

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23280

(13) С1

(46) 2020.12.30

(51) МПК

C 03C 8/20 (2006.01)

C 04B 41/86 (2006.01)

(54)

## МАТОВАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20190326

(22) 2019.11.16

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

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Лозко Светлана Васильевна (ВУ)

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

(56) ВУ 20281 С1, 2016.

ВУ 21791 С1, 2018.

ВУ 16114 С1, 2012.

ВУ 15539 С1, 2012.

RU 2189951 С2, 2002.

RU 2322411 С1, 2008.

(57)

Матовая глазурь, содержащая  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , отличающаяся тем, что дополнительно содержит  $\text{CuO}$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$\text{SiO}_2$	39,55-42,61
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,83-22,96
$\text{TiO}_2$	0,11-0,13
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,25-0,27
$\text{CaO}$	7,65-8,15
$\text{MgO}$	3,93-4,06
$\text{Na}_2\text{O}$	4,03-4,31
$\text{K}_2\text{O}$	3,35-3,47
$\text{B}_2\text{O}_3$	1,16-1,53
$\text{CuO}$	12,66-16,99.

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности к изготовлению матовых износостойких декоративных глазурей для керамогранита и плиток для полов, полученных однократным обжигом на поточно-конвейерных линиях.

Высокие темпы роста строительства требует разработки и внедрения конкурентоспособных глазурных покрытий, предназначенных для керамогранита, работающих в условиях повышенного износа в помещениях промышленных и гражданских объектов, при этом обладающих бактерицидными свойствами.

Известен состав полуфриттованной матовой окрашенной глазури [1], предназначенный для покрытия плиток для полов, включающий, мас. %:  $\text{SiO}_2$  41,93-43,54;  $\text{TiO}_2$  - 36-1,55;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,20-21,19;  $\text{B}_2\text{O}_3$  1,13-1,35;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6,73-7,73;  $\text{MgO}$  7,09-8,02;  $\text{CaO}$  11,11-12,67;

## ВУ 23280 С1 2020.12.30

ZnO 3,00-3,47; K<sub>2</sub>O 1,17-1,68; Na<sub>2</sub>O 1,92-2,09; MnO<sub>2</sub> 0,50-1,50. Покрытие характеризуется высокой микротвердостью, составляющей 9200-9240 МПа. Недостатком указанной глазури является сравнительно невысокие значения температурного коэффициента линейного расширения, составляющие  $(63,4-65,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что не обеспечивает соответствие ТКЛР керамической основы, значения которой находятся в интервале  $(70-72) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , и данного глазурного покрытия, приводя к снижению его термостойкости. Глазурь также характеризуется наличием окраски от красно-коричневых до темно-коричневых и шоколадных тонов. Температура обжига покрытия составляет  $1160 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Данная глазурь не обладает бактерицидными свойствами.

Известен также состав окрашенной глазури [2], включающей, мас. %: SiO<sub>2</sub> 41,0-54,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,0-12,0; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,0-18,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-1,5; CaO 3,0-12,0; MgO 3,1-8,0; Na<sub>2</sub>O 1,5-4,6; K<sub>2</sub>O 3,0-8,0; ZnO 3,0-7,6; ZrO<sub>2</sub> 3,0-7,9; TiO<sub>2</sub> 0,1-0,6 и пигмент 5,1-10,0. В качестве пигмента используется базальт-природная магматическая горная порода.

Покрытие имеет светло-коричневую окраску, является фриттованным, что приводит к значительным энергетическим затратам и исключает ее использование для декорирования керамогранита из-за недостаточной микротвердости глазурных покрытий, составляющих 7200-7500 МПа, что обусловлено высоким содержанием стекловидной фазы, образующейся в процессе формирования покрытия.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является полуфриттованная глазурь для покрытия плиток для полов, обжигаемых при температуре  $1160 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  [3]. Глазурь включает следующие оксиды, мас. %: SiO<sub>2</sub> 42,34-44,55; TiO<sub>2</sub> 0,77-0,80; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,11-19,20; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,99-2,25; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,67-12,12; MgO 4,73-5,84; CaO 7,70-9,16; ZnO 4,46-4,67; Na<sub>2</sub>O 2,58-2,76; K<sub>2</sub>O 0,41-0,49; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,41-0,49; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,62-0,74.

Данная глазурь, характеризуется темным красно-коричневым цветом матовой фактуры, обладает высокой степенью износостойкости, составляющей 0,10-0,15 г/см<sup>2</sup>. ТКЛР покрытия находится в интервале  $(56,7-61,9) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  и не соответствует термическому расширению керамической основы керамогранита. Данное покрытие также не отвечает температурным режимам обжига керамогранита, формирование структуры и физико-химических свойств которого обеспечивается при температуре обжига  $1200 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Кроме того, данное покрытие не обладает биоцидными свойствами.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез глазури с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели физико-химических и эксплуатационных свойств, включая бактерицидные, повышение значений ТКЛР, получение матового покрытия черно-серого цвета.

Решение поставленной задачи достигается тем, что матовая глазурь, содержащая SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отличается тем, что дополнительно содержит CuO при следующем содержании компонентов, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	39,55-42,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,83-22,96
TiO <sub>2</sub>	0,11-0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25-0,27
CaO	7,65-8,15
MgO	3,93-4,06
Na <sub>2</sub> O	4,03-4,31
K <sub>2</sub> O	3,35-3,47
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16-1,53
CuO	12,66-16,99.

Данные по приведенному содержанию компонентов и их соотношению для глазурных покрытий в литературе отсутствует.

# ВУ 23280 С1 2020.12.30

Вышеуказанное соотношение компонентов полуфриттованной глазури обеспечит интенсификацию формирования в процессе обжига кристаллических фаз корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), анортита ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), тенорита ( $\text{CuO}$ ) и куприта ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), что обеспечивает повышение значений термического расширения покрытия для согласования его с ТКЛР керамической основы, бактерицидные свойства глазури при сохранении высокой микротвердости и износостойкости покрытия и декоративных характеристик.

Для приготовления глазури использовали, мас. %: фритту 13,0-17,5; полевой шпат 25-31,5;  $\text{CuO}$  11,5-15,5; глинозем 10,0-12,5; кварцевый песок 4,0-6,0; глину огнеупорную "Гранитик-Веско" 2,5-3,5; каолин 3,5-5,5; доломит 18,0-20,5.

В качестве фритты применяли стеклогранулят состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 65,37;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5,0;  $\text{TiO}_2$  - 0,10;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,15;  $\text{CaO}$  - 10,49;  $\text{MgO}$  - 2,44;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 5,87;  $\text{K}_2\text{O}$  - 2,43;  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 8,15.

Изобретение поясняется примерами.

## Пример 1.

Шихтовые компоненты дозируют в следующем количестве, мас. %: фритта - 13; полевой шпат - 31,5;  $\text{CuO}$  - 15,5; глинозем - 10; доломитовая мука - 17; кварцевый песок - 5; глина "Веско-Гранитик" - 3; каолин мокрого обогащения - 5.

Компоненты высушивают до влажности не более 1 % и измельчают при необходимости до величины зерен не более 1 мм. Компоненты тщательно перемешивают и измельчают помолом мокрым способом с добавлением воды до влажности суспензии 42-45 %. Глазурную суспензию наносят на поверхность керамогранита, прошедшего сушку до влажности 1,5-1,7 %, методом полива. Обжиг керамогранита осуществляют в конвейерной промышленной печи при температуре  $1200 \pm 5$  °С в течение 48 мин.

Остальные примеры выполнялись аналогично, но отличались шихтовыми и химическими составами.

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 [3]
	1	2	3	
$\text{SiO}_2$	39,55	41,17	42,61	42,34-44,55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,96	22,83	22,83	19,11-19,20
$\text{TiO}_2$	0,13	0,12	0,11	0,77-0,80
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,25	0,26	0,27	10,67-12,12
$\text{CaO}$	7,65	7,81	8,15	7,70-9,16
$\text{MgO}$	3,93	4,00	4,06	4,73-5,84
$\text{Na}_2\text{O}$	4,03	4,18	4,31	2,58-2,78
$\text{K}_2\text{O}$	3,35	3,42	3,47	0,97-1,07
$\text{B}_2\text{O}_3$	1,16	1,35	1,53	1,99-2,25
$\text{CuO}$	16,99	14,86	12,66	-
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	-	0,62-0,74
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	-	-	0,41-0,49

## Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [3]
	1	2	3	
Температура обжига, °С	1200 ± 10	1200 ± 10	1200 ± 10	1160 ± 10
Температура растекания, °С	850	840	870	(850-860) ± 10
Цвет покрытия	черно-серый	черно-серый	черно-серый	красно-коричневый
Микротвердость покрытия, МПа	9520	8940	9160	10020-10320
Степень износостойкости	4	3	3	4
Цветовой тон λ, нм	570	576	580	588-591
Отражение, %	1,0	1,2	1,0	0,9-1,2
ТКЛР, α · 10 <sup>-7</sup> К <sup>-1</sup>	72,3	70,6	70,7	56,7-61,9
Износостойкость, г/см <sup>2</sup>	0,010	0,012	0,015	0,010-0,015
Блеск, %	23	22	18	12-18
Термостойкость, °С	320	300	270	260-280
Яркость цвета, %	32	38	36	10-14
Насыщенность цвета, %	21	30	32	19-28
Антибактериальная активность к тест-штамму Staphylococcus aureus ATCC 6538	0,94	0,92	0,87	отсутствует

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, заявляемая глазурь характеризуется повышенными значениями ТКЛР покрытия, составляющими  $(70,7-72,3) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$  против  $(56,7-61,9) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$  у прототипа, что обеспечивает соответствие термического расширения заявляемого покрытия ТКЛР керамической основы, который составляет  $(70-72) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Соответствие данных характеристик обеспечивает повышение термической устойчивости покрытий до 270-320 °С против 260-280 °С у прототипа. Заявляемая глазурь характеризуется также эффектом металлизации, что повышает ее декоративно-эстетические свойства, и обладает более высокими значениями блеска, составляющими 18-23 % против 12-18 % у прототипа. Заявляемая глазурь обладает также антибактериальной активностью к тест-штамму Staphylococcus aureus ATCC 6538, и она составляет 0,87-0,94. Другие характеристики физико-химических свойств заявляемой глазури находятся на уровне значений прототипа.

Разработанные составы глазури апробированы в условиях ОАО "Керамин" при изготовлении керамогранита с положительными результатами, подтвердившими обеспечение физико-химических свойств покрытия.

Источники информации:

1. BY 15607, МПК С 03С 8/20, 2012.
2. RU 2189951, МПК<sup>8</sup> С 03С 8/04, 2002.
3. BY 20281, МПК С 03С 8/20, 2016.