

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15539

(13) С1

(46) 2012.02.28

(51) МПК

C 03C 8/12 (2006.01)

(54) ФРИТТОВАННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ГЛУШЕНОЙ ГЛАЗУРИ

(21) Номер заявки: а 20101442

(22) 2010.10.07

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

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Баранцева Светлана Евгеньевна; Позняк Анна Ивановна; Шульгович Наталья Викторовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ЛЕВИЦКИЙ И.А. и др. Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия III. Химия и технология неорганических веществ, Вып. XVII, 2009. - С. 17-22.

ВУ 11672 С1, 2009.

ВУ 12889 С1, 2010.

ВУ 4589 С1, 2002.

ВУ 4028 С1, 2001.

GB 2080790 А, 1982.

SU 1658593 А1, 1996.

(57)

Фриттованная составляющая глушеной глазури, содержащая SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , CaO , K_2O и Na_2O , отличающаяся тем, что дополнительно содержит TiO_2 и Fe_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	65,34-68,01
Al_2O_3	2,80-7,49
B_2O_3	8,14-8,48
MgO	2,44-2,54
CaO	8,12-13,28
K_2O	2,20-2,68
Na_2O	1,99-5,99
TiO_2	0,09-0,11
Fe_2O_3	0,13-0,17.

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении глазурованных керамических плиток для полов, которые обжигаются при 1160 ± 10 °С при скоростных режимах на поточно-конвейерных линиях.

Основным требованием, предъявляемым к покрытиям, является высокая износостойкость, которая достигается рациональным сочетанием компонентов сырьевой композиции, составляющими которой являются фриттованная и нефриттованная части, что в итоге обеспечивает формирование высокоизносостойчивого стеклокристаллического полуфриттованного покрытия.

При этом весьма актуальным является снижение количества фриттованной составляющей и температуры ее варки за счет полного выведения тугоплавкого компонента из ее состава, что обеспечит экономию топливно-энергетических затрат на высокотемпературную технологическую операцию синтеза стекла.

BY 15539 C1 2012.02.28

Известна [1] фриттованная цирконийсодержащая составляющая для глушеной полуфриттованной глазури, которая содержит, мас. %: SiO_2 46,67-52,25; Al_2O_3 12,89-13,74; Fe_2O_3 0,41-0,44; B_2O_3 9,10-10,11; CaO 6,98-8,43; MgO 0,26-0,28; K_2O 2,22-2,53; ZrO_2 12,57-13,10; Na_2SiF_6 2,26-2,75.

Недостатком вышеуказанной фритты является высокое содержание тугоплавкого диоксида циркония (12,57-13,10) % и, соответственно, повышенная температура (более 1550 °C) ее синтеза.

Кроме того, температурный коэффициент линейного расширения вышеуказанной фритты и керамической основы значительно отличаются (до 50 %), а поскольку количество фриттованной составляющей достигает 45-55 мас. %, это может привести к образованию волосяных трещин покрытия, так называемого цека.

Из-за летучести фтора не может быть достигнута постоянная степень глушения, а главное, он является токсичным экологически небезопасным компонентом.

Известна [2] цирконийсодержащая фриттованная составляющая, включающая мас. %: SiO_2 45,06; Al_2O_3 8,78; CaO 11,48; MgO 3,06; B_2O_3 19,15; ZrO_2 6,56; ZnO 1,84; BaO 4,13.

Недостатками данной фритты являются высокое (19,15 мас. %) содержание B_2O_3 , для введения которого потребуется значительное количество дефицитной борной кислоты, и использование чрезвычайно опасного сырьевого компонента - углекислого бария, а также ZnO - компонента второго класса опасности.

Кроме этого, количество фриттованной части составляет 28-30 мас. % и она используется для синтеза покрытий низкотемпературным (950 °C) обжигом.

Известна [3] фритта для полуфриттованного глушеного покрытия, имеющая следующий состав, мас. %: SiO_2 44,67; Al_2O_3 5,61; B_2O_3 25,45; CaO 7,69; MgO 6,65; K_2O 2,08; Na_2O 1,10, п.п.п 6,75.

Однако большое количество оксида бора может отрицательно влиять на процесс глушения покрытия, стимулируя образование повышенного количества стекловидной фазы, увеличивающей показатели блеска и снижающей сопротивление истиранию, что нежелательно для покрытия плиток для полов.

Кроме того, содержание фритты в сырьевой композиции описанных покрытий составляет 30-31 мас. %, что увеличивает топливно-энергетические затраты при варке стекла и, соответственно, в общем процессе производства керамических плиток.

Наиболее близким по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является фриттованная составляющая, содержащая, мас. %: SiO_2 55,0; ZrO_2 12,5; ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$) 17,5; ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) 15, используемая как компонент сырьевой композиции глушеного высокоизносостойчивого полуфриттованного покрытия [4].

Однако содержание диоксида циркония в количестве 12,5 мас. % обуславливает высокую температуру синтеза фритты (1510-1520 °C), при этом присутствующие частицы непрореагировавшего циркона могут вызывать наличие поверхностных дефектов будущего покрытия в виде наколов, каменистых включений, что снижает износостойкость и ухудшает качество готовой продукции.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез технологичной фриттованной составляющей глушеной глазури со сниженной температурой синтеза, высокими показателями физико-химических свойств, а также снижение ее количества в глазурной шихте.

Решение поставленной задачи достигается тем, что фриттованная составляющая глушеной глазури включает SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , CaO , K_2O и Na_2O и отличается тем, что дополнительно содержит TiO_2 и Fe_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 65,34-68,01, Al_2O_3 2,80-7,49, B_2O_3 8,14-8,48, MgO 2,44-2,54, CaO 8,12-13,28, K_2O 2,20-2,68, Na_2O 1,99-5,99; TiO_2 0,09-0,11, Fe_2O_3 0,13-0,17.

Вышеуказанное соотношение компонентов фриттованной составляющей с дополнительным содержанием оксидов титана и железа позволит снизить температуру синтеза

ВУ 15539 С1 2012.02.28

стекла и эффективно использовать ее при получении стеклокристаллических покрытий, интенсифицируя процесс глазурирования. Данные по вышеприведенному соотношению компонентов фритты в литературе отсутствуют.

Для приготовления фритты использовались следующие сырьевые компоненты: песок кварцевый, доломит, каолин, сода кальцинированная, мел, поташ, кислота борная.

Составы заявляемой фритты и прототипа приведены в табл. 1; технологические характеристики и физико-механические свойства - в табл. 2.

Таблица 1

Оксидный химический состав заявляемых фритт и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, %			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
SiO ₂	65,34	66,67	68,01	55,00
ZrO ₂	-	-	-	12,50
Al ₂ O ₃	7,49	5,10	2,80	5,00
B ₂ O ₃	8,14	8,31	8,48	5,00
MgO	2,44	2,49	2,54	7,50
CaO	8,12	10,70	13,28	10,00
K ₂ O	2,20	2,48	2,68	1,00
Na ₂ O	5,99	3,99	1,99	4,00
TiO ₂	0,11	0,10	0,09	-
Fe ₂ O ₃	0,17	0,15	0,13	-

Таблица 2

Технологические и физико-химические свойства заявляемых фритт и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
Температура, °С	1430 ± 10	1430 ± 10	1430 ± 10	1520 + 10
Визуальная оценка качества фритты	Однородная, прозрачная	Однородная, прозрачная	Однородная, прозрачная	Неосветленная, с частицами непровара
Температура начала размягчения, °С	560	580	590	650-660
ТКЛР, α·10 ⁷ , К ⁻¹	62,4	61,6	61,2	61,5-61,8
Микротвердость, МПа	5400	5410	5400	5400

Отдозированные компоненты шихты для варки фриттованной составляющей смешиваются, затем варится стекло при температуре 1430 ± 10 °С, расплав выливается в холодную воду с целью получения стеклогранулята, который сушится при температуре 100 ± 5 °С и измельчается до остатка на сите № 0063 не более 0,1 %.

Остальные примеры выполняют аналогично.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, синтезированные фритты хорошо провариваются, осветляются, образуя прозрачные, однородные стекла, которые легко гранулируются. Они имеют показатели микротвердости и ТКЛР на уровне цирконийсодержащего прототипа, а температура начала размягчения на 60-100 °С ниже, что способствует более активному глазурированию будущего покрытия.

Отличительной особенностью предлагаемой фритты является снижение температуры синтеза на 80-100 °С, что достигается исключением из состава тугоплавкого диоксида циркония и в конечном итоге сокращает топливно-энергетические затраты на процесс получения готовой продукции.

ВУ 15539 С1 2012.02.28

Кроме этого, пониженная температура начала размягчения, свидетельствующая о большей легкоплавкости заявляемого объекта, позволит сократить количество фриттованной составляющей в сырьевой композиции глушеного покрытия без ущерба для процесса глазурирования и прочности сцепления глазурного слоя с керамической основой.

Разработанные составы фритт были использованы в качестве компонента сырьевой композиции глушеного износостойкого покрытия, которое синтезировано в условиях ОАО "Керамин" при скоростном обжиге в поточно-конвейерной печи с положительными результатами и рекомендованы для более масштабных испытаний с целью внедрения в производство.

Изобретение может быть использовано на ОАО "Керамин", ОАО "Березастройматериалы" Республики Беларусь и родственных предприятиях, выпускающих износостойкие керамические плитки для полов.

Источники информации:

1. А.с. СССР 763282, МПК³ С 03С 9/00, 1980.
2. А.с. СССР 1493628, МПК⁴ С 03С 8/04, 1989.
3. А.с. СССР 1658593, МПК⁴ С 04В 41/86, 1996.
4. Левицкий И.А. и др. Процессы формирования полуфриттованных износостойких цирконийсодержащих покрытий керамических плиток для полов. Труды БГТУ. Сер. Химия и технология неорганических веществ. Вып. XVII, 2009. - С. 17-22 (прототип).