

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 14509

(13) С1

(46) 2011.06.30

(51) МПК

C 03C 8/20 (2006.01)

C 04B 41/86 (2006.01)

(54)

ГЛУШЕНАЯ ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20091903

(22) 2009.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Баранцева Светлана Евгеньевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение об-
разования "Белорусский государ-
ственный технологический
университет" (ВУ)

(56) SU 1212994 A, 1986.

BY 11672 C1, 2009.

SU 763282, 1980.

RU 2302386 C1, 2007.

SU 1351910 A1, 1987.

SU 1493628 A1, 1989.

US 6043171 A, 2000.

EP 1083155 A1, 2001.

(57)

Глушенная полуфриттованная глазурь, включающая SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O и K_2O , отличающаяся тем, что дополнительно содержит ZnO и TiO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	47,6-50,2
ZrO_2	5,5-6,0
Al_2O_3	19,9-20,6
B_2O_3	1,7-1,9
Fe_2O_3	0,22-0,26
CaO	8,7-11,0
MgO	4,8-6,1
Na_2O	1,62-1,80
K_2O	2,3-2,8
ZnO	3,3-3,4
TiO_2	0,14-0,16.

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении керамических глазурованных плиток для полов, обжигаемых при скоростных режимах на поточно-конвейерных линиях.

Известна полуфриттованная глушенная глазурь [1] состава, мас. %: SiO_2 58,26-59,37; Al_2O_3 11,62-13,23; CaO 3,73-4,69; MgO 1,11-1,29; Na_2O 4,83-5,53; K_2O 0,23-0,25; ZrO_2 4,20-6,17; B_2O_3 5,38-7,30; ZnO 3,84-5,72; BaO 1,10-1,47; Fe_2O_3 0,30-0,38. В качестве фриттованной составляющей используется борно-циркониевая фритта в количестве 30-40 %.

К недостаткам указанной глазури можно отнести пониженные значения показателя белизны (82-84 %), температурного коэффициента линейного расширения $(5,0-5,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, который значительно отличается от ТКЛР керамической основы $(6,5-6,7) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что

ВУ 14509 С1 2011.06.30

может привести к снижению термической устойчивости покрытия. Кроме этого, отсутствуют данные по износостойкости и светорассеивающей способности покрытий.

Известен состав полуфриттованной глушеной глазури [2], содержащий следующие компоненты, мас. %: SiO_2 45,53-47,29; Al_2O_3 9,19-10,06; CaO 15,57-19,77; MgO 0,33-0,52; Na_2O 1,39-1,71; K_2O 1,02-1,19; ZnO 2,36-4,75; ZrO_2 7,47-8,46; B_2O_3 9,39-10,39; BaO 0,52-1,20; Fe_2O_3 0,79-1,20. В качестве фриттованной составляющей используется барийсодержащий флюс в количестве 28-30 %.

Недостатками указанной глазури являются сниженные значения ТКЛР $(5,13-5,56) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; потери массы при определении износостойкости достигают $0,08 \text{ г/см}^2$, что может ограничить ее применение в условиях повышенной истираемости в процессе эксплуатации.

Наиболее существенным недостатком является использование в сырьевой композиции фритты чрезвычайно опасного компонента (I класс опасности) - BaCO_3 , что ухудшает экологию технологического процесса.

Известна полуфриттованная глушенная глазурь [3] состава, мас. %: SiO_2 54,0-54,16; Na_2O 2,75-3,15; Al_2O_3 6,43-6,61; K_2O 1,13-1,15; B_2O_3 9,23-9,61; ZrO_2 0,21-0,38; CaO 22,14-22,54; ZnO 0,01-0,02; MgO 1,50-1,53; Fe_2O_3 1,48-1,58; BaO 0,10-0,21. Содержание фритты в сырьевой композиции составляет 3-5 %.

Недостатками этой глушеной глазури являются высокие показатели блеска (34-36 %) и относительно низкие показатели белизны (74-76 %), что свидетельствует о недостаточной степени заглуженности и светорассеяния из-за присутствия значительного количества стекловидной фазы. Кроме этого, после обжига глазурованное покрытие имеет кремоватый оттенок из-за присутствия довольно значительного количества оксида железа.

Известна глушенная полуфриттованная глазурь [4] состава, мас. %: SiO_2 46,67-52,25; Al_2O_3 12,89-13,74; Fe_2O_3 0,41-0,44; B_2O_3 9,10-10,11; CaO 6,98-8,43; MgO 0,26-0,28; Na_2O 0,85-0,95; K_2O 2,22-2,53; ZrO_2 12,57-13,10; Na_2SiF_6 2,26-2,75. В качестве фриттованной составляющей используется 45-55 % фритты состава, аналогичного нефриттованной части.

Недостатками вышеуказанной полуфриттованной глазури являются значительно отличающиеся показатели термического расширения покрытия и керамической основы (до 50 %), что может вызвать появление цека. Кроме этого, используемое соединение Na_2SiF_6 не обеспечит необходимое глушение из-за летучести фтора и, соответственно, его нестабильного количества. Относительно высокое содержание Fe_2O_3 (0,41-0,44 %) в составе покрытия может обусловить непостоянство цвета, изменяющегося от белого до кремового.

Наиболее близкой по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является глушенная глазурь [5] состава, мас. %: SiO_2 70,58-77,43; Al_2O_3 4,4-8,03; Fe_2O_3 0,03-0,73; CaO 2,9-3,96; MgO 0,09-1,05; K_2O 1,25-2,15; Na_2O 7,3-8,4; B_2O_3 1,6-2,1; ZrO_2 3-5.

Однако содержание оксидов кремния и бора (до 80 %) и щелочных компонентов (Na_2O и K_2O), достигающее 10,55 %, обеспечивает повышенное содержание стекловидной фазы и снижает количество глушащей, что приведет к усилению блеска поверхности и уменьшению срока службы плиток в условиях эксплуатации.

Согласно [6] светорассеивающая способность этого покрытия, равная $350-365 \text{ см}^{-1}$, может обеспечить показатель белизны не более 65-80 %, что также свидетельствует о недостаточной степени заглуженности покрытия.

Кроме этого, указанная глазурь имеет недостаточные показатели морозостойкости (57-62 цикла).

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является повышение износостойкости, белизны, светорассеяния (степени глушения) покрытия, используемого для декорирования плиток для полов, получаемых однократным скоростным обжигом.

Решение поставленной задачи достигается тем, что полуфриттованная глазурь включает SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O и дополнительно содержит ZnO и TiO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 47,6-50,2; ZrO_2 5,5-6,0;

BY 14509 C1 2011.06.30

B_2O_3 1,7-1,9; Al_2O_3 19,9-20,6; Fe_2O_3 0,22-0,26; CaO 8,7-11,0; MgO 4,8-6,1; K_2O 2,3-2,8; Na_2O 1,62-1,80; ZnO 3,3-3,4; TiO_2 0,14-0,16.

Сырьевая композиция содержит 20,0-22,5 % фритты состава, мас. %: SiO_2 60,99; ZrO_2 8,58; TiO_2 0,13; B_2O_3 7,62; Al_2O_3 4,68; Fe_2O_3 0,16; CaO 9,70; MgO 2,20; K_2O 2,28; Na_2O 3,66 и 77,5-80,0 % нефриттованной составляющей, включающей, мас. %: пегматит - 17,5-27,5; доломит - 17,5-22,5; а также песок кварцевый, циркобит, глинозем, глину огнеупорную, волластонит, цинковые белила, суммарное количество которых составляет 35 мас. %.

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

Таблица 1

Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, %			
	Заявляемые составы			Прототип [5]
	1	2	3	
SiO_2	47,60	50,20	49,56	70,58-77,43
ZrO_2	6,00	5,82	5,50	3-5
Al_2O_3	20,60	20,23	19,90	4,4-8,03
B_2O_3	1,70	1,85	1,90	1,6-2,1
Fe_2O_3	0,26	0,22	0,24	0,03-0,73
CaO	11,00	9,06	8,70	2,9-3,96
MgO	5,37	4,80	6,10	0,09-1,05
K_2O	2,30	2,62	2,80	1,25-2,15
Na_2O	1,62	1,76	1,80	7,3-8,4
ZnO	3,40	3,30	3,34	-
TiO_2	0,15	0,14	0,16	-

Таблица 2

Технологические, декоративно-эстетические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип [5]
	1	2	3	
Температура, °C				
варки фритты	1440±20	1440±20	1440±20	1300
обжига глазури	1160±10	1150±10	1450±10	1000-1100
размягчения	940	960	940	930-1030
Цвет глазури	белый	белый	белый	белый глухой
Показатель белизны, %	93	94	93	-
Показатель блеска, %	12-13	11-13	12-13	-
Светорассеивающая способность (глушеность), $см^{-1}$	430	460	440	350-365
ТКЛР, $α \cdot 10^7 K^{-1}$	62	61	62	64-66
Термостойкость, °C	380	395	375	360-375
Потери при истирании, $г/см^2$	0,008	0,007	0,008	0,015-0,017
Степень износостойкости	3	3	3	-
Микротвердость, МПа	8760	8930	8820	-
Морозостойкость, циклы	>100	>100	>100	57-62

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример 1

Полуфриттованную матовую глазурь готовят следующим образом.

Отдозированные компоненты шихты для варки фритты, %: песок кварцевый 41,22; борная кислота 11,20; каолин 10,17; циркобит 10,71; доломит 8,55; мел 10,36; сода кальцинированная 5,22; поташ 2,57 - смешиваются, затем варится стекло при температуре 1440 ± 20 °С, которое гранулируется на воду для повышения размолоспособности.

Составные части сырьевой композиции, включая фриттованную и нефриттованную составляющие, смешивают и подвергают мокрому помолу при влажности 38-39 % до остатка на сите № 0063 в количестве не более 1,0 %. Глазурь при плотности суспензии 1,70-1,72 г/см³ наносят на поверхность высушенных до относительной влажности 1,0-1,5 % полуфабрикатов изделий (плиток с размерами 300 × 300 мм) методами полива или пульверизации. Покрытие высушивают до влажности не более 1,5 %, затем подвергают обжигу при температуре 1150 ± 10 °С с выдержкой 45 мин. Затем изделия охлаждаются инерционно.

Остальные примеры выполняют аналогично составам глазури, приведенным в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, синтезированное глушеное покрытие обладает высокой износостойкостью (степень 3), т.е. не наблюдается признаков истирания поверхности при обработке на несущей плите смесью стальных шариков диаметром от 1 до 5 мм с массой 175 г, искусственного корунда 3,0 г и воды в количестве 20 мл при скорости вращения 900-1500 об/мин.

Формирование плотной, однородной стеклокристаллической структуры разработанного полуфриттованного покрытия обусловлено наличием в составе достаточного количества глушащих компонентов (ZrO_2 , TiO_2), а совместное присутствие оксидов магния и цинка усиливает кристаллизационный процесс и вызывает более раннее выделение кристаллических фаз и увеличение ее количества [6].

Полученные покрытия характеризуются высокой белизной (93-94 %) при небольшом блеске (12-13 %), имеют высокую степень заглуженности (светорассеивающая способность 440-460 см⁻¹).

Разработанные составы прошли опытную апробацию в условиях ОАО "Керамин" при скоростном обжиге в поточно-конвейерной печи с положительными результатами и рекомендованы для более масштабных испытаний с целью внедрения в производство.

Изготовленные из заявляемых составов покрытия по своей износостойкости и физико-химическим свойствам могут успешно использоваться в местах с интенсивным движением людского потока в условиях повышенного трения.

Изобретение может быть использовано на ОАО "Керамин", ОАО "Березастройматериалы" Республики Беларусь, выпускающих плитки для полов.

Источники информации:

1. А.с. СССР 11а6553, МПК³ С 03С 9/00, 1984.
2. А.с. СССР 1493628, МПК⁴ С 03С 8/04, 1989.
3. А.с. СССР 1351910, МПК⁴С 04В 41/86, 1987.
4. А.с. СССР 763282, МПК³С 03С 9/00, 1980.
5. А.с. СССР 1212994, МПК⁴ С 03С 8/02, 1986.
6. Грум-Гржимайло О.С. Светорассеивающие стеклокристаллические глазури для строительной керамики скоростного режима обжига: Автореф. дис. докт. техн. наук 05.17.11 / О.С.Грум-Гржимайло; МХТИ им. Д.И. Менделеева. - М., 1989. - С. 32.