

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15609**

(13) **С1**

(46) **2012.04.30**

(51) МПК

С 04В 41/86 (2006.01)

(54) **СЫРЬЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ НЕФРИТТОВАННОЙ ГЛАЗУРИ**

(21) Номер заявки: а 20101610
(22) 2010.11.11
(71) Заявители: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)
(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Баранцева Светлана Евгеньевна (ВУ)
(73) Патентообладатели: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1025676 А, 1983.
ВУ 9755 С1, 2007.
ВУ 10484 С1, 2008.
RU 2103245 С1, 1998.
BG 40387 А, 1986.
BG 35527, 1984.
JP 60-186441 А, 1985.

(57)

Сырьевая композиция нефриттованной глазури, содержащая пегматит, глинозем и песок кварцевый, отличающаяся тем, что дополнительно содержит отходы обогащения железистых кварцитов, доломит и каолин при следующем соотношении компонентов, мас. %:

пегматит	5,0-27,5
глинозем	7-13
песок кварцевый	8-12
отходы обогащения железистых кварцитов	45-60
доломит	2,5-10,0
каолин	4-6.

Изобретение относится к составам нефриттованных глазурей и может быть использовано в промышленности строительных материалов, а именно в производстве плиток для полов на поточно-конвейерных линиях скоростного обжига при температуре 1150 ± 10 °С в течение 45 ± 2 мин.

В настоящее время весьма перспективным является получение данного типа плиток, поскольку процесс фриттования весьма энергоемок, а снижение количества фритты или использование нефриттованных глазурей позволит снизить их стоимость и, соответственно, стоимость керамических плиток. Кроме того, использование в сырьевых композициях отходов производства как составляющего компонента шихты и одновременно окрашивающего вносит существенный вклад в решение проблемы ресурсосбережения.

Известна сырьевая композиция [1] состава, мас. %: арагацкий перлит 35,7-37,5; песок кварцевый 18,7-19,6; каолин 7,3-9,0; доломит 2,8-3,8; мел 13,0-14,2; углекислый барий 4,2-5,0; цирконовый концентрат 14,0-15,0.

Химический состав покрытия, полученного из данной композиции, представлен оксидами, мас. %: SiO₂ 59,79-61,06; Al₂O₃ 10,22-10,47; CaO 10,36-10,64; MgO 1,53-2,06; ZrO₂ 10,03-10,85; Na₂O 1,53-1,60; K₂O 1,16-1,22; BaO 3,64-4,06.

ВУ 15609 С1 2012.04.30

К недостаткам указанной сырьевой композиции относится достаточно высокое содержание карбоната бария - чрезвычайно опасного вещества (первый класс опасности). Кроме того, содержание цирконового концентрата, который является тугоплавким компонентом, составляет 14-15 мас. %, что повышает температуру размягчения (940-960 °С) и, соответственно, температуру обжига (1200-1230 °С) и удорожает процесс производства глазурей.

Невысокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) вышеуказанной глазури ($(48,4-50,1) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ограничивает ее применение в качестве покрытия керамических плиток для полов ввиду несоответствия с ТКЛР керамической основы.

Кроме того, для придания белой глушеной глазури, полученной из вышеуказанной композиции, декоративно-эстетических и цветовых характеристик, необходимо вводить значительное количество дорогостоящих красителей или пигментов.

Известна сырьевая композиция окрашенной нефриттованной глазури [2] состава, мас. %: каолин 4-5,5; перлит 33,0-37,0; стеклорой 33,5-35,0; глинозем 0,5-5,5; цирконовый концентрат 5,5-11,0; оксид цинка 6-7,5; отходы алюмохромового катализатора 3,0-13,0.

Полученное из вышеуказанной композиции покрытие, имеющее химический состав, мас. %: SiO_2 54,16-58,51; Al_2O_3 14,33-17,45; Fe_2O_3 0,42-0,47; CaO 2,88-3,10; MgO 1,34-1,46; ZrO_2 3,87-7,63; Na_2O 6,29-6,50; K_2O 1,57-1,78; Cr_2O_3 0,31-1,75; SO_3 0,17-0,20; ZnO 6,10-7,73, отличается многокомпонентностью и высоким содержанием оксида цинка - высокоопасного вещества (второй класс опасности).

Недостатком глазури, получаемой из вышеуказанной композиции, является высокая температура плавления отходов алюмохромового катализатора (1580 °С), связанная с его химическим составом, представленным оксидами, мас. %: Al_2O_3 80; CrO_3 20. Это может привести к укрупнению кристаллической структуры и снижению ее механической прочности.

Существенным недостатком вышеприведенного покрытия является высокий температурный коэффициент линейного расширения ($69,6 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), который не согласуется с ТКЛР керамической основы ($(50-60) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) и не обеспечивает необходимой прочности сцепления в системе "глазурь-керамика", что приводит к снижению термостойкости.

Кроме этого, температура обжига покрытий составляет 980-1020 °С, что делает невозможным использование их для вышеуказанной цели.

Наиболее близкой по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является сырьевая композиция нефриттованной глазури для орнаментированных плиток для полов [3], включающая, мас. %: кварцевый песок 3,5-15,8; глинозем технический или глину огнеупорную 10,0-16,6; датолитовый концентрат 43,5-46,8; стеклорой оконный или тарный 3,0-10,0; перлит или пегматит 15,8-22,0; цирконовый концентрат 2,0-7,0.

Глазурное глушеное матовое покрытие из вышеуказанной сырьевой композиции имеет следующий химический состав, мас. %: SiO_2 51,48-58,0; Al_2O_3 8,87-9,45; TiO_2 0,31-0,4; Fe_2O_3 1,45-1,66; CaO 17,15-22,86; MgO 0,29-0,48; ZrO_2 1,76-3,57; Na_2O 1,68-2,13; K_2O 0,88-0,97; V_2O_5 6,97-9,7.

Существенным недостатком вышеприведенной композиции является высокое содержание плавней как первого (пегматит), так и второго рода (датолитовый концентрат, стеклорой и перлит), что, с одной стороны, способствует уменьшению температуры обжига изделий до 1040-1050 °С, но с другой - за счет образования большого количества стекловидной фазы вызывает снижение микротвердости и, соответственно, износостойкости получаемого покрытия, составляющей $0,03 \text{ г/см}^2$.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез окрашенной нефриттованной глазури с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели микротвердости и износостойкости, расширение ее цветового диапазона за счет использования отходов обогащения железистых кварцитов.

Решение поставленной задачи достигается тем, что сырьевая композиция нефриттованной глазури включает пегматит, глинозем и песок кварцевый и отличается тем, что до-

ВУ 15609 С1 2012.04.30

полнительно содержит отходы обогащения железистых кварцитов, доломит и каолин при следующем соотношении компонентов, мас. %: пегматит 5,0-27,5; глинозем 7-13; песок кварцевый 8-12; отходы обогащения железистых кварцитов 45-60; доломит 2,5-10,0; каолин 4-6.

Вышеуказанное соотношение компонентов обусловит формирование проектируемых кристаллических фаз (гематит, анортит, авгит), рациональное сочетание которых позволит не только получить высокоизносостойчивое покрытие, но и расширить цветовую палитру за счет применения отходов обогащения железистых кварцитов, которые выполняют одновременно функции сырьевого компонента композиции и в то же время окрашивающего. Отсутствие тугоплавких цирконийсодержащих компонентов и использование отходов обогащения позволит сократить затраты на производство глазури, делает ее цвет более интенсивным, повышая значение цветовых характеристик.

Данные по вышеуказанному соотношению компонентов сырьевой композиции нефритгованной глазури, а также по использованию отходов обогащения железистых кварцитов в литературе отсутствуют.

Применяемые отходы обогащения железистых кварцитов Околовского месторождения Республики Беларусь имеют следующий химический состав, мас. %: SiO₂ 51,6; Al₂O₃ 6,47; TiO₂ 0,23; Fe₂O₃ 9,91; CaO 6,93; MgO 4,37; Na₂O 1,1; K₂O 0,45; FeO 16,37; MnO 0,14; P₂O₅ 0,18; ппп 2,25.

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

Таблица 1

Состав заявляемой сырьевой композиции нефритгованной глазури и прототипа

Компоненты	Содержание оксидов, %			
	Заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
Пегматит	5,0	20,0	27,5	15,8-22,0
Песок кварцевый	8,0	10,0	12,0	3,5-15,8
Глина огнеупорная или глинозем	13,0	10,0	7,0	10,0-16,6
Доломит	10,0	5,0	2,5	-
Каолин	4,0	5,0	6,0	-
Отходы обогащения железистых кварцитов	60,0	50,0	45,0	-
Стеклобой оконный или тарный	-	-	-	3,0-10,0
Цирконовый концентрат	-	-	-	2,0-7,0
Датолитовый концентрат	-	-	-	43,5-46,8

Приготовление глазурных суспензий из отдозированных компонентов сырьевой композиции проводилось путем совместного мокрого помола составляющих до остатка на сите № 0063 не более 0,1-0,2 %, влажность шликера составляла 35-37 %, плотность - (1,56-1,60) г/см³. 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. Расход глазури на одну плитку составляет 34-35 г. После нанесения глазури производилась подсушка в сушильном шкафу при температуре 150 °С до остаточной влажности не более 0,5 %. Затем образцы обжигались на поточно-конвейерной линии FMS-2850 (Италия) при максимальной температуре 1150±10 °С, продолжительность обжига 45±2 мин.

Остальные примеры выполнялись аналогично.

Покрытия, полученные из заявляемых сырьевых композиций, имеют следующий химический состав, мас. %: SiO₂ 47,95-56,28; Al₂O₃ 16,08-20,57; TiO₂ 0,14-0,18; Fe₂O₃ 4,35-6,45; FeO 7,14-10,51; CaO 7,55-10,02; MgO 2,55-5,12; Na₂O 0,88-1,26; K₂O 0,71-2,07; P₂O₅ 0,08-0,11.

**Технологические и физико-химические свойства покрытий
из заявляемых сырьевых композиций и прототипа**

Свойства	Показатели свойств			Прототип [3]
	Заявляемые составы			
	1	2	3	
Температура обжига, °С	1150±10	1150±10	1150±10	1140-1050
Цвет покрытия и цветовое обозначение по атласу*	Темно-коричневый (17,0 - 2/6)	Красно-коричневый, темный (18,0 - 2/2)	Красно-коричневый, темный (18,0 - 2/2)	Светлый, слоновой кости
Фактура поверхности	Матовая, шелковистая	Матовая, шелковистая	Матовая, шелковистая	Матовая
Блеск, %	5	6	6	-
Цветовой тон, λ, нм	567	572	572	-
Отражение, %	12-14	5-6	5-6	-
ТКЛР, α·10 ⁷ , К ⁻¹	58,1	60,15	60,4	62,2-66,0
Микротвердость, МПа	8900	9255	9100	7100-7200
Степень износостойкости	3	3	3	2 (прогнозная)
Потери при истирании, г/см ²	Менее 0,014	Менее 0,014	Менее 0,014	0,030
Морозостойкость, циклы	130	140	135	118-137

* 1000-цветный атлас ВНИИ им. Д.И.Менделеева.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, заявляемые сырьевые композиции не содержат дефицитных составляющих (цирконовый и датолитовый концентрат), а использование отходов обогащения железистых кварцитов в качестве сырьевого и одновременно окрашивающего компонента позволяет расширить цветовую палитру выпускаемых плиток для полов и снизить себестоимость продукции.

Глазури, полученные из заявляемых композиций (табл. 2), отличаются более высокой микротвердостью (на 22-25 %), имеют в 2 раза меньшие потери при истирании, отвечающие 3 степени износостойкости, при этом они характеризуются матовой, шелковистой фактурой и насыщенным цветовым тоном.

Разработанные составы глазури были апробированы в условиях ОАО "Керамин" на поточно-конвейерных линиях скоростного обжига при температуре 1150±10 °С в течение 45±2 мин с положительными результатами и рекомендованы для более масштабных испытаний с целью внедрения в производство.

Изобретение может быть использовано на ОАО "Керамин", ОАО "Березастройматериалы" и родственных предприятиях керамической промышленности Республики Беларусь.

Источники информации:

1. А.с. СССР 557063, МПК С 03С 9/00, 1977.
2. А.с. СССР 1567557, МПК С 04В 41/86, 1990.
3. А.с. СССР 1025676, МПК С 03С 9/00, 1983 (прототип).