

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16114**

(13) **С1**

(46) **2012.08.30**

(51) МПК

C 03C 8/20 (2006.01)

C 04B 41/86 (2006.01)

(54)

ПОЛУФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20110222

(22) 2011.02.22

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

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Баранцева Светлана Евгеньевна;
Останина Мария Александровна
(ВУ)

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

(56) RU 2298530 C2, 2007.

SU 1351910 A1, 1987.

SU 1658593 A1, 1996.

SU 1328322 A1, 1987.

JP 2002-060247 A.

EP 0402007 A1, 1990.

EP 1067099 A1, 2001.

EP 0509792 A2, 1992.

(57)

Полуфриттованная глазурь, содержащая SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O и Na_2O , отличающаяся тем, что дополнительно содержит FeO и MoO_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	41,25-48,77
TiO_2	0,10-0,26
Al_2O_3	16,49-21,76
B_2O_3	1,08-1,60
Fe_2O_3	0,18-0,24
MgO	6,36-8,12
CaO	9,42-13,65
K_2O	0,62-1,94
Na_2O	1,90-2,56
FeO	9,6-12,6
MoO_3	0,5-1,0.

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении глазурованных износостойких керамических плиток скоростным однократным обжигом на поточно-конвейерных линиях продолжительностью 46 ± 2 мин при максимальной температуре 1160 ± 10 °С, используемых для настила полов в объектах промышленного и гражданского строительства.

Данный тип плиток является востребованным, а расширение цветовой палитры за счет обеспечения красно-коричневых тонов покрытий при использовании в качестве окрашивающего компонента отходов с повышенным содержанием оксидов железа взамен дорогостоящих пигментов является актуальной задачей строительной индустрии.

ВУ 16114 С1 2012.08.30

ВУ 16114 С1 2012.08.30

Известен состав окрашенного глушеного покрытия [1], 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, который отличается многокомпонентностью и высоким содержанием оксида цинка.

Сырьевая композиция для его получения включает, мас. %: каолин 4,0-5,5; перлит 33,0-37,0; стеклобой 33,5-35,0; глинозем 0,5-5,5; цирконовый концентрат 5,5-11,0; оксид цинка 6,0-7,5, который является высокоопасным веществом (второй класс опасности); отходы алюмохромового катализатора 3,0-13,0.

Недостатком этого покрытия является высокая температура плавления отходов алюмохромового катализатора (1580 °С), связанная с его химическим составом, представленным оксидами, мас. %: Al_2O_3 80; Cr_2O_3 20, что требует введения в качестве фритты до 35 % стеклобоя. Кроме этого, температура обжига покрытий составляет 980-1020 °С, что делает невозможным использование их для вышеуказанной цели.

Известна глушеная глазурь [2] 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 мас. %), что увеличивает топливно-энергетические затраты при использовании ее в таком количестве в процессе производства продукции.

Кроме этого, температура обжига глазури, составляющая 1060-1080 °С, и узкий интервал наплавления обуславливают невозможность ее использования для целей, указанных в настоящем изобретении.

Известна окрашенная глушеная глазурь [3] 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 высокое содержание фритты 38/19 [3] в сырьевой композиции, составляющее 35 мас. %, количество B_2O_3 в ней - 22,7 мас. %, что обуславливает применение значительного количества дефицитного борсодержащего компонента, а соотношение стеклообразующих оксидов в вышеприведенной глазури предполагает образование большого количества стекловидной фазы, что, соответственно, вызовет снижение износостойкости.

Известна полуфриттованная глазурь [4], 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.

Недостатком данной глазури является необходимость ее окрашивания, и достижение определенного цвета обеспечивается только введением дорогостоящих красителей, что вызывает увеличение себестоимости продукции.

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

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 используется 5,1-10 мас. % базальта состава, мас. %: 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 светло-коричневых тонов.

Однако содержание диоксида циркония в количестве до 7,9 мас. % требует соблюдения температурно-временных параметров варки фритты (1410 °С с выдержкой 4 ч 30 мин), что увеличивает топливно-энергетические затраты при ее синтезе, а повышенная

температура растекания вызывает увеличение температуры обжига изделий. Повышенное содержание V_2O (до 18 мас. %) удорожает стоимость глазури.

Кроме этого, глазурь является фриттованной, что ограничивает 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 окрашенной полуфриттованной глазури красно-коричневого цвета с заданным фазовым составом, обеспечивающим высокие показатели микротвердости и износостойкости с использованием отходов обогащения железистых кварцитов в качестве сырьевого и одновременно окрашивающего компонента глазурной шихты.

Решение поставленной задачи достигается тем, что полуфриттованная глазурь включает SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O и Na_2O и отличается тем, что дополнительно содержит FeO и MoO_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 41,25-48,77; TiO_2 0,10-0,26; Al_2O_3 16,49-21,76; V_2O_3 1,08-1,60; Fe_2O_3 0,18-0,24; MgO 6,36-8,12; CaO 9,42-13,65; K_2O 0,62-1,94; Na_2O 1,90-2,56; FeO 9,6-12,6; MoO_3 0,5-1,0.

Вышеуказанное соотношение компонентов полуфриттованной глушеной глазури с дополнительным содержанием оксида железа (II) и оксида молибдена (VI) обеспечит необходимый цвет покрытия, интенсифицирует процесс глазуриобразования за счет образующихся при наплавлении покрытий легкоплавких молибдатов кремния и алюминия, а также обусловит формирование кристаллических фаз (магнетита - Fe_3O_4 ; гематита - $\alpha-Fe_2O_3$; анортита - $CaAl_2Si_2O_8$ и маггемита - $\gamma-Fe_2O_3$) и, соответственно, повышенную микротвердость и износостойкость покрытия. Данные по вышеприведенному соотношению компонентов полуфриттованных покрытий в литературе отсутствуют.

Химический состав применяемой пробы отходов обогащения железистых кварцитов Новоселковского месторождения Гродненской области Республики Беларусь следующий, мас. %: SiO_2 52,16; Al_2O_3 6,41; CaO 5,82; MgO 4,41; Na_2O 3,85; FeO 27,05.

Для приготовления глазури использовались, мас. %: отходы обогащения железистых кварцитов 43,0-47,0; доломит 13,0-17,0; бесциркониевая фритта 16,0-24,0; каолин 2,5-3,5; глина огнеупорная 3,5-4,5; глинозем 9,0-9,5; полевой шпат 2,5-3,5; оксид молибдена 0,5-1,0.

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

Приготовление глазурных суспензий из отдозированных компонентов глазурной шихты проводилось путем их мокрого помола при влажности 38 ± 1 %. Продолжительность помола до остатка на сите № 0063 не более 0,2-0,3 % составляла 20 мин, соотношение мельющих тел и материала 1 : 1,4.

Глазурь наносилась на высушенный 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 °C до остаточной влажности не более 0,5 %, затем обжиг на линии FMS-2850 при максимальной температуре 1160 ± 10 °C продолжительностью 46 ± 2 мин.

Таблица 1

Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы			прототип [5]
	1	2	3	
SiO ₂	41,25	45,51	48,77	50,94
TiO ₂	0,10	0,17	0,26	0,4
ZrO ₂	-	-	-	4,4
Al ₂ O ₃	21,76	17,70	16,49	7,8
B ₂ O ₃	1,08	1,34	1,60	13,6
Fe ₂ O ₃	0,18	0,20	0,24	0,54
MgO	6,36	7,35	8,12	3,1
CaO	13,65	12,10	9,42	7,2
ZnO	-	-	-	6,4
K ₂ O	0,62	1,29	1,94	4,02
Na ₂ O	1,90	2,19	2,56	1,6
FeO	12,6	11,4	9,6	-
MoO ₃	0,50	0,75	1,00	-

Таблица 2

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [5]
	1	2	3	
Температура растекания, °С	850 ± 10	860 ± 10	865 ± 10	980
Цвет покрытия	Красно-коричневый	Красно-коричневый	Красно-коричневый	Светло-коричневый
Цветовой тон, λ, нм	582	582	582	-
Отражение, %	1,23	1,35	1,58	-
Блеск, %	14	20	27	-
ТКЛР, α·10 ⁷ , К ⁻¹	60,2	59,6	59,2	65
Твердость по Моосу	7	7	7	-
Микротвердость, МПа	8240	8200	8170	7200-7500
Степень износостойкости	3	3	3	Прогнозная 2

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, температура растекания заявляемых составов на 110-130 °С ниже, а микротвердость на 740-970 МПа выше, чем у прототипа, что обуславливает повышение степени износостойкости до 3. Синтезированные глазури имеют матовую фактуру поверхности, стабильный красно-коричневый цвет, хорошо заглушены, что обеспечивает высокие декоративно-эстетические характеристики и расширяет диапазон применения за счет комбинации плиток различных цветов при формировании ковровых покрытий.

Отличительной особенностью предлагаемой полуфриттованной глазури является возможность утилизации отходов обогащения железистых кварцитов и улучшения экологической ситуации в местах добычи и переработки железорудной породы. При масштабном выпуске керамических плиток, декорированных заявляемой глазурью, будет значительно снижаться их себестоимость за счет содержания в составе сырьевой композиции 43-47 мас. % отходов обогащения железистых кварцитов.

ВУ 16114 С1 2012.08.30

Разработанные составы глазури апробированы в условиях ОАО "Керамин" при скоростном обжиге в поточно-конвейерной печи с положительными результатами и рекомендованы для дальнейших испытаний с целью внедрения в производство.

Изобретение может быть использовано для декорирования керамической плитки, изготавливаемой на ОАО "Керамин", ОАО "Березастройматериалы" и других родственных предприятиях Республики Беларусь.

Источники информации:

1. А.с. СССР 1567557, МПК С 04В 41/86, 1990.
2. А.с. СССР 916459, МПК С 03С 9/00, 1982.
3. Лисачук Г.В. и др. Стеклокристаллические покрытия по керамике. - Харьков: НТУ "ХПИ". - 2008. - С. 361, 373-375.
4. RU 2189951, МПК С 03С 8/04, 2002.
5. RU 2298530, МПК С 03С 8/14, С 04В 41/86, 2007 (прототип).