

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23248**

(13) **С1**

(46) **2020.12.30**

(51) МПК

*C 03C 8/12* (2006.01)

*C 04B 41/86* (2006.01)

(54)

**ГЛАЗУРЬ**

(21) Номер заявки: а 20190308

(22) 2019.10.29

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

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович; Костик Евгений Андреевич; Трусова Екатерина Евгеньевна (ВУ)

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

(56) RU 2139260 C1, 1999.

ВУ 9720 C1, 2007.

ВУ 21791 C1, 2018.

RU 2331597 C1, 2008.

SU 1070124 A, 1984.

WO 95/09132 A1.

US 5348915 A, 1994.

EP 0303402 A2, 1989.

(57)

Глазурь, содержащая SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO и CuO, отличающаяся тем, что дополнительно содержит ZrO<sub>2</sub> при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	46,40-50,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,80-5,22
Na <sub>2</sub> O	2,40-2,61
K <sub>2</sub> O	4,00-4,35
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,40-11,30
CaO	4,00-4,34
ZnO	3,20-3,48
CuO	13,04-20,00
ZrO <sub>2</sub>	4,80-5,23.

Изобретение относится к составам глазурей, применяемым в керамической промышленности для покрытия майоликовых изделий хозяйственного, декоративного и декоративно-утилитарного назначения.

Известна глазурь для покрытия майоликовых изделий, содержащая следующие оксиды, мас. % [1]: SiO<sub>2</sub> 39,37-40,32; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,78-8,96; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,79-10,05; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,27; Na<sub>2</sub>O 1,75-1,80; K<sub>2</sub>O 1,38-1,41; CuO 3,00-5,00; CaO 4,34-4,45; MgO 0,27-0,28; ZnO 6,93-7,11; ZrO<sub>2</sub> 8,12-8,35; PbO 13,00-15,00.

Недостатками данного покрытия являются невысокая микротвердость, составляющая 680-690 кг/мм<sup>2</sup>, наличие в составе значительного количества оксида свинца - чрезвычайно

## ВУ 23248 С1 2020.12.30

опасного компонента I класса опасности, что не позволяет использовать данную глазурь для декорирования изделий хозяйственно-бытового назначения. Кроме того, глазурь из-за значительного содержания PbO имеет низкую температуру обжига, составляющую 950 °С, а температурный интервал формирования покрытия практически отсутствует. Глазурь характеризуется малахитовым цветом покрытия с отсутствием эффекта металлизации.

Наиболее близкой по химическому составу, технической сущности и достигаемому результату является окрашенная глазурь [2], содержащая, мас. %: SiO<sub>2</sub> 40,73-47,80; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,43-13,14; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,52-5,06; TiO<sub>2</sub> 2,38-2,70; CaO 2,88-3,74; MgO 0,94-1,31; Na<sub>2</sub>O 5,16-6,59; K<sub>2</sub>O 2,31-3,15; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,62-21,06; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,16-0,45; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,07-0,09; SO<sub>3</sub> 0,01-0,003; FeO 0,70-0,93; MnO 0,1-0,23; ZnO или CuO 3,78-8,33.

Недостатками данной глазури являются высокие значения температурного коэффициента линейного расширения, составляющие  $(55,7-66,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , сравнительно невысокий блеск покрытий (90,0-90,8 %) с отсутствием эффекта металлизации. Предлагаемая глазурь не обеспечивает стабильность цвета глазурного покрытия, который изменяется в зависимости от рецептуры от коричневого до красновато-коричневого, светло-коричневого и зеленовато-коричневого. Кроме того, в составе покрытий, хотя и в небольшом количестве (0,07-0,09 мас. %), присутствует V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который относится к чрезвычайно опасным веществам I класса опасности.

Решение поставленной задачи достигается тем, что глазурь, содержащая SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO и CuO, отличается тем, что дополнительно содержит ZrO<sub>2</sub> при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	46,40-50,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,80-5,22
Na <sub>2</sub> O	2,40-2,61
K <sub>2</sub> O	4,00-4,35
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,40-11,30
CaO	4,00-4,34
ZnO	3,20-3,48
CuO	13,04-20,00
ZrO <sub>2</sub>	4,80-5,23.

Вышеуказанное соотношение компонентов в заявляемой глазури и дополнительное содержание ZrO<sub>2</sub> обеспечивает снижение температурного коэффициента линейного расширения, повышенный блеск и интенсифицирует формирование металлизированного покрытия. Это обусловлено формированием кристаллической фазы циркона (ZrSiO<sub>4</sub>), которая интенсифицирует формирование кристаллической фазы тенорита (CuO) за счет его эпитаксиального роста на поверхности кристаллов циркона. Это обуславливает также сохранение высокой микротвердости и химической устойчивости покрытия.

Данные по приведенному содержанию компонентов глазурного покрытия в литературе отсутствуют.

Для приготовления глазури использовались следующие составляющие, мас. %: кварцевый песок 38,58-35,40; глинозем 3,41-4,65; сода кальцинированная 4,48-5,24; борная кислота 18,40-19,73; мел 6,50-6,90; цинковые белила 3,53-3,70; оксид меди 13,05-15,14; циркобит 6,51-6,89.

Компоненты подвергают сушке до влажности не более 1 %, измельчают при необходимости до величины зерен не более 1 мм. Компоненты фритты тщательно перемешивают в течение 20-30 мин и помещают в фарфоровые тигли, подвергая плавлению фритт в газопламенной печи при температуре 1250-1300 °С в течение 5 ч с выдержкой при конечной температуре 1 ч до пробы на нить без содержания зерен непровара и газовых включений. Фритту гранулируют в холодной воде с температурой  $15 \pm 1$  °С. Помол фритты осуществляют в шаровой мельнице мокрого помола до остатка на сите № 0063 в количестве 0,6-0,8 %

# ВУ 23248 С1 2020.12.30

при влажности 42-45 %. Глазурь наносят на поверхность майоликовых изделий, прошедших утильный обжиг при температуре 920-950 °С при их водопоглощении 16-18 %. После подсушивания глазурного покрытия в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С изделия подвергают обжигу при 950-1100 °С с выдержкой при максимальной температуре  $1,5 \pm 0,1$  ч в электрической печи периодического действия со скоростью подъема температуры  $150 \pm 5$  °С/ч.

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

## Пример 1.

Шихтовые компоненты дозируют в следующем количестве, мас. %: кварцевый песок 38,58; глинозем 3,41; циркобит 6,51; сода кальцинированная 4,48; борная кислота 18,40; мел 6,50; цинковые белила 3,53; оксид меди 13,05.

Компоненты высушивают до влажности не более 1 % и измельчают при необходимости до величины зерен не более 1 мм. Компоненты тщательно перемешивают, подвергают плавлению в газопламенной печи при температуре 1330-1340 °С и подвергают грануляции. Фритту измельчают мокрым способом с добавлением сверх 100 % огнеупорной глины "Веско-Гранитик" в количестве 10 % и воду до влажности суспензии 42-45 %. Глазурную суспензию наносят на черепок майоликовых изделий после их утильного обжига, имеющего водопоглощение 16-18 %. Обжиг покрытия ведут при температуре 950-1100 °С с выдержкой при максимальной температуре  $1,5 \pm 0,1$  ч.

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

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

Таблица 1

**Оксидный химический состав заявляемой глазури и прототипа**

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	Заявляемые составы			Прототип [2]
	1	2	3	
SiO <sub>2</sub>	50,43	48,33	46,40	40,73-47,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,22	5,00	4,80	9,43-13,14
Na <sub>2</sub> O	2,61	2,50	2,40	5,16-6,59
K <sub>2</sub> O	4,35	4,17	4,00	2,31-3,15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,30	10,83	10,40	13,62-21,06
CaO	4,34	4,17	4,00	2,88-3,74
ZnO	3,48	3,33	3,20	3,7-8,33*
CuO	13,04	16,67	20,00	3,7-8,33*
ZrO <sub>2</sub>	5,23	5,00	4,80	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	3,52-5,06
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	2,38-2,70
MgO	-	-	-	0,94-1,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0,16-0,45
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0,07-0,09
SO <sub>3</sub>	-	-	-	0,01-0,03
FeO	-	-	-	0,70-0,93
MnO	-	-	-	0,1-0,23

\* в рецептуре прототипа используется ZnO или CuO

## Технологические характеристики и физико-химические свойства заявляемой глазури и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	Заявляемые составы			Прототип [2]
	1	2	3	
Температура варки, °С	1300 ± 5	1300 ± 5	1250 ± 5	1300
Температура обжига, °С	1100	1050	960	980-1120
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	55,3	52,4	52,6	57,5-66,6
Термостойкость покрытия, циклы	13	15	17	10-13 (прогнозная)
Химическая стойкость %:				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> концентрированная	99,81	99,93	99,96	99,34-99,94
2н NaOH	97,81	97,83	98,12	97,04-97,75
6 % уксусная кислота	99,68	99,72	99,99	99,19-99,99
H <sub>2</sub> O	99,99	99,98	99,99	99,94-99,97
Блеск, %	98	99	100	90,0-90,8
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	1210	1260	1270	795-1250
Растекаемость, мм	250	270	280	180-280
Цвет глазурного покрытия	серо-зеленый, темный с металлизированным блеском			коричневый, красновато-коричневый, светло-коричневый, зеленовато-коричневый с металлическим блеском

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, температурный коэффициент линейного расширения заявляемых составов снижен до  $(52,6-55,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  против значений  $(57,5-66,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  у прототипа, что обуславливает ее высокую согласованность с керамической основой, ТКЛР которой составляет  $(52,1-54,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Это приводит к повышению термостойкости заявляемой глазури до 13-17 теплосмен против прогнозируемого значения у прототипа 10-13 теплосмен.

Заявляемая глазурь отличается высокими значениями блеска покрытия, составляющими 99-100 % против 90,0-90,8 % у прототипа и характеризуется постоянством цветового тона с металлизированным люстровым эффектом. Формирование глазурных покрытий заявляемого состава происходит в температурном интервале 960-1050 °С против 980-1120 °С у известного состава (прототипа). Значительно повышены значения микротвердости у заявляемого состава, и их значения составляют 1210-1270 кг/мм<sup>2</sup> против 795-1250 кг/мм<sup>2</sup> у прототипа. Значения химической стойкости к H<sub>2</sub>O, 6 %-ной уксусной кислоте, 2н NaOH и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у заявляемой глазури и прототипа имеют близкие значения.

Разработанные составы глазури апробированы в условиях ОАО "Белхудожкерамика" для изготовления майоликовых изделий бытового и хозяйственного назначения, в том числе для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Источники информации:

1. А.с. СССР 1070124, МПК С 03С 9/00, 1984.
2. RU 2139260, МПК С 03С 8/08, 8/02, 1999 (прототип).