

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20281**

(13) **С1**

(46) **2016.08.30**

(51) МПК

C 03C 8/20 (2006.01)

C 04B 41/86 (2006.01)

(54)

ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20130954

(22) 2013.08.07

(43) 2015.04.30

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

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

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

(56) ВУ 15607 С1, 2012.

ВУ 16114 С1, 2012.

ВУ 14509 С1, 2011.

ПОЗНЯК А.И. и др. 61-я Научно-техническая конференция студентов и магистрантов: Сб. научн. работ в 4-х частях. Ч. 2. - Минск, 2010. - С. 366-369.

ОСТАНИНА М.А. и др. Новые материалы и технологии их обработки: Сб. научных работ XII Республиканской студенческой научно-технической конференции. - Минск, БНТУ, 2012. - С. 291-293.

SU 1658593 А1, 1996.

SU 1137089 А, 1985.

SU 1567557 А1, 1990.

(57)

Полуфриттованная глазурь, содержащая SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , ZnO , Na_2O и K_2O , отличающаяся тем, что дополнительно содержит P_2O_5 и Cr_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	42,34-44,55
TiO_2	0,77-0,80
Al_2O_3	19,11-19,20
B_2O_3	1,99-2,25
Fe_2O_3	10,67-12,12
MgO	4,73-5,84
CaO	7,70-9,16
ZnO	4,46-4,67
Na_2O	2,58-2,76
K_2O	0,97-1,07
P_2O_5	0,41-0,49
Cr_2O_3	0,62-0,74.

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении износостойких керамических плиток для полов со скоростным однократным обжигом на поточно-конвейерных линиях продолжительностью 46 ± 2 мин с максимальной температурой 1160 ± 10 °С.

Расширение цветовой палитры глазурных покрытий с использованием в качестве окрашивающих компонентов минерального сырья и отходов производства, содержащих повышенное количество красящих оксидов, взамен дорогостоящих пигментов является актуальной задачей ресурсосбережения.

Известен состав нефритгованной глазури [1], включающий следующие компоненты, мас. %: SiO_2 54,16-58,51; Al_2O_3 14,33-17,45; Fe_2O_3 0,42-0,47; CaO 2,88-3,10; MgO 1,34-1,46; K_2O 1,57-1,78; Na_2O 6,29-6,50; ZnO 6,10-7,73; Cr_2O_3 0,3-1,75; SO_3 0,17-0,20; 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 низкая температура обжига, составляющая 980-1020 °С, что не позволяет использовать глазурь для производства плиток для полов. В составе содержится значительное количество ZnO , относящегося к высокоопасным веществам (II класс опасности).

Известна также окрашенная глазурь [2], включающая, мас. %: SiO_2 41,0-54,0; Al_2O_3 5,0-12,0; B_2O_3 10,0-18,0; Fe_2O_3 0,1-1,5; CaO 3,0-12,0; MgO 3,1-8,0; Na_2O 1,5-4,6; K_2O 3,0-8,0; ZnO 3,0-7,6; ZrO_2 3,0-7,9; TiO_2 0,1-0,6 и пигмент 5,1-10,0. В качестве пигмента используется базальт - природная магматическая порода.

Покрытие имеет светло-коричневую окраску, является фриттованной, что приводит к значительным энергетическим затратам и исключает возможность ее использования для декорирования плиток для полов из-за недостаточной микротвердости фриттованных покрытий, составляющей 7200-7500 МПа, что обусловлено высоким содержанием стекло-видной фазы, образующейся при формировании покрытия.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является окрашенная полуфриттованная глазурь [3], включающая мас. %: SiO_2 41,93-43,54; TiO_2 1,36-1,55; Al_2O_3 19,20-21,19; B_2O_3 1,13-1,35; Fe_2O_3 6,73-7,73; CaO 11,11-12,67; MgO 7,09-8,02; ZnO 3,50-3,47; Na_2O 1,92-2,09; K_2O 1,17-1,68; MnO_2 0,50-1,50.

Недостатками указанной глазури являются сравнительно высокие значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), составляющие $(63,4-65,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а также микротвердости 9200-9240 МПа, что снижает соответственно термическую стойкость и износостойкость покрытия.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез стеклокристаллической полуфриттованной глазури с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели микротвердости и сниженные значения ТКЛР покрытия за счет использования наряду с базальтом шламов-осадков сточных вод гальванического производства, полученных осаждением с помощью ферроферригидрозоля.

Решение поставленной задачи достигается тем, что окрашенная полуфриттованная глазурь включает SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , ZnO , K_2O и Na_2O и отличается тем, что дополнительно содержит P_2O_5 и Cr_2O_3 при следующем содержании компонентов, мас. %: SiO_2 42,3-44,55; TiO_2 0,77-0,80; Al_2O_3 19,11-19,20; B_2O_3 1,99-2,25; Fe_2O_3 10,67-12,12; MgO 4,73-5,84; CaO 7,70-9,16; ZnO 4,46-4,67; K_2O 0,97-1,07; Na_2O 2,58-2,76; P_2O_5 0,41-0,49; Cr_2O_3 0,62-0,74.

Вышеуказанное содержание компонентов и их соотношение обеспечит формирование покрытия и обеспечивает интенсификацию процесса глазури-образования. Кроме того, теоретическое обоснование формирования в процессе обжига заданных кристаллических фаз анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, магнетита $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что обеспечивает повышение микротвердости, а соответственно и износостойкости, а также приводит к снижению значений ТКЛР.

Данные по приведенному содержанию и соотношению компонентов глазурного покрытия в литературе отсутствуют.

Для приготовления глазури использовались, мас. %: природный базальт 21,5-23,5; фритта 21,0-22,0; доломит 12,0-17,0; каолин 2,5-3,5; глина огнеупорная 2,5-3,5; глинозем 9,0-11,0; цинковые белила 2,5-3,5; песок кварцевый 9,0-11,0; гальванический шлак 10,5-14,5.

ВУ 20281 С1 2016.08.30

Природный базальт имеет следующий усредненный состав, мас. %: SiO₂ 48,96; Al₂O₃ 15,13; TiO₂ 2,83; Fe₂O₃ 14,87; CaO 9,53; MgO 4,38; Na₂O 2,53.

Используемый гальванический шлам характеризуется следующим усредненным составом, мас. %: SiO₂ 0,47; Al₂O₃ 0,21; Fe₂O₃ 58,52; CaO 3,73; MgO 2,22; K₂O 0,02; Na₂O 2,48; Cr₂O₃ 5,22; NiO 0,04; CuO 0,08; ZnO 9,44; P₂O₅ 3,43; ппп 1,77.

В качестве фритты использовался стеклогранулят состава, мас. %: SiO₂ 65,37; Al₂O₃ 5,00; B₂O₃ 8,15; CaO 10,49; MgO 2,44; Na₂O 5,87; K₂O 2,43; TiO₂ 0,10; Fe₂O₃ 0,15; ппп 14,14.

Составы заявляемой глазури и прототипа приведены в табл. 1, технологические характеристики и физико-химические свойства покрытий - в табл. 2.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, микротвердость покрытия заявленных составов на 820-1080 МПа выше, чем у известного состава. Износостойкость покрытия у заявляемого состава возрастает и составляет 0,010-0,015 г/см² против 0,025 г/см² у известного состава, что превышает значения известного состава на 46-60 %. Заявляемые покрытия характеризуются значениями ТКЛР, составляющими (56,7-61,9) 10⁻⁷ К⁻¹ против (63,4-65,2)×10⁻⁷ К⁻¹ для прототипа. Это обеспечивает повышение термостойкости с 200 °С у прототипа до 260-280 °С у заявляемого решения.

Таблица 1

Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы			прототип [3]
	1	2	3	
SiO ₂	43,14	42,34	44,55	41,93-43,54
TiO ₂	0,77	0,78	0,80	1,36-1,55
Al ₂ O ₃	19,20	19,11	19,17	19,20-21,19
B ₂ O ₃	2,10	1,99	2,25	1,19-1,35
Fe ₂ O ₃	10,67	12,12	11,32	6,73-7,73
MgO	5,84	5,42	4,73	7,09-8,02
CaO	9,16	8,79	7,70	11,11-12,67
ZnO	4,46	4,67	4,52	3,00-3,47
K ₂ O	1,02	0,97	1,07	1,17-1,68
Na ₂ O	2,61	2,58	2,76	1,92-2,09
MnO ₂	-	-	-	0,50-1,50
P ₂ O ₅	0,41	0,49	0,46	-
Cr ₂ O ₃	0,62	0,74	0,67	-

Таблица 2

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [3]
	1	2	3	
Температура обжига, °С	1160±10	1160±10	1160±10	1160±10
Температура растекания, °С	850±10	860±10	860±10	860±10
Цвет покрытия	Красно-коричневый темный			Красно-, темнокоричневый, шоколадный
Микротвердость, МПа	10020	10180	10320	9200-9240
Степень износостойкости	4	4	4	3
Цветовой тон, λ, нм	590	588	591	582-590
Отражение, %	1,1	0,9	1,2	1,23-1,58
ТКЛР α·10 ⁷ , К ⁻¹	61,9	56,7	60,3	63,4-65,2
Износостойкость, г/см ²	0,012	0,010	0,015	0,025-0,028

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [3]
	1	1	1	
Блеск, %	18	15	12	17-19
Термостойкость, °С	280	260	270	200
Яркость цвета, α , %	10	12	14	12
Насыщенность цвета, %	28	23	19	13

Заявляемая полуфриттованная глазурь характеризуется стабильностью цвета, матовостью покрытия.

Предлагаемая глазурь имеет максимально высокую степень износостойкости с использованием в качестве абразива кварцевого песка.

Использование природного базальта и шламов гальванического производства в качестве сырьевых и окрашивающих компонентов обеспечивает значительное снижение стоимости покрытия.

Разработанные составы глазури апробированы в условиях ОАО "Керамин" для изготовления плиток для полов с положительными результатами, подтвердившими обеспечение физико-химических свойств покрытия.

Источники информации:

1. А.с. СССР 1567557, МПК С 04В 41/86, 1990.
2. RU 2189951, МПК С 03С 8/04, 2002.
3. ВУ 15607, МПК С 03С 8/20, 2010 (прототип).