

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16275**

(13) **С1**

(46) **2012.08.30**

(51) МПК

C 03C 8/10 (2006.01)

C 04B 41/86 (2006.01)

(54)

**ФЛЮС ДЛЯ РЕЛЬЕФНОГО ДЕКОРИРОВАНИЯ
КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ**

(21) Номер заявки: а 20110331

(22) 2011.03.17

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

(72) Авторы: Терещенко Игорь Михайлович; Кравчук Александр Петрович; Жукова Ирина Ивановна; Собачевский Александр Станиславович; Волков Евгений Викторович; Полещук Валерий Анатольевич (ВУ)

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

(56) DE 3932424 C1, 1991.
SU 557059, 1977.
SU 1423976 A1, 1988.
BY 7880 C1, 2006.
US 3862844, 1975.
GB 1389833, 1975.

(57)

Флюс для рельефного декорирования керамической плитки, включающий PbO, V₂O₅, SiO₂ и Na₂O, отличающийся тем, что дополнительно содержит WO₃ и V₂O₅ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

PbO	48,0-58,0
V ₂ O ₅	12,0-32,0
SiO ₂	5,5-23,5
Na ₂ O	4,5-8,5
WO ₃	1,0-4,0
V ₂ O ₅	0,5-2,5.

Изобретение относится к составам легкоплавких стекол (флюсов) и предназначено для надглазурного рельефного декорирования поверхности керамических изделий, например облицовочных плиток.

Известен флюс SCE-500, используемый на поверхности облицовочных плиток, имеющий следующий состав, мас. %: PbO - 74,0; Al₂O₃ - 0,5-5,0; SiO₂ - 18-52 [1]. Недостатком указанного флюса является повышенное значение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) - $(8,5-8,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что приводит к нарушению целостности рельефного декора, получаемого путем обжига флюса, нанесенного поверх глазурного покрытия. Характерными дефектами являются микротрещины и отслаивание декора. Кроме того, высокое содержание PbO в составе флюса создает трудности при его варке, связанные с агрессивностью получаемого расплава.

ВУ 16275 С1 2012.08.30

Наиболее близкой к предлагаемому изобретению является прозрачная бесцветная фритта, применяемая для создания декора на поверхности спеченных изделий, следующего состава, мас. %: PbO - 40,0-60,0; SiO₂ - 20,0-40,0; В₂O₃ - 3,0-15,0; Al₂O₃ - 3,0-13,0; Na₂O + К₂O - 0,0-5,0; MgO и/или CaO - 0,0-5,0; ZnO - 0,0-8,0 [2].

Недостатками известного флюса является относительно малая высота рельефа, не превышающая 60 мкм, а также недостаточно высокая устойчивость к выщелачиванию при кипячении.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение устойчивости флюса к выщелачиванию и глубины рельефа, получаемого после надглазурного декорирования керамических облицовочных плиток.

Поставленная задача достигается за счет того, что флюс для рельефного декорирования керамической плитки, включающий PbO, В₂O₃, SiO₂ и Na₂O, отличается тем, что дополнительно содержит WO₃ и V₂O₅ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

PbO	48,0-58,0
В ₂ O ₃	12,0-32,0
SiO ₂	5,5-23,5
Na ₂ O	4,5-8,5
WO ₃	1,0-4,0
V ₂ O ₅	0,5-2,5.

Отличительной особенностью является совместное введение в состав флюса оксидов WO₃ и V₂O₅, что ранее в литературе не встречалось. Оксиды WO₃ и V₂O₅ обеспечивают низкое поверхностное натяжение на границе флюс-глазурь и увеличение глубины рельефа, а химический состав флюса - повышение его устойчивости к выщелачиванию.

В качестве сырьевых материалов для получения флюса используются сурик свинцовый, борная кислота, песок кварцевый, сода кальцинированная.

Исходную стеклообразующую шихту тщательно перемешивают в механическом смесителе, затем просеивают через сито с сеткой 49 отв./см² и подвергают плавке при 900-1000 °С. Полученный расплав подвергается грануляции с последующей сушкой. Гранулят измельчают в шаровой мельнице вместе со связующим в соотношении 2:1 до остатка на сите с сеткой 56 отв./см² - 0,2-0,3 %. Полученную таким образом мастику используют для получения покрытия по предварительно заглазированной керамической плитке методом шелкографии, которую подвергают обжигу в роликовых промышленных печах при следующих параметрах: максимальная температура обжига - 1050-1080 °С, выдержка при максимальной температуре - 8-10 мин. В ходе обжига происходит химическое взаимодействие декора с глазурью, результатом чего является изменение (снижение) толщины глазурного слоя в зоне нанесения декорирующего покрытия. Таким образом, на поверхности плитки формируется рельеф любой степени сложности. Важнейшими характеристиками объемно декорированной плитки являются глубина рельефа, которая должна превышать 50 мкм, блеск поверхности покрытия более 60 % и его целостность, то есть отсутствие дефектов (вскипания, пузырей, отслаивания, трещинообразования). Установлено, что на глубину и качество получаемого рельефа влияют следующие факторы:

адаптация флюса по механическим и термическим характеристикам к глазурному покрытию керамических плиток;

отличие химической природы флюса от таковой у глазури, что обеспечивает активное взаимодействие глазури с флюсом в ходе обжига;

большая плотность флюса;

низкое поверхностное натяжение на границе флюс-глазурь, что обеспечивается введением в состав поверхностно-активных компонентов - оксидов WO₃ и V₂O₅.

Изобретение поясняется тремя примерами, выполненными по приведенной ранее методике. Составы заявляемых флюсов, а также состав прототипа и результаты испытаний приведены в таблице.

BY 16275 C1 2012.08.30

Наименование оксида	№ состава флюса			Прототип [2]
	1	2	3	
	Содержание оксидов в составе флюса, мас. %			
PbO	58,0	52,0	48,0	40,0-60,0
B ₂ O ₃	27,0	12,0	32,0	3,0-15,0
SiO ₂	5,5	23,5	9,0	20,0-40,0
Na ₂ O	6,0	8,5	4,5	Na ₂ O+K ₂ O 0,0-5,0
WO ₃	2,5	2,0	1,5	-
V ₂ O ₅	1,0	2,0	5,0	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	3,0-13,0
MgO и/или CaO	-	-	-	0,0-5,0
ZnO	-	-	-	0-8,0
Показатели				
Температура варки фритты, °С	980	960	950	980
ТКЛР, α·10 ⁻⁶ К ⁻¹	6,5	6,1	6,4	7,6
Температура плавления, °С:				
начало плавления	340	355	360	380
образование капли	470	480	485	570
полное растекание	600	605	610	630
Выщелачиваемость при кипячении в H ₂ O, %	6,2-6,8	6,4-6,8	4,4-5,1	8,1-9,2
Устойчивость к воздействию 4 %-ной уксусной кислоты в течение 24 ч	без деградации поверхности			
Нарушение целостности покрытия при 1050 °С (тест на метиловый краситель)	отсутствует			посечка термического характера
Блеск покрытия после обжига, %	62	63	66	60
Глубина рельефа, мкм	85	88	85	58

Как следует из приведенной таблицы, заявляемый флюс для рельефного декорирования обладает более высокими эксплуатационными и декоративными свойствами. Так, глубина рельефа, получаемого после обжига декорированных плиток, на 30-34 % больше, чем у известного решения. Адаптация предлагаемого флюса к глазурному покрытию облицовочных плиток по величине ТКЛР привела к исчезновению характерных дефектов поверхности и, соответственно, к повышению выхода годной продукции. Повышенная химическая устойчивость флюсов обеспечивает их устойчивость к воздействию атмосферных агентов.

Предлагаемый флюс легко окрашивается известными пигментами, что позволяет получать высокодекоративные, цветные, объемно декорированные керамические плитки.

Заявляемый состав флюса может быть использован на керамических предприятиях, специализирующихся на производстве облицовочных плиток: ОАО "Керамин" (г. Минск), ПРУП "Березастройматериалы".

Источники информации:

1. Проспект продукции фирмы "Color Esmalt", S.A. (Castellon), Испания.
2. Патент DE 3932424 (C1), МПК C 03C 8/00, 8/20 от 06.06.1991.