

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ (19) BY (11) 24478



(13) C1

(45) 2024.12.20

(51) МПК

C 03C 8/20

(2006.01)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(54)

## ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20230359

(22) 2023.12.29

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

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;  
Дяденко Михаил Васильевич (BY)

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

(56) BY 24127 C1, 2023.  
CN 114538777 A, 2022.  
CN 114195388 A, 2022.  
JP 2000-143369 A.  
RU 2473366 C2, 2013.

(57)

Полуфриттованная глазурь, содержащая  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$ , отличающаяся тем, что дополнительно содержит  $\text{MoO}_3$  при сле-  
дующем соотношении компонентов, мас. %

$\text{SiO}_2$	34,06-39,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20,60-21,00
$\text{TiO}_2$	0,08-0,10
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,21-0,23
$\text{CaO}$	17,53-22,37
$\text{MgO}$	4,69-4,81
$\text{Na}_2\text{O}$	2,40-2,47
$\text{K}_2\text{O}$	2,35-2,37
$\text{ZrO}_2$	0,48-0,73
$\text{B}_2\text{O}_3$	0,86-1,29
$\text{CuO}$	2,79-8,37
$\text{MoO}_3$	2,80-8,37.

Изобретение относится к технологии производства строительной керамики, в частно-  
сти к получению полуфриттованных цветных глазурей для керамических плиток, облада-  
ющих антибактериальными свойствами, изготавляемых однократным обжигом на  
конвейерных линиях.

Расширение цветовой палитры глазурных покрытий является актуальной задачей про-  
изводства, в частности получение покрытий бирюзово-зеленых тонов, имитирующих ма-  
лахит.

Известен состав нефриттованного глазурного покрытия [1], применяемого для лицево-  
го кирпича и плиток для внутренней облицовки стен, включающий, мас. %:  $\text{SiO}_2$  5,0-15,0;  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  10,0-40,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,5-25,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  5,0-10,0;  $\text{MgO}$  1,0-5,0;  $\text{CuO}$  9,0-18,0. Цвет глазурного  
покрытия изменяется от зеленого до темно-зеленого.

Недостатком глазури является низкая температура формирования покрытия (1000-1100 °C), не обеспечивающая спекание материала, а также высокий блеск, приводящий к снижению сопротивления скольжению поверхности изделий. Сведения об антибактериальных свойствах глазури в описании отсутствуют.

Известна также окрашенная в зеленый и бирюзовый цвета глазурь [2], которая может быть использована для покрытий облицовочной плитки с повышенными значениями морозостойкости, включающая следующие компоненты, мас. %: SiO<sub>2</sub> 48,0-52,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,0-6,0; CaO 16,0-20,0; MgO 0,5-1,5; Na<sub>2</sub>O 1,5-2,5; K<sub>2</sub>O 1,0-2,0; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,0-8,0; CuO 3,0-5,0; SrO 12,0-13,0.

Недостатком глазури является необходимость ее фриттования при температуре 1200 °C с последующей грануляцией, что повышает ее себестоимость вследствие высоких затрат на топливно-энергетические ресурсы. Кроме того, температура обжига известного состава, составляющая 1000 °C, не обеспечивает достаточную для керамогранита и плиток для полов спекаемость. Об антибактериальной активности покрытия сведения отсутствуют.

Известна нефриттованная легкоплавкая глазурь [3], обеспечивающая в нейтральной среде зеленый цвет малахитового оттенка, включающая следующие компоненты, мас. %: SiO<sub>2</sub> 45,45-50,06; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,03-9,95; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,68-0,75; CaO 3,49-4,58; MgO 1,37-1,65; Na<sub>2</sub>O 10,39-10,81; K<sub>2</sub>O 2,43-2,80; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,06-10,15; Cu<sub>2</sub>O 7,757,87; ZnO 6,60-7,24. Глазурь предназначена для декорирования изделий культурно-бытового и декоративного назначения из майолики, а также в промышленности строительных материалов. Недостатком глазури является низкая температура обжига покрытия, составляющая 900-950 °C, не обеспечивающая формирования плотноспекшейся структуры керамогранита и плиток для полов.

Глазурь характеризуется также сравнительно высоким значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), составляющим  $(84,6-87,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Блеск покрытия лежит в интервале 78-81 %, что снижает сопротивление скольжению поверхности. О бактериальных свойствах покрытия сведения не приведены.

Наиболее близкой по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является окрашенная в черно-коричневый цвет полуфриттованная глазурь [4] для керамогранита и плиток для полов, обладающая антибактериальным эффектом, включающая, мас. %: SiO<sub>2</sub> 36,76-38,52; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,10-15,64; TiO<sub>2</sub> 0,06-0,08; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12,06-12,59; CaO 21,23-26,56; Na<sub>2</sub>O 1,97-2,93; MgO 0,70-0,83; K<sub>2</sub>O 1,86-2,91; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,93-1,48; CuO 3,29-5,15; ZrO<sub>2</sub> 0,52-0,83.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез матовой стеклокристаллической, окрашенной в бирюзово-зеленые цвета полуфриттованной глазури с заданным фазовым составом, обеспечивающим повышенную термостойкость покрытий при снижении значений ТКЛР и их антибактериальную активность.

Решение поставленной задачи достигается тем, что полуфриттованная глазурь включает 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, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ZrO<sub>2</sub> и отличается тем, что дополнительно содержит MoO<sub>3</sub> при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO<sub>2</sub> 34,06-39,04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20,60-21,00; TiO<sub>2</sub> 0,08-0,10; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,21-0,23; CaO 17,53-22,37; MgO 4,69-4,81; Na<sub>2</sub>O 2,40-2,47; K<sub>2</sub>O 2,35-2,37; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,86-1,29; CuO 2,79-8,37; ZrO<sub>2</sub> 0,48-0,73 и MoO<sub>3</sub> 2,80-8,37.

Вышеуказанное соотношение компонентов полуфриттованной глазури обеспечивает бирюзово-зеленый цвет покрытий с различными его оттенками, интенсифицируя процессы стабилизации цветовых характеристик за счет формирования соответствующих кристаллических фаз.

Процессы кристаллизации покрытия обеспечиваются за счет введения MoO<sub>3</sub>, который вызывает формирование требуемых кристаллических фаз, придающих также антибактериальную активность.

Особенностью заявляемой глазури является кристаллизация оксидов молибдена различной степени окисления и других кристаллических фаз, что обеспечивает создание бархатистой матовости фактуры покрытий, а также высокие значения их физико-химических свойств.

Для приготовления полуфриттованной цветной глазури использовались следующие сырьевые материалы, мас. %: оксид молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) - 2,5-7,5; оксид меди ( $\text{CuO}$ ) - 2,5-7,5; доломит - 17,5-22,5; фритта прозрачной глазури - 20-30. Постоянными составляющими в составе глазурной смеси являлись, мас. %: полевой шпат - 25,0; глинозем - 10,0; песок кварцевый - 4,0; каолин мокрого обогащения - 4,0; глина огнеупорная - 2,0.

Химический состав использованных сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Изобретение поясняется конкретными примерами.

**Пример 1.**

Сыревые материалы высушивают до влажности, не превышающей 1 %, и предварительно измельчают до зерен не более 1 мм.

Компоненты взвешивают в следующем количестве, мас. %: фритта - 30,0;  $\text{MoO}_3$  - 2,5;  $\text{CuO}$  - 2,5; доломит - 20,0; полевой шпат - 25,0; глинозем - 10,0; кварцевый песок - 4,0; глина огнеупорная - 2,0.

Таблица 1

**Химический состав сырьевых материалов**

Оксиды	Сыревые компоненты и содержание в них оксидов, мас. %							
	оксид молибдена ( $\text{MoO}_3$ )	доломит	фритта	полевой шпат	глинозем	кварцевый песок	каолин	глина огнеупорная
$\text{SiO}_2$	-	0,43	44,98	57,17	0,51	99,30	48,57	58,28
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	0,14	3,67	23,13	99,19	-	36,31	26,97
$\text{TiO}_2$	-	-	-	0,04	-	-	0,87	1,88
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	0,09	0,21	0,22	0,07	0,04	0,91	1,68
$\text{CaO}$	-	33,43	43,33	1,37	0,03	-	0,25	0,25
$\text{MgO}$	-	19,71	1,08	0,10	-	-	0,13	0,45
$\text{Na}_2\text{O}$	-	-	0,58	8,03	0,20	-	0,02	0,31
$\text{K}_2\text{O}$	-	-	0,09	8,31	-	-	0,12	0,45
$\text{ZrO}_2$	-	-	0,03	-	-	-	-	-
$\text{B}_2\text{O}_3$	-	-	2,16	-	-	-	-	-
$\text{CuO}$	-	-	3,87	-	-	-	-	-
$\text{MoO}_3$	99,98	-	-	-	-	-	-	-
П.п.п.	0,02	46,20	-	1,63	-	0,66	12,82	9,73

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/см<sup>2</sup>) 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 1830-1850 кг/м<sup>3</sup> и наносят на высушенный до влажности не более 0,5 % полуфабрикат керамогранита, покрытый слоем ангоба. Заглазуренные образцы подвергают обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре  $1200 \pm 5$  °C и продолжительности  $60 \pm 2$  мин в производственных условиях ОАО "Керамин", г. Минск.

Остальные примеры выполняют аналогично, но они отличаются 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.

Как видно из табл. 3, заявляемую глазурь характеризует повышенная до 355-362 °C термостойкость покрытия, которая у состава прототипа составляет 340-350 °C.

Одновременно происходит снижение ТКЛР заявляемого состава до значений  $(64,7-66,8) \cdot 10^{-7}$  K<sup>-1</sup> в сравнении с прототипом, ТКЛР которого лежит в интервале  $(65,7-68,2) \cdot 10^{-7}$  K<sup>-1</sup>.

Таблица 2  
Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы			прототип [4]
	1	2	3	
SiO <sub>2</sub>	39,04	36,52	34,06	36,76-38,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,00	20,88	20,60	13,10-15,64
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,09	0,08	0,06-0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	0,22	0,21	12,06-12,59
CaO	22,37	19,93	17,53	21,23-26,56
MgO	4,81	4,74	4,69	0,70-0,83
Na <sub>2</sub> O	2,47	2,43	2,40	1,97-2,93
K <sub>2</sub> O	2,37	2,36	2,35	1,86-2,91
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,29	1,08	0,86	0,93-1,48
CuO	2,79	5,58	8,37	3,29-5,15
ZrO <sub>2</sub>	0,73	0,60	0,48	0,52-0,83
MoO <sub>3</sub>	2,80	5,57	8,37	-

Таблица 3  
Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип
	1	2	3	
Температура обжига, °C	1200±5		1200±5	
Цвет покрытия	бирюзово-зеленый	темно-бирюзовый	темно-зеленый	черно-коричневый
Степень износстойкости	3	3	4	3-4
Цветовой тон, λ, нм	550	540	510	630-680
Отражение, %	1,2	1,1	1,0	1,6-2,0
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	64,7	66,8	67,6	65,7-68,2
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,010	0,008	0,006	0,08-0,010
Блеск, %	24	21	15	100
Термостойкость, °C	355	358	362	340-350
Яркость цвета, %	45	48	51	32-38
Насыщенность цвета, %	25	32	38	21-32
Антибактериальная активность к тест-штаммам:				
Staphylococcus aureus ATCC 6538	1,6	2,9	3,3	0,8-1,1
Escherichia coli ATCC 8739	1,8	2,8	3,2	1,6-2,1
Микротвердость, МПа	5001	5037	5156	5019-5122
Морозостойкость, циклы	100	100	100	100

Кроме того, заявляемую глазурь отличают более высокие показатели антибактериальной активности в отношении тест-штаммов Escherichia coli ATCC 8739 до 1,8-3,2 у заявленной глазури против 1,6-2,1 у прототипа, а к Staphylococcus aureus ATCC 6538 соответственно 1,6-3,3 и 0,8-1Д.

# **BY 24478 С1 2024.12.20**

Глазурные покрытия характеризуются более широкой цветовой гаммой бирюзово-зеленых тонов.

Заявляемую полуфриттованную глазурь характеризует также сниженный блеск поверхности до 15-24 % по сравнению с прототипом, значения блеска которого составляют 100 %. Это обеспечивает повышенное сопротивление скольжению поверхности плиток у заявляемого состава.

Другие характеристики физико-химических свойств заявляемой глазури (истираемость, морозостойкость и др.) находятся на уровне прототипа и обеспечиваются при аналогичных режимах их получения.

Разработанные составы глазурных покрытий апробированы с положительным результатом в условиях ОАО "Керамин" при изготовлении образцов керамогранита, что подтверждает соответствие качества и приведенных физикохимических свойств покрытий ГОСТ 13996-2019 "Плитки керамические. Общие технические условия". Антибактериальная активность исследована в РУП "Научно-практический центр гигиены", г. Минск.

Источники информации:

1. SU, МПК C03 C9/00, 1983.
2. RU 2303007, 2007.
3. RU 206529, 2003.
4. BY 24127, 2023 (прототип).