

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24478
(13) С1
(45) 2024.12.20
(51) МПК
С 03С 8/20 (2006.01)

(54) ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20230359 (22) 2023.12.29 (71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ) (72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Дяденко Михаил Васильевич (ВУ)	(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ) (56) ВУ 24127 С1, 2023. CN 114538777 А, 2022. CN 114195388 А, 2022. JP 2000-143369 А. RU 2473366 С2, 2013.
--	---

(57)

Полуфриттованная глазурь, содержащая SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, ZrO₂, В₂O₃ и CuO, отличающаяся тем, что дополнительно содержит MoO₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %

SiO ₂	34,06-39,04
Al ₂ O ₃	20,60-21,00
TiO ₂	0,08-0,10
Fe ₂ O ₃	0,21-0,23
CaO	17,53-22,37
MgO	4,69-4,81
Na ₂ O	2,40-2,47
K ₂ O	2,35-2,37
ZrO ₂	0,48-0,73
В ₂ O ₃	0,86-1,29
CuO	2,79-8,37
MoO ₃	2,80-8,37.

Изобретение относится к технологии производства строительной керамики, в частности к получению полуфриттованных цветных глазурей для керамических плиток, обладающих антибактериальными свойствами, изготавливаемых однократным обжигом на конвейерных линиях.

Расширение цветовой палитры глазурных покрытий является актуальной задачей производства, в частности получение покрытий бирюзово-зеленых тонов, имитирующих малахит.

Известен состав нефриттованного глазурного покрытия [1], применяемого для лицевого кирпича и плиток для внутренней облицовки стен, включающий, мас. %: SiO₂ 5,0-15,0; В₂O₃ 10,0-40,0; Al₂O₃ 8,5-25,0; P₂O₅ 5,0-10,0; MgO 1,0-5,0; CuO 9,0-18,0. Цвет глазурного покрытия изменяется от зеленого до темно-зеленого.

ВУ 24478 С1 2024.12.20

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. %: SiO₂ 48,0-52,0; Al₂O₃ 4,0-6,0; CaO 16,0-20,0; MgO 0,5-1,5; Na₂O 1,5-2,5; K₂O 1,0-2,0; B₂O₃ 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 нефритованная легкоплавкая глазурь [3], обеспечивающая в нейтральной среде зеленый цвет малахитового оттенка, включающая следующие компоненты, мас. %: SiO₂ 45,45-50,06; Al₂O₃ 8,03-9,95; Fe₂O₃ 0,68-0,75; CaO 3,49-4,58; MgO 1,37-1,65; Na₂O 10,39-10,81; K₂O 2,43-2,80; B₂O₃ 8,06-10,15; Cu₂O 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. %: SiO₂ 36,76-38,52; Al₂O₃ 13,10-15,64; TiO₂ 0,06-0,08; Fe₂O₃ 12,06-12,59; CaO 21,23-26,56; Na₂O 1,97-2,93; MgO 0,70-0,83; K₂O 1,86-2,91; B₂O₃ 0,93-1,48; CuO 3,29-5,15; ZrO₂ 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 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, B₂O₃, CuO, ZrO₂ и отличается тем, что дополнительно содержит MoO₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO₂ 34,06-39,04; Al₂O₃ 20,60-21,00; TiO₂ 0,08-0,10; Fe₂O₃ 0,21-0,23; CaO 17,53-22,37; MgO 4,69-4,81; Na₂O 2,40-2,47; K₂O 2,35-2,37; B₂O₃ 0,86-1,29; CuO 2,79-8,37; ZrO₂ 0,48-0,73 и MoO₃ 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 MoO₃, 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 (MoO_3) - 2,5-7,5; оксид меди (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.

Сырьевые 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; MoO_3 - 2,5; 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	Сырьевые компоненты и содержание в них оксидов, мас. %							
	оксид молибдена (MoO_3)	доломит	фритта	полевой шпат	глинозем	кварцевый песок	каолин	глина огнеупорная
SiO_2	-	0,43	44,98	57,17	0,51	99,30	48,57	58,28
Al_2O_3	-	0,14	3,67	23,13	99,19	-	36,31	26,97
TiO_2	-	-	-	0,04	-	-	0,87	1,88
Fe_2O_3	-	0,09	0,21	0,22	0,07	0,04	0,91	1,68
CaO	-	33,43	43,33	1,37	0,03	-	0,25	0,25
MgO	-	19,71	1,08	0,10	-	-	0,13	0,45
Na_2O	-	-	0,58	8,03	0,20	-	0,02	0,31
K_2O	-	-	0,09	8,31	-	-	0,12	0,45
ZrO_2	-	-	0,03	-	-	-	-	-
B_2O_3	-	-	2,16	-	-	-	-	-
CuO	-	-	3,87	-	-	-	-	-
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^2) 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 $1830-1850 \text{ кг/м}^3$ и наносят на высушенный до влажности не более 0,5 % полуфабрикат керамогранита, покрытый слоем ангоба. Заглазурованные образцы подвергают обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре $1200 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности 60 ± 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 $355-362 \text{ }^\circ\text{C}$ термостойкость покрытия, которая у состава прототипа оставляет $340-350 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

Таблица 2

Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы			прототип [4]
	1	2	3	
SiO ₂	39,04	36,52	34,06	36,76-38,52
Al ₂ O ₃	21,00	20,88	20,60	13,10-15,64
TiO ₂	0,10	0,09	0,08	0,06-0,08
Fe ₂ O ₃	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 ₂ O	2,47	2,43	2,40	1,97-2,93
K ₂ O	2,37	2,36	2,35	1,86-2,91
B ₂ O ₃	1,29	1,08	0,86	0,93-1,48
CuO	2,79	5,58	8,37	3,29-5,15
ZrO ₂	0,73	0,60	0,48	0,52-0,83
MoO ₃	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, °С	1200±5			1200±5
Цвет покрытия	бирюзово-зеленый	темно-бирюзовый	темно-зеленый	черно-коричневый
Степень износостойкости	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, α · 10 ⁷ К ⁻¹	64,7	66,8	67,6	65,7-68,2
Истираемость, г/см ²	0,010	0,008	0,006	0,08-0,010
Блеск, %	24	21	15	100
Термостойкость, °С	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 C1 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).