

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **17643**

(13) **С1**

(46) **2013.10.30**

(51) МПК

*C 03C 8/20* (2006.01)

*C 04B 41/86* (2006.01)

(54)

**ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ**

(21) Номер заявки: а 20120185

(22) 2012.02.09

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Павлюкевич Юрий Геннадьевич; Шиманская Анна Николаевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ЛИСАЧУК Г.В. и др. Стеклокристаллические покрытия по керамике. - Харьков: НТУ "ХПИ", 2008. - С. 389-397.

ВУ 14509 С1, 2011.

ВУ 10484 С1, 2008.

RU 2298530 С2, 2007.

RU 2243173 С1, 2004.

SU 1567557 А1, 1990.

(57)

Полуфриттованная глазурь, содержащая  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , отличающаяся тем, что дополнительно содержит  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$\text{SiO}_2$	45,46-47,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21,75-22,23
$\text{B}_2\text{O}_3$	1,45-1,84
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,18-11,12
$\text{CaO}$	7,55-8,29
$\text{MgO}$	4,05-4,63
$\text{Na}_2\text{O}$	2,54-2,74
$\text{K}_2\text{O}$	0,79-0,90
$\text{FeO}$	2,13-3,69
$\text{TiO}_2$	0,10-0,16
$\text{MnO}_2$	0,5-0,7.

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении глазурованных керамических плиток, используемых для настила полов в объектах промышленного и гражданского строительства, получаемых скоростным обжигом при температуре  $1160 \pm 10$  °С на конвейерных линиях современного поколения.

Расширение цветовой палитры глазурных покрытий с использованием в качестве окрашивающего компонента отходов, содержащих повышенное количество оксидов железа взамен дорогостоящих пигментов является актуальной задачей ресурсосбережения.

**ВУ 17643 С1 2013.10.30**

## BY 17643 C1 2013.10.30

Известен состав нефритованной глазури [1], включающий следующие компоненты, мас. %:  $\text{SiO}_2$  54,16-58,51;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,33-17,45;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,42-0,47;  $\text{CaO}$  2,88-3,10;  $\text{MgO}$  1,34-1,46;  $\text{K}_2\text{O}$  1,57-1,78;  $\text{Na}_2\text{O}$  6,29-6,50;  $\text{ZnO}$  6,10-7,73;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,3-1,75;  $\text{SO}_3$  0,17-0,20;  $\text{ZrO}_2$  3,87-7,63.

Сырьевая смесь для получения данной глазури включает, мас. %: каолин 4,0-5,5; перлит 33,0-37,0; стеклобой 33,5-35,0; глинозем 0,5-5,5; цирконовый концентрат 5,5-11,0; оксид цинка 6,0-7,5; отходы алюмохромового катализатора 3,0-13,0.

Недостатком данного покрытия является температура обжига 980-1020 °С, что не позволяет его использовать для производства плиток для полов. Состав также содержит значительное количество  $\text{ZnO}$ , относящегося к высокоопасным веществам (II класса опасности).

Известна окрашенная глазурь [2], включающая, мас. %:  $\text{SiO}_2$  41,0-54,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0-12,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  10,0-18,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,5-1,5;  $\text{CaO}$  3,0-12,0;  $\text{MgO}$  0,1-3,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,5-1,4;  $\text{K}_2\text{O}$  1,0-8,0;  $\text{ZnO}$  7,7-18,0;  $\text{ZrO}_2$  3,0-7,9;  $\text{TiO}_2$  0,1-1,0 и пигмент 0,5-5,0. В глазури используют железоксидный пигмент состава, мас. %: оксид железа - не более 60; оксид цинка - не более 10; вода 1-3; фосфаты железа и цинка - остальное.

Глазурь характеризуется цветом слоновой кости, что обусловлено высоким содержанием  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZrO}_2$ , разбеливающих цвет, приводя к его осветлению.

Кроме того, вводимый в состав  $\text{ZnO}$  относится к высокоопасным веществам (II класс опасности), глазурь является фриттованной, что приводит к значительным энергетическим затратам.

Известна также окрашенная глазурь, включающая, мас. %:  $\text{SiO}_2$  41,0-54,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0-12,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  10,0-18,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1-1,5;  $\text{CaO}$  3,0-12,0;  $\text{MgO}$  3,1-8,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,5-4,6;  $\text{K}_2\text{O}$  3,0-8,0;  $\text{ZnO}$  3,0-7,6;  $\text{ZrO}_2$  3,0-7,9;  $\text{TiO}_2$  0,1-0,6; пигмент 5,1-10,0. В качестве пигмента используется базальт - природная магматическая порода. Покрытие характеризуется светло-коричневой окраской и характеризуется аналогичными приведенному составу [2] недостатками.

Наиболее близкой по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является окрашенная глазурь [4] состава № 4, мас. %:  $\text{SiO}_2$  40,24;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,33;  $\text{B}_2\text{O}_3$  12,05;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,43;  $\text{CaO}$  1,83;  $\text{MgO}$  9,55;  $\text{Na}_2\text{O}$  3,24;  $\text{K}_2\text{O}$  2,12.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез стеклокристаллической окрашенной полуфриттованной глазури темно-коричневого насыщенного цвета с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели микротвердости и износостойкости, с использованием отходов обогащения железистых кварцитов в качестве как сырьевого, так и окрашивающего компонента глазурной композиции.

Решение поставленной задачи достигается тем, что полуфриттованная глазурь включает  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и отличается тем, что дополнительно содержит  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:  $\text{SiO}_2$  45,46-47,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  21,75-22,23;  $\text{B}_2\text{O}_3$  1,45-1,84;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10,18-11,12;  $\text{CaO}$  7,55-8,29;  $\text{MgO}$  4,05-4,63;  $\text{Na}_2\text{O}$  2,54-2,74;  $\text{K}_2\text{O}$  0,79-0,90;  $\text{FeO}$  2,13-3,69;  $\text{TiO}_2$  0,10-0,16;  $\text{MnO}_2$  0,5-0,7.

Вышеуказанное соотношение компонентов полуфриттованной окрашенной глазури при дополнительном введении  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  обеспечивает темно-коричневый цвет покрытия, интенсифицируя процессы стабилизации цвета за счет образующихся при наплавлении покрытий кристаллических фаз магнетита  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Данные по вышеприведенному содержанию и соотношению компонентов полуфриттованных покрытий в литературных источниках нами не обнаружены.

Для приготовления глазури использовались следующие сырьевые материалы, мас. %: отходы обогащения железистых кварцитов 42,5-49,5; фритта 20,0-25,0; доломит 7,5-9,0; полевой шпат 2,5-5,0; глина огнеупорная 5,0-6,3; глинозем 12,5-14,0;  $\text{MnO}_2$  0,5-0,7.

Химический состав применяемой пробы отходов обогащения железистых кварцитов Новоселковского месторождения Гродненской области Беларуси следующий, мас. %:  $\text{SiO}_2$  52,16;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,41;  $\text{CaO}$  5,82;  $\text{MgO}$  4,41;  $\text{Na}_2\text{O}$  3,854;  $\text{FeO}$  27,05.

В качестве фритты использовался стеклогранулят состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  65,64;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,02;  $\text{B}_2\text{O}_3$  8,18;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,14;  $\text{CaO}$  10,54;  $\text{MgO}$  2,45;  $\text{Na}_2\text{O}$  5,49;  $\text{K}_2\text{O}$  2,44;  $\text{TiO}_2$  0,10.

# ВУ 17643 С1 2013.10.30

Составы заявляемой полуфриттованной глазурной композиции и прототипа приведены в табл. 1, а технологические характеристики и физико-химические свойства покрытий - в табл. 2.

Приготовление глазурных суспензий производилось из высушенных до влажности не более 1,0 % и предварительно измельченных до величины не более 1 мм зерен после их дозирования в соответствии с рецептурой с последующим помолом в шаровой мельнице мокрым помолом. Помол производился до остатка на сетке № 0063К в количестве не более 0,2-0,5 %. Соотношение материала и мелющих тел составляло 1:1,4.

Глазурь наносилась на высушенный до влажности не более 1 % отпрессованный полуфабрикат керамической плитки для полов методом полива через фильеру зазором 0,3 мм. После нанесения образцы высушивались до влажности не более 0,5 %, а затем осуществлялся обжиг на конвейерной промышленной линии FMS-2850 при максимальной температуре  $1160 \pm 10$  °С в течение  $46 \pm 2$  мин.

Таблица 1

**Химический состав заявляемой глазури и прототипа**

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
SiO <sub>2</sub>	46,01	47,2	45,46	40,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,23	21,75	22,19	6,33
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,45	1,84	1,51	12,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,12	10,9	10,18	0,43
FeO	3,27	2,13	3,69	-
CaO	7,55	7,77	8,29	1,83
MgO	4,12	4,05	4,63	9,55
Na <sub>2</sub> O	2,66	2,74	2,54	3,24
K <sub>2</sub> O	0,79	0,90	0,85	2,12
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,12	0,16	-
MnO <sub>2</sub>	0,7	0,60	0,50	-
ZnO	-	-	-	24,21

Таблица 2

**Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа**

Свойства	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
Содержание фритты, мас. %	20	25	22,5	50
Температура обжига, °С	1160±10	1160±10	1160±10	1050
Продолжительность обжига, мин	42	42	42	30-60
ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$ , К <sup>-1</sup>	52,6	51,1	50,7	51,6
Блеск, %	22	26	28	-
Поверхностное натяжение, Н/м	0,412	0,390	0,402	0,375
Микротвердость, МПа	8260	8190	8100	7400
Износостойкость, г/см <sup>2</sup>	0,01	0,015	0,012	0,025
Термостойкость, °С	180	185	190	175
Цветовой тон, λ, нм	580	575	585	255

# ВУ 17643 С1 2013.10.30

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, микротвердость заявляемой глазури составляет 8100-8260 МПа против 7400 МПа у известного состава, а истираемость покрытий заявляемого состава находится в интервале 0,01-0,015 г/см<sup>2</sup>, что значительно превышает данные значения для прототипа, составляющие 0,025 г/см<sup>2</sup>. Заявленная глазурь имеет матовую фактуру поверхности, стабильный темно-коричневый цвет покрытия и хорошее глушение, что обеспечивает высокие декоративно-эстетические характеристики.

Прочие значения свойств глазурных покрытий (ТКЛР, поверхностное натяжение) у заявляемых составов находятся на уровне прототипа или несколько превосходят показатели свойств (термостойкость). Отличительной особенностью предлагаемой полуфриттованной глазури является возможность утилизации отходов обогащения железистых кварцитов, что обеспечит снижение себестоимости покрытий заявляемой глазури за счет содержания их в составах сырьевых композиций до 42,5-47,5 мас. %.

Заявляемые составы глазури апробированы в условиях ОАО "Керамин" при обжиге на действующей поточно-конвейерной линии с положительными результатами и рекомендованы для дальнейших испытаний с целью внедрения в производство.

Предлагаемые составы глазури могут быть использованы для декорирования плитки для полов, изготавливаемой на ОАО "Керамин" и ОАО "Березастройматериалы".

Источники информации:

1. А.с. СССР 1567557, МПК С 04В 41/86, 1990.
2. RU 2243173, МПК С 03С 8/20; С 04В 41/86, 2004.
3. RU 2298530, МПК С 03С 8/14; С 04В 41/86, 2007.
4. Лисачук Г.В. и др. Стеклокристаллические покрытия по керамике. - Харьков: НТУ "ХПИ", 2008. - С. 389-397 (прототип).