

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22986**

(13) **С1**

(46) **2020.06.30**

(51) МПК

С 03С 8/04 (2006.01)

(54)

ГЛУШЕНАЯ ГЛАЗУРЬ

(21) Номер заявки: а 20180479

(22) 2018.11.23

(43) 2020.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Шиманская Анна Николаевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) SU 1119991 А, 1984.

ВУ 11592 С1, 2009.

RU 2329969 С1, 2008.

RU 2304115 С1, 2007.

SU 1004285, 1983.

ЛЕВИЦКИЙ И.А. и др. Новейшие дос-
тижения в области инновационного раз-
вития в химической промышленности и
производстве строительных материалов.
Материалы Международной научно-
технической конференции. - Минск,
2015. - С. 24-28.

(57)

Глушенная глазурь, включающая SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , B_2O_3 , ZrO_2 , K_2O , MgO , **отли-
чающаяся** тем, что дополнительно содержит ZnO и Fe_2O_3 при следующем соотношении
компонентов, мас. %:

SiO_2	46,84-60,15
Al_2O_3	4,15-8,12
CaO	4,06-6,18
Na_2O	3,00-5,05
B_2O_3	12,00-16,07
ZrO_2	7,55-8,54
K_2O	3,20-5,00
MgO	0,03-0,05
ZnO	4,00-5,85
Fe_2O_3	0,06-0,10.

Изобретение относится к составам фриттованных глушенных глазурей и может быть
использовано в керамической промышленности для майоликовых изделий хозяйственного
назначения, контактирующих с пищевыми продуктами.

Требованиями СанПиН 13-3 Республики Беларусь 2014 г. "Требования к миграции
химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми про-

дуктами" и Государственными нормами "Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами", утвержденными постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 30.12.2014 г., № 2.3.3. 10-15-64-2005 нормируется миграция из глазурных покрытий бора, алюминия, цинка и других вредных веществ в модельные среды, имитирующие пищевые жидкости.

Известен состав глушеной глазури [1], используемой для покрытия изделий декоративного и хозяйственного назначения, а также керамических плиток, включающий, мас. %: SiO_2 46,70-50,23; Al_2O_3 5,79-11,25; B_2O_3 10,86-14,31; Fe_2O_3 0,10-0,40; CaO 5,21-10,10; MgO 0,41-2,25; Na_2O 1,45-4,02; K_2O 3,62-8,10; ZnO 2,48-7,60; ZrO_2 8,10-9,98; TiO_2 0,11-0,60. Глазурь характеризуется достаточной белизной, составляющей 80-90 %. Сравнительно высокое значение ТКЛР покрытия, составляющее $70,5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, не обеспечивает его достаточную термостойкость. Данные по миграции вредных веществ в пищевые среды из покрытия в описании к патенту отсутствуют.

Известна глазурь [2] для глазурования плоских керамических изделий со светлым и темным черепком, включающая следующие компоненты, мас. %: B_2O_3 13,13-17,50; Al_2O_3 6,60-8,20; ZrO_2 9,87-10,75; CaO 4,44-7,09; Na_2O 4,00-7,10; K_2O 2,45-2,57; ZnO 5,94-7,67; Fe_2O_3 0,25-0,30; MgO 0,25-0,38; SiO_2 - остальное. Глазурь характеризуется высокой степенью белизны, составляющей 87-92 %. Однако глазурь неприемлема для обжига майоликовых изделий, т.к. имеет низкую температуру формирования покрытия, составляющую 800-840 °С при недостаточной для данных изделий продолжительности обжига - 20-26 мин.

Известна также глушенная глазурь [3] для глазурования художественных керамических изделий из красножгущихся глин и фаянсовых облицовочных плиток, содержащая, мас. %: SiO_2 42,6-46,0; Al_2O_3 7,0-8,8; Fe_2O_3 0,2-0,5; CaO 4,0-5,9; MgO 2,5-3,8; Na_2O 2,8-3,4; K_2O 2,0-2,8; B_2O_3 18,0-19,5; ZnO 8,0-8,5; ZrO_2 2,9-3,4; TiO_2 3,0-3,4. Белизна и блеск глазури имеют сравнительно невысокие значения, которые составляют соответственно 87-88 % и 64-65 %, полученные в узком интервале обжига - 900-950 °С.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является глушенная глазурь [4], включающая, мас. %: SiO_2 48,0-56,4; Al_2O_3 3,0-5,0; CaO 2,5-8,0; Na_2O 2,8-3,4; B_2O_3 23,5; ZrO_2 4,5-10,0; K_2O 2,0-5,5; MgO 0,5-2,5; Li_2O 0,1-1,0.

Недостатками данного покрытия являются сравнительно низкая химическая стойкость и, как следствие, повышенная миграция вредных веществ в модельные растворы, имитирующие пищевые жидкости. Так, химическая стойкость к воде и уксусной кислоте CH_3COOH составляет соответственно 0,15-0,26 и 0,15-0,16 %, а потери массы в HCl 0,24-0,32 %.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез глазури с заданным химическим, фазовым составом и структурой, обеспечивающей и высокие показатели физико-химических свойств, и требуемую миграцию вредных веществ в модельные среды, имитирующие пищевые жидкости.

Решение поставленной задачи достигается тем, что глушенная глазурь включает SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , B_2O_3 , ZrO_2 , K_2O , MgO и отличается тем, что дополнительно содержит ZnO и Fe_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 46,84-60,15; Al_2O_3 4,15-8,12; CaO 4,06-6,18; B_2O_3 12,0-16,07; Na_2O 3,00-5,05; K_2O 3,20-5,00; ZrO_2 7,55-8,54; MgO 0,03-0,05; ZnO 4,00-5,85; Fe_2O_3 - 0,06-0,10.

Данные по приведенному содержанию и соотношению компонентов глазури с целью обеспечения требуемых характеристик покрытия в литературе нами не выявлены.

Вышеуказанное содержание компонентов и их соотношение обеспечивает формирование качественного глазурного покрытия. Для интенсификации процесса формирования глушеного покрытия, его структуры и фазового состава использовался оксид цинка, кото-

рый является стеклообразователем и стимулятором кристаллизации цирконий содержащих кристаллических фаз, принимающий активное участие в фазовых превращениях.

Особенностью заявляемой глазури является формирование ситаллоподобной структуры путем направленной объемной кристаллизации, обеспечиваемой в процессе обжига майоликовых изделий хозяйственного назначения, в результате чего достигаются высокая белизна и блеск покрытий, требуемые значения термостойкости, низкая степень миграции бора, алюминия и цинка. Согласно нормативам миграция алюминия регламентируется для водной вытяжки при 80 °С, бора - в 1 %-ный раствор уксусной кислоты; в водной вытяжке при 20 и 80 °С; цинка - в 2 %-ный раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % NaCl, а также 3 %-ный раствор молочной кислоты и 2 %-ный раствор лимонной кислоты и исчисляется в мг/дм³. Причем допустимые уровни миграции бора и алюминия во все среды составляют 0,5 мг/дм³, цинка 1,0 мг/дм³.

Синтез фритт осуществляют с использованием обогащенных природных материалов (кварцевый песок и мел), а также химикатов (глинозем, поташ, цинковые белила, борная кислота, сода кальцинированная). Сырьевые материалы высушивают до влажности не более 1 % и измельчают до зерен размером, не превышающих 1 мм.

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов, используемых для синтеза глазури

Наименование сырьевых материалов	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	MgO	ZnO	Потери при прокаливании
Кварцевый песок	99,96	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	0,31
Глинозем	-	99,80	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
Поташ	-	-	65,51	-	-	-	-	-	-	-	34,49
Сода кальцинированная	-	-	-	58,49	-	-	-	-	-	-	41,59
Борная кислота	-	-	-	-	55,00	-	-	-	-	-	45,00
Цирконий	29,49	-	-	-	-	-	66,37	-	-	-	4,14
Мел	5,0	1,2	-	-	-	0,60	-	64,20	0,4	-	28,60
Цинковые белила	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,80	0,20

Шихтовой состав синтезированных фритт включает сырьевые материалы в следующих пределах, мас. %: кварцевый песок 44,34-56,94; глинозем 3,92-7,68; поташ 4,84-7,57; борная кислота 22,68-30,37; циркобит 7,47-11,37; мел 7,47-11,37; сода кальцинированная 5,15-8,67; цинковые белила 4,06-6,09.

Взвешенные согласно рецептуре компоненты в заданном количестве тщательно перемешивают и подвергают плавлению в фарфоровых тиглях газопламенной печи при температуре 1410-1420 °С до полного провара с последующей грануляцией в воде.

Глазурную суспензию готовят мокрым помолом фритты с добавлением 10 мас. % огнеупорной беложгущейся глины до остатка на сите с сеткой № 0063 в количестве не более 0,5-0,8 %. Плотность глазурной суспензии составляет 1,57-1,59 г/см³. Глазурную суспензию наносят на керамическую основу методом полива, окунания или пульверизации. Обжиг ведут в температурном интервале 950-1080 °С с выдержкой при максимальной температуре 1,5 ч. Глазурь хорошо согласуется с керамической основой, отличается зеркальным разливом, высоким блеском и белизной, отсутствием дефектов поверхности.

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример.

Шихтовые компоненты дозируют в следующем количестве, мас. %: кварцевый песок 53,20; глинозем 5,91; поташ 7,57; борная кислота 22,68-30,37; циркобит 11,67-13,20; мел 7,47-11,37; сода кальцинированная 5,15-8,67; цинковые белила 4,06-6,09. Компоненты

BY 22986 C1 2020.06.30

смешивают, плавят и расплав подвергают фриттованию. Полученную фритту высушивают и измельчают мокрым способом с добавлением 10 мас. % глины огнеупорной беложгущейся и воды до влажности суспензии 43-45 %. Глазурную суспензию наносят на черепок майоликовых изделий после утильного обжига, проведенного при температуре 940-950 °С, имеющего водопоглощение 16-19 %.

Остальные примеры выполнялись аналогично, но отличались шихтовыми и химическими составами материалов.

В табл. 2 приведены составы заявляемой глушеной глазури и прототипа; в табл. 3 - их свойства.

Таблица 2

Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы, %			Прототип [4]
	1	2	3	
SiO ₂	56,10	60,15	46,84	48,0-56,4
Al ₂ O ₃	6,25	4,15	8,12	3,0-5,0
CaO	5,00	4,06	6,18	2,5-8,0
Na ₂ O	3,00	3,62	5,05	1,0-7,5
B ₂ O ₃	13,00	12,00	16,07	19,0-23,5
ZrO ₂	7,55	7,82	8,54	4,5-10,0
K ₂ O	5,00	3,50	3,20	2,0-5,5
MgO	0,04	0,03	0,05	0,5-2,5
Fe ₂ O ₃	0,06	0,07	0,10	-
ZnO	4,00	4,60	5,85	-
Li ₂ O	-	-	-	0,1-1,0

Таблица 3

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Наименование свойств	Показатели свойств			
	заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
1	2	3	4	5
Температура варки фритты, °С	1410-1420	1410-1420	1410-1420	1410-1420
Интервал обжига, °С	950-1080	950-1080	950-1080	820-1080
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	54,6	53,8	54,7	56,0-56,8
Миграция вредных веществ в модельные среды, мг/дм ³				
а) алюминия в водной вытяжке при 80 °С	не обнаружено			-
б) цинка				
в 2 %-ном растворе уксусной кислоты, содержащем 2 % NaCl;	0,181	0,212	0,447	-
в 3 %-ном растворе молочной кислоты;	0,329	0,510	0,720	
в 2 %-ном растворе лимонной кислоты;	0,463	0,213	0,372	
в) бора	не обнаружено			-
в 1 %-ном растворе уксусной кислоты;	не обнаружено			
в водной вытяжке при 20 °С	не обнаружено			
в водной вытяжке при 80 °С	не обнаружено			
Химические потери, % в H ₂ O	0,01	0,03	0,02	0,15-0,26

Наименование свойств	Показатели свойств			
	заявляемые составы			Прототип [4]
	1	2	3	
1	2	3	4	5
HCl	-	-	-	0,24-0,32
CH ₃ COOH (4 %-ный раствор)	0,03	0,04	0,07	0,15-0,16
Термостойкость, количество теплосмен	16	18	20	10-12
Белизна покрытия	88	87	92	-
Микротвердость, МПа	5810	6220	6730	-

Глазурь заявляемого состава обладает более высокими по сравнению с известным составом эксплуатационными и декоративными свойствами. Так, по сравнению с известной, заявляемая глазурь обеспечивает требуемый уровень миграции вредных веществ в модельные среды, имитирующие пищевые жидкости, обладая более высокой химической стойкостью. Потери массы в дистиллированной воде у заявляемого состава находятся в интервале 0,01-0,03 % против 0,15-0,26 % у аналога. Повышена также устойчивость к 4 %-ному раствору уксусной кислоты: у заявляемого состава она составляет 0,03-0,07 % против 0,15-0,16 % у аналога. Заявляемая глазурь характеризуется также повышенным значением термостойкости, составляющей 16-20 теплосмен против 10-12 теплосмен у аналога, что обусловлено снижением значений ТКЛР от $(56,0-56,8) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ до $(53,8-54,5) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ соответственно у аналога и заявляемого состава.

Заявляемый состав глазури может быть использован на ОАО "Белхудожкерамика", комбинате декоративно-прикладного искусства им. А.М. Кищенко и других предприятиях Республики Беларусь.

Источники информации:

1. RU 2189951 C03, 2002.
2. SU 687013 C03, 1979.
3. SU 905213 C03, 1982.
4. SU 1119991 C03, 1984 (прототип).