

ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24539  
(13) С1  
(45) 2025.03.05  
(51) МПК  
С 03С 8/20 (2006.01)

(54) ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛУШЕНАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20240046 (22) 2024.03.06 (71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ) (72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Дяденко Михаил Васильевич; Трусова Екатерина Евгеньевна (ВУ)	(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ) (56) ВУ 14509 С1, 2011. ЕР 0921105 А1, 1999. СN 110040960 А, 2019. СN 115536273 А, 2022. СN 102515857 А, 2012.
--	---

(57)

Полуфриттованная глушеная глазурь, включающая SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и TiO<sub>2</sub>, отличающаяся тем, что дополнительно содержит CeO<sub>2</sub> при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	41,96-46,07
ZrO <sub>2</sub>	0,69-0,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,45-16,90
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23-1,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15-0,19
CaO	17,56-22,16
MgO	2,53-3,17
Na <sub>2</sub> O	3,30-3,38
K <sub>2</sub> O	0,15-0,18
TiO <sub>2</sub>	0,12-0,18
CeO <sub>2</sub>	5,35-15,86.

Изобретение относится к технологии производства строительных керамических материалов, в частности к получению полуфриттованных глушеных глазурей для керамических плиток, изготавливаемых однократным обжигом на конвейерных линиях с обеспечением изделиям антибактериальных свойств.

Известен состав полуфриттованной глушеной глазури [1], содержащей следующие оксиды, мас. %: SiO<sub>2</sub> 45,53-47,29; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,19-10,06; CaO 15,57-19,77; MgO 0,33-0,52; Na<sub>2</sub>O 1,39-1,71; K<sub>2</sub>O 1,02-1,19; ZnO 2,36-4,75; ZrO<sub>2</sub> 7,47-8,46; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,39-10,39; BaO 0,52-1,20; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,79-1,20. В качестве фриттованной составляющей в глазури содержится флюс в количестве 28-30 мас. %.

Недостатком указанной глазури является сниженное значение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), составляющее (5,13-5,56)·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>, не соответствующее значениям керамической основы, ТКЛР которой находится в интервале (5,67-

ВУ 24539 С1 2025.03.05

$6,82) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что приводит к несогласованности термических характеристик покрытия и керамической основы с образованием микротрещин (цека). Кроме того, потери массы глазури при истирании плиток достигают  $0,08 \text{ г/см}^2$ , что ограничивает возможность применения покрытий в условиях повышенной износостойкости при эксплуатации их в помещениях с интенсивным движением людского потока. Сведения об антибактериальной активности данного покрытия отсутствуют.

Известна также глушеная полуфриттованная глазурь [2] состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  46,67-52,25;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,89-13,74;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,41-0,44;  $\text{B}_2\text{O}_3$  9,10-10,11;  $\text{CaO}$  6,98-8,43;  $\text{MgO}$  0,26-0,28;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,85-0,95;  $\text{K}_2\text{O}$  2,22-2,53;  $\text{ZrO}_2$  12,57-13,10;  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  2,26-27. В качестве фриттованной составляющей глазури применяется фритта в количестве 45-55 мас. %.

Недостатком указанной полуфриттованной глазури является значительное отличие ТКЛР глазурного покрытия и керамической основы, составляющее до 50 %, что может вызывать цек покрытия. Кроме того, использование в ее составе кремнефтористого натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  не обеспечит устойчивость глушения вследствие летучести фтора при нагревании химиката и, соответственно, обусловит нестабильность качества глушения. При этом летучий фтор оказывает негативное влияние на окружающую среду. Глазурь также содержит до 13 мас. % дорогостоящего глушителя - оксида циркония  $\text{ZrO}_2$ , что значительно повышает себестоимость готовой продукции. Сведения об антибактериальности данного покрытия не приводятся, и, судя по химическому составу, он ею не обладает.

Известна также полуфриттованная глушеная глазурь [3], включающая, мас. %:  $\text{SiO}_2$  54,00-54,16;  $\text{Na}_2\text{O}$  2,75-3,15;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,43-6,61;  $\text{K}_2\text{O}$  1,13-1,15;  $\text{B}_2\text{O}_3$  9,23-9,61;  $\text{ZrO}_2$  0,21-0,38;  $\text{CaO}$  22,14-22,54;  $\text{ZnO}$  0,01-0,02;  $\text{MgO}$  1,50-1,53;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,48-1,58;  $\text{BaO}$  0,10-0,21. Содержание фритты в сырьевой композиции составляет 3-5 мас. %.

Недостатком данной глушеной глазури являются относительно невысокие значения белизны, составляющие 74-76 %. Это обусловлено как значительным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в ее составе, так и недостаточной степенью заглушенности покрытия вследствие низкого содержания глушащих оксидов.

Об антибактериальной активности глазури сведения отсутствуют, однако она не может быть обеспечена вследствие незначительного содержания  $\text{ZnO}$ , который придает материалу биоцидную активность.

Наиболее близкой по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является глушеная глазурь [4] состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  47,60-50,20;  $\text{ZrO}_2$  5,50-6,00;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,90-20,60;  $\text{B}_2\text{O}_3$  1,70-1,90;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,22-0,26;  $\text{CaO}$  8,70-11,00;  $\text{MgO}$  4,80-6,10;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,62-1,80;  $\text{K}_2\text{O}$  2,30-2,80;  $\text{ZnO}$  3,30-3,40;  $\text{TiO}_2$  0,14-0,16.

Данное покрытие также не обладает антибактериальной активностью, обеспечивая высокие значения показателя белизны (93-94 %), термостойкости покрытий ( $375-395^\circ\text{C}$ ), его истираемости (0,007-0,008), а также других характеристик.

Заявляемое изобретение направлено на обеспечение высокой антибактериальной активности глазури, повышение значений ее ТКЛР и блеска.

Решение поставленной задачи достигается тем, что полуфриттованная глазурь, включающая  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , дополнительно содержит  $\text{CeO}_2$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:  $\text{SiO}_2$  41,96-46,07;  $\text{ZrO}_2$  0,69-0,87;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16,45-16,90;  $\text{B}_2\text{O}_3$  1,23-1,55;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,15-0,19;  $\text{CaO}$  17,56-22,16;  $\text{MgO}$  2,53-3,17;  $\text{Na}_2\text{O}$  3,30-3,38;  $\text{K}_2\text{O}$  0,15-0,18;  $\text{TiO}_2$  0,12-0,18;  $\text{CeO}_2$  5,35-15,86.

Вышеуказанное соотношение компонентов полуфриттованной глазури обеспечивает формирование глушеного покрытия высокой степени белизны и комплекс его антибактериальных свойств за счет формирования соответствующих кристаллических фаз в глазурном слое.

Антибактериальность данного покрытия достигается за счет дополнительного введения оксида церия  $\text{CeO}_2$ , который представлен в глазурном слое в виде реликтовых кристаллических включений вследствие его высокой тугоплавкости.

# BY 24539 C1 2025.03.05

Наличие кристаллических зерен  $\text{CeO}_2$  и сформированных в процессе плавления из стеклорасплава кристаллов анортита  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  придает покрытиям высокие эстетические характеристики, требуемые физико-химические и биоцидные свойства.

Для приготовления полуфриттованной глушеной глазури использовались следующие сырьевые материалы, мас. %: микрозернистый оксид церия  $\text{CeO}_2$  5,0-15,0; доломит 10-15; фритта прозрачной глазури - 30-35.

Фритта прозрачной глазури имеет следующий химический состав, мас. %:  $\text{SiO}_2$  44,99;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,67;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,21;  $\text{CaO}$  43,35;  $\text{MgO}$  1,08;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,58;  $\text{K}_2\text{O}$  0,09;  $\text{ZrO}_2$  2,16;  $\text{B}_2\text{O}_3$  3,87. Температура варки фритты составляет  $1440 \pm 20$  °C.

Изобретение поясняется конкретными примерами.

## Пример 1.

Полуфриттованную глушеную глазурь готовят следующим способом.

Сырьевые составляющие высушивают при температуре 150-200 °C до влажности, не превышающей 1 %, и затем измельчают до размера зерен не более 1 мм.

Компоненты взвешивают с точностью до  $\pm 0,1$  г. Сырьевая смесь включает, мас. %: фритта - 30,0;  $\text{CeO}_2$  - 15,0; доломит - 10,0; полевого шпат - 27,5; глинозем - 7,5; кварцевый песок - 4,0; глина огнеупорная - 2,0; каолин - 4,0.

Глазурный шликер готовят совместным мокрым помолом компонентов глазурной суспензии в лабораторной шаровой мельнице при влажности суспензии 35-37 % до остатка на сите № 0056 ( $10085 \text{ отв/см}^2$ ) в количестве 0,2-0,3 %, при соотношении измельчаемый материал : мелющие алюбитовые тела : вода, составляющем 1:1,5:0,5.

Полученную суспензию подвергают ситовому и магнитному обогащению, доводят до рабочей плотности  $1720\text{-}1780 \text{ кг/м}^3$  и наносят на поверхность высушенного до влажности не более 1,5 % полуфабриката керамической плитки, покрытого слоем ангоба. Заглазурированные образцы керамогранита или плиток для полов подвергают обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре  $1190 \pm 5$  °C в течение  $60 \pm 2$  мин в производственных условиях ОАО "Керамин" (г. Минск).

Остальные примеры выполняют аналогично, но они отличаются шихтовым и химическим составом.

Составы заявляемой глазури и прототипа приведены в табл. 1, а технологические, декоративно-эстетические 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	
$\text{SiO}_2$	41,96	43,72	46,07	47,60-50,20
$\text{B}_2\text{O}_3$	1,23	1,48	1,55	5,50-6,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,45	16,76	16,90	19,90-20,60
$\text{ZrO}_2$	0,69	0,75	0,87	1,70-1,90
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,15	0,17	0,19	0,22-0,26
$\text{CaO}$	17,56	19,60	22,16	8,70-11,00
$\text{MgO}$	2,53	3,11	3,17	4,80-6,10
$\text{Na}_2\text{O}$	3,30	3,35	3,38	1,62-1,80
$\text{K}_2\text{O}$	0,15	0,16	0,18	2,30-2,80
$\text{TiO}_2$	0,12	0,15	0,18	0,14-0,16
$\text{CeO}_2$	15,86	10,75	5,35	-
$\text{ZnO}$	-	-	-	3,30-3,40

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

Наименование свойств	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
1. Температура, °C:				
варки фритты	1440±10	1440±10	1440±10	1440±10
обжига глазури	1190±5	1190±5	1190±5	1150-1160
размягчения	955	960	965	940-960
2. Цвет покрытия	белый	белый	белый	белый
3. Показатель белизны, %	98	96	95	93-94
4. Показатель блеска, %	35	43	56	12-13
5. Светорассеивающая способность (глушеность), см <sup>-1</sup>	475	469	460	430-460
6. ТКЛР, α·10 <sup>7</sup> К <sup>-1</sup>	69,5	67,4	66,3	61-62
7. Термостойкость, °C	410	395	385	375-395
8. Степень износостойкости	3	3	3	3
9. Микротвердость, МПа	9140	8982	8823	8820-8930
10. Морозостойкость, циклы	более 100	более 100	более 100	более 100
11. Антибактериальная активность к тест-штаммам:				
Staphylococcus aureus ATCC 6538	1,2±0,1	1,0±0,1	0,8±0,1	отсутствует
Escherichia coli ATCC 8739	1,7±0,1	1,5±0,1	1,2±0,1	отсутствует

Из данных табл. 2 следует, что заявляемая полуфриттованная глазурь характеризуется высокой антибактериальной активностью по отношению к тест-штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739, а также требуемым уровнем технологических, декоративно-эстетических и физико-химических свойств. Глазурь известного состава (прототип) биоцидными свойствами не обладает.

Белизна глазури заявляемого состава составляет 95-98 % против 93-94 % у известного состава.

Значения ТКЛР заявляемой глазури повышены по сравнению со значениями аналогичного показателя прототипа.

Так, у заявляемой глазури ТКЛР составляет  $(66,3-69,5) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$  при значениях  $(61-62) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$  для прототипа. Керамическая основа имеет ТКЛР, составляющий  $(66,7-68,1) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Это обеспечивает согласованность их значений и высокое качество продукции, а также повышает ее термостойкость.

У заявляемой глазури расширена фактура поверхности от матовой бархатистой при показателе блеска покрытий от 35 до 43 %, до полуматовой - 56 %. У известного состава покрытие характеризуется каменистой матовостью со значениями блеска, составляющими 12-13 %.

Другие показатели физико-химических свойств глазури заявляемого состава (термостойкость, морозостойкость и др.) находятся на уровне прототипа.

Формирование плотной, однородной стеклокристаллической структуры глазури заявляемого состава обусловлено наличием значительного количества реликтовых кристаллов  $\text{SeO}_2$  и формированием анортита с равномерным распределением кристаллических образований по поверхностному слою покрытий.

# **BY 24539 C1 2025.03.05**

Разработанные составы глазури прошли опытную апробацию в условиях ОАО "Керамин" с положительными результатами и рекомендованы для масштабных промышленных испытаний с подтверждением их соответствия требованиям ГОСТ 13996-2019 "Плитки керамические. Общие технические условия". Антибактериальная активность глазурей исследована в РУП "Научно-практический центр гигиены", г. Минск.

Источники информации:

1. SU 1493628, 1989.
2. SU 763282, 1980.
3. SU 1351910, 1987.
4. BY 14509, 2006 (прототип).