



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109133621 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201810523866.9

(22) 申请日 2018.05.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109133621 A

(43) 申请公布日 2019.01.04

(73) 专利权人 浙江开尔新材料股份有限公司  
地址 321036 浙江省金华市金义都市经济  
开发区广顺街333号

(72) 发明人 邢翰学 舒文晓 曹益亭 黄新亮

(74) 专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限  
公司 33246

代理人 王丰毅 童健

(51) Int.Cl.

C03C 8/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102086091 A, 2011.06.08

US 2004077477 A1, 2004.04.22

CN 102089253 A, 2011.06.08

US 2007265154 A1, 2007.11.15

审查员 刘史敏

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种搪瓷钛彩釉料

(57) 摘要

本发明公开一种搪瓷钛彩釉料,各组分的质量分数如下:SiO<sub>2</sub>30-38%;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>15-19%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5-8%;CaO 3-5%;TiO<sub>2</sub>12-18%;BaO 7-10%;Na<sub>2</sub>O 10-15%;K<sub>2</sub>O 3-5%;MgO 0.5-0.8%;P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>2-4%;SO<sub>3</sub>0.05-0.1%;ZnO 2-5%;Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.1-0.3%;CuO 0.3-0.5%;该发明在不同烧成温度下颜色稳定,色差小,瓷面质量好。

1. 一种搪瓷钛彩釉料,其特征在于:按照质量分数由以下物质组成:

SiO<sub>2</sub> 30-38%;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15-19%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-8%;CaO 3-5%;TiO<sub>2</sub> 12-18%;BaO 7-10%;Na<sub>2</sub>O 10-15%;K<sub>2</sub>O 3-5%;MgO 0.5-0.8%;P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2-4%;SO<sub>3</sub> 0.05-0.1%;ZnO 2-5%;Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1-0.3%;CuO 0.3-0.5%;

将上述釉料分别在以下的三个工艺条件烧成:

790℃,烧成4.5min;

820℃,烧成4.5min;

840℃,烧成4.5min;

将上述工艺条件下烧成的搪瓷分别使用德国BYK生产的型号为CD-6834/6836的色差仪测试L、a、b、G值,将820℃烧成条件下获得的色度值分别记为L<sub>0</sub>、a<sub>0</sub>、b<sub>0</sub>,将790℃和840℃烧成条件下获得的色度值分别记为L<sub>i</sub>、a<sub>i</sub>、b<sub>i</sub>,通过亨特色差公式:

$$\Delta E = \sqrt{(L_0 - L_i)^2 + (a_0 - a_i)^2 + (b_0 - b_i)^2}$$

釉料在不同烧成温度下的色差值 $\Delta E < 2.5$ 。

2. 如权利要求1所述的一种搪瓷钛彩釉料,其特征在于:各组分的质量分数如下:SiO<sub>2</sub> 38%;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.28%;CaO 3%;TiO<sub>2</sub> 12%;BaO 7%;Na<sub>2</sub>O 10%;K<sub>2</sub>O 3.2%;MgO 0.66%;P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.21%;SO<sub>3</sub> 0.06%;ZnO 2.12%;Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.12%;CuO 0.35%。

## 一种搪瓷钛彩釉料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及搪瓷釉料,特别是涉及一种颜色稳定的钛彩搪瓷釉料。

### 背景技术

[0002] 目前世界上所使用的大多数钛釉均为白色,在国内外暂时还没有颜色较为稳定的彩色钛釉,对钛釉颜色稳定的要求是指在不同的烧成工艺下,颜色变化较小,根据亨特色度差公式计算其色差值在2.5以内。

[0003] 随着搪瓷的不断进步和发展,目前搪瓷产品在不同的领域都在大量的应用,例如隧道、地铁的立面装修;幕墙外护和装饰等。随着时代的发展,客户对于色差的要求越来越严格,并且现在的板越做越大,而板越大则色差越难保障。在不同烧成工艺下,同一种釉料的色度会发生很大的变化,影响获得搪瓷的品质,目前市售的钛釉在不同烧成工艺条件下的色差值可达到5以上,颜色不稳定。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种搪瓷钛彩釉料,该发明在不同烧成温度下颜色稳定,色差小,瓷面质量好。

[0005] 为解决此技术问题,本发明的技术方案是:一种搪瓷钛彩釉料,包括以下组分: $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ 。

[0006] 优选各组分的质量分数如下:

[0007]  $\text{SiO}_2$  30-38%;  $\text{B}_2\text{O}_3$  15-19%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5-8%;  $\text{CaO}$  3-5%;  $\text{TiO}_2$  12-18%;  $\text{BaO}$  7-10%;  $\text{Na}_2\text{O}$  10-15%;  $\text{K}_2\text{O}$  3-5%;  $\text{MgO}$  0.5-0.8%;  $\text{P}_2\text{O}_5$  2-4%;  $\text{SO}_3$  0.05-0.1%;  $\text{ZnO}$  2-5%;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.1-0.3%;  $\text{CuO}$  0.3-0.5%。

[0008] 釉料中的 $\text{SiO}_2$ 是主要成分,是主要的玻璃网络形成体,釉料中 $\text{SiO}_2$ 的量越高,烧成温度也越高。在 $\text{SiO}_2$ 的含量在30-38%的范围内提高可以提高釉料的机械强度和硬度,也能够提高釉面的白度、化学稳定性和热稳定性。

[0009] 本发明提供的釉料中的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 不仅是瓷釉的溶剂亦是瓷釉的网络形成体,会在低温阶段促进玻璃相的形成。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量增加会使瓷釉的机械强度增大,抗磨性提高。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 有很好的助熔作用,能降低瓷釉的软化温度、粘度、表面张力及膨胀系数,利于熔解金属氧化物,有助于 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}$ 着色。

[0010] 本发明提供的釉料中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是中间体氧化物,不仅能与二氧化硅结合,也能与碱性氧化物结合。不仅能够提高瓷釉的玻璃化能力,也能够抑制析晶,能够显著提高釉料的弹性、硬度和化学稳定性,提高抗化学腐蚀能力。

[0011] 本发明提供的釉料中 $\text{CaO}$ 是釉料中的主要溶剂,降低釉熔体的粘度,提高釉的流动性和釉面光泽度,能够降低釉料的膨胀系数,提高瓷釉的机械强度。 $\text{CaO}$ 含量增加(在质量分数3%-5%的范围内),会使瓷釉的熔融温度增加,粘度增加,含量过高,达到6%,则釉面的光泽度会降低。

[0012] 本发明提供的釉料中的 $TiO_2$ 是增加瓷釉的乳浊作用,耐酸性和光泽。由于乳浊性好,瓷釉只需薄薄的涂布一层,因而这种瓷层具有高的热稳定性和耐冲击以及抗折强度,具有良好的颜色的稳定性,防止颜色在不同的烧成条件下发生变化。

[0013] 本发明提供的釉料中的 $BaO$ 是一种助熔剂,钡在碱金属中离子半径最大,碱性最强也是碱金属氧化中助熔效果最佳的一个,也能够提高釉面的抗有机酸腐蚀能力。

[0014] 本发明提供的釉料中的 $K_2O$ 和 $Na_2O$ 为釉料的强助熔剂,能显著的降低釉的熔融温度和高温粘度,增大釉的折射率,从而提高釉面的光泽度,利于本发明中的釉料经过烧成后获得具有高光的搪瓷。 $K_2O$ 和 $Na_2O$ 熔点较低,在瓷釉熔制的过程中,容易与 $SiO_2$ 发生化学反应,反应会放出大量的热量,从而降低外界的加热温度,并且在高温下能降低粘度。

[0015] 本发明中 $MgO$ 也是釉料的一种助熔剂,不仅能够降低熔体粘度,还可以降低釉的膨胀系数,减少釉面龟裂,提高瓷面品质。

[0016] 本发明提供的釉料中的 $P_2O_5$ 能增加瓷釉的乳浊作用,增加瓷层的反射系数,配合二氧化钛,共同提高本发明中釉料的颜色稳定性。

[0017] 本发明提供的釉料中的 $ZnO$ 能在较大范围内起到良好的助熔作用,降低釉料的膨胀系数,提高光泽度。但是使用过量会使釉料析晶导致釉面失去通透性,因此选择选择氧化锌的质量分数在2-5%。

[0018] 本发明提供的釉料中的 $Cr_2O_3$ 和 $CuO$ 为着色剂,赋予搪瓷釉颜色以达到彩饰效果。其中的 $Cr_2O_3$ 主要显示绿色颜色可由亮绿到深绿,具有优良的耐光、耐热、耐化学腐蚀等性能,遮盖力高。 $CuO$ 一般认为当铜呈+2价时,显蓝色;铜呈+1价时显绿色;铜呈0价时,胶体着色,呈红色,所以加入呈蓝色的氧化铜协同 $Cr_2O_3$ 起到调节釉料颜色的作用

[0019] 进一步优选各组分的质量分数如下: $SiO_2$  38%; $B_2O_3$  15%; $Al_2O_3$  6.28%; $CaO$  3%; $TiO_2$  12%; $BaO$  7%; $Na_2O$  10%; $K_2O$  3.2%; $MgO$  0.66%; $P_2O_5$  2.21%; $SO_3$  0.06%; $ZnO$  2.12%; $Cr_2O_3$  0.12%; $CuO$  0.35%。

[0020] 通过采用上述技术方案,本发明的有益效果是:本发明通过上述各组分整体配比利用二氧化钛和五氧化二磷具有好的乳浊度,配合 $Cr_2O_3$ 和 $CuO$ 的着色作用,再与其他组分配合,使用本发明中釉料在不同烧成工艺下获得的搪瓷,其色差值 $\Delta E$ 在2.5以内,色差值小,颜色稳定;同时本发明釉料烧成后获得的搪瓷其光泽 $G$ 值在89.6至97.2之间,无其他色素添加的前提下,就有良好的颜色,且获得的搪瓷表面无针孔无釉瘤,瓷面光滑质量好,耐酸性可达国标2级;耐碱性可达国标,不失光的级别;因此使得本发明中得釉料颜色稳定,色差小,瓷面质量好。

[0021] 从而实现本发明的上述目的。

## 具体实施方式

[0022] 为了进一步解释本发明的技术方案,下面通过具体实施例来对本发明进行详细阐述。

[0023] 实施例1

[0024] 将一种搪瓷钛彩釉料,包括以下组分: $SiO_2$ , $B_2O_3$ , $Al_2O_3$ , $CaO$ , $TiO_2$ , $BaO$ , $Na_2O$ , $K_2O$ , $MgO$ , $P_2O_5$ , $SO_3$ , $ZnO$ , $Cr_2O_3$ , $CuO$ ,各组分的具体质量分数见表1;将实施例1获得釉料分别在以下的三个工艺条件烧成:

[0025] 790℃,烧成4.5min;

[0026] 820℃,烧成4.5min;

[0027] 840℃,烧成4.5min;

[0028] 将上述工艺条件下烧成的搪瓷分别使用德国BYK生产的型号为 CD-6834/6836的色差仪测试L、a、b、G值,具体数值详见表2所示,将820℃ 烧成条件下获得的色度值分别记为 $L_0$ 、 $a_0$ 、 $b_0$ ,将790℃和840℃烧成条件下获得的色度值分别记为 $L_i$ 、 $a_i$ 、 $b_i$ ,通过亨特色差公式:

$$[0029] \quad \Delta E = \sqrt{(L_0 - L_i)^2 + (a_0 - a_i)^2 + (b_0 - b_i)^2}$$

[0030] 获得实施例1中的釉料在不同烧成温度下的色差值 $\Delta E$ ,并将色差值记录在表2中。

[0031] 实施例1中不同烧成温度下获得的搪瓷目测有无针孔、有无釉瘤、瓷面质量、耐酸性以及耐碱性的测试结果详见表3。

[0032] 其中耐酸性的测试手段和测试结果参照GB/T 9989-2005,耐碱性参照 GB9988-1988。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例与实施例1的主要区别在于釉料各组分的质量分数不同,具体差别详见表1;本实施例不同烧成温度下各项测试结果详见表2和表3。

[0035] 实施例3

[0036] 本实施例与实施例1的主要区别在于釉料各组分的质量分数不同,具体差别详见表1;本实施例不同烧成温度下各项测试结果详见表2和表3。

[0037] 实施例4

[0038] 本实施例与实施例1的主要区别在于釉料各组分的质量分数不同,具体差别详见表1;本实施例不同烧成温度下各项测试结果详见表2和表3。

[0039] 实施例5

[0040] 本实施例与实施例1的主要区别在于釉料各组分的质量分数不同,具体差别详见表1;本实施例不同烧成温度下各项测试结果详见表2和表3。

[0041] 实施例6

[0042] 本实施例与实施例1的主要区别在于釉料各组分的质量分数不同,具体差别详见表1;本实施例不同烧成温度下各项测试结果详见表2和表3。

[0043] 实施例7

[0044] 本实施例与实施例1的主要区别在于釉料各组分的质量分数不同,具体差别详见表1;本实施例不同烧成温度下各项测试结果详见表2和表3。

[0045] 实施例8

[0046] 本实施例与实施例1的主要区别在于釉料各组分的质量分数不同,具体差别详见表1;本实施例不同烧成温度下各项测试结果详见表2和表3。

[0047] 实施例9

[0048] 本实施例与实施例1的主要区别在于釉料各组分的质量分数不同,具体差别详见表1;本实施例不同烧成温度下各项测试结果详见表2和表3。

[0049] 对照组

[0050] 发明人购买了市售的钛釉釉料,分别在以下的三个工艺条件烧成:

[0051] 790℃,烧成4.5min;

[0052] 820℃,烧成4.5min;

[0053] 840℃,烧成4.5min;

[0054] 将上述工艺条件下烧成的搪瓷分别使用德国BYK生产的型号为 CD-6834/6836的色差仪测试L、a、b、G值,具体数值详见表2所示,将820℃ 烧成条件下获得的色度值分别记为L<sub>0</sub>、a<sub>0</sub>、b<sub>0</sub>,将790℃和840℃烧成条件下获得的色度值分别记为L<sub>i</sub>、a<sub>i</sub>、b<sub>i</sub>,通过亨特色差公式:

$$[0055] \quad \Delta E = \sqrt{(L_0 - L_i)^2 + (a_0 - a_i)^2 + (b_0 - b_i)^2}$$

[0056] 获得实施例1中的釉料在不同烧成温度下的色差值ΔE,并将色差值记录在表2中。

[0057] 表1实施例1至实施例9各组分的质量分数列表(%)

组分	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	38.0	30.0	32.0	30.0	31.0	30.0	35.0	30.0	32.05
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.0	15.0	16.05	15.12	19.0	16.56	16.08	17.3	15.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.28	5.0	6.0	8.0	5.05	6.37	7.03	5.13	5.0
CaO	3.0	3.0	3.2	3.4	5.0	3.05	3.65	3.06	3.0
TiO <sub>2</sub>	12.0	18.0	12.53	12.0	12.0	14.15	12.01	16.54	12.0
BaO	7.0	8.0	8.3	8.0	7.12	8.57	7.15	9.14	10.0
[0059] Na <sub>2</sub> O	10.0	10.97	10.0	10.1	10.31	13.23	10.01	10.25	15.0
K <sub>2</sub> O	3.20	3.0	4.2	5.0	3.02	3.0	3.11	3.0	3.0
MgO	0.66	0.5	0.57	0.8	0.51	0.52	0.51	0.74	0.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.21	4.0	2.0	2.05	2.96	2.08	3.0	2.02	2.0
SO <sub>3</sub>	0.06	0.05	0.1	0.09	0.08	0.07	0.05	0.05	0.05
ZnO	2.12	2.0	4.3	5.0	3.2	2.0	2.0	2.24	2.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.18	0.25	0.1	0.3	0.1	0.1	0.15	0.1
CuO	0.35	0.3	0.5	0.34	0.45	0.3	0.3	0.38	0.3

[0060] 表格2实施例1至9与对照组在不同烧成工艺条件下的色度值即色差值列表

[0061]

项目	烧成工艺	L	a	b	G	色差值
实施 例 1	790°C; 4.5min	82.2	-5.83	14.95	95.8	1.44
	820°C; 4.5min	83.1	-6.51	15.84	93.9	/
	840°C; 4.5min	84.07	-6.77	16.62	91.6	1.27
实施 例 2	790°C; 4.5min	84.21	-2.85	16.95	94.3	1.97
	820°C; 4.5min	85.1	-3.51	18.58	95.6	/
	840°C; 4.5min	86.22	-4.21	19.96	97.2	1.91
实施 例	790°C; 4.5min	80	-9.32	11.95	92.8	1.80
	820°C; 4.5min	80.5	-10.51	13.21	94.5	/

[0062]

3	840°C; 4.5min	81.44	-11.83	14.29	96.3	1.95
实 施 例 4	790°C; 4.5min	80.41	-5.11	12.85	90.3	2.28
	820°C; 4.5min	81.25	-6.02	14.77	92.6	/
	840°C; 4.5min	81.25	-8	16.23	94.7	2.46
实 施 例 5	790°C; 4.5min	82.06	-9.03	10.95	92.6	1.95
	820°C; 4.5min	83.1	-9.26	12.58	94.1	/
	840°C; 4.5min	84.02	-10.44	13.03	95.6	1.56
实 施 例 6	790°C; 4.5min	84.04	-4.55	11.26	90.1	1.58
	820°C; 4.5min	84.85	-5.34	12.36	91.9	/
	840°C; 4.5min	85.66	-6.04	13.28	93.4	1.41
实 施 例 7	790°C; 4.5min	83.78	-4.02	12.39	89.3	1.54
	820°C; 4.5min	84.05	-5.22	13.32	90.8	/
	840°C; 4.5min	84.69	-5.98	14.41	93.7	1.47
实 施 例 8	790°C; 4.5min	81.83	-6.91	14.22	91.9	1.35
	820°C; 4.5min	82.3	-7.63	15.26	93.3	/
	840°C; 4.5min	83.55	-8.07	16.03	94	1.53
实 施 例 9	790°C; 4.5min	78.35	-4.6	11.1	89.6	2.36
	820°C; 4.5min	80.1	-5.25	12.54	90.8	/
	840°C; 4.5min	82	-6.28	13.34	93.2	2.30
对 照 组	790°C; 4.5min	80.01	-2.25	10.33	88.9	6.55
	820°C; 4.5min	83.55	-5.58	14.72	90.7	/
	840°C; 4.5min	86.44	-9.12	7.21	92.3	8.79

[0063] 表3实施例1至9性能指标检测结果列表

[0064]

项 目	烧成工艺	针孔	釉瘤	瓷面质量	耐酸性 GB/T 9989-2005	耐碱性 GB9988-1988
--------	------	----	----	------	-----------------------	--------------------



[0065]

实 施 例 1	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
实 施 例 2	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
实 施 例 3	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
实 施 例 4	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
实 施 例 5	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
实 施 例 6	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
实 施 例 7	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
实 施 例 8	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
实	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光

施 例 9	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
[0066] 对 照 组	790°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	820°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光
	840°C; 4.5min	无	无	光滑细腻	2级	不失光

[0067] 结合表1、表2和表3可知,按照实施例1至实施例9的组分和质量分数获得钛釉釉料经过不同温度的烧成,获得搪瓷其色差值在在2.5以内,尤其是实施例1可以达到1.5以内,因此实施例1至实施例9获得钛釉在没有添加颜料的前提下色差值小,颜色稳定;实施例1至9与对照组进行对比,对照组在三组不同烧成工艺的条件下获得的色差值分别为6.55和8.79,因此本发明中的釉料在不同烧成温度下的颜色的稳定程度显著高于对照组的市售钛釉釉料。表2中的G值还体现出实施例1至实施例9制备的钛釉釉料在烧成后具有高光的特性。从表3中,各实施例烧成后获得的搪瓷其无针孔、无釉瘤、瓷面光滑细腻、耐酸性达到国标2级,耐碱性达到不失光级,因此本发明获得的钛釉釉料在保持了良好的基础理化性能的前提下,在不同烧成温度下具有颜色稳定的特点。