



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 885227

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 28.03.80 (21) 2902410/29-33

с присоединением заявки № -

(51) М. Кл.³

С 04 В 41/06

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.11.81. Бюллетень № 44

(53) УДК 666.97
(088.8)

Дата опубликования описания 01.12.81

(72) Авторы
изобретения

Б. П. Тарасевич, М. Ю. Хитров, О. С. Сироткин, В. М. Гонюк,
В. В. Завьялов, Е. В. Кузнецов, Р. С. Сайфуллин,
Г. Д. Ашмарин и И. С. Безденежных

(71) Заявитель

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Изобретение относится к производству изделий из керамики, стекла, ситаллов, асбеста, асбоцемента, металлов и других термостойких неорганических материалов и может быть использовано при нанесении на них стекловидных защитно-декоративных покрытий.

Известен шликерный способ получения стекловидных покрытий на изделиях из неорганических материалов в виде глазурных покрытий на керамике, эмалевых - на металлах [1].

Однако получение стекловидных покрытий по данному способу отличается большим количеством операций, длительностью и трудоемкостью.

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому является способ глазурования керамических изделий путем их нагрева и обработки парами пятиоксида фосфора и воды при температуре стеклообразования 950-1050°C с последующей выдержкой (термообработкой) изделий при 950-1100°C в нейтральной

среде в течение 30-60 мин и охлаждением до комнатной температуры.

Известный способ значительно упрощает процесс получения глазурного стекловидного покрытия в сравнении со шликерным способом [2].

Недостатком известного способа является то, что поверхностный слой стекловидного покрытия имеет ультрафосфатный состав, т.е. обогащен P_2O_5 , так как по мере наращивания толщины покрытия диффузия к его поверхности окислов из подложки затрудняется. Это приводит к необходимости проведения дополнительной операции термообработки покрытия в нейтральной среде для выравнивания состава покрытия по толщине, что усложняет процесс. В конвейерных аппаратах непрерывного действия проведение данной операции затруднено, в аппаратах же периодического действия удлиняет процесс, что в свою очередь обуславливает в ряде случаев недостаточную химическую ус-

тойчивость покрытия, снижение его микротвердости. Наряду с этим получаемое согласно известному способу стекловидное покрытие является бесцветным и прозрачным, что не дает возможности получать цветовую гамму покрытий.

Кроме того, известный способ ограничен применением подложек, имеющих области стеклообразования с P_2O_5 , что сужает номенклатуру покрываемых материалов, в частности затруднено получение покрытий на некоторых монокислых, а также металлических подложках.

Цель изобретения - снижение температуры и упрощение процесса получения цветных глазурей.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения стекловидных покрытий на изделиях из неорганических материалов путем нагрева до температуры стеклообразования и обработки парами P_2O_5 в присутствии паров H_2O с последующим охлаждением, при обработке дополнительно вводят пары по крайней мере одного оксида из группы B_2O_3 , SiO_2 и по крайней мере одного оксида из группы RO , R_2O_3 , RO_2 .

Обработка изделий парами $P_4O_{10} - H_2O$ в присутствии паров стеклообразователя B_2O_3 или SiO_2 или B_2O_3 совместно с SiO_2 и RO или R_2O_3 или RO_2 совместно RO , R_2O_3 , RO_2 позволяет получать многокомпонентные стекловидные покрытия, регулировать подачу в реакционную зону тех или иных окислов и варьировать их количественное соотношение в покрытии. Это дает возможность получить стекловидные покрытия с различными физико-механическими характеристиками и химической устойчивостью к тем или иным реагентам, с улучшенными декоративными качествами и на различных подложках, включая монокислые, металлические и т.п.; одновременно упростить процесс за счет ликвидации операции термообработки изделий в нейтральной среде, а также снижения в ряде случаев температуры стеклообразования.

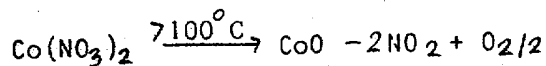
Получают стекловидные глазурные покрытия на керамических изделиях из различных видов глинистого сырья, химический состав которых приведен в табл. 1, а также на изделиях из синтетической радиокерамики и асбеста, состав которых приведен в табл. 2.

Пример 1. В качестве подложки используют керамические изделия на основе глин Кошаковского месторождения следующего химического состава, мас. %: SiO_2 17,1; $Al_2O_3 + TiO_2$ 12,06; Fe_2O_3 4,64; CaO 2,42; MgO 1,25; $Na_2O + K_2O$ 2,86; SO_3 0,1; п.п.п. остальное.

Изделие помещают в реакционную ячейку, нагревают до $900-950^\circ C$, после чего осуществляют подачу паров $P_4O_{10} - H_2O$. При этом одновременно в реакционную ячейку подают пары $B_2O_3 - H_2O$ в количестве до 5-10 мол. % в парогазовой фазе. Подачу паров осуществляют путем сублимации неорганического борного сырья, например, борной кислоты с водяным паром. Длительность обработки зависит от заданной толщины покрытия. После обработки изделий в парогазовой фазе $P_4O_{10} - B_2O_3 - H_2O$ изделия охлаждают до комнатной температуры.

Гидролитическая устойчивость полученного покрытия превосходит покрытие, получаемое по известному способу - потери массы покрытия при кипячении в воде в течении 1 ч составляют, mg/cm^2 : соответственно 0,10-0,11 по известному способу и 0,05-0,06 по предлагаемому способу.

Пример 2. В условиях, аналогичных примеру 1, получают стекловидные глазурные покрытия на керамике и асбесте в присутствии паров CoO . Последний получается в парогазовой фазе пиролитическим разложением соединений кобальта, которые предварительно пульверизируют в реакционную ячейку, например:



В результате получают прозрачное глазурное покрытие, окрашенное в синий цвет.

Пример 3. В условиях, аналогичных примерам 1 и 2, получают стекловидные глазурные покрытия в присутствии паров оксидов металлов, представленных в табл. 3, получая при этом покрытия, окрашенные в различные цвета либо заглушенные (непрозрачные).

Пример 4. В условиях, аналогичных примеру 1, получают также стекловидные покрытия на волокне из чистого кварцевого стекла. В результате получают волокно, у которого показатель преломления наружной оболочки изменяется от внутреннего к наружному слою от 1,458 до 1,536.

Пример 5. В качестве подложки используют трансформаторную сталь марок А-340, Э-310 (в виде ленты, предназначенной для изготовления магнитопроводов). Подложку нагревают в реакционной ячейке до 800-850°C и осуществляют подачу паров P_4O_{10} - B_2O_3 - H_2O , как описано в примере 1. При этом в реакционную ячейку одновременно подают пары стеклообразователя SiO_2 , в качестве паров RO вводят S_2O , а R_2O_3 - Al_2O_3 и Co_2O_3 , поддерживая соотношения между окислами в парогазовой фазе в следующих пропорциях, мас. %:

P_2O_5 15,24; B_2O_3 26,16; SiO_2 5,16; S_2O 38,93; Al_2O_3 10,95; Co_2O_3 3,56, и используя в качестве исходных веществ соответствующие пиролитические разлагаемые соединения. Например, для получения паров SiO_2 используют SiH_4 , $SiCl_4$, $Si(OC_2H_5)_4$ или другие кремнеорганические соединения.

Полученное стекловидное эмалевое покрытие имеет КТР $\alpha = 87 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta_{ко} = 0,018$, диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{100} = 6,0$, хорошую химическую устойчивость (потеря массы в воде, определяемая порошковым методом, составляет 0,8%) и может быть использовано при изготовлении магнитопроводов.

Предлагаемый способ позволяет упростить процесс получения стекловидных покрытий, расширить цветовую гамму покрытий и номенклатуру покрываемых материалов, например, производить нанесение покрытий на кварц, осуществлять эмалирование металлов и, кроме того, имеет место дополнительный положительный эффект, выражающийся в улучшении отдельных физико-механических показателей, повышение химической устойчивости получаемых покрытий.

Таблица 1

| Месторождение глинистого сырья | Химический состав, мас. % | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------|------|------|----------------------|--------|-----------|
| | SiO_2 | $\frac{Al_2O_3}{TiO_2}$ | Fe_2O_3 | CaO | MgO | $\frac{Na_2O}{K_2O}$ | SO_3 | п.п.п. |
| Николаевское | 65-67 | $\frac{19,4-22}{0,81}$ | 5-7 | 0,72 | 1,35 | $\frac{0,2}{2,3}$ | - | Остальное |
| Никифоровское | 57-65 | $\frac{20-21}{12,08}$ | 59-41 | 0,45 | 1,12 | $\frac{0,3}{1,33}$ | - | То же |
| Агрызское | 69,18 | 13,54 | 5,96 | 2,20 | 0,20 | 2,83 | 0,27 | " |
| Ивановское | 70,36 | 13,45 | 2,12 | 3,85 | 1,75 | 2,50 | 0,30 | " |
| Горномарийское | 75,9 | 10,11 | 3,64 | 2,10 | 0,87 | 2,48 | 0,04 | " |
| Йошкар-Олинское | 75,31 | 11,50 | 3,46 | 1,25 | 1,17 | 2,42 | 0,48 | " |

Таблица 2

| Керамическая масса | Химический состав, мас. % | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------|-------------------------|-----------|------|------|------|----------------------|-----|-----------|
| | SiO_2 | $\frac{Al_2O_3}{TiO_2}$ | Fe_2O_3 | CaO | MgO | BaO | $\frac{Na_2O}{K_2O}$ | MnO | Cr_2O_3 |
| СК-1 | 54,22 | 0,99 | 0,76 | - | 28,6 | 15,4 | 0,03 | - | - |
| УФ-46 | 14,25 | $\frac{73,83}{0,25}$ | 0,38 | 1,85 | 0,15 | 3,13 | 0,53 | - | - |

Продолжение табл. 2.

| Керамическая масса | Химический состав, мас.% | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------|----------------------|-----------|--------------------------------|
| | SiO ₂ | $\frac{Al_2O_3}{TiO_2}$ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | BaO | $\frac{Na_2O}{K_2O}$ | MnO | Cr ₂ O ₃ |
| М-7 | 3,7 | 94,2 | - | 2,1 | - | - | - | - | - |
| 22 ХС | 2,76 | 94,4 | - | - | - | - | - | 2,35 | 0,49 |
| Асбест | 42 | 0,5 | 1,5 | - | 43 | Следы п.п.п. | | Остальное | |

Т а б л и ц а 3

| Окисел металла | Исходное сырьевое вещество | Схема реакции перевода соответствующего окисла в парогазовую фазу | Внешний вид получаемого глазурного покрытия |
|--------------------------------|---|---|---|
| CuO | Нитрат меди Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O | $Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{>320^\circ C} CuO + 2NO_2 + O_{2/2}$ | Светло-зеленое |
| Cr ₂ O ₃ | Бихромат натрия Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O | $Na_2Cr_2O_7 \xrightarrow{>400^\circ C} Cr_2O_3 + Na_2O + 3/2O_2$ | Темно-зеленое |
| MnO ₂ | Перманганат калия KMnO ₄ | $2KMnO_4 \xrightarrow{>200^\circ C} 2MnO_2 + K_2O + 3/2O_2$ | Фиолетовое |
| UO ₃ | Уранил-ацетат UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O | $UO_2(CH_3COO)_2 \xrightarrow{>275^\circ C} UO_3 + CO_2 + H_2O$ | Золотистое |
| ZrO ₂ | Сульфат циркония Zr(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O | $Zr(SO_4)_2 \xrightarrow{>450^\circ C} ZrO_2 + 2SO_3$ | Молочное гущение |
| TiO ₂ | Тетраэтоксититан Ti(OC ₂ H ₅) ₄ | $Ti(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{>600^\circ C} TiO_2 + H_2O + CO_2$ | То же |

Формула изобретения

Способ получения стекловидных покрытий на изделиях из неорганических материалов путем нагрева до температуры стеклообразования и обработки парами P₂O₅ в присутствии паров H₂O с последующим охлаждением, отличающийся тем, что, с целью снижения температуры и упрощения процесса получения цветных глазурей, при обработке дополнительно вводят пары

45

по крайней мере одного оксида из группы B₂O₃, SiO₂ и по крайней мере одного оксида металла из группы RO, R₂O₃, RO₂.

50

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Энциклопедия неорганических материалов. Киев, 1977, т. 1, с. 290-291, т. 2, с. 795-796.

2. Авторское свидетельство СССР № 600119, кл. С 04 В 41/06, 1975.

ВНИИПИ

Заказ 10442/32

Тираж 663

Подписное

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4