

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21791**

(13) **С1**

(46) **2018.04.30**

(51) МПК

C 03C 8/20

(2006.01)

(54)

ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20150682

(22) 2015.12.30

(43) 2017.08.30

(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 15539 С1, 2012.

ВУ 14509 С1, 2011.

ВУ 11672 С1, 2009.

CN 202010413907 А, 2015.

UA 16796 А1, 1997.

UA 9710 А, 1996.

CN 104098274 А, 2014.

WO 86/00611 А1.

CN 1519213 А, 2004.

(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 и ZrO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	41,79-46,98
Al_2O_3	21,96-24,37
CaO	7,15-9,43
MgO	3,04-4,10
Na_2O	3,30-4,11
K_2O	2,97-3,95
B_2O_3	1,96-2,01
Fe_2O_3	0,23-0,27
TiO_2	6,54-6,69
ZrO_2	1,07-8,08.

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности к изготовлению износостойких защитно-декоративных глазурей керамических плиток для полов, получаемых скоростным однократным обжигом на поточно-конвейерных линиях.

Высокие темпы роста строительства в современных условиях требуют разработки и внедрения конкурентоспособных глазурных покрытий, предназначенных для декорирования плиток для полов, работающих в условиях повышенного износа в помещениях промышленных и гражданских объектов.

В Республике Беларусь в производстве плиток для полов используются полуфриттованные глазури, которые характеризуются значительным содержанием (14-15 мас. %) дефицитного и дорогостоящего сырьевого материала - циркобита марки МО, импортруемого из Италии. Поэтому актуальным является получение стеклокристаллических покрытий

с минимальным содержанием циркобита в составе глазури, которое обеспечит высокие физико-химические свойства и декоративно-эстетические характеристики глазурованных керамических плиток для полов.

Известен состав глушеной глазури [1], включающий, мас. %: SiO_2 42,8-54,0; CaO 19,6-28,6; B_2O_3 6,9-8,9; Na_2O 5,3-7,2; Al_2O_3 10,2-11,9; Fe_2O_3 0-1,4; MgO 1,0-1,4.

К недостаткам указанной глазури относится значительное содержание в сырьевой композиции оксида кальция (до 28,6 %), что приводит к снижению износостойкости за счет образования легкоплавкой натрийкальцийборосиликатной стекловидной фазы (истираемость 0,03-0,045 г/см²). Кроме того, низкая температура обжига, составляющая 900-1080 °С, не позволяет использовать глазурь для проведения обжига плиток для полов на современных скоростных линиях обжига.

Известен состав глазурной композиции [2], мас. %: SiO_2 38,0-56,0; B_2O_3 8,0-15,0; CaO 25,0-35,0; Na_2O 2,0-4,0; P_2O_5 3,0-9,0.

Существенным недостатком вышеприведенной глазури являются высокие показатели истираемости 0,02-0,03 г/см², а также сравнительно высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), составляющий 74-85 10⁻⁷ °С⁻¹, который приводит к дилатометрическому несоответствию с керамической основой, снижению термостойкости и ослаблению прочности сцепления в системе "глазурь-керамика".

Известен [3] состав глазури, применяемой в керамической отрасли промышленности для изделий декоративного, утилитарного и хозяйственного назначения. Он включает, мас. %: SiO_2 43,77-46,60; Al_2O_3 5,64-11,55; B_2O_3 8-18,84; Fe_2O_3 0,41-1,63; CaO 0,78-10,51; MgO 0,14-4,45; Na_2O 4,7-8,84; K_2O 1,64-2,82; TiO_2 0,7-3,55; ZnO 2,14-8,36; FeO 0,10-0,31; P_2O_5 0,02-0,15; ZrO_2 0,09-8,06; F^- 0,45-2,15.

Существенным недостатком глазури является использование фторсодержащих компонентов, что вызывает ухудшение экологической ситуации как в рабочей зоне производственных помещений, так и окружающей их среды из-за улетучивания фтора в процессе обжига.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является глазурь [4], 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.

Недостатками данного покрытия являются сравнительно высокая истираемость (0,015-0,020 г/см²), а также низкие показатели морозостойкости (50 циклов).

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез глазури с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели степени износостойкости и физико-химических свойств.

Решение поставленной задачи достигается тем, что глазурь включает SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , B_2O_3 и Fe_2O_3 и отличается тем, что дополнительно содержит TiO_2 и ZrO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 41,7-46,989; Al_2O_3 21,96-24,37; CaO 7,15-9,43; MgO 3,044,10; Na_2O 3,30-4,11; K_2O 2,97-3,95; B_2O_3 1,96-2,01; Fe_2O_3 0,23-0,27; TiO_2 6,54-6,69; ZrO_2 1,07-8,08.

Данные по приведенному содержанию и соотношению компонентов глазури в литературе отсутствуют.

Вышеуказанное содержание компонентов и их соотношение обеспечит формирование качественной глазури. Для интенсификации процесса образования кристаллических фаз и их равномерного распределения в стекломатрице использовался диоксид титана, который является не только стимулятором кристаллизации, но и принимает активное участие в фазовых превращениях.

Особенностью заявляемой глазури является формирование ситаллоподобной структуры путем направленной объемной кристаллизации в процессе обжига плиток для полов, в результате чего обеспечиваются высокая износостойчивость и требуемая бархатисто-

матовая фактура покрытия, препятствующая скольжению. Процесс получения вышеуказанных покрытий является сложным в технологическом отношении, т.к. требует точного соблюдения режима их обжига, что обеспечивает оптимальное соотношение кристаллических фаз и стекловидной составляющей.

Синтез фритты осуществлялся в системе $R_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-RO-TiO_2$ (где $R_2O-Na_2O, K_2O; RO-CaO, MgO$) [5].

Для приготовления глазури использовались, мас. %: полевой шпат 22,5-32,5; фритта 15,0-22,5; доломит 12,5-22,5; глина огнеупорная 4,5-5,5; глинозем 12,5-13,5; волластонит 1,5-2,5; песок кварцевый 4,5-5,5; диоксид титана 5,5-6,5; циркобит 4,5-11,5.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной композиции в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1-0,3 % при соотношении материал:мельющие тела:вода, составляющем 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 30-40 % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамических плиток. Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре 1198 ± 2 °C в течение 45 ± 2 мин в производственных условиях ОАО "Березастройматериалы" (г. Береза, Республика Беларусь), поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки является проблематичным. Остальные примеры выполнялись аналогично.

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, истираемость заявляемых составов составляет $0,009-0,010$ г/см² против $0,015-0,020$ г/см² у прототипа, что на 40-50 % меньше значений известного состава. При использовании в качестве абразива кварцевого песка глазурь имеет высокую степень износостойкости (3-4), что увеличит срок службы плиток для полов.

Заявляемая глазурь имеет высокую степень глушения и матовую фактуру поверхности, что обеспечивает требуемые декоративно-эстетические характеристики и антискользкость, что позволяет использовать ее в условиях интенсивного движения людского потока.

Заявляемые составы глазурей апробированы в условиях ОАО "Березастройматериалы" для изготовления плиток для полов с положительными результатами. Изобретение может быть использовано на ОАО "Керамин", ОАО "Березастройматериалы" Республики Беларусь и родственных предприятиях, выпускающих износостойкие керамические плитки для полов.

Таблица 1

Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
SiO ₂	41,79	44,64	46,98	57,36-58,08
Al ₂ O ₃	24,08	21,96	24,37	7,24-7,63
B ₂ O ₃	2,01	1,97	1,96	7,09-7,11
Fe ₂ O ₃	0,26	0,23	0,27	0,94-0,96
MgO	4,10	3,15	3,04	1,34-1,54
CaO	9,43	7,15	7,71	19,47-19,86
K ₂ O	3,05	2,97	3,95	1,54-1,73
Na ₂ O	3,87	3,30	4,11	3,72-4,39
TiO ₂	6,69	6,55	6,54	-
ZrO ₂	4,72	8,08	1,07	-

BY 21791 C1 2018.04.30

Таблица 2

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [4]
	1	2	3	
1	2	3	4	5
Температура обжига, °С	1198±5	1198±5	1198±5	980-1080
Продолжительность обжига, мин	45±1	45±1	45±1	50-300
Термостойкость, °С	200	210	200	200
Истираемость, г/см ²	0,010	0,010	0,011	0,015-0,020
Степень износостойкости	3-4	3-4	3-4	прогнозная 2-3
Микротвердость, МПа	7070	7320	7840	-
Твердость по Моосу	8	8	8	7
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$	7,7	6,5	7,2	6,9
Блеск, %	14	18	18	25-26
Белизна, %	84	88	83	60-61
Морозостойкость, циклы	более 70	более 70	более 70	50
Цвет покрытия	желтовато-кремовый			слоновой кости
Фактура покрытий	матовая, шелковистая			матовая

Источники информации:

1. А.с. СССР 887497, МПК С 03 С 9/00, 1981.
2. А.с. СССР 908757, МПК С 03 С 9/00, 1982.
3. RU 2139259; МПК С 03 С 8/04, 1999.
4. А.с. СССР 1106796, МПК С 03 С 9/00, 1984 (прототип).
5. Патент РБ 15539, МПК⁷ С 03С 8/12, 2012.