

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21111

(13) С1

(46) 2017.06.30

(51) МПК

C 03C 8/00

(2006.01)

(54)

ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20140423

(22) 2014.07.30

(43) 2016.04.30

(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) SU 1106796 А, 1984.

ВУ 17643 С1, 2013.

ВУ 14509 С1, 2011.

ВУ 15607 С1, 2012.

ВУ 16114 С1, 2012.

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.

RU 2189951 С2, 2002.

JP 2001-80935 А.

(57)

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

SiO_2	35,78-42,47
Al_2O_3	19,11-25,47
CaO	8,91-9,91
MgO	3,64-4,49
Na_2O	2,08-3,29
K_2O	2,16-2,96
B_2O_3	1,58-2,21
Fe_2O_3	0,22-0,27
TiO_2	10,97-24,48.

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении износостойких керамических плиток для полов скоростным однократным обжигом на поточноконвейерных линиях продолжительностью 50 ± 2 мин при максимальной температуре 1200 ± 10 °С.

Глазурные покрытия предназначены для декорирования плиток для полов, работающих в условиях повышенного износа в помещениях жилых и общественных зданий. Они получены на основе многокомпонентных сырьевых композиций, включающих в качестве интенсификатора процесса глазурирования предварительно синтезированную стеклофритту определенного химического состава. Особенностью заявляемой матовой стеклокристаллической глазури является рациональное соотношение износостойких кристаллических фаз, которые обеспечивают необходимую степень глушения и высокую износостойкость, и стекловидной цементирующей фазы.

BY 21111 C1 2017.06.30

Известен состав глушеной глазури [1], включающий следующие компоненты, мас. %: SiO_2 50,2-60,5; Al_2O_3 12,4-17,0; Fe_2O_3 0,1-2,5; CaO 12,0-22,0; MgO 0,3-2,4; K_2O 0,5-3,0; Na_2O 0,8-5,5; B_2O_3 4,0-9,0.

К недостаткам указанной глазури относятся значительно содержание в сырьевой композиции борокальциевой фритты (до 32 %), что увеличивает топливно-энергетические затраты при синтезе фритты и, соответственно, производстве продукции, а также высокое содержание CaO в составе глазури (до 22 %), что приводит к снижению износостойкости за счет образования легкоплавкой натрийкальцийборосиликатной стекловидной фазы.

Известна глазурь [2], включающая, мас. %: SiO_2 52,44-58,48; Al_2O_3 13,07-14,69; CaO 8,20-9,98; MgO 2,00-2,39; Na_2O 1,57-1,89; K_2O 1,37-1,60; Fe_2O_3 0,63-2,68; B_2O_3 4,54-5,54; ZrO_2 3,29-6,60; ZnO 0,52-2,63; Cr_2O_3 0,98-4,90.

К недостаткам указанной глазури относится значительное содержание в сырьевой композиции диоксида циркония в количестве до 6,60 %, который увеличивает температуру растекания покрытия, в результате чего повышается температура обжига изделий. Кроме того, цинковые белила и оксид хрома (III), входящие в состав глазурной композиции, являются опасными компонентами (2 класс опасности). Низкая температура обжига, составляющая 980-1020 °С, не позволяет использовать глазурь для производства плиток для полов на современных скоростных линиях обжига.

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.

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

Известна также 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 глазуриобразования при обжиге.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является глазурь [5], включающая, мас. %: SiO_2 57,36-58,08; Al_2O_3 7,24-7,63; B_2O_3 7,09-7,11; CaO 19,47-19,86; MgO 1,34-1,54; Na_2O 3,72-4,39; K_2O 1,54-1,73; Fe_2O_3 0,94-0,96.

Недостатком данного покрытия является низкая степень истирания 0,015-0,020 г/см², сравнительно низкие показатели морозостойкости. Кроме того, высокое содержание CaO в составе глазури (19,47-19,86 %) приводит к снижению износостойкости за счет образования легкоплавкой натрийкальцийборосиликатной стекловидной фазы.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез стеклокристаллической полуфриттованной глазури с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели истираемости.

Решение поставленной задачи достигается тем, что полуфриттованная глазурь включает SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , B_2O_3 и Fe_2O_3 , отличается тем, что дополнительно содержит TiO_2 при следующем содержании компонентов, мас. %: SiO_2 35,78-42,47; Al_2O_3 19,11-25,47; CaO 8,91-9,91; MgO 3,64-4,49; Na_2O 2,08-3,29; K_2O 2,16-2,96; B_2O_3 1,58-2,21; Fe_2O_3 0,22-0,27; TiO_2 10,97-24,48. 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 глазуриобразования. Кроме того,

BY 21111 C1 2017.06.30

теоретически обоснованное формирование в процессе обжига заданных кристаллических фаз анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рутила TiO_2 и олигоклаза $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ обеспечивает повышение микротвердости, а соответственно, и износостойкости покрытия.

Для приготовления глазури использовались, мас. %: полевой шпат 5-27,5; фритта 15,0-25,0; доломит 15,0-20,0; каолин 4,5-5,5; глина огнеупорная 2,5-3,5; глинозем 10,0-15,0; волластонит- 1,5-2,5; песок кварцевый 4,5-5,5; оксид титана -10,0-30,0.

Синтез фритты осуществлялся в системе $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{RO} \cdot \text{TiO}_2$ (где $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}; \text{RO} \cdot \text{CaO}, \text{MgO}$).

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной композиции в шаровой мельнице. Полученная суспензия наносилась на предварительно высушенные до влажности не более 0,5 % образцы керамических плиток с помощью фильеры. Покрытые опытными глазурями плитки подвергались обжигу в газопламенной печи поточно-конвейерной линии FMS-2500 при температуре 1200 ± 5 °C в течение 50 ± 2 мин в производственных условиях ОАО "Керамин" (г. Минск).

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	35,78	40,15	42,47	57,36-58,08
Al_2O_3	19,11	20,86	25,47	7,24-7,63
CaO	9,91	9,81	8,91	19,47-19,86
MgO	4,49	4,50	3,64	1,34-1,54
Na_2O	2,08	3,09	3,29	3,72-4,39
K_2O	2,16	2,96	2,79	1,54-1,73
B_2O_3	1,77	1,58	2,21	7,09-7,11
Fe_2O_3	0,22	0,27	0,25	0,94-0,96
TiO_2	24,48	16,78	10,97	-

Таблица 2

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [5]
	1	2	3	
Цвет покрытия	светло-лимонный			слоновой кости
Термостойкость, °C	200	210	200	200
Температура обжига, °C	1200	1160	1190	980-1080
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$	6,8	6,8	6,8	6,9
Продолжительность обжига, мин	50	50	50	50-300
Блеск, %	10	8	16	25-26
Белизна, %	60	58	55	60-61
Истираемость, г/см^2	0,010	0,009	0,010	0,015-0,020
Морозостойкость, циклы	Более 70	Более 70	Более 70	50

ВУ 21111 С1 2017.06.30

Продолжение таблицы 2

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [5]
	1	2	3	
Твердость по Моосу	8	8	8	7
Микротвердость, МПа	10000	11000	9000	-
Степень износостойкости	4	4	4	прогнозная 2-3
Качество покрытий	матовое, шелковистое			матовое

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, степень износостойкости покрытия у заявляемых составов составляет 0,009-0,010 г/см² против 0,015-0,020 г/см² у известного состава, что превышает значения известного состава.

Заявляемая глазурь имеет матовую фактуру поверхности и высокую степень глушения, что обеспечивает требуемые декоративно-эстетические характеристики. Предлагаемая глазурь имеет максимально высокую степень износостойкости (4) с использованием в качестве абразива кварцевого песка, что увеличит срок службы плиток для полов в условиях интенсивного движения людского потока.

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 "Березастройматериалы" Республики Беларусь и родственных предприятиях, выпускающих износостойкие керамические плитки для полов.

Источники информации:

1. А.с. СССР 916459, МПК С 03С 9/00, 1982.
2. А.с. СССР 1571042, МПК С 04В 41/86, 1990.
3. Лисачук Г.В. и др. - Харьков: НТУ "ХПИ", 2008. - С. 361, 373-375.
4. RU 2189951, МПК С 03С 8/04, 2002.
5. А.с. СССР 1106796, МПК С 03С 9/00, 1984 (прототип).