



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101717276 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 01

(21) 申请号 200910186524. 3

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009. 11. 20

CN 1451622 A, 2003. 10. 29, 说明书第 1 页第 3 段 - 第 2 页倒数第 4 段 .

(73) 专利权人 景德镇陶瓷学院

地址 333001 江西省景德镇市市陶阳路景德镇陶瓷学院

审查员 赵伟

(72) 发明人 江伟辉 包镇红 苗立锋 谭训彦
虞澎澎 刘健敏

(74) 专利代理机构 景德镇市高岭专利事务所
36120

代理人 程雷

(51) Int. Cl.

C04B 41/86 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种膨胀系数小的透明无铅熔块釉及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种膨胀系数小的透明无铅熔块釉及其制备方法, 熔块釉的化学组成为: $59 \sim 66\% \text{SiO}_2$ 、 $10 \sim 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $5 \sim 10\% \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $3 \sim 6\% \text{CaO}$ 、 $4 \sim 8\% \text{MgO}$ 、 $0 \sim 3\% \text{K}_2\text{O}$ 、 $0 \sim 2\% \text{Na}_2\text{O}$ 、 $0 \sim 1\% \text{Li}_2\text{O}$ 、 $1 \sim 5\% \text{ZnO}$ 、 $0 \sim 2\% \text{SrO}$, 所用的原料配方为: 高岭土 $10 \sim 25\%$ 、石英 $15 \sim 30\%$ 、钾长石 $10 \sim 25\%$ 、白云石 $0 \sim 8\%$ 、硅灰石 $2 \sim 6\%$ 、烧滑石 $10 \sim 20\%$ 、氧化锌 $1 \sim 6\%$ 、硼酸 $2 \sim 8\%$ 、硼酸钙 $5 \sim 15\%$ 、氧化铝 $1 \sim 5\%$ 、碳酸锂 $0 \sim 2\%$ 、碳酸锶 $0 \sim 3\%$ 。本发明的熔块釉的膨胀系数为 $3.7 \sim 4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($\text{RT} \sim 500^\circ\text{C}$), 熔制温度为 $1400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$, 釉烧温度为 $1130^\circ\text{C} \sim 1230^\circ\text{C}$, 釉面细腻光亮, 透明度高, 膨胀系数小, 无铅溶出, 尤其适合于二次烧成的具有较低膨胀系数的硬质瓷坯体。

1. 一种膨胀系数小的透明无铅熔块釉,其特征在于其化学组成按重量比为:59~66% SiO_2 、10~15% Al_2O_3 、5~10% B_2O_3 、3~6% CaO 、4~8% MgO 、0~3% K_2O 、0~2% Na_2O 、0~1% Li_2O 、1~5% ZnO 、0~2% SrO ,且碱土金属氧化物含量高于碱金属氧化物, MgO 含量高于 CaO , K_2O 含量高于 Na_2O ,釉烧温度为 1130°C ~ 1230°C ,釉面光亮透明、无铅溶出,在 RT ~ 500°C 温度区间其膨胀系数为 $3.7\sim4.5\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述熔块釉,其特征在于所述的化学组成按重量比为:59~66% SiO_2 、10~15% Al_2O_3 、5~10% B_2O_3 、3~6% CaO 、4~8% MgO 、1~3% K_2O 、0.9~2% Na_2O 、0.4~1% Li_2O 、1~5% ZnO 、0~2% SrO 。

3. 根据权利要求1所述熔块釉,其特征在于所述的化学组成按重量比为:59~66% SiO_2 、10~15% Al_2O_3 、5~10% B_2O_3 、3~6% CaO 、4~8% MgO 、1~3% K_2O 、0.69~2% Na_2O 、0~1% Li_2O 、1~5% ZnO 、0.73~2% SrO 。

4. 一种制造如权利要求1所述熔块釉的方法,其特征在于所用的原料配方按重量比为:高岭土10~25%、石英15~30%、钾长石10~25%、白云石0~8%、硅灰石2~6%、烧滑石10~20%、氧化锌1~6%、硼酸2~8%、硼酸钙5~15%、氧化铝1~5%、碳酸锂0~2%、碳酸锶0~3%,其熔制温度为 1400°C ~ 1500°C 。

5. 根据权利要求4所述制造熔块釉的方法,其特征在于所用的原料配方按重量比为:高岭土10~25%、石英15~30%、钾长石10~25%、白云石2~8%、硅灰石2~6%、烧滑石10~20%、氧化锌1~6%、硼酸2~8%、硼酸钙5~15%、氧化铝1~5%、碳酸锂0.1~2%、碳酸锶0.1~3%。

一种膨胀系数小的透明无铅熔块釉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于日用陶瓷技术领域,具体涉及一种具有较低膨胀系数的透明无铅熔块釉,以及该熔块釉的制备方法。

背景技术

[0002] 当今国内外的高级日用细瓷生产都毫无例外地采用二次烧成工艺。二次烧成工艺可分为二种:①低温素烧、高温釉烧,②高温素烧、低温釉烧。国际上应用低温素烧、高温釉烧二次烧成工艺的有丹麦的哥本哈根瓷、法国的塞费尔瓷、德国麦森公司的萨克森瓷等欧洲硬质瓷,我国景德镇陶瓷股份有限公司中南海专用瓷也是采用这一工艺生产的。这种二次烧成工艺坯和釉都在高温下烧成,制品的热稳定性好、釉面硬度大,但是由于其坯釉同在高温下成熟,这就和普通细瓷的一次烧成工艺相同,也不能采用一些控制产品规整度的强制托烧方法和高光泽的熔块釉,因此采用低温素烧、高温釉烧二次烧成工艺难以生产规整度高、釉面质量好的制品。相比之下,应用高温素烧、低温釉烧的二次烧成工艺既容易采用型模托烧工艺控制产品变形,又可以通过在经过打磨抛光的素烧坯体上施低温熔块釉而提高釉面质量。英国的骨质瓷是世界公认的高级日用细瓷,它就是用高温素烧、低温釉烧的二次烧成工艺生产的。山东省硅酸盐研究设计院在上世纪七、八十年代研发的滑石瓷、高石英瓷也是应用这种二次烧成工艺。到目前为止,采用高温素烧、低温釉烧的二次烧成工艺有一个制约因素,那就是坯体必须具有较高的热膨胀系数。这是因为高质量的低温($1100 \sim 1200^{\circ}\text{C}$)熔块釉的热膨胀系数比一般高温下成熟的瓷釉要高出40%以上。如果坯体没有足够高的热膨胀系数(一般以 $\alpha > 7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 为宜),其结果不是因坯釉适应性不好而导致釉烧后的产品机械强度下降和热稳定性不符合实用要求,就是釉面的质量达不到透明、高光泽和无缺陷的要求。骨质瓷、滑石瓷和高石英瓷的热膨胀系数分别为 $8 \sim 9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $7.8 \sim 8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $7.5 \sim 8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,它们均大于 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,因此能够比较容易地配上外观质量好的低温釉料,适合采用高温素烧、低温釉烧的二次烧成工艺。

[0003] 目前,我国大量生产在 1350°C 左右烧成的硬质瓷,这些硬质瓷通过精选优质原料、精工细作,可以通过一次烧成工艺得到高白、高透的日用细瓷,但是由于硬质瓷的热膨胀系数太低($\alpha = 3.5 \sim 5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),配不上高质量的低温熔块釉,因而也就无法采用高温素烧、低温釉烧的二次烧成工艺来将其提升为高级日用细瓷。因为低膨胀的坯需要施热膨胀系数更小的釉,这样才会使坯体受到压应力,从而提高瓷体的机械强度和热稳定性。当釉的成熟温度一定时,其热膨胀系数越小,釉面质量也往往越差。到目前为止,经验证明,要配制一种在 1200°C 以下成熟,热膨胀系数小于 $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 而外观质量又能满足高级日用细瓷要求的釉是相当困难的。能否制备出热膨胀系数小的透明熔块釉是关系到能否将传统硬质瓷通过高温素烧、低温釉烧的二次烧成工艺提升为高级日用细瓷的关键瓶颈技术。

发明内容

[0004] 本发明的目的是在于克服现有技术上的不足,提供一种具有较低膨胀系数的透明

无铅熔块釉及其制备方法,尤其适合于二次烧成的硬质瓷生产。

[0005] 本发明提供的一种膨胀系数小的透明无铅熔块釉,其特征在于其化学组成按重量比为:59~66% SiO_2 、10~15% Al_2O_3 、5~10% B_2O_3 、3~6% CaO 、4~8% MgO 、0~3% K_2O 、0~2% Na_2O 、0~1% Li_2O 、1~5% ZnO 、0~2% SrO ,且碱土金属氧化物含量不低于碱金属氧化物, MgO 含量不低于 CaO , K_2O 含量不低于 Na_2O ,釉烧温度为1130℃~1230℃,釉面光亮透明、无铅溶出,其膨胀系数为 $3.7 \sim 4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($\text{RT} \sim 500^\circ\text{C}$)。

[0006] 上述熔块釉的优选化学组成为:59~66% SiO_2 、10~15% Al_2O_3 、5~10% B_2O_3 、3~6% CaO 、4~8% MgO 、1~3% K_2O 、0.9~2% Na_2O 、0.4~1% Li_2O 、1~5% ZnO 、0~2% SrO 。

[0007] 上述熔块釉的另一个优选化学组成为:59~66% SiO_2 、10~15% Al_2O_3 、5~10% B_2O_3 、3~6% CaO 、4~8% MgO 、1~3% K_2O 、0.69~2% Na_2O 、0~1% Li_2O 、1~5% ZnO 、0.73~2% SrO 。

[0008] 本发明的透明无铅熔块釉制备流程与常规的熔块釉制备流程相同,其特征在于所用的原料配方按重量比为:高岭土10~25%、石英15~30%、钾长石10~25%、白云石0~8%、硅灰石2~6%、烧滑石10~20%、氧化锌1~6%、硼酸2~8%、硼酸钙5~15%、氧化铝1~5%、碳酸锂0~2%、碳酸锶0~3%,其熔制温度为1400℃~1500℃;所采用的熔制温度为1400℃~1500℃,其釉烧温度为1130℃~1230℃。

[0009] 上述原料配方优选的是:高岭土10~25%、石英15~30%、钾长石10~25%、白云石2~8%、硅灰石2~6%、烧滑石10~20%、氧化锌1~6%、硼酸2~8%、硼酸钙5~15%、氧化铝1~5%、碳酸锂0.1~2%、碳酸锶0.1~3%。

[0010] 要制备热膨胀系数小的熔块釉,一般采用两种方法。第一种方法是在配釉时加入较多的锂质原料,如锂辉石、透锂长石、碳酸锂等,它们会在釉中析出热膨胀系数极低的晶体而使釉的膨胀系数大大降低,但所得到的不是光亮透明的熔块釉,因为如果是釉内部整体析晶,则会导致熔块釉失透;如果是熔块釉表面析晶,则会造成釉表面无光。也就是说,采用第一种方法可以轻而易举地制备低热膨胀系数的熔块釉,但是由于析晶作用而无法达到光亮透明的目标。另一种方法是提高釉中二氧化硅含量、减少熔剂原料的用量,这样可以使釉内部的玻璃网络结合得更牢固,从而降低釉的膨胀系数。用这种方法虽然可以得到膨胀系数较低的熔块釉,但是所配制的釉熔融温度高,导致在釉烧温度下釉的高温粘度过大,釉面容易出现波浪纹,致使釉面平整度不够,影响釉面质量。本发明首先采用高 SiO_2 和高 Al_2O_3 的组成以保证釉的低膨胀性,通过控制 SiO_2 与 Al_2O_3 两者的摩尔比使釉光亮透明;其次是引入适量多的 B_2O_3 以达到降低釉的膨胀系数和釉的熔融温度的目的;第三是同时引入多种熔剂利用其复合作用降低釉的熔融温度;第四是优选熔剂的种类及用量以减小釉的膨胀系数:1)使膨胀系数相对较小的碱土金属氧化物用量高于膨胀系数相对较大的碱金属氧化物,在不会导致釉料析晶的前提下引入较多的 ZnO 能同时起到降低釉料膨胀系数和熔融温度的双重作用;2)在引入碱土金属氧化物时,使膨胀系数较小的 MgO 用量多于膨胀系数较大的 CaO ,而对于碱金属氧化物来说则是使 K_2O 的用量多于 Na_2O ,此外,引入少量 Li_2O 不但能降低釉的熔融温度,而且还能降低釉的膨胀系数;最后在釉中引入少量的 SrO ,由于 SrO 的折射率较高,因此它能提高釉面光泽度。

[0011] 本发明的熔块釉突破了现有的技术瓶颈,解决了典型的硬质瓷坯因其热膨胀系数

太低而配不上高质量的低温透明熔块釉的难题,为将传统硬质瓷通过二次烧成工艺提升为高档瓷提供了技术支撑。

[0012] 本发明的透明无铅熔块釉与现有技术相比,具有以下优点:

[0013] 1) 釉面细腻光亮、透明度高,釉烧温度范围宽。

[0014] 2) 热膨胀系数为 $3.7 \sim 4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ($\text{RT} \sim 500^{\circ}\text{C}$),远小于现有低温透明熔块釉的热膨胀系数。

[0015] 3) 釉中未引入任何含铅原料,不存在铅溶出的危害。

具体实施方式

[0016] 实施例 1:

[0017] 按釉料配方称取各种原料:高岭土 19%,石英 23%,钾长石 18%,白云石 5%,硅灰石 2%,烧滑石 14%,氧化锌 3%,硼酸 3%,硼酸钙 10%,氧化铝 2%,碳酸锂 1%,釉料的化学组成为:61.25% SiO_2 , 13.14% Al_2O_3 , 6.21% B_2O_3 , 5.34% CaO , 6.92% MgO , 2.87% ZnO , 2.62% K_2O , 0.82% Na_2O , 0.40% Li_2O , 0.09% Fe_2O_3 , 0.02% TiO_2 。将各原料充分混匀后,用高温熔块炉在 $1400 \sim 1450^{\circ}\text{C}$ 进行熔制,经水淬制得熔块,然后将熔块装入球磨机中,同时加入 0.3% 甲基纤维素作悬浮剂,料:球:水 = 1 : 2 : (0.5 ~ 0.6),釉浆细度控制在万孔筛余 0.02 ~ 0.05%。在素烧坯体上施釉后,经 $1150 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 釉烧,得到高档日用细瓷产品。

[0018] 实施例 2:

[0019] 按釉料配方称取各种原料:高岭土 16%,石英 25%,钾长石 21%,硅灰石 4%,烧滑石 17%,氧化锌 2%,硼酸 5%,硼酸钙 7%,氧化铝 3%,釉料的化学组成为:64.24% SiO_2 , 14.33% Al_2O_3 , 6.04% B_2O_3 , 4.60% CaO , 4.87% MgO , 1.93% ZnO , 2.81% K_2O , 0.90% Na_2O , 0.08% Fe_2O_3 , 0.03% TiO_2 。熔块熔制温度为 $1450 \sim 1500^{\circ}\text{C}$,釉烧温度为 $1180 \sim 1220^{\circ}\text{C}$,其它生产工艺与实施例 1 相同。

[0020] 实施例 3:

[0021] 按釉料配方称取各种原料:高岭土 22%,石英 19%,钾长石 15%,硅灰石 6%,烧滑石 12%,氧化锌 5%,硼酸 7%,硼酸钙 12%,氧化铝 1%,碳酸锶 1%,釉料的化学组成为:59.13% SiO_2 , 12.02% Al_2O_3 , 9.44% B_2O_3 , 5.18% CaO , 5.25% MgO , 4.86% ZnO , 2.41% K_2O , 0.69% Na_2O , 0.73% SrO , 0.09% Fe_2O_3 , 0.02% TiO_2 。熔块熔制温度为 $1400 \sim 1450^{\circ}\text{C}$,釉烧温度为 $1140 \sim 1190^{\circ}\text{C}$,其它生产工艺与实施例 1 相同。

[0022] 表 1 各实施例的热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

[0023]

实施例	100℃	200℃	300℃	400℃	500℃
实施例 1	2.4	3.3	3.7	4.0	4.2
实施例 2	1.4	2.7	3.2	3.5	3.8
实施例 3	2.6	3.4	4.0	4.3	4.5