

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20940**

(13) **С1**

(46) **2017.04.30**

(51) МПК

С 04В 41/86 (2006.01)

(54)

ОКРАШЕННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20140030

(22) 2014.01.09

(43) 2015.08.30

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

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Шиманская Анна Николаевна; Кичкайло Ольга Владимировна; Олехнович Алина Игоревна (ВУ)

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

(56) RU 2298530 С2, 2007.

ВУ 6788 С1, 2005.

SU 1658593 А1, 1996.

ВУ 1384 С1, 1996.

ВУ 4589 С1, 2002.

KZ 2098 В, 1995.

RU 2306272 С1, 2007.

UZ 4064 С, 2009.

CN 103030434 А, 2013.

CN 103304270 А, 2013.

(57)

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

SiO_2	42,79-45,98
TiO_2	0,08-0,09
Al_2O_3	15,36-15,40
B_2O_3	1,91-2,46
Fe_2O_3	15,00-16,65
MgO	3,60-4,42
CaO	5,93-7,22
ZnO	5,68-6,02
K_2O	0,96-1,16
Na_2O	2,14-2,53
P_2O_5	0,87-0,96
Cr_2O_3	1,32-1,47.

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении износостойких керамических плиток для полов со скоростным однократным обжигом на поточноконвейерных линиях продолжительностью 40 ± 5 мин с максимальной температурой 1150 ± 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.

Применение железосодержащих осадков сточных вод позволяет не только утилизировать образуемые отходы, но и заменить дорогостоящие пигменты при производстве глазури

ВУ 20940 С1 2017.04.30

для декорирования плиток для полов с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Известен состав нефритованной 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 окрашенная глушеная глазурь [2] состава, мас. %: SiO_2 39,11; Al_2O_3 12,53; B_2O_3 8,91; Fe_2O_3 21,58; FeO 7,31; CaO 0,74; MgO 4,12; Na_2O 3,85; K_2O 1,97; TiO_2 0,17.

Недостатком вышеуказанной глазури является нестабильность цвета покрытия за счет колебания соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала в печи при обжиге.

Содержание фритты 38/19 [2] в данной сырьевой композиции составляет 35 %, а количество B_2O_3 во фриттованной составляющей 22,7 %, что связано с применением значительного количества дефицитного борсодержащего компонента.

Известна глазурь [3], содержащая, мас. %: SiO_2 46,70-50,23; Al_2O_3 5,79-11,25; B_2O_3 10,86-14,21; Fe_2O_3 0,1-0,4; CaO 5,21-10,1; MgO 0,41-2,25; Na_2O 1,45-4,02; K_2O 3,62-8,10; ZnO 2,48-7,60; ZrO_2 8,1-9,98; TiO_2 0,11-0,60.

К недостаткам данной глазури относится то, что ее окрашивание и достижение определенного цвета может быть обеспечено только введением соответствующих красителей, что вызывает увеличение себестоимости продукции.

Существенным недостатком вышеприведенного покрытия является высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) ($70,5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), который не согласуется с ТКЛР керамической основы и приводит к снижению термостойкости и ослаблению прочности сцепления "глазурь-керамика".

Известна также окрашенная глазурь [4], 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 0,5-1,5; CaO 3,0-12,0; MgO 0,1-3,0; Na_2O 0,5-1,4; K_2O 1,0-8,0; ZnO 7,7-18,0; ZrO_2 3,0-7,9; TiO_2 0,1-1,0.

К недостаткам вышеприведенной глазури относится высокое содержание оксида цинка (7,0-18,0 %), вводимого не только дефицитным, но и опасным (2 класс опасности) компонентом - цинковыми белилами.

Кроме этого, значительное содержание тугоплавкого диоксида циркония (7,9 %) и соответственно высокая температура растекания (953 °С) повышают температуру глазурирования при обжиге.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является окрашенная полуфриттованная глазурь [5], 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; пигмент 5,1-10,0.

В качестве пигмента использовалось 5,1-10 мас. % базальта, состава, SiO_2 42,0-54,0; Al_2O_3 17,0-21,0; ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 11,0-18,0; CaO 8,5-12,5; MgO 2,0-6,5, но при этом количество пигмента обеспечиваются лишь цветовые оттенки слоновой кости.

Кроме того, содержание диоксида циркония в количестве до 7,9 % требует соблюдения температурно-временных параметров варки фритты (1410 °С с выдержкой 4 ч 30 мин), что увеличивает топливно-энергетические затраты при ее синтезе, а повышенная температура растекания вызывает увеличение температуры обжига изделий. Высокое содержание B_2O_3 до 18 % удорожает стоимость глазури.

Данная глазурь является фриттованной, что исключает возможность ее использования для покрытия плиток для полов из-за недостаточности микротвердости и износостойко-

ВУ 20940 С1 2017.04.30

сти, связанных со значительным количеством стекловидной фазы, образующейся в процессе формирования глазурного 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 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 , MgO , CaO , 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 42,79-45,98; TiO_2 0,08-0,09; Al_2O_3 15,36-15,40; B_2O_3 1,91-2,46; Fe_2O_3 15,00-16,65; MgO 3,60-4,42; CaO 5,93-7,22; ZnO 5,68-6,02; K_2O 0,96-1,16; Na_2O 2,14-2,53; P_2O_5 0,87-0,96; Cr_2O_3 1,32-1,47. Данные по приведенному содержанию и соотношению компонентов глазурного покрытия в литературе отсутствуют.

Вышеуказанное содержание компонентов и их соотношение обеспечит формирование покрытия и обеспечивает интенсификацию процесса глазурирования. 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 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, кварца $\alpha\text{-SiO}_2$, волластонита $\gamma\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и ганита $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что обеспечивает повышение микротвердости, а соответственно, и износостойкости.

Для приготовления глазури использовались, мас. %: гальванический шлам 17,0-19,0; фритта 21,0-23,0; доломит 18,0-20,0; каолин 2,5-3,5; глина огнеупорная 3,5-4,5; глинозем 9,0-11,0; цинковые белила 2,5-3,5; песок кварцевый 19,0-21,0.

Используемый гальванический шлам характеризуется следующим усредненным составом, мас. %: SiO_2 0,47; Al_2O_3 0,21; Fe_2O_3 58,52; CaO 3,73; MgO 2,22; K_2O 0,02; Na_2O 2,48; Cr_2O_3 5,22; NiO 0,04; CuO 0,08; ZnO 9,44; P_2O_5 3,43; ппп. 1,77.

В качестве фритты использовался стеклогранулят состава, мас. %: SiO_2 65,37; Al_2O_3 5,00; B_2O_3 8,15; CaO 10,49; MgO 2,44; Na_2O 5,87; K_2O 2,43; TiO_2 0,10; Fe_2O_3 0,15; ппп. 14,14.

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

Таблица 1

Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы			прототип [5]
	1	2	3	
SiO_2	44,99	45,98	42,79	48,10
TiO_2	0,09	0,08	0,09	0,10
Al_2O_3	15,40	15,39	15,36	6,00
ZrO_2	-	-	-	4,40
B_2O_3	1,93	2,46	1,91	12,14
Fe_2O_3	15,45	15,00	16,65	0,54
MgO	4,42	3,60	4,39	3,10
CaO	6,51	5,93	7,22	7,20
ZnO	5,85	5,68	6,02	6,40
K_2O	0,97	1,16	0,96	4,02
Na_2O	2,14	2,53	2,18	1,60
P_2O_5	0,89	0,87	0,96	-
Cr_2O_3	1,36	1,32	1,47	-
Пигмент (природный базальт)	-	-	-	6,4

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [5]
	1	2	3	
Температура растекания, °С	850±10	860±10	860±10	989
Цвет покрытия	рыже-коричневый			слоновой кости
Микротвердость, МПа	8015	8875	8135	7200-7500
Степень износостойкости	3	3	3	2 (прогнозная)
Цветовой тон, λ, нм	587	590	592	-
Отражение, %	1,1	0,9	1,2	-
ТКЛР $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	66,4	67,0	68,1	65,0
Блеск, %	66,5	68,5	70,5	-

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, микротвердость покрытия заявленных составов на 815-1375 МПа выше, чем у известного состава. Степень износостойкости покрытия у заявляемого состава составляет 2 против 3 у известного состава, что превышает значения известного состава. Заявляемые покрытия характеризуются значениями ТКЛР, составляющими $(66,4-68,1) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ против $65,0 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ для прототипа.

Заявляемая полуфриттованная глазурь характеризуется стабильностью цвета, блестящей фактурой поверхности, что обеспечивает высокие декоративно-эстетические характеристики и расширяет диапазон применения керамической плитки за счет комбинации плиток различных цветов при формировании ковровых покрытий. Предполагаемая глазурь имеет максимально высокую степень износостойкости с использованием в качестве абразива кварцевого песка, что увеличит срок службы плиток для полов в условиях интенсивного движения людского потока. Использование 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. Изобретение может быть использовано на ОАО "Керамин", ОАО "Березастрой-материалы" Республики Беларусь и родственных предприятиях, выпускающих износостойкие керамические плитки для полов.

Источники информации:

1. А.с. СССР 1567557, МПК С 04В 41/86, 1990.
2. Лисачук Г.В. и др. Стеклокристаллические покрытия по керамике.
3. Лисачук Г.В. и др. Стеклокристаллические покрытия по керамике. - Харьков: НТУ "ХПИ", 2008. - С. 361, 373-375.
4. RU 2189951, МПК С 03С 8/04, 2002.
5. RU 2298530, МПК С 03С 8/04, С 04В 41/86, 2007 (прототип).