

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ (19) BY (11) 24539



(13) C1

(45) 2025.03.05

(51) МПК

C 03C 8/20

(2006.01)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(54)

ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛУШЕННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20240046

(22) 2024.03.06

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный тех-
нологический университет" (BY)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Дяденко Михаил Васильевич; Тру-
сова Екатерина Евгеньевна (BY)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(BY)

(56) BY 14509 C1, 2011.

EP 0921105 A1, 1999.

CN 110040960 A, 2019.

CN 115536273 A, 2022.

CN 102515857 A, 2012.

(57)

Полуфриттованная глазурь, включающая SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O и TiO_2 , отличающаяся тем, что дополнительно содержит CeO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	41,96-46,07
ZrO_2	0,69-0,87
Al_2O_3	16,45-16,90
B_2O_3	1,23-1,55
Fe_2O_3	0,15-0,19
CaO	17,56-22,16
MgO	2,53-3,17
Na_2O	3,30-3,38
K_2O	0,15-0,18
TiO_2	0,12-0,18
CeO_2	5,35-15,86.

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

Известен состав полуфриттованной глазури [1], содержащей следующие оксиды, 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 в глазури содержится флюс в количестве 28-30 мас. %.

Недостатком указанной глазури является сниженное значение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), составляющее $(5,13-5,56) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, не соответствующее значениям керамической основы, ТКЛР которой находится в интервале (5,67-

BY 24539 C1 2025.03.05

$6,82) \cdot 10^{-6}$ К⁻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 г/см², 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 глущеная полуфриттованная глазурь [2] состава, мас. %: SiO₂ 46,67-52,25; Al₂O₃ 12,89-13,74; Fe₂O₃ 0,41-0,44; B₂O₃ 9,10-10,11; CaO 6,98-8,43; MgO 0,26-0,28; Na₂O 0,85-0,95; K₂O 2,22-2,53; ZrO₂ 12,57-13,10; Na₂SiF₆ 2,26-27. В качестве фриттованной составляющей глазури применяется фритт 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 Na₂SiF₆ не обеспечит устойчивость глущения вследствие летучести фтора при нагревании химиката и, соответственно, обусловит нестабильность качества глущения. При этом летучий фтор оказывает негативное влияние на окружающую среду. Глазурь также содержит до 13 мас. % дорогостоящего глушителя - оксида циркония ZrO₂, 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 глущеная глазурь [3], включающая, мас. %: SiO₂ 54,00-54,16; Na₂O 2,75-3,15; Al₂O₃ 6,43-6,61; K₂O 1,13-1,15; B₂O₃ 9,23-9,61; ZrO₂ 0,21-0,38; CaO 22,14-22,54; ZnO 0,01-0,02; MgO 1,50-1,53; Fe₂O₃ 1,48-1,58; BaO 0,10-0,21. Содержание фритты в сырьевой композиции составляет 3-5 мас. %.

Недостатком данной глущеной глазури являются относительно невысокие значения белизны, составляющие 74-76 %. Это обусловлено как значительным содержанием Fe₂O₃ в ее составе, так и недостаточной степенью заглущенности покрытия вследствие низкого содержания глушающих оксидов.

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

Наиболее близкой по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является глущеная глазурь [4] состава, мас. %: SiO₂ 47,60-50,20; ZrO₂ 5,50-6,00; Al₂O₃ 19,90-20,60; B₂O₃ 1,70-1,90; Fe₂O₃ 0,22-0,26; CaO 8,70-11,00; MgO 4,80-6,10; Na₂O 1,62-1,80; K₂O 2,30-2,80; ZnO 3,30-3,40; TiO₂ 0,14-0,16.

Данное покрытие также не обладает антибактериальной активностью, обеспечивая высокие значения показателя белизны (93-94 %), термостойкости покрытий (375-395 °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 SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, B₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, дополнительно содержит CeO₂ при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO₂ 41,96-46,07; ZrO₂ 0,69-0,87; Al₂O₃ 16,45-16,90; B₂O₃ 1,23-1,55; Fe₂O₃ 0,15-0,19; CaO 17,56-22,16; MgO 2,53-3,17; Na₂O 3,30-3,38; K₂O 0,15-0,18; TiO₂ 0,12-0,18; CeO₂ 5,35-15,86.

Вышеуказанное соотношение компонентов полуфриттованной глазури обеспечивает формирование глущенного 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 CeO₂, который представлен в глазурном слое в виде реликтовых кристаллических включений вследствие его высокой тугоплавкости.

Наличие кристаллических зерен 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 глущеной глазури использовались следующие сырьевые материалы, мас. %: микрозернистый оксид церия CeO_2 5,0-15,0; доломит 10-15; фритта прозрачной глазури - 30-35.

Фритта прозрачной глазури имеет следующий химический состав, мас. %: SiO_2 44,99; Al_2O_3 3,67; Fe_2O_3 0,21; CaO 43,35; MgO 1,08; Na_2O 0,58; K_2O 0,09; ZrO_2 2,16; B_2O_3 3,87. Температура варки фритты составляет 1440 ± 20 °C.

Изобретение поясняется конкретными примерами.

Пример 1.

Полуфриттованную глущеную 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; CeO_2 - 15,0; доломит - 10,0; полевой 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 отв/см²) в количестве 0,2-0,3 %, при соотношении измельчаемый материал : мелющие алубитовые тела : вода, составляющем 1:1,5:0,5.

Полученную суспензию подвергают ситовому и магнитному обогащению, доводят до рабочей плотности 1720-1780 кг/м³ и наносят на поверхность высушенного до влажности не более 1,5 % полуфабриката керамической плитки, покрытого слоем ангоба. Заглазуренные образцы керамогранита или плиток для полов подвергают обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре 1190 ± 5 °C в течение 60 ± 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. %			Прототип [4]	
	Заявляемые составы				
	1	2	3		
SiO_2	41,96	43,72	46,07	47,60-50,20	
B_2O_3	1,23	1,48	1,55	5,50-6,00	
Al_2O_3	16,45	16,76	16,90	19,90-20,60	
ZrO_2	0,69	0,75	0,87	1,70-1,90	
Fe_2O_3	0,15	0,17	0,19	0,22-0,26	
CaO	17,56	19,60	22,16	8,70-11,00	
MgO	2,53	3,11	3,17	4,80-6,10	
Na_2O	3,30	3,35	3,38	1,62-1,80	
K_2O	0,15	0,16	0,18	2,30-2,80	
TiO_2	0,12	0,15	0,18	0,14-0,16	
CeO_2	15,86	10,75	5,35	-	
ZnO	-	-	-	3,30-3,40	

Таблица 2

**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 (глущеность), см ⁻¹	475	469	460	430-460
6. ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ К ⁻¹	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 $(66,3-69,5) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ при значениях $(61-62) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ для прототипа. Керамическая основа имеет ТКЛР, составляющий $(66,7-68,1) \cdot 10^{-7}$ 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 CeO_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).