

**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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , отличающаяся тем, что дополнительно содержит  $\text{FeO}$  и  $\text{MoO}_3$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$\text{SiO}_2$	41,25-48,77
$\text{TiO}_2$	0,10-0,26
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,49-21,76
$\text{B}_2\text{O}_3$	1,08-1,60
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,18-0,24
$\text{MgO}$	6,36-8,12
$\text{CaO}$	9,42-13,65
$\text{K}_2\text{O}$	0,62-1,94
$\text{Na}_2\text{O}$	1,90-2,56
$\text{FeO}$	9,6-12,6
$\text{MoO}_3$	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  $46 \pm 2$  мин при максимальной температуре  $1160 \pm 10$  °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

Известен состав окрашенного глушеного покрытия [1], мас. %:  $\text{SiO}_2$  54,16-58,51;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,33-17,45;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,42-0,47;  $\text{CaO}$  2,88-3,10;  $\text{MgO}$  1,34-1,46;  $\text{ZrO}_2$  3,87-7,63;  $\text{Na}_2\text{O}$  6,29-6,50;  $\text{K}_2\text{O}$  1,57-1,78;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,31-1,75;  $\text{SO}_3$  0,17-0,20;  $\text{ZnO}$  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. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  80;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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. %:  $\text{SiO}_2$  50,2-60,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,4-17,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  4,0-9,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1-2,5;  $\text{CaO}$  12,0-22,0;  $\text{MgO}$  0,3-2,4;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,8-5,5;  $\text{K}_2\text{O}$  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. %:  $\text{SiO}_2$  39,11;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,53;  $\text{B}_2\text{O}_3$  8,91;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  21,58;  $\text{FeO}$  7,31;  $\text{CaO}$  0,74;  $\text{MgO}$  4,12;  $\text{Na}_2\text{O}$  3,85;  $\text{K}_2\text{O}$  1,97;  $\text{TiO}_2$  0,17.

Недостатком вышеуказанной глазури является высокое содержание фритты 38/19 [3] в сырьевой композиции, составляющее 35 мас. %, количество  $\text{B}_2\text{O}_3$  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. %:  $\text{SiO}_2$  46,70-50,23;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,79-11,25;  $\text{B}_2\text{O}_3$  10,86-14,21;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1-0,4;  $\text{CaO}$  5,21-10,1;  $\text{MgO}$  0,41-2,25;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,45-4,02;  $\text{K}_2\text{O}$  3,62-8,10;  $\text{ZnO}$  2,48-7,60;  $\text{ZrO}_2$  8,1-9,98;  $\text{TiO}_2$  - 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. %:  $\text{SiO}_2$  41,0-54,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0-12,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  10,0-18,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1-1,5;  $\text{CaO}$  3,0-12,0;  $\text{MgO}$  3,1-8,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,5-4,6;  $\text{K}_2\text{O}$  3,0-8,0;  $\text{ZnO}$  3,0-7,6;  $\text{ZrO}_2$  3,0-7,9;  $\text{TiO}_2$  - 0,1-0,6; пигмент 5,1-10,0 [5].

В качестве пигмента используется 5,1-10 мас. % базальта состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  42,0-54,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17,0-21,0; ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{FeO}$ ) 11,0-18,0;  $\text{CaO}$  8,5-12,5;  $\text{MgO}$  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 глазурной шихты с дополнительным содержанием оксида железа (II) и оксида молибдена (VI) обеспечит необходимый цвет покрытия, интенсифицирует процесс глазурирования 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  $38 \pm 1$  %. 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  $1160 \pm 10$  °C продолжительностью  $46 \pm 2$  мин.

Таблица 1

**Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа**

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы			прототип [5]
	1	2	3	
SiO <sub>2</sub>	41,25	45,51	48,77	50,94
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,17	0,26	0,4
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	4,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,76	17,70	16,49	7,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,08	1,34	1,60	13,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	0,62	1,29	1,94	4,02
Na <sub>2</sub> O	1,90	2,19	2,56	1,6
FeO	12,6	11,4	9,6	-
MoO <sub>3</sub>	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 <sup>7</sup> , К <sup>-1</sup>	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).