

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)



(19) **ВУ** (11) **24202**
(13) **С1**
(46) **2024.02.28**
(51) МПК
С 03С 8/20 (2006.01)
С 04В 41/86 (2006.01)

(54) **ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ**

(21) Номер заявки: а 20230092 (22) 2023.04.07 (71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ) (72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Дяденко Михаил Васильевич; Кучерова Дарья Вячеславовна (ВУ)	(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ) (56) ВУ 21791 С1, 2018. CN 104829269 В, 2018. ВУ 23280 С1, 2020. UA 46918, 2002. SU 1212994 А, 1986. SU 763282, 1980. RU 2139259 С1, 1999.
---	---

(57)

Полуфриттованная глазурь, включающая SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, ZrO₂, В₂O₃, отличающаяся тем, что дополнительно содержит WO₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO ₂	35,10-40,80
Al ₂ O ₃	20,61-21,17
TiO ₂	0,12-0,14
Fe ₂ O ₃	0,25-0,29
CaO	16,36-21,02
MgO	3,84-4,50
Na ₂ O	2,60-2,71
K ₂ O	2,46-2,50
ZrO ₂	0,48-0,77
В ₂ O ₃	0,83-1,33
WO ₃	5,47-16,65.

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности к получению полуфриттованной глушеной глазури для керамогранита и плиток для полов, обладающих антибактериальными свойствами, изготавливаемых однократным обжигом на конвейерных линиях.

Применение конкурентоспособных глазурных покрытий, обладающих высокими декоративно-эстетическими и эксплуатационными характеристиками, включая термостойкость, химическую устойчивость, истираемость, морозостойкость, высокую белизну, а также биоцидными свойствами, является актуальной задачей.

Особенностью заявляемой полуфриттованной глазури является рациональное соотношение оксидов, формирующих требуемую кристаллическую структуру, которая обеспе-

ВУ 24202 С1 2024.02.28

чивает необходимую степень глушения и высокую эксплуатационную способность, а также стекловидную цементирующую фазу.

Известен состав глушеной глазури [1], включающий следующие оксиды, мас. %: SiO_2 50,2-60,5; Al_2O_3 12,4-17,0; Fe_2O_3 0,1-2,5; CaO 12,0-22,0; MgO 0,3-2,4; K_2O 0,5-3,0; Na_2O 0,8-5,5; B_2O_3 4,0-9,0.

К недостаткам указанной глазури относится значительное количество в составе сырьевой смеси борокальциевой фритты, составляющее до 32 мас. %, что приводит к повышению топливно-энергетических затрат при ее синтезе и, соответственно, к увеличению себестоимости продукции. Сведения об антибактериальных свойствах покрытия отсутствуют.

Известна глазурь [2], включающая, мас. %: SiO_2 41,0-54,0; Al_2O_3 5,0-12,0; B_2O_3 10,0-18,0; Fe_2O_3 0,5-1,5; CaO 3,0-12,0; MgO 0,1-3,0; Na_2O 0,5-1,4; K_2O 1,0-8,0; ZnO 7,7-18,0; ZrO_2 3,0-7,9; TiO_2 0,1-1,0.

Данную глазурь характеризует высокое содержание дефицитных и дорогостоящих оксидов ZnO и ZrO_2 . Бактерицидные свойства глазури не приводятся.

Известна также глазурь [3], предназначенная для получения полуфриттованных покрытий, включающая, мас. %: SiO_2 35,78-42,47; Al_2O_3 19,11-25,47; CaO 8,91-9,91; MgO 3,64-4,49; Na_2O 2,08-3,29; K_2O 2,16-2,96; B_2O_3 1,58-2,21; Fe_2O_3 0,22-0,27 и TiO_2 10,97-24,48.

Данная глазурь имеет требуемое значение ТКЛР, составляющее $68 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, однако обеспечивает светло-лимонный цвет покрытия, что не позволяет получить широкую цветовую гамму глазурей за счет дополнительного введения красящих пигментов. Данное покрытие не обладает антибактериальными свойствами.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является глазурь [4], включающая, мас. %: SiO_2 41,79-46,98; Al_2O_3 21,96-24,37; CaO 7,15-9,43; MgO 3,04-4,10; Na_2O 3,30-4,11; K_2O 2,97-3,95; B_2O_3 1,96-2,01; Fe_2O_3 0,23-0,27; TiO_2 6,54-6,69; ZrO_2 1,07-8,08.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез глазури с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели физико-химических свойств и антибактериальной активности.

Решение поставленной задачи достигается тем, что глазурь включает SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , ZrO_2 , B_2O_3 и отличается тем, что дополнительно содержит WO_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 35,10-40,80; Al_2O_3 20,61-21,17; TiO_2 0,12-0,14; Fe_2O_3 0,25-0,29; CaO 16,36-21,02; MgO 3,84-4,50; Na_2O 2,60-2,71; K_2O 2,46-2,50; ZrO_2 0,48-0,77; B_2O_3 0,83-1,33; WO_3 5,47-16,65.

Данные по приведенному содержанию и соотношению компонентов глазури в литературных источниках отсутствуют.

Вышеуказанное содержание компонентов и их соотношение обеспечит формирование качественной глазури. Интенсификация процессов кристаллизации покрытий обеспечивается за счет введения оксида вольфрама WO_3 , который вызывает активные кристаллизационные процессы в покрытиях, а также сообщает ему бактерицидную активность.

Особенностью заявляемой глазури является формирование кристаллической вольфрамсодержащей фазы - шеелита, а также анортита, в результате чего обеспечиваются высокая степень глушения и укрупненности покрытия, его белизна, бархатистая матовость фактуры и высокие значения физико-химических свойств.

Для приготовления полуфриттованной глазури использовались следующие сырьевые материалы, мас. %: высококальциевая алюмоборосиликатная фритта - 20,0-30,0; доломитовая мука - 10,0-20,0; оксид вольфрама (WO_3) - 5,0-15,0. Постоянными составляющими были, %: полевой шпат - 25,0; глинозем - 10,0; песок кварцевый - 4,0; каолин - 4,0; глина огнеупорная - 2,0.

Химический состав используемых сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Оксиды	Сырьевые компоненты и содержание в них оксидов, мас. %							
	Фрит-та	Доломитовая мука	Полевой шпат	Глинозем	Кварцевый песок	Каолин	Глина огнеупорная	Оксид вольфрама (VI)
SiO ₂	44,99	0,43	69,24	0,17	99,45	47,89	59,18	
Al ₂ O ₃	3,67	0,14	18,09	99,24	0,25	36,49	27,69	-
TiO ₂	-	-	0,21	-	0,10	0,84	1,51	-
Fe ₂ O ₃	0,21	0,09	0,10	0,06	0,07	0,37	1,06	-
CaO	43,35	33,43	0,89	0,03	0,02	0,10	0,30	-
MgO	1,08	19,71	0,26	-	-	0,12	0,53	-
Na ₂ O	0,58	-	10,54	0,48	-	0,01	0,45	-
K ₂ O	0,09	-	0,2	-	0,02	0,41	1,93	-
ZrO ₂	2,16	-	-	-	0,03	-	-	-
B ₂ O ₃	3,87	-	-	-	-	-	-	-
WO ₃	-	-	-	-	-	-	-	99,98
П.п.п.	-	46,20	0,47	0,02	0,06	13,77	7,35	0,02

Изобретение поясняется конкретными примерами.

Пример 1. Сырьевые компоненты дозируют в следующем количестве, мас. %: фритта - 20; WO₃ - 15; доломитовая мука - 20; полевой шпат - 25; глинозем - 10; кварцевый песок - 4; каолин - 4; глина огнеупорная - 2.

Глазурный шликер готовят совместным мокрым помолком компонентов глазурной суспензии в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 (10085 отв./см²) в количестве 0,3-0,5 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющем 1:1,5:0,5. Полученную суспензию влажностью 45-50 % наносят на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Покрытые глазурью образцы подвергают обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре 1200 ± 5 °С и продолжительности 50 ± 2 мин в производственных условиях ОАО "Керамин", г. Минск.

Остальные примеры выполнялись аналогично, но отличались шихтовым и химическим составом.

Оксидные составы заявляемой глазури приведены в табл. 2, а технологические характеристики суспензий, а также физико-химические свойства покрытий - в табл. 3.

Таблица 2

Химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
SiO ₂	35,10	37,59	40,80	41,79-46,98
Al ₂ O ₃	20,76	20,61	21,17	21,96-24,37
TiO ₂	0,12	0,13	0,14	6,54-6,69
Fe ₂ O ₃	0,25	0,28	0,29	0,23-0,27
CaO	16,36	18,98	21,02	7,15-9,43
MgO	4,35	4,50	3,84	3,04-4,10
Na ₂ O	2,60	2,66	2,71	3,30-4,11
K ₂ O	2,50	2,48	2,46	2,97-3,95
ZrO ₂	0,48	0,60	0,77	1,07-8,08
B ₂ O ₃	0,83	1,07	1,33	1,96-2,01
WO ₃	16,65	11,10	5,47	-

Таблица 3

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип
	1	2	3	
Температура обжига, °С	1195 ± 5	1190 ± 5	1200 ± 5	1198 ± 5
Продолжительность обжига, мин	50 ± 2	50 ± 2	50 ± 2	45 ± 1
Термостойкость, °С	300	290	260	200-210
Истираемость, г/см ²	0,010	0,011	0,010	0,010-0,011
Степень износостойкости	4	3	3	3-4
Микротвердость, МПа	7850	7405	7220	7070-7840
Твердость по Моосу	8	8	8	8
Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	6,2	6,0	6,3	6,5-7,7
Блеск, %	14	15	18	14-18
Белизна, %	82	85	88	83-88
Морозостойкость, циклы	более 75	более 75	более 75	более 75
Цвет покрытия	белый	белый	белый	желтовато-кремовый
Фактура покрытия	матовая шелковистая	матовая шелковистая	матовая шелковистая	матовая шелковистая
Антибактериальная активность к штаммам:				
Escherichia coli ATCC 8739	0,65	0,68	0,62	отсутствует
Staphylococcus aureus ATCC 6538	0,89	0,84	0,87	отсутствует

Как видно из табл. 3, заявляемую глазурь характеризуют повышенные значения термостойкости покрытия, составляющие 260-300 °С против 200-210 °С у известного состава, при одновременном снижении значений температурного коэффициента линейного расширения до $(6,0-6,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в сравнении с прототипом, показатели ТКЛР которого находятся в интервале $(6,5-7,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Кроме того, заявленную глазурь отличает наличие антибактериальной активности по отношению к тест-штаммам Escherichia coli ATCC 8739 до значений 0,62-0,68, а к штамму Staphylococcus aureus ATCC 6538 - до 0,84-0,89. Глазурь-прототип антибактериальными свойствами не обладает.

Другие характеристики физико-химических свойств заявляемой глазури (блеск, белизна, истираемость, микротвердость, морозостойкость и другие) находятся на уровне значений прототипа.

Заявляемый состав обладает белизной, что обеспечивает окрашивание покрытия при использовании пигментов. У известного состава формируется покрытие желтовато-кремового тона, что не позволяет обеспечить чистоту тона при использовании красящих пигментов.

Разработанные составы глазурных покрытий апробированы с положительным результатом в условиях ОАО "Керамин" при изготовлении образцов керамогранита, что подтверждает обеспечение качества и приведенных физико-химических свойств покрытий.

ВУ 24202 С1 2024.02.28

Источники информации:

1. SU 916459, 1982.
2. RU 2189951, 2002.
3. ВУ 21111, 2002.
4. ВУ 21791, 2018 (прототип).