

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23472**

(13) **С1**

(46) **2021.08.30**

(51) МПК

С 04В 41/86 (2006.01)

С 03С 8/04 (2006.01)

(54)

ГЛАЗУРЬ КРАКЛЕ

(21) Номер заявки: а 20200098

(22) 2020.03.25

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

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

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

(56) SU 1622356 А1, 1991.

SU 1715792 А1, 1992.

SU 1122634 А, 1984.

ВУ 21791 С1, 2018.

ВУ 3385 С1, 2000.

RU 2259327 С1, 2005.

EP 0402007 В1, 1994.

(57)

Глазурь кракле, содержащая SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , ZnO и TiO_2 , отличающаяся тем, что дополнительно содержит B_2O_3 и ZrO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	41,03-47,15
Al_2O_3	5,71-6,73
Fe_2O_3	0,85-1,28
Na_2O	1,54-1,82
K_2O	3,18-3,62
CaO	4,32-5,04
MgO	0,57-0,86
ZnO	23,39-32,75
TiO_2	0,11-0,17
B_2O_3	6,06-7,36
ZrO_2	2,92-3,54.

Изобретение относится к технологии керамического производства, а именно к составам декоративных глазурей кракле, предназначенным для декорирования майоликовых изделий, изготовленных на основе полиминерального сырья.

Известен состав глазури кракле [1] для декорирования художественных керамических изделий, включающий, мас. %: SiO_2 33,09-35,13; B_2O_3 13,58-15,25; Al_2O_3 5,04-7,13; Fe_2O_3 0,07-0,10; CaO 0,10-0,12; MgO 0,71-0,80; ZnO 21,73-26,29; K_2O 3,01-3,12; Na_2O 2,59-2,84; Na_2SiF_6 4,70-5,28; TiO_2 4,67-3,22; ZnO 4,44-4,99. Глазурь характеризуется высокой декоративностью матового заглушенного покрытия кракле, сформированного мелкой и крупной сеткой трещин, обеспечивающих улучшение художественно-эстетического и товарного

ВУ 23472 С1 2021.08.30

вида керамических изделий. Однако глазурь характеризуется узким температурным интервалом формирования покрытия, составляющим 960-980 °С. К недостаткам глазури относится также наличие в составе экологически опасного фторсодержащего компонента Na_2SiF_6 .

Известен также состав декоративного покрытия "кракле" [2], применяющийся для изготовления керамических, фаянсовых декоративных изделий и плиток для внутренней облицовки зданий и сооружений, включающий, мас. %: SiO_2 58,43-60,29; Al_2O_3 8,82-10,87; Fe_2O_3 1,14-1,49; TiO_2 8,54-9,60; CaO 12,87-14,12; Na_2O 5,64-7,29; K_2O 0,39-0,51. Глазурь характеризуется высокой белизной, составляющей 85-90 %, ТКЛР покрытия увеличен до значений $(75-80) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Вместе с тем глазурь имеет недостаточную декоративность покрытия в виде маленьких блестящих зернышек белого цвета и капелек, формирующихся при 1050 °С, а при 1100 °С - обеспечивающего гладкое покрытие белого цвета в виде ромбов, треугольников и полос.

Наиболее близкой по химическому составу, назначению, технической сущности и достигаемому результату является глазурь кракле [3], предназначенная для декорирования фаянсовых, майоликовых и других керамических изделий на основе светложгущихся и красножгущихся глин, включающая, мас. %: SiO_2 59,38-62,21; Al_2O_3 13,23-13,77; Fe_2O_3 4,46-4,64; Na_2O 1,03-1,07; K_2O 1,59-1,65; CaO 6,10-6,35; MgO 1,38-1,44; ZnO 8,00-12,00; TiO_2 0,83-0,87.

Недостатком данной глазури является весьма высокая температура обжига, составляющая 1050-1100 °С, что не обеспечивает возможность использования ее для декорирования изделий художественной керамики на основе легкоплавкого сырья, обжигаемой при температуре 950-1050 °С. Кроме того, формирующийся слой глазури кракле имеют желтую глушеную поверхность, что ограничивает цветовые возможности применения покрытий.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является синтез глазури кракле с заданным химическим составом и структурой, обеспечивающими снижение температуры обжига покрытия и повышение его белизны и термической стойкости.

Решение поставленной задачи достигается тем, что глазурь кракле включает SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , ZnO , TiO_2 и отличается тем, что дополнительно содержит B_2O_3 и ZrO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO_2 41,03-47,15; Al_2O_3 5,71-6,73; Fe_2O_3 0,85-1,28; Na_2O 1,54-1,82; K_2O 3,18-3,62; CaO 4,32-5,04; MgO 0,57-0,86; ZnO 23,39-32,75; TiO_2 0,11-0,17; B_2O_3 6,06-7,36 и ZrO_2 2,92-3,54.

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

Вышеуказанное содержание компонентов и их соотношение обеспечивает формирование высококачественного декоративного покрытия кракле.

Для повышения белизны покрытия с целью интенсификации процесса глушения, структуры и фазового состава использовано сочетание оксида бора и диоксида циркония, которые в совокупности выполняют роль стеклообразователя (B_2O_3) и стимулятора кристаллизации (ZrO_2), одновременно расширяя температурный интервал формирования покрытия, обеспечивая снижение значений ТКЛР и соответственно повышая термостойкость. При этом формируется декоративное покрытие кракле в виде замыкающей сетки трещин с образованием глубоких рельефных разрывов покрытия, сообщая ему высокие художественно-эстетические свойства.

Данные по приведенному содержанию компонентов глазури кракле в литературных и патентных источниках нами не выявлены.

Для приготовления глазурного покрытия кракле использовали следующие составляющие, мас. %: стеклогранулят фритты глушеной глазури 40-50; цинковые белила 20-30 и глину легкоплавкую 20-30.

BY 23472 C1 2021.08.30

Химический состав применяемых сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов, используемых для приготовления глазури кракле

Наименование сырьевых материалов	Оксиды и их содержание, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	TiO ₂	MgO	ZnO	Потери при прокаливании
Фритта глушеной глазури	57,5	6,25	5,0	3,0	13,0	-	6,25	5,00	-	-	4,00	-
Цинковые белила	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,8	0,2
Глина легкоплавкая месторождения "Гайдукровка" (Минская область)	53,80	12,30	2,95	0,68	-	5,70	-	9,0	40,75	3,08	-	11,7

Компоненты глазури кракле высушивают до влажности не более 1 % и измельчают при необходимости до величины зерен не более 1 мм. Компоненты тщательно перемешивают и подвергают мокрому помолу с добавлением воды до влажности суспензии 42-45 % и до отсутствия остатка на сетке № 0063 (8270 отв./см²). Глазурную суспензию наносят на поверхность керамических изделий, прошедших утильный обжиг при температуре 920-940 °С, имеющих водопоглощение 14-16 %, методом окунания или полива при толщине глазурного слоя 1,2-1,4 мм.

Заглазурованные покрытия после сушки при температуре 100 ± 5 °С подвергают обжигу в электрической печи при температуре 950-1050 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 90 мин.

Заявляемое изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1.

Шихтовые компоненты дозируют в следующем количестве, мас. %: фритта - 45; цинковые белила - 25; глина легкоплавкая - 30.

Компоненты высушивают до влажности не более 1 % и измельчают фритту и глину легкоплавкую до величины зерен не более 1 мм. Компоненты тщательно перемешивают после взвешивания по рецептуре и подвергают мокрому помолу с добавлением воды до влажности суспензии 42-45 % до полного прохождения сквозь сито № 0063. Глазурную суспензию наносят на поверхность керамических изделий методом окунания и полива при толщине глазурного слоя 1,2-1,4 мм. Обжиг глазурного покрытия осуществляли в электрической камерной печи в интервале температур 950-1050 °С с выдержкой при максимальной температуре 90 мин.

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

ВУ 23472 С1 2021.08.30

Составы заявляемой глазури и прототипа приведены в табл. 2, технологические характеристики и физико-химические свойства покрытий - в табл. 3.

Таблица 2

Оксидный химический состав заявляемой глазури кракле

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %			
	заявляемые составы			прототип [3]
	1	2	3	
SiO ₂	44,41	47,15	41,03	59,38-62,21
Al ₂ O ₃	6,73	6,16	5,71	13,23-13,77
Fe ₂ O ₃	1,28	1,06	0,85	4,46-4,64
Na ₂ O	1,54	1,82	1,63	1,03-1,07
K ₂ O	3,28	3,62	3,18	1,59-1,65
CaO	5,00	5,04	4,32	6,10-6,35
MgO	0,86	0,72	0,57	1,38-1,44
ZnO	27,75	23,39	32,75	8,00-12,00
TiO ₂	0,17	0,14	0,11	0,83-0,87
B ₂ O ₃	6,06	7,36	6,65	-
ZrO ₂	2,19	3,54	3,20	-

Таблица 3

Технологические и физико-химические свойства заявляемой глазури кракле и прототипа

Свойства	Показатели свойств			
	заявляемые составы			прототип [3]
	1	2	3	
Температура обжига покрытия, °С	950-1050	950-1050	950-1050	1050-1150
Оптимальная температура разлива, °С	1000	1000	1000	1100
Толщина глазурного слоя, мм	1,2	1,3	1,4	0,5
Характер поверхности глазурного покрытия	декоративное покрытие белого цвета с глубокой рельефной сеткой трещин, формирующих ячеистую структуру покрытия, размером 4-6 мм	покрытие белого цвета с глубокой рельефной сеткой трещин, равномерно расположенных по поверхности изделия, размером 3-4 мм	покрытие глушеное белого цвета с рельефной, глубокой сеткой трещин, формирующихся в виде сот и ячеек, размером 6-12 мм	декоративный эффект кракле, блестящая, заглушенная (непрозрачная) желтая поверхность
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур (20-400 °С)	42	46	43	45-50
Термостойкость, °С	250	255	260	230
Блеск, %	85	80	83	80-83
Белизна, %	82	85	84	-
Твердость по Моосу	7	7	7	7

BY 23472 C1 2021.08.30

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, заявляемая глазурь характеризуется сниженной температурой обжига покрытия, составляющей 950-1050 °С против 1050-1150 °С у прототипа. Заявляемая глазурь имеет белый цвет покрытия и значения белизны составляют 82-85 %. Кроме того, заявляемая глазурь характеризуется повышенной до 250-260 °С термостойкостью по сравнению с термостойкостью прототипа, составляющей 230 °С. Другие характеристики глазурного покрытия (блеск, твердость по Моосу, ТКЛР) имеют близкие значения для прототипа и заявляемого состава.

Разработанные составы глазури апробированы в условиях ОАО "Белхудожкерамика" с положительными результатами, подтвердившими обеспечение приведенных технологических и физико-химических свойств.

Изобретение может быть использовано на ОАО "Белхудожкерамика", комбинате декоративно-прикладного искусства им. А.М.Кищенко и других предприятиях Республики Беларусь.

Источники информации:

1. SU 737375, 1980.
2. SU 1715792 A1, 1992.
3. SU 1622356 A1, 1991.