔块=1:0.3~0.8,所述高岭土的用量为高铝硅熔块与高硼硅熔块重量之和的1~3%;所述高铝硅熔块按照重量份数其组成为:二氧化硅50~65份、氧化铝12~20份、硼酸3~8份、氧化镁15~25份、氧化锆1~5份、硝酸钠1~6份;所述高硼硅熔块按照重量份数其组成为:二氧化硅78~82份、氧化铝1~5份、硼酸10~15份、碳酸钾2~5份、碳酸钠2~5份。

2. 根据权利要求1所述的建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉,其特征在于:按照质量比所述高铝硅熔块:高硼硅熔块=1:0.3~0.5。

3. 根据权利要求1或2所述的建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉,其特征在于:所述高铝硅熔块按照重量份数其组成为:二氧化硅50~55份、氧化铝12~15份、硼酸3~8份、氧化镁15~20份、氧化锆1~5份、硝酸钠1~6份;所述高硼硅熔块按照重量份数其组成为:二氧化硅78~82份、氧化铝2~5份、硼酸10~13份、碳酸钾2~5份、碳酸钠2~5份。

4. 权利要求1-3之一所述建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 高铝硅熔块的制备

按照所述配比,将所述高铝硅熔块各组成混合均匀并过筛后,经高温熔融至澄清与均化,然后将已均化的玻璃液倒入水中淬冷并使其碎裂,烘干碎玻璃渣即获得高铝硅熔块;

(2) 高硼硅熔块制备

按照所述配比,将所述高硼硅熔块各组成混合均匀并过筛后,经高温熔融至澄清与均化,然后将已均化的玻璃液倒入水中淬冷并使其碎裂,烘干碎玻璃渣即获得高硼硅熔块;

(3) 釉浆的制备

按照所述配比,将所述高铝硅熔块、高硼硅熔块、高岭土通过球磨破碎并混合均匀,得到细度为万孔筛筛余0.02~0.05%的釉浆。

5. 根据权利要求4所述的建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)高温熔融温度为1550~1580℃,保温时间为2~5小时。

6. 根据权利要求4所述的建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)高温熔融温度为1350~1450℃,保温时间为2~5小时。

7. 一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉层的制备方法,其特征在于:将权利要求4或5或6所述釉浆施于建筑陶瓷坯体上,于1200~1250℃温度下保温30~60分钟,冷却后即获得透明的、含堇青石微晶的高耐磨釉层。

8. 利用权利要求7所述釉层的制备方法制得的建筑陶瓷产品。

## 一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉和釉层的制备方法以及制得的产品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及建筑陶瓷材料技术领域,尤其涉及一种建筑陶瓷用釉料和釉层的制备方法以及制得的产品,适用于有高耐磨需求的陶瓷墙地砖及广场砖等。

### 背景技术

[0002] 随着近十几年来国内房地产市场的迅猛发展,我国建筑陶瓷产业获得了前所未有的发展机遇,然而随着建筑陶瓷新装饰技术应用与产品类型的更新,釉面耐磨性较差的问题逐渐成为制约建筑陶瓷进一步发展的瓶颈,当前绝大多数釉面砖产品的耐磨级数均为4级、难以达到5级,特别是高端全抛釉砖和微晶砖产品的出现,加剧了建筑陶瓷产业对高耐磨釉料的紧迫需求,因此釉面的耐磨性问题已引起了国内外陶瓷材料行业的广泛关注。

[0003] 目前,通过提高釉面硬度来改善其耐磨性已成为业界的共识,现有技术主要是通过增加釉层玻璃结构的交联程度,实现釉面硬度和机械耐磨性的提高。例如,通过在釉料中引入超细刚玉微粉,以提高釉料中氧化铝的含量,由于 $[AlO_4]$ 与 $[SiO_4]$ 共同形成玻璃网络结构,增加了结构的交联程度,因而在一定程度上改善了釉面的耐磨性。然而,在实际应用中发现,氧化铝虽然能够增加釉面硬度,但同时也会减少釉面的光泽度并增加釉面水波纹。这是因为瓷釉需要在 $1200^{\circ}C$ 左右实现玻璃化流动,以形成与坯体的紧密结合层并获得良好的表面性能,这限制了玻璃熔块中网络结构交联程度提高的幅度,因为高的交联度必将导致玻璃熔块软化温度与流动温度的显著提高。

[0004] 为进一步提高釉面的耐磨性,目前也提出了采用微晶玻璃熔块作为釉料的新思路,即通过对釉面实行微晶化处理,使釉面的硬度显著提高。然而,微晶的生长过程难以控制,且晶体在高温环境下极易长大,而粗大的晶体不仅影响釉层光学性能,而且容易导致釉面机械性能的恶化。因此,如何优化技术,使得在陶瓷烧成过程中釉层内生成大量颗粒细小的微细晶体,是提高建筑陶瓷釉面耐磨性的关键。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉,通过配方的调整优化,促使釉层内能够生成大量颗粒细小的微细晶体,在大幅度提高釉面耐磨性的同时,降低对釉层光泽度与透过率的影响,从而满足市场对高耐磨釉面陶瓷产品的需求,并促进传统陶瓷行业的转型升级。本发明的另一目的在于提供上述建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉和釉层的制备方法、以及制得的产品。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案予以实现:

[0007] 本发明提供了一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉,由高铝硅熔块、高硼硅熔块、高岭土组成;按照质量比所述高铝硅熔块:高硼硅熔块=1:0.3~0.8,所述高岭土的用量为高铝硅熔块与高硼硅熔块重量之和的1~3%;所述高铝硅熔块按照重量份数其组成为:二氧化硅50~65份、氧化铝12~20份、硼酸3~8份、氧化镁15~25份、氧化锆1~5份、硝

酸钠1~6份;所述高硼硅熔块按照重量份数其组成为:二氧化硅78~82份、氧化铝1~5份、硼酸10~15份、碳酸钾2~5份、碳酸钠2~5份。

[0008] 本发明熔块釉以二氧化硅、氧化铝及氧化镁为主要成分组成高熔点高硬度玻璃材料,以硼酸、二氧化硅为主要成分组成低熔点高硬度玻璃材料;再将这两种玻璃材料优化配比混合即形成本发明高耐磨透明微晶熔块釉。

[0009] 优选地,本发明熔块釉按照质量比所述高铝硅熔块:高硼硅熔块=1:0.3~0.5。所述高铝硅熔块按照重量份数其组成为:二氧化硅50~55份、氧化铝12~15份、硼酸3~8份、氧化镁15~20份、氧化锆1~5份、硝酸钠1~6份;所述高硼硅熔块按照重量份数其组成为:二氧化硅78~82份、氧化铝2~5份、硼酸10~13份、碳酸钾2~5份、碳酸钠2~5份。

[0010] 本发明的另一目的通过以下技术方案予以实现:

[0011] 本发明提供的上述建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 高铝硅熔块的制备

[0013] 按照所述配比,将所述高铝硅熔块各组成混合均匀并过筛后,经高温熔融至澄清与均化,然后将已均化的玻璃液倒入水中淬冷并使其碎裂,烘干碎玻璃渣即获得高铝硅熔块;

[0014] (2) 高硼硅熔块制备

[0015] 按照所述配比,将所述高硼硅熔块各组成混合均匀并过筛后,经高温熔融至澄清与均化,然后将已均化的玻璃液倒入水中淬冷并使其碎裂,烘干碎玻璃渣即获得高硼硅熔块;

[0016] (3) 釉浆的制备

[0017] 按照所述配比,将所述高铝硅熔块、高硼硅熔块、高岭土通过球磨破碎并混合均匀,得到细度为万孔筛筛余0.02~0.05%的釉浆。

[0018] 进一步地,本发明熔块釉的制备方法所述步骤(1)高温熔融温度为1550~1580℃,保温时间为2~5小时。所述步骤(2)高温熔融温度为1350~1450℃,保温时间为2~5小时。

[0019] 本发明提供的一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉层的制备方法如下:将上述釉浆施于建筑陶瓷坯体上,于1200~1250℃温度下保温30~60分钟,冷却后即获得透明的含大量堇青石微晶的釉层。

[0020] 利用上述釉层的制备方法制得的建筑陶瓷产品。

[0021] 本发明具有以下有益效果:

[0022] (1) 本发明通过配方的调整优化,经烧成后釉层中会生成大量细小的堇青石微晶(釉层中堇青石微晶体积含量为35~45%)。由于大量微晶的析出,能够显著提高陶瓷釉层的表面硬度(釉层表面的显微硬度为685~706Hv),从而提高了其耐磨性(耐磨级数达到5级)。

[0023] (2) 本发明所形成的堇青石微晶由于晶体尺寸细小(堇青石微晶平均尺寸为50~60nm),对釉面的光学性能没有明显的影响(釉层透过率为65~75%),适用于有高耐磨需求的陶瓷墙地砖及广场砖等。

[0024] (3) 本发明能够很好地满足市场对高耐磨釉面陶瓷产品的需求,同时有利于促进传统陶瓷行业的转型升级和发展。

[0025] 下面将结合实施例对本发明作进一步的详细描述。

### 具体实施方式

[0026] 实施例一：

[0027] 1、本实施例一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉，由高铝硅熔块、高硼硅熔块、高岭土组成；按照质量比高铝硅熔块：高硼硅熔块=1:0.45，高岭土的用量为高铝硅熔块与高硼硅熔块重量之和的1%。其中：

[0028] 高铝硅熔块按照重量份数其组成为：二氧化硅52份、氧化铝15份、硼酸5份、氧化镁20份、氧化锆3份、硝酸钠5份。

[0029] 高硼硅熔块按照重量份数其组成为：二氧化硅81份、氧化铝2份、硼酸12份、碳酸钾2份、碳酸钠3份。

[0030] 2、本实施例上述建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉的制备方法，其步骤如下：

[0031] (1) 高铝硅熔块的制备

[0032] 按照上述配比，将高铝硅熔块各组成混合均匀并过80目标准筛后，置于高温坩埚窑或池窑中在1560℃温度下保温4小时使其充分澄清与均化，然后将已均化的玻璃液倒入水中淬冷并使其碎裂，烘干碎玻璃渣即获得高铝硅熔块；

[0033] (2) 高硼硅熔块制备

[0034] 按照上述配比，将高硼硅熔块各组成混合均匀并过80目标准筛后，置于高温坩埚窑或池窑中在1380℃温度下保温2小时使其充分澄清与均化，然后将已均化的玻璃液倒入水中淬冷并使其碎裂，烘干碎玻璃渣即获得高硼硅熔块；

[0035] (3) 釉浆的制备

[0036] 按照上述配比，将高铝硅熔块、高硼硅熔块、高岭土通过球磨破碎并混合均匀，得到细度为万孔筛筛余0.03%的釉浆。

[0037] 3、本实施例上述建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉层的制备方法：

[0038] 采用喷釉、淋釉或其他方式将上述釉浆施于建筑陶瓷坯体上，于1210℃温度下保温35分钟，冷却后即获得透明的、堇青石微晶平均尺寸52nm、微晶体积含量为39%的高耐磨釉层，以及含该釉层的建筑陶瓷产品。

[0039] 按照GB2680-1981平板玻璃可见光总透过率测定方法、以及GB/T3810.7-2016《陶瓷有釉砖表面耐磨性测定》进行检测，本实施例釉层的透过率为72%，釉层表面的显微硬度为685Hv，釉面耐磨性能测试表明其耐磨级数为5级。

[0040] 实施例二：

[0041] 1、本实施例一种建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉，由高铝硅熔块、高硼硅熔块、高岭土组成；按照质量比高铝硅熔块：高硼硅熔块=1:0.35，高岭土的用量为高铝硅熔块与高硼硅熔块重量之和的1%。其中：

[0042] 高铝硅熔块按照重量份数其组成为：二氧化硅54份、氧化铝12份、硼酸6份、氧化镁18份、氧化锆4份、硝酸钠6份。

[0043] 高硼硅熔块按照重量份数其组成为：二氧化硅78份、氧化铝4份、硼酸13份、碳酸钾2份、碳酸钠3份。

[0044] 2、本实施例上述建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉的制备方法，其步骤如下：

[0045] (1) 高铝硅熔块的制备

[0046] 按照上述配比,将高铝硅熔块各组成混合均匀并过80目标准筛后,置于高温坩埚窑或池窑中在1580℃温度下保温4小时使其充分澄清与均化,然后将已均化的玻璃液倒入水中淬冷并使其碎裂,烘干碎玻璃渣即获得高铝硅熔块;

[0047] (2) 高硼硅熔块制备

[0048] 按照上述配比,将高硼硅熔块各组成混合均匀并过80目标准筛后,置于高温坩埚窑或池窑中在1360℃温度下保温2.5小时使其充分澄清与均化,然后将已均化的玻璃液倒入水中淬冷并使其碎裂,烘干碎玻璃渣即获得高硼硅熔块;

[0049] (3) 釉浆的制备

[0050] 按照上述配比,将高铝硅熔块、高硼硅熔块、高岭土通过球磨破碎并混合均匀,得到细度为万孔筛筛余0.04%的釉浆。

[0051] 3、本实施例上述建筑陶瓷用高耐磨透明微晶熔块釉层的制备方法:

[0052] 采用喷釉、淋釉或其他方式将上述釉浆施于建筑陶瓷坯体上,于1230℃温度下保温30分钟,冷却后即获得透明的、堇青石微晶平均尺寸57nm、微晶体积含量为42%的高耐磨釉层,以及含该釉层的建筑陶瓷产品。

[0053] 按照GB2680-1981平板玻璃可见光总透过率测定方法、以及GB/T3810.7-2016《陶瓷有釉砖表面耐磨性测定》进行检测,本实施例釉层的透过率为69%,釉层表面的显微硬度为706Hv,釉面耐磨性能测试表明其耐磨级数为5级。