

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23242**

(13) **С1**

(46) **2020.12.30**

(51) МПК

C 03C 8/04 (2006.01)

C 04B 41/86 (2006.01)

(54)

МЕТАЛЛИЗИРОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20160482

(22) 2016.12.22

(43) 2018.08.30

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

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

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

(56) SU 1730086 A1, 1992.

RU 2139260 C1, 1999.

ВУ 20281 C1, 2016.

RU 2298530 C2, 2007.

ВУ 15607 C1, 2012.

GB 2080790 A, 1982.

JP 2007-284279 A.

(57)

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

SiO_2	37,91-44,07
Al_2O_3	15,49-17,44
Fe_2O_3	0,26-0,29
TiO_2	0,10-0,11
CaO	14,16-15,30
MgO	3,67-3,71
K_2O	2,71-3,48
Na_2O	2,35-3,01
ZnO	0,01-0,02
B_2O_3	1,41-1,59
CuO	10,98-21,92.

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности к изготовлению высокодекоративных глазурей для керамогранита, получаемых скоростным однократным обжигом на поточно-конвейерных линиях. Улучшение декоративно-эстетических характеристик глазурованного керамогранита является актуальной задачей, решение которой позволит расширить сферу применения изделий и повысить их конкурентоспособность. Кроме того, преимущества металлизированного керамогранита заключаются в способности нейтрализовать облучение от электрических приборов и линий электропередач, а также обеспечить энергосбережение за счет отражения теплового излучения.

ВУ 23242 С1 2020.12.30

BY 23242 C1 2020.12.30

Известен состав глазури для керамических изделий [1], включающий, мас. %: B_2O_3 15,0-40,0; Al_2O_3 7,5-20,0; CuO 18,5-40,0; P_2O_5 5,0-12,0; SrO 10,0-20,0; K_2O 0,5-10,0; SiO_2 5,0-12,0.

К ее недостаткам относятся низкая температура обжига - 940-1000 °С, не позволяющая получать глазурированный керамогранит на современных скоростных линиях обжига; недостаточная декоративность, поскольку отражательная способность покрытий составляет 60-75 %, не для всех составов заявленной глазури характерен металлический блеск; покрытие имеет невысокие значения микротвердости - 4000-4500 МПа.

Известен состав глазурной композиции, обеспечивающей после термообработки получение зеркально-блестящего поверхностного покрова [2], включающий, мас. %: SiO_2 30,0-42,6; Al_2O_3 5,9-6,3; Na_2O 19,0-20,4; CaO 2,9-3,5; MgO 1,0-1,9; K_2O 9,80-11,0; SnO_2 3,3-4,0; BaO 6,5-7,7; B_2O_3 1,7-2,0; Fe_2O_3 0,3-0,5; CuO 4,6-6,0; SO_3 0,5-0,7.

Существенными недостатками вышеприведенной глазури является темно-зеленая цветовая гамма, а также сравнительно невысокая температура обжига, составляющая 980-1000 °С.

Известен [3] состав восстановительной глазури, применяемой в керамической промышленности для декорирования художественных изделий из красных глин. Он включает, мас. %: SiO_2 53,06-56,51; Al_2O_3 11,71-12,26; B_2O_3 9,85-10,44; Fe_2O_3 0,34-0,36; CaO 0,51-0,54; Na_2O 12,07-12,78; K_2O 2,46-2,61; CuO 3,0-5,0; Cr_2O_3 0,5-5,0.

Недостатками рассматриваемой глазури являются медно-красный цвет и сравнительно низкий температурный коэффициент линейного расширения, составляющий $(60,0-62,5) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, который приводит к дилатометрическому несоответствию с керамической основой. Кроме того, температурно-временной режим обжига (температура обжига - 950 °С, длительность - 3 ч) не обеспечивает получение керамогранита на конвейерно-поточных линиях.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является глазурь [4], включающая, мас. %: SiO_2 58,87-68,42; Al_2O_3 11,25-13,07; Fe_2O_3 2,36-8,33; TiO_2 0,20-0,22; CaO 4,71-5,57; MgO 2,66-3,16; K_2O 2,29-2,73; Na_2O 0,53-0,60; Co_2O_3 2,09-7,37; Cr_2O_3 1,57-3,16; ZnO 0,21-0,42.

Недостатками данного покрытия являются отсутствие эффекта металлизации, низкие показатели температурного коэффициента линейного расширения и микротвердости, а также высокая оптимальная температура плавления, составляющая 1320-1410 °С.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является получение металлизированных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих требуемыми физико-механическими свойствами и высокими декоративно-эстетическими характеристиками.

Решение поставленной задачи достигается тем, что глазурь включает SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , ZnO и отличается тем, что дополнительно содержит B_2O_3 и CuO при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 37,91-44,07; Al_2O_3 15,49-17,44; Fe_2O_3 0,26-0,29; TiO_2 0,10-0,11; CaO 14,16-15,30; MgO 3,67-3,71; K_2O 2,71-3,48; Na_2O 2,35-3,01; ZnO 0,01-0,02; B_2O_3 1,41-1,59; CuO 10,98-21,92.

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

Вышеуказанное содержание компонентов и их соотношение обеспечит формирование качественной глазури, характеризующейся высокой декоративностью.

Металлический блеск заявляемой глазури одновременно с высокими показателями физико-химических свойств обеспечиваются путем направленной объемной кристаллизации тенорита и анортита в процессе обжига керамогранита. 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.

BY 23242 C1 2020.12.30

В качестве фриттованного компонента глазурной композиции использовалась многокальциевая алюмоборосиликатная фритта состава, мас. %: SiO₂ 48,97; Al₂O₃ 3,44; TiO₂ 0,04; Fe₂O₃ 0,15; CaO 38,41; MgO 1,25; Na₂O 1,08; K₂O 0,15; B₂O₃ 6,43; ZnO 0,08.

Для приготовления глазури использовались, мас. %: полевой шпат 25,0-32,5; фритта 15,0-30,0; оксид меди (II) 10,0-20,0; доломит 16,5-17,5; глина огнеупорная 2,5-3,5; глинозем 4,5-5,5; песок кварцевый 4,5-5,5; каолин 4,5-5,5.

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 : мелющие тела : вода, составляющем 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 50±1 % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамических плиток. Заглазурированные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Италия) при температуре 1200±5 °С в течение 50±2 мин в ОАО "Керамин" (г. Минск, Республика Беларусь). Скорость подъема температуры, продолжительность выдержки при максимальной температуре отвечали производственным параметрам. Остальные примеры выполнялись аналогично.

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 [4]
	1	2	3	
SiO ₂	37,91	40,86	44,07	58,87-68,42
Al ₂ O ₃	15,49	16,20	17,44	11,25-13,07
Fe ₂ O ₃	0,26	0,27	0,29	2,36-8,33
TiO ₂	0,10	0,11	0,11	0,20-0,25
CaO	14,16	15,24	15,30	4,71-5,57
MgO	3,67	3,71	3,71	2,66-3,16
K ₂ O	2,71	2,97	3,48	2,29-2,73
Na ₂ O	2,35	2,59	3,01	0,53-0,60
Co ₂ O ₃	-	-	-	2,09-7,37
Cr ₂ O ₃	-	-	-	1,57-3,16
ZnO	0,02	0,01	0,02	0,21-0,42
B ₂ O ₃	1,41	1,59	1,59	-
CuO	21,92	16,45	10,98	-

Таблица 2

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^7, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	79,5	86,2	82,6	45,6-49,0
Плотность суспензии глазури при глазурировании, г/см ³	1,41	1,40	1,42	1,34-1,36
Блеск, %	100	100	100	79-82
Цвет, визуально	черный с металлическим блеском			черный

ВУ 23242 С1 2020.12.30

Продолжение таблицы 2

Свойства	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
Коэффициент кратерообразования	1,0	0,9	1,1	1,82-1,84
Оптимальная температура плавления, °С	1190-1210	1190-1210	1190-1210	1320-1410
Кислотостойкость, %	99,8	99,8	99,8	99,7-99,8
Микротвердость, МПа	8120	7620	8050	104,5-109,2

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, заявляемая глазурь характеризуется высокой декоративностью, ее блеск составляет 100 % против 79-82 % у прототипа, коэффициент кратерообразования снизился с 1,82-1,84 у известного до 0,9-1,1 у заявляемого состава. По показателям микротвердости заявляемые составы также превосходят прототип 7620-8120 МПа у заявляемых покрытий против 104,5-109,2 МПа у известных.

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

Источники информации:

1. А.с. СССР 857035, МПК С 03С 9/00, 1981.
2. А.с. СССР 983094, МПК С 03С 9/00, 1982.
3. А.с. СССР 991268, МПК С 03С 9/00, 1982.
4. А.с. СССР 1730086, МПК С 03С 8/04, 1992 (прототип).