

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15607

(13) С1

(46) 2012.04.30

(51) МПК

C 03C 8/20 (2006.01)

C 04B 41/86 (2006.01)

(54)

ОКРАШЕННАЯ ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20101441

(22) 2010.10.07

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

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Баранцева Светлана Евгеньевна; Позняк Анна Ивановна; Головенчик Роман Владимирович (ВУ)

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

(56) RU 2298530 С2, 2007.

RU 2322411 С1, 2008.

SU 1658593 А1, 1996.

ЛЕВИЦКИЙ И.А. и др. Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии. Тез. докл. 7-й междунар. науч.-тех. конф. - Гродно, 2007. - С. 59-60.

ВУ 11672 С1, 2009.

ВУ 4589 С1, 2002.

JP 2007284279 А, 2007.

(57)

Окрашенная полуфриттованная глазурь, содержащая SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , ZnO , K_2O и Na_2O , отличающаяся тем, что дополнительно содержит MnO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	41,93-43,54
TiO_2	1,36-1,55
Al_2O_3	19,20-21,19
B_2O_3	1,13-1,35
Fe_2O_3	6,73-7,73
MgO	7,09-8,02
CaO	11,11-12,67
ZnO	3,00-3,47
K_2O	1,17-1,68
Na_2O	1,92-2,09
MnO_2	0,50-1,50.

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении износостойких керамических плиток для полов скоростным однократным обжигом на поточно-конвейрных линиях продолжительностью 46 ± 2 мин с максимальной температурой 1160 ± 10 °С.

Данный тип плиток является востребованным, а расширение цветовой палитры за счет обеспечения красно-коричневых, темно-коричневых и шоколадных тонов покрытий при использовании дешевых природных окрашивающих компонентов взамен дорогостоящих пигментов наряду с обеспечением их износостойкости является актуальной задачей строительной индустрии.

BY 15607 C1 2012.04.30

Известна глушеная глазурь [1] состава, мас. %: SiO_2 50,2-60,5; Al_2O_3 12,4-17,0; B_2O_3 4,0-9,0; Fe_2O_3 0,1-2,5; CaO 12,0-22,0; MgO 0,3-2,4; Na_2O 0,8-5,5; K_2O 0,5-3,0.

К недостаткам указанной глазури относятся ограниченная цветовая палитра (от белого до кремового цвета), расширение которой возможно лишь при использовании дорогостоящих пигментов, а также значительное содержание в сырьевой композиции борокальциевой фритты (до 32 %), что увеличивает топливно-энергетические затраты при синтезе фритты и, соответственно, производстве продукции.

Кроме этого, высокое содержание CaO в составе глазури (до 22 %) даже при достаточной светорассеивающей способности повышает блеск покрытий за счет образующейся легкоплавкой натрийкальцийборосиликатной стекловидной фазы, вызывающей повышение блеска и снижение износостойкости.

Известна окрашенная глушеная глазурь [2] состава, мас. %: SiO_2 39,11; Al_2O_3 12,53; B_2O_3 8,91; Fe_2O_3 21,58; FeO 7,31; CaO 0,74; MgO 4,12; Na_2O 3,85; K_2O 1,97; TiO_2 0,17.

Недостатком вышеуказанной глазури является нестабильность цвета покрытия за счет колебания соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала в печи при обжиге, а также непостоянство состава окрашивающей добавки - отхода отработанных катализаторов.

Содержание фритты 38/19 [2] в сырьевой композиции вышеуказанной составляет 35 %, а количество B_2O_3 во фриттованной составляющей 22,7 %, что связано с применением значительного количества дефицитного борсодержащего компонента.

Соотношение оксидов в вышеприведенной глазури предполагает образование большого количества стекловидной фазы, что, соответственно, приводит к снижению износостойкости.

Известна глазурь [3], содержащая, мас. %: SiO_2 46,70-50,23; Al_2O_3 5,79-11,25; B_2O_3 10,86-14,21; Fe_2O_3 0,1-0,4; CaO 5,21-10,1; MgO 0,41-2,25; Na_2O 1,45-4,02; K_2O 3,62-8,10; ZnO 2,48-7,60; ZrO_2 8,1-9,98; TiO_2 0,11-0,60.

К недостаткам данной глазури относится то, что ее окрашивание и достижение определенного цвета может быть обеспечено только введением соответствующих красителей, что вызывает увеличение себестоимости продукции.

Существенным недостатком вышеприведенного покрытия является высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) ($70,5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), который не согласуется с ТКЛР керамической основы и приводит к снижению термостойкости и ослаблению прочности сцепления "глазурь-керамика".

Известен состав окрашенной глазури [4], включающий, 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.

К недостаткам вышеприведенной глазури относится высокое содержание оксида цинка (7,7-18,0 %), вводимого не только дефицитным, но и опасным (2 класс опасности) компонентом - цинковыми белилами.

Кроме этого, значительное содержание тугоплавкого диоксида циркония (7,9 %) и соответственно высокая температура растекания ($953 \text{ }^\circ\text{C}$) повышают температуру глазурирования при обжиге.

Наиболее близким по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является окрашенная глазурь, 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 0,1-1,5; CaO 3,0-12,0; MgO 3,1-8,0; Na_2O 1,5-4,6; K_2O 3,0-8,0; ZnO 3,0-7,6; ZrO_2 3,0-7,9; TiO_2 0,1-0,6; пигмент 5,1-10,0 [5].

В качестве пигмента использовалось 5,1-10 мас. % базальта состава, SiO_2 42,0-54,0; Al_2O_3 17,0-21,0; ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$) 11,0-18,0; CaO 8,5-12,5; MgO 2,0-6,5, но при этом количестве пигмента обеспечиваются лишь цветовые оттенки слоновой кости.

Кроме того, содержание диоксида циркония в количестве до 7,9 % требует соблюдения температурно-временных параметров варки фритты ($1410 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 4 ч 30 мин), что увеличивает топливно-энергетические затраты при ее синтезе, а повышенная температура

BY 15607 C1 2012.04.30

растекания вызывает увеличение температуры обжига изделий. Высокое содержание B_2O_3 до 18 % удорожает стоимость глазури.

Данная глазурь является фриттованной, что исключает возможность ее использования для покрытия плиток для полов из-за недостаточной микротвердости и износостойкости, связанных со значительным количеством стекловидной фазы, образующейся в процессе формирования глазурного покрытия.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез стеклокристаллической бесциркониевой полуфриттованной глазури с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели микротвердости и износостойкости и расширение ее цветового диапазона за счет использования природного базальта, содержащего достаточное для окрашивания количества оксидов железа.

Решение поставленной задачи достигается тем, что окрашенная глазурь включает SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , ZnO , K_2O и Na_2O и отличается тем, что дополнительно содержит MnO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 41,93-43,54; TiO_2 1,36-1,55; Al_2O_3 19,20-21,19; B_2O_3 1,13-1,35; Fe_2O_3 6,73-7,73; MgO 7,09-8,02; CaO 11,11-12,67; ZnO 3,00-3,47; K_2O 1,17-1,68; Na_2O 1,92-2,09; MnO_2 0,5-1,5.

Вышеуказанное соотношение компонентов полуфриттованной глушеной глазури с дополнительным содержанием пиролюзита позволит стабилизировать валентное состояние железа в форме Fe_2O_3 , а отсутствие диоксида циркония позволит интенсифицировать процесс глазуриобразования за счет снижения температуры растекания глазури. Кроме этого, проектируемые кристаллические фазы (корунд $\alpha-Al_2O_3$; магнетит Fe_3O_4 ; гематит Fe_2O_3 ; анортит $CaAl_2Si_2O_8$,) обеспечат повышенную микротвердость и износостойкость покрытия. Данные по вышеприведенному соотношению компонентов фритты в литературе отсутствуют.

Для приготовления глазури использовались, мас. %: природный базальт 40,0-46,5; доломит 13,5-18,0; фритта 20,0-22,0; каолин 3,5-4,5; глина огнеупорная 3,5-4,5; цинковые белила 2,5-3,5; глинозем 6,97-8,99; пиролюзит 0,51-1,53.

Природный базальт имеет следующий состав, %: SiO_2 48,73, TiO_2 2,83, Al_2O_3 15,13, Fe_2O_3 16,87, MgO 4,38, CaO 8,53, R_2O 3,53.

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

Таблица 1

Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, %			
	Заявляемые составы			Прототип [5]
	1	2	3	
SiO_2	43,54	42,39	41,93	48,1
TiO_2	1,55	1,42	1,36	0,10
ZrO_2	-	-	-	4,40
Al_2O_3	21,19	21,16	19,20	6,00
B_2O_3	1,13	1,22	1,35	12,14
Fe_2O_3	7,73	7,08	6,73	0,54
MgO	7,09	7,35	8,02	3,10
CaO	11,11	11,82	12,67	7,20
ZnO	3,00	3,35	3,47	6,40
K_2O	1,17	1,29	1,68	4,02
Na_2O	1,99	1,92	2,09	1,60
MnO_2	0,50	1,00	1,50	-

Приготовление глазурных суспензий из отдозированных компонентов глазурной шихты проводилось путем мокрого помола, составляющих при влажности 38 ± 1 %. Продол-

ВУ 15607 С1 2012.04.30

жителиность помола до остатка на сите № 0063 не более 0,2-0,3 % составляла 20 мин, соотношение мелющих тел и материала 1:1,4. Глазурь наносилась на полуфабрикат отпрессованной керамической плитки методом полива с помощью фильеры с зазором 0,3 мм. После нанесения глазури производилась подсушка в сушильном шкафу при температуре 150 °С до остаточной влажности не более 0,5 %. Затем обжигалась на линии FMS-2850 при максимальной температуре 1160 ± 10 °С, продолжительность обжига 46 ± 2 мин.

Таблица 2

Технологические и физико-химические свойства заявляемых фритт и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип [5]
	1	2	3	
Температура растекания, °С	860±10	860±10	860±10	989
Цвет покрытия	красно-коричневый	шоколадный	темно-коричневый	слоновой кости
Цветовой тон, λ, нм	582	586	590	-
Отражение, %	1,23	1,35	1,58	-
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹	65,2	64,5	63,4	65
Микротвердость, МПа	9240	9220	9200	7200-7500
Степень износостойкости	3-4	3-4	3-4	2 (прогнозная)

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, температура растекания заявляемых составов на 125-130 °С ниже, а микротвердость на 2000 МПа выше чем у прототипа. Синтезированные глазури имеют матовую фактуру поверхности, стабильный цветовой тон, хорошо заглушены, что обеспечивает высокие декоративно-эстетические характеристики и расширяет диапазон применения керамической плитки за счет комбинации плиток различных цветов при формировании ковровых покрытий.

Отличительной особенностью предлагаемой полуфриттованной глазури является высокая степень износостойкости - 4, что увеличит срок службы плиток для пола в условиях интенсивного движения людского потока. Использование природного базальта как сырьевого и окрашивающего компонента значительно удешевит стоимость готовых изделий.

Разработанные составы глазури были апробированы 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 916459, МПК С 03С 9/00, 1982.
2. Лисачук Г.В. и др. Стеклокристаллические покрытия по керамике.
3. Лисачук Г.В. и др. - Харьков: НТУ "ХПИ", 2008. - С. 361, 373-375.
4. RU 2189951, МПК С 03С 8/04, 2000.
5. RU 2243173, МПК С 03С 8/20; С 04В 41/86, 2004.
6. RU 2298530, МПК С 03С 8/14; С 04В 41/86, 2007 (прототип).