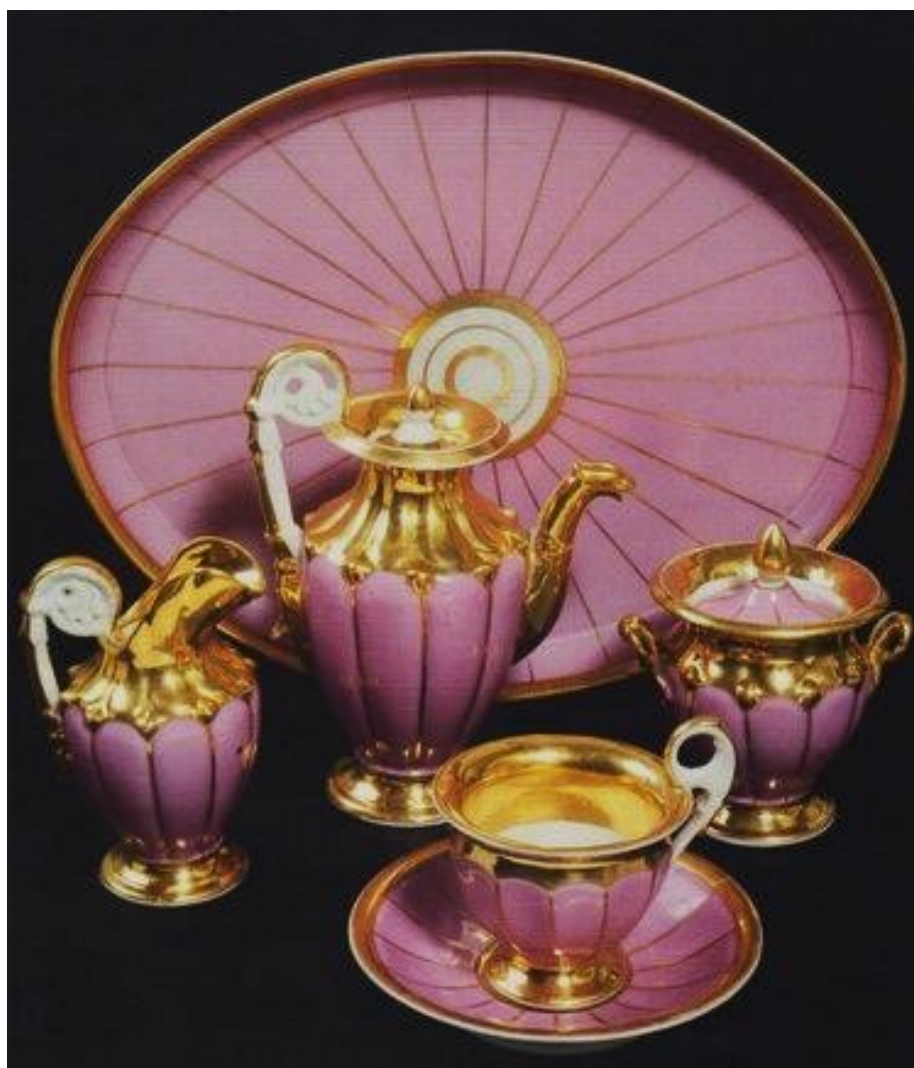


Возлюбленной Богородице и России посвящается!

\

Академик АРИТПБ, к.т.н. Кузьмина Вера Павловна

Частный фарфоровый завод Сафронова



2021г.

История завода Сафронова началась в 1814 году, когда крестьянин А.Т. Сафронов основал в Московской губернии завод по производству фарфора. Деревенька Короткая Богородского уезда, в которой обустроили фабрику, относится к так называемому Гжельскому кусту — территории, богатой высококачественными гжельскими глинами. Такое соседство с сырьем сулило хорошие выгоды в случае успеха производства.

По численности работников завод нельзя было отнести к крупным предприятиям. В 1823 году на нем трудилось только 14 человек, а в последние годы — около трех десятков работников. Однако это не мешало фабрике оказаться в числе лучших предприятий Гжели по качеству выпускаемого фарфора. Хотя в первые годы мастера завода в основном подражали работам других фабрик, в частности заводов Гарднера и Попова, позже они сумели привнести в свой фарфор определенную долю самобытности. В первой трети девятнадцатого века по художественной ценности фарфоровых изделий завод Сафронова уступал только мануфактурам Гарднера и Попова.

Предприятие выпускало разнообразные фарфоровые изделия: посуду, вазы, скульптуры, которые были сделаны из качественной фарфоровой массы и имели прекрасную художественную роспись. В 1835 году лучшие изделия завода представили на мануфактурной выставке в Москве. Медаль производителю получить не удалось, однако фарфор заметили и отозвались о нем как о продукции, заслуживающей всеобщей похвалы и одобрения.

Когда владелец завода скончался, его фарфоровое детище перешло по наследству к родственнику И.А. Сафронову. Второй владелец был павлопосадским купцом и занимался производством фарфора вплоть до 1850-х годов, пока не сдал фабрику в аренду предприимчивому Т.Я. Кузнецову (деду М.С. Кузнецова). Позже тот передал завод своему сыну С.Т. Кузнецову, после чего все оборудование фабрики, формы и изделия перевезли в находящуюся по соседству деревню Дулёво.

По сравнению с другими мануфактурами завод Сафронова функционировал относительно короткое время, из-за чего его изделия не существуют в таком количестве, как у ИФЗ, завода Попова или других крупных фабрик. В связи с этим фарфор Сафронова с художественной росписью высокого качества пользуется сегодня большим спросом у коллекционеров.

Продукция фабрики

ПОСУДА

Посуда, созданная мастерами завода Сафронова, очень разнообразна. Особенной популярностью пользовались чайно-кофейные сервизы, которые обильно украшали

Возлюбленной Богородице и России посвящается!

яркими орнаментами, покрывали позолотой. Для многих сервизов присуща характерная ребристая форма всех элементов от чашек до сухарниц и молочников.



Чайный сервиз на 10 чайных пар. Завод Сафронова. Фарфор, золотая и надглазурная роспись. Россия. XIX в.

Основными техниками, которые применяли при декорировании фарфора, были подглазурное крытье и золочение. Для создания тонких орнаментов применяли технику цировки. Крытье позволяло получить очень богатый, яркий рисунок, выполняемый на цветном фоне, а золочение создавало эффект роскоши, дороговизны фарфора. Особенно хорошо мастерам удавалась роспись с помощью эмалевых красок. Рельефные узоры, которыми были богато украшены многие изделия, изготавливали с помощью специальной пасты.

Подглазурная роспись - это роспись, которая наносится после утильного обжига до нанесения глазури.

Верхняя глазурь может быть и прозрачная, и тонированная, и цветная, что дает эффект наложения.

Основные два красителя – **оксид железа и оксид кобальта**. Именно эти два красителя выдерживают обжиг, не перегорая и не меняя цвет.

Подглазурная роспись более устойчива, так как слой глазури защищает рисунок.

Эффект от использования красителей зависит от **предварительной обработки поверхности**. При росписи по сырому материалу и при нанесении глазури на не высохшую краску, рисунок получается более мягких тонов, его контуры четко не прорисовываются и немного расплываются, создавая интересный эффект. При росписи по утилю или при нанесении глазури на высохшую краску рисунок получается более четким.

Оттенки при росписи и при глазурировании могут зависеть и **от технологического режима обжига.**

Здесь действует такая химическая реакция, как изменение цвета при окислении или восстановлении металла. При обжиге в разных режимах получаются разные цвета.

Для придания более яркого цвета в соли добавляют анилиновые красители соответствующих цветов. **В процессе обжига соли тяжелых металлов приобретают характерный для них цвет, а анилиновые красители выгорают.**

По технологии мастер наносит краску либо по карандашному контуру, либо сразу кистью. В отличие от других техник, этот способ росписи изделия требует от мастера большей точности.

Для ряда изделий характерно подражание ведущим российским фарфоровым заводам. Так, чашки делали с высокими ручками, декор которых располагался выше тулова. Само изделие ставили на ножку и обильно покрывали позолотой изнутри и снаружи. По форме чашки напоминали миниатюрные яйцевидные вазы, имели цилиндрическую или конусообразную форму, что было очень характерно для посуды многих фарфоровых заводов того периода.

Орнаменты живописцев Сафронова были очень разнообразны. Среди них часто преобладали цветочные композиции, которые также были излюбленной темой мастеров фарфоровых мануфактур 19 века.



Чашка с блюдцем. Фабрика Сафронова. Первая треть XIX в.



Конфетница и чашка с цветочным узором. Завод Сафронова.

Возлюбленной Богородице и России посвящается!



Чашка «Спящая». Завод Сафронова. Фарфор, роспись, золочение, цировка. 1810-1830-е гг.



Чайный сервиз с изображением цветов. Завод Сафронова.

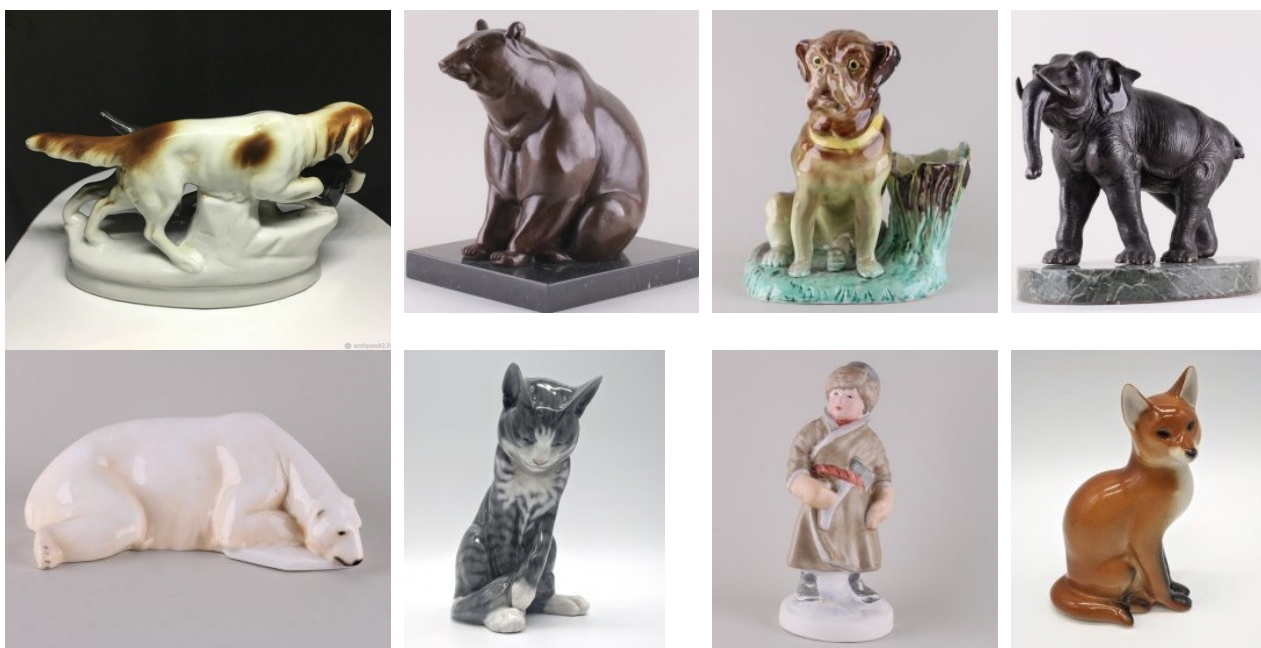
Интересно, что среди чайных сервизов встречается набор посуды с надписями. Мастер добавил к традиционному цветному фону рисунки с изображением разных цветов. Рядом с каждым из них была надпись, указывающая, что это за цветок, а также конкретную черту или свойство, с которым он был связан. Таким образом, в одном сервизе получилась целая коллекция разных цветов.

При росписи тарелок также наиболее популярным был цветочный рисунок. Расположенный по кругу узор из цветов и листьев обрамляли позолоченной каймой, оставляя большую часть тарелок белой или заполняя ее цветным фоном. Края тарелок часто делали узорчатыми, что придавало изделию более затейливый вид.

На многих изделиях, включая посуду, мастера Сафроновых изображали популярные в то время портреты исторических персонажей, произведения прославленных художников или картинки из модных журналов. Так, в сафроновской чайной паре «Парижская мода на 1833 год» представлена дама в эффектном наряде. Этот образ был взят из четвертого номера журнала «Московский телеграф» за 1833 год.

Рисунок был изображен на изящной фарфоровой чашке, покрытой золотом, что удачно сочеталось с грацией французской модницы и ее пышным нарядом.

Встречается среди изделий завода и фарфор в стиле ампир, для которого характерно наличие симметрии, упорядоченности и классических элементов. Например, это золоченые чайники с равномерно изображенными линиями на тулове, с носиками в виде грифонов. Чтобы придать им некую элегантность, их могли сделать слегка наклоненными.





Тарелка с цветочным орнаментом. Завод Сафронова. Россия. 1830-е гг.



Чайная пара с изображением дамы. Завод Сафронова. 1833-1834 гг.

При росписи фарфора изображали не только причудливые переплетения веток и яркие букеты цветов, но и бабочек, а также разнообразные самобытные узоры, которыми обильно украшали, как наружную поверхность посуды, так и внутреннюю.

Не менее популярной была и военно-историческая тематика. Военные сюжеты были навеваны недавно отгремевшей Отечественной войной 1812 года, в ходе которой русские солдаты храбро бились с наполеоновской армией. В связи с этим значительным для России событием на вазах и посуде Сафронова изображали именитых полководцев, военные баталии. Например, в их коллекции присутствовал фарфор с изображением доблестного генерал-лейтенанта А.Н. Сеславина, который проявил большую храбрость в битве с войсками Наполеона.

Помимо портретов полководцев сафроновские мастера изображали и других именитых особ: императрицу, князей и княгинь. В частности, на фарфоровых изделиях присутствовала императрица Александра Федоровна (жена Николая I), вступившая на российский престол в 1825 году.



Иллюстрация из журнала «Московский телеграф», №4, 1833 г.

Возлюбленной Богородице и России посвящается!

\



Чайник в стиле ампир. Фарфор, лепка, золочение. Завод Сафронова.



Чайная пара. Завод Сафронова. 1820-1830-е годы.



Декоративная ваза на военную тематику. Завод Сафронова. 1830-е гг.

ВАЗЫ

Вазы сафроновского завода в основном делали в традиционной для того периода форме: на ножке, с расширенной сверху горловиной, яйцевидным туловом и декорированными ручками-розетками.

Вазы в стиле ампир декорировали характерными симметричными полосами, внутри которых изображали повторяющиеся элементы. Сами элементы представляли собой изображения растений или их частей, птиц, бабочек или просто причудливые узоры.

Возлюбленной Богородице и России посвящается!

Ручки украшали объемным декором в форме листьев, розеток со сложным орнаментом и других элементов.

Флоральные мотивы, подразумевающие применение в процессе росписи растительного орнамента, также часто дополняли сложные композиции или были самостоятельным элементом. Например, фруктовый натюрморт, представленный яблоками, сливами, гроздьями винограда, удачно переплетался с цветками роз, побегами растений и листьями самой разнообразной формы.



Вазы парные с росписью. Завод Сафронова. 1830-40-е гг.

Центральным украшением вазы были сюжеты на различные тематики. Чаще всего это были пейзажи, сюжеты на военную тему, цветочные композиции, копии известных полотен или журнальных иллюстраций.

Среди общей массы изделий встречаются и характерные для завода ребристые вазы, которые зачастую декорировали цветными фонами, цветочным орнаментом и миниатюрными сюжетами.



Ваза с восьмигранным туловом. Фарфор, кобальтовое крытье, роспись красками, золотом. Завод Сафронова.

Большой популярностью в домах состоятельных людей пользовались парные вазы. Симметрично расставленные на мебели или рядом с дверным проемом, они создают чувство симметрии, равновесия, поэтому не потеряли своей популярности и по сей день. Парные вазы могли быть украшены неодинаковыми рисунками, но обязательно такими, которые вписывались в общий сюжет и дополняли друг друга.

СКУЛЬПТУРЫ. ФАРФОРОВЫЕ СТАТУЭТКИ ЗАВОДА САФРОНОВА

Статуэтки завода Сафронова отличались хорошим качеством и интересными цветовыми решениями. Темы для лепки брали все из тех же модных журналов или гравюр. Так появилась серия фигур, изображающих элегантных дам и кавалеров.

Возлюбленной Богородице и России посвящается!

Наиболее известны фарфоровые статуэтки «Франт» («Щеголь») и «Франтихи» («Модницы»), которые передают модные веяния данного периода.



Парные вазы с тематикой пейзажей. Завод Сафронова.

При создании фигурки франта была использована иллюстрация к журналу «Новый живописец». При этом мастер полностью повторил форму тела молодого щеголя, его позу, одежду и даже шляпу, которую тот держит в руке. Однако в фарфоровой версии у франта отсутствуют усы и борода. Фигурки на эту тему исполняли в разных вариациях, но неизменно модницы изображались в красивых длинных нарядах с пышными юбками



и рукавами, украшенными лентами. Частым атрибутам женского наряда были кружевные воротники и широкополые шляпы с большими перьями и длинными лентами.

Еще недавно бронзовые статуэтки пользовались большим спросом. Аристократы собирали целые коллекции, так называемой кабинетной бронзы, которая не только подчеркивала их вкус и достаток, но и использовалась в практических целях. Изящными статуэтками из бронзы украшали подсвечники, чернильницы, рамки и иные предметы кабинетов, библиотек и гостиных, что доставляло особенное удовольствие хозяину и занимало гостей.

Сегодня бронзовая скульптура прошлых веков привлекает не меньше внимания ценителей антиквариата. Старинные статуэтки можно рассматривать снова и снова, проникаясь чувствами автора и следуя за ним в его эпоху. Интересно, что многие известные скульпторы были самоучками, но при этом обладали прекрасным чувством гармонии, пропорции и наблюдательностью. Так, Либерих с такой выразительностью изображал медведей на охоте, что зрителя пробирал мороз по коже при виде грозного

бронзового владыки леса, вставшего на задние лапы. **Гудон** создал настоящую скульптурную летопись, запечатлев в бронзе великих людей своего времени, а **Томир** был безупречен в скульптуре из бронзы для королевских особ.



Фигурка «Франт или парижанин на 1831 год».

Фабрика Сафронова. 1831-1832 гг.



Иллюстрация из журнала «Новый живописец», № 4, 1831 г.

Утонченные фарфоровые статуэтки

С открытием рецепта фарфора и налаживанием по всему миру его производства статуэтки из «белого золота» прочно заняли свое место на полках знатных особ. В отличие от бронзовой скульптуры, где возможна лишь игра тонов самой бронзы, статуэтки из фарфора весьма колоритны. Используя разные цвета и их сочетания, скульпторы могли более точно отразить тот или иной замысел, сюжет, эпоху. В то же время антикварные фарфоровые статуэтки, выполненные искусными мастерами, завораживают своей красотой. Филигранная точность каждой детали такой

старинной статуэтки создает ощущение полной реалистичности наблюдаемой картины и знакомит с особенностями конкретного времени. Вот почему фарфоровый антиквариат так высоко ценится сегодня.

Ценители искусств были во все времена, и собрали для своей коллекции фарфоровые и бронзовые скульптуры разных эпох и авторов.



Фигура дамы-модницы.
Фарфор завода
Сафронова. 1830-1840
гг.



Фигура сбитенщика.
Завод Сафронова.
1820-е гг.



Фигура кучера. Завод
Сафронова. Конец
1820-х
– начало 1830-х гг.

Мастера завода также работали с популярной жанровой скульптурой, изображая людей простых профессий. Занятие человека подчеркивалось с помощью предметов его одежды или атрибутики, используемой в работе. Например, сбитенщика изображали с неизменным чайником или другим сосудом для сбитня.

Помимо статуэток на заводе А.Т. Сафронова производили чернильницы, чайницы, салфетницы и прочие предметы, применяемые в быту. Еще одной типичной для первой половины девятнадцатого века была тема амуров, патти. Для выразительности образа их дополняли живописными орнаментами. Многие скульптуры были повторением того, что выпускали на заводе Гарднера.



Чайница с рельефным декором.
Завод Сафронова. 1830-1840-е гг.



Солонка с рельефным декором.
Завод Сафронова. 1830-1840-е гг.

Эксперты отмечают высокое качество фарфора Сафронова, свежесть красок и хорошее сочетание тонов.

Клейма завода Сафроновых

Фарфоровые изделия завода Сафронова клеймили с помощью буквы «С». Это было синее подглазурное клеймо, которое ставили от руки. Буква «С» на многих изделиях больше напоминала некий крючок, что могло быть отнюдь не случайным. В период 1800-1825 гг. на именитой фабрике Гарднера буква G, которой клеймили гарднеровский фарфор, тоже приобрела крючкообразную форму. Завод Сафронова в это время только начал свою деятельность и старался во всем подражать изделиям Гарднера. Вполне возможно, что фабрикант рассчитывал воспользоваться популярностью известного завода с помощью применения схожего клейма. Во всяком случае, изделия, помеченные такой буквой-крючком, путают до сих пор.

Крючкообразная буква G в клеймах завода Гарднера.

В более поздний период буква «С» в клеймах Сафронова становится более выраженной и фигурной.

Крючкообразная буква «С» в клеймах завода Сафронова.

Так как со временем завод стал узнаваемым, клейма стали более индивидуальными. Теперь вместо размытой буквы «С» на фарфоре указывали, что он принадлежит Сафронову.

 Синяя подглазурная

около 1815–1830-е

 Синяя подглазурная

около 1815–1830-е

 Синяя подглазурная

около 1815–1830-е

 Синяя подглазурная

около 1815–1830-е

 Зеленая подглазурная

1800-е–1820-е

 Вдавленная в массу

1800-е–1820-е

 Синяя подглазурная

1800-е–1820-е



Синяя подглазурная

1820-е–1850-е



Синяя подглазурная

1820-е–1850-е



Синяя подглазурная

1820-е–1850-е

Так как ее писали от руки, существует множество вариантов написания: округлой, прямоугольной, ломаной формы. Часто у буквы клейма присутствуют утолщения на концах. Кроме синего подглазурного клейма с буквой «с» встречаются и варианты вдавленной в массу буквы.



Синяя подглазурная

1820-е–1850-е



Синяя подглазурная

1820-е–1850-е



Синяя подглазурная

1820-е–1850-е



Вдавленная в массу

1820-е–1850-е



САФРОНОВА

Вдавленная в массу

1820-е–1850-е

САФРОНОВА

Вдавленная в массу

1820-е–1850-е

САФРОНОВА

Вдавленная в массу

1820-е–1850-е

Завод по производству фарфора А.Т. Сафронова основан в Московской губернии в деревеньке Короткая Богородского уезда. В ней обустроили фабрику, которая относится, к так называемому, Гжельскому кусту — территории, богатой **высококачественными гжельскими глинами**. Такое соседство с сырьем сулило хорошие выгоды в случае успеха производства. По численности работников завод нельзя было отнести к крупным предприятиям. В 1823 году на нем трудилось только 14 человек, а в последние годы — около трех десятков работников. Однако это не помешало фабрике оказаться в числе лучших предприятий Гжели по качеству выпускаемого фарфора. "Земля песчаная, хлеб средственный, покосы худшие, лес дровяной, крестьяне на оброке промысел имеют деланием разных сортов посуды и сервизов..." - так в конце XVIII века ревизоры описывали Гжель, землю, которая уже на протяжении веков славится своим фарфором.

Секрет возникновения Гжельского народного промысла прост. Там, где сейчас находится Средне-русская возвышенность был древний праокеан. Веками на дне океана формировались осадочные породы, такие как глина. Океан ушел, а многочисленные месторождения глин остались. Они и послужили основанием для возникновения множества гончарных промыслов. Гжельско-Кудиновское месторождение славится 17 видами глин.

Основных видов два: первый для производства фарфора и фаянса, другой – для кирпича. Остальные сорта глины используются, для изготовления гончарных и майоликовых изделий.

Гжельская глина считается одной из лучших по своим свойствам. Недаром еще в 16 веке царь Алексей Михайлович приказал привезти в столицу этой глины: "во гжельской волости для аптекарских и алхимических сосудов прислать глины, которая годится к аптекарским сосудам".

Михаил Ломоносов описывал ее свойства так: "...Едва ли есть земля самая чистая и без примешания где на свете, кою химики девственницею называют, разве между глинами для фарфору употребляемыми, такова у нас гжельская... , которой нигде не видал я белизною превосходнее..."

Стенное панно-карта "Гжельская волость" в Музее керамики "Объединения Гжель"

Хотя в первые годы мастера завода в основном подражали работам других фабрик, в частности заводов Гарднера и Попова, позже они сумели привнести в свой фарфор определенную долю самобытности. В первой трети девятнадцатого века по художественной ценности фарфоровых изделий завод Сафронова уступал только мануфактурам Гарднера и Попова.

Предприятие выпускало разнообразные фарфоровые изделия: посуду, вазы, скульптуры, которые были сделаны из качественной фарфоровой массы и имели прекрасную художественную роспись. В 1835 году лучшие изделия завода представили на мануфактурной выставке в Москве. Медаль производителю получить не удалось, однако, фарфор заметили и отозвались о нем, как о продукции, заслуживающей всеобщей похвалы и одобрения. Когда владелец завода скончался, его фарфоровое детище перешло по наследству к родственнику И.А. Сафронову. Вторым владельцем был павлопосадским купцом, и занимался производством фарфора вплоть до 1850-х годов, пока не сдал фабрику в аренду предприимчивому Т.Я. Кузнецову (деду М.С. Кузнецова). Позже тот передал завод своему сыну С.Т. Кузнецову, после чего все оборудование фабрики, формы и изделия

Компоненты	Состав, мас. %		
	1	2	3
Каолин	38,0	36,8	35,5
Пегматит	22,0	23,0	24,0
Кварц	33,0	34,5	36,0
Волластонит	6,0	5,0	4,0
Глинозем	1,0	0,7	0,5
Прочность на изгиб, МПа		90-95	90-95

Компоненты дозируют в требуемых количествах. В шаровую мельницу загружают пегматит, кварц, волластонит, глинозем, заливают воду и проводят измельчение компонентов в течение 6-8 часов до остатка 3-4% на сите 0056. Затем в мельницу добавляют каолин и измельчают еще в течение 2-3 часов. Степень измельчения готового шликера должна соответствовать остатку 1,5-2% на сите 0056. Затем проводят обезвоживание суспензии до получения коржей с влажностью 20-25%. Из полученной фарфоровой массы пластическим способом формуют изделия, которые сушат до влажности 5-6% и при температуре 820-910°C проводят первый обжиг, а при температуре 1320-1410°C - второй (политой) обжиг.

В начале 19 века Гжельцы еще не открыли для себя секрет фарфора и совершали переход от производства майолики к полуфаянсу. Именно в этот период синий цвет начал вытеснять красный, зеленый и коричневый. Начинает доминировать уникальный Гжельский почерк в живописи – синий на белом фоне: тончайшие переходы от светло-голубого цвета и темно – синему. Преобладает рисунок двух типов: композиция с главным цветком в центре и гирлянды стилизованных растений. В остальном же, форма изделий упрощается, становится более функциональной. К тому времени гжельский фаянс перестал считаться роскошью и вошел в повседневный обиход.

Посуда выпускалась в основном сервизами, в них входили суповые чаши, блюда, салатники, соусники, масленки, горчишницы, тарелки и т.д. Тогда изготовлением посуды занимались более 30 гжельских фабрик. Немало "фабрикантов" сохранило свои производства до начала XX века.

У гжельских мастеров того времени была одна интересная традиция: украшать изделие дарственно-благодарственной, иронической или шутливой надписью.

"1786 году месяца января 13 дня сию кружку писал Никифоръ Семеновъ сын Гусятниковъ аминь", "Иван Микифоров Срослай" или "Писаль Захаръ Малышин" и дата "1832: году, месица маръта: 1: чисъла".

Способов декорирования керамических изделий на сегодня существует довольно много. Некоторые из них проверены историей развития керамического искусства, некоторые появились совсем недавно благодаря прогрессу в дизайне керамики и развитию компьютерных технологий.

Крытьё представляет собой покрытие изделия краской. Крытьё может быть сплошным или нисходящим, когда изделие либо равномерно покрывается слоем краски, либо краска постепенно сходит на нет. Также различают полукрытьё, когда краска наносится полоской от 20 мм и выше. Крытьё с прочисткой оставляет в сплошном слое краски незакрашенные участки различной формы. Обычно краской не покрывают места, где детали соприкасаются друг с другом (например, боковинки крышки чайника, центр блюда) или за которые часто берутся руками (ручки чашек, верхушки крышек).

Живопись. Живописный рисунок наносят при помощи кисточек. Делать это можно, как при помощи предварительной разметки, так и без подготовки. Различают подглазурную и надглазурную роспись.

Подглазурная роспись выполняется при помощи подглазурных красок или ангобов после первого утильного обжига. Далее расписанное изделие покрывают прозрачной глазурью и обжигают еще раз. Исправить что-либо после финального обжига уже невозможно.

Надглазурная роспись дает большее пространство для маневра, поскольку выполняется уже после политого обжига. Потом изделие снова обжигают при невысоких температурах. Недостаток такой росписи в том, что она недолговечна и выполняется в основном на декоративных предметах.

Существует также роспись цветными глазурями, однако нужно понимать, что в процессе обжига глазурь растекается и точный рисунок обычно невозможен. Зато можно получить красивые переливы и цветные переходы.

Травление. Этот способ позволяет создавать рисунок путем чередования матовых и глянцевых участков. На поверхность изделия переводят рисунок, выполненный асфальтовым лаком. Затем изделие погружают в плавиковую

кислоту, где участки без лака подвергаются травлению и становятся матовыми. Затем лак удаляют, изделие покрывают препаратом золота и обжигают. На протравленных участках золото становится матовым, а на остальных получается глянец.

Рисунок на поверхность керамики можно нанести также при помощи печати. Методы печати разделяют на прямые и не прямые.

Прямая печать, такая как трафаретная, шелкография или полноцветная печать, удобны и выгодны в тех случаях, если поверхность изделий, на которую необходимо нанести рисунок, является не слишком сложной.

При **трафаретной печати** на поверхности закрепляется шаблон, на открытые участки которого наносится краска при помощи кистей, пульверизаторов или другим способом. Края рисунков получаются четко очерченными, а палитра используемых красок довольно широка.

При **прямой шелкографии** рисунок наносится при помощи сетчатого трафарета, через который роликом продавливается краска. Изображения получаются многоцветными и яркими. Красочный слой зависит от толщины нитей сетки.

Прямая цифровая печать осуществляется на специальном струйном принтере. Преимущества такой печати очень велики, поскольку себестоимость довольно низкая, а качество и разнообразие изображений – высокое. После печати изделия обжигаются, и краска запечатывается в керамический слой. К сожалению, выполнить такую печать можно только на плоских изделиях.

Непрямой или трансферной печатью называется способ, при котором изображение наносится сначала на бумагу или другой материал, а с него уже переносится на изделие. Этот способ используют, когда прямая печать затруднительна или невозможна ввиду, например, сложной поверхности изделия. Сюда относится тампопечать, декалькомания, сублимационная печать и термотрансфер.

Тампопечать представляет собой одноцветный, иногда довольно сложный рисунок, который наносится на поверхность изделия при помощи специального клише. Таким образом, можно получать оттиски, используя краски, а также препараты золота и серебра. Изображение можно нанести в специально указанное или даже труднодоступное место, а качество его будет зависеть от качества печатного тампона.

Декалькоманией называют процесс переноса изображения с бумажной основы на поверхность керамического изделия по принципу переводных картинок. Здесь существует несколько различных способов, которые отличаются как способом печати изображения на носителе, так и переносом изображения на изделие. Краски содержат органические и неорганические элементы. При дальнейшем обжиге органика сгорает, а неорганические вещества запечатываются в поверхность.

Этот способ основан на ручном труде, что, конечно, повышает стоимость изделия, но зато дает возможность изготавливать уникальные и очень красивые вещи. Кроме того, качество изображения в этом случае очень высоко.

Сублимационная печать производится посредством перенесения изображения, нанесенного сублимационными чернилами на особую бумагу. Для этого на поверхность изделия наносится специальное полимерное покрытие. После этого рисунок плотно прижимается к поверхности и создается температура для сублимации. Чернила переходят в полимерный слой и остаются в нем.

Термопечать или термотрансфер – это способ перенесения изображения при помощи нагрева с термотрансферной бумаги. Этот способ дает возможность получать сложные изображения высокого качества и использовать различные эффекты: объемные изображения, добавление глиттеров и стразов, светоотражение, имитация различных фактур. Таким образом, на изделия можно переносить цветные фотографии без потери качества.

Роспись

Совершенствование технологий обжига и расширение палитры высокотемпературных красителей, позволило использовать в фарфоре многие живописные приёмы. На сервизы, декоративные тарелки и «пласты» – керамические панно, стали переносить картины известных в то время художников. Приём был позаимствован у севрских фарфористов, однако, сюжеты оставались чисто «русскими», что определяло общую стилистику изделий.

Среди наиболее часто копируемых произведений середины XIX века:

«Молодой садовник» О. А. Кипренского;

портреты К. П. Брюллова;

сюжетные сценки М. А. Моллера;

аллегии и пейзажи Т. А. Неффа;
марины И. К. Айвазовского;
натюрморты И. Ф. Хруцкого.

Для росписи использовались и произведения выдающихся западных художников, в первую очередь, Рафаэля, Гвидо Рени, Грёза и Яна ван Реймерсвальде. Особый интерес вызывало наследие «малых голландцев» и Рембрандта. На заводе имелся список рекомендованных для копирования картин, на который ориентировались и частные мануфактуры. От мифологических сюжетов, составлявших основу эпохи барокко и ампира, практически отказались, заменив их более реалистичными «земными» аналогами.

А затем, под влиянием бидермайера с его смесью сентиментальности и практицизма, перешли к натюрмортам, преимущественно цветочным. В них не было скрытого подтекста, присущего символизму, зритель просто любовался красотой даров природы. Позднее, уже во второй половине XIX века появились более сложные композиции – синтез «натюрморта в пейзаже». Ещё одним модным течением стал интерьерный жанр. Реже других для декорирования использовались архитектурные пейзажи.

Военная тематика

Русский фарфор XIX века – это, прежде всего, военная тематика. Сервизы, декоративные вазы и тарелки, пласты и скульптура использовались для воспевания побед в многочисленных боевых кампаниях того времени.

Россия то и дело вступала в борьбу за пограничные территории, и это нашло отражение в национальном искусстве.

Отдельная серия была посвящена выдающим полководцам и героям войны 1812 года: Кутузову, Багратиону, Платову, Давыдову. Их изображали не только на декоративных тарелках или пластах, но и на обеденных сервизах. А вот парадные вазы украшали портретами правящих императоров в окружении военной символики – оружия, аллегорических фигур Славы и Победы. Лучшие образцы батальной живописи создал в 1820-х годах приглашённый из Севра художник Жан-Франсуа Свебах. Более поздние российские копиисты ориентировались на его манеру письма. Хорошим подспорьем для них стало и выпущенное в 1840 году графическое издание, посвящённое армейской форме эпохи Николая I и Александра I.

Декоративные приёмы

До конца XIX века длился «золотой период» русского фарфора. У ведущих предприятий выработались свои приёмы, позволявшие превращать каждое изделие в шедевр декоративно-прикладного искусства. Большинство, за исключением Гжели, подражали западным образцам, что обусловлено активным участием в производстве французских художников и модельмейстеров. Мастера эпохи историзма охватывали сразу несколько стилей: неоготику, необарокко, неоклассику и шинуазри. Декоративными приёмами больше не старались подчеркнуть хрупкость и прозрачность фарфора, напротив, с их помощью создавались яркие, торжественные, немного тяжеловесные образы.

Активно применялось несколько техник:

Сплошное фоновое крытьё с использованием насыщенных оттенков **изумрудного, малинового, синего, коричневого и чёрного**, а также их контрастных сочетаний.

Богатая орнаментальная роспись «коврового» типа. Иногда подобный рисунок противоречил форме предметов и разрушал целостность восприятия изделий. Применялся в основном для посуды массового производства.

Золочение парадных ваз и сервизов. Добавление ртути улучшило прочностные и эстетические характеристики покрытия. Полированные блестящие поверхности сочетались с матовыми.

Цировка – нанесение узора на позолоту, стала излюбленным приёмом.

Имитация поделочных камней, роспись ваз «под мрамор» или «малахит». Также можно было встретить фарфоровые мозаичные «обманки», «витражи», подражание чеканке или аутентичному индийскому ситцу.

Сочетание фарфора с другими материалами. В частности, расписные пласты использовались, как вставки для мебели или дверных полотен.

Новое прочтение получил бисквит. Его противопоставляли роскошным глазурованным изделиям, как грубый, необработанный материал, чтобы передать «суровый реализм жизни».

На XIX век приходится пик развития малых фарфоровых предприятий. Некоторые названия на слуху, с другими знакомы только специалисты. В настоящее время выше всего ценятся редкие предметы из фарфора – этот параметр считается важнее художественности и степени сохранности. С

другой стороны, раритеты никому не известных заводов тоже малоинтересны, поскольку их ликвидность трудно спрогнозировать.

С учётом этих тенденций, внимание ценителей фарфора смещается в сторону нескольких малых предприятий, продукция которых считается выгодным объектом для инвестиций. Она оригинальна, узнаваема, но встречается редко, а по качеству не уступает ИФЗ и «Гарднеру», не говоря уже о товариществе Кузнецова. И при этом почти не подделывается, что также является важным плюсом. Достаточно знать клейма русского фарфора XIX века, чтобы сразу выделить эти предприятия в ряду остальных.

Источник: <https://yacollectioner.ru/osobennosti-farfora-xix-veka-v-rossii>

Выходец из гжельских крестьян, мещанин Антон Сафронов начал производство фарфора в 1814 году. На первых этапах он копировал изделия завода Гарднера и даже ставил на них похожее клеймо, надеясь, что покупатели не заменят подмены. Изделия предприятия отличались тонкостью и белизной черепка, а также разнообразным декором. В первой трети XIX века частная фабрика Сафронова среди покупателей считалась третьей по значимости после Гарднера и Попова. В 1850-х годах наследники продали процветающее предприятие Тимофею Кузнецову, а



тот передал его своему внуку – основателю знаменитой на всю Россию фарфоровой империи. Производство было закрыто, а формы и оборудование перевезены в соседнюю деревню Дулёво. Фарфор Сафронова относится к особо редким и сегодня популярен среди коллекционеров.

Для получения керамических пигментов большой интерес вызывает использование нетрадиционных природных кальций-магниевого минералов группы пироксенов - волластонита, диопсида и других, в качестве основы для перехода к производным кристаллическим структурам в которые более активно встраиваются ионы-хромофоры (патент RU №2269553, C09C 1/00, опубл. 10.02.2006. Бюл. №4).

Известен керамический пигмент коричневого цвета, содержащий в качестве сырьевых компонентов титаномагнетитовый концентрат и оксид цинка (патент RU №2248333, C03C 1/04. опубл. 20.03.2005, Бюл. №8).

Недостатком известного керамического пигмента является низкий показатель чистоты тона, кроме того, для его получения в состав шихты вводится токсичный оксид цинка и дорогостоящий титаномагнетитовый концентрат.

Известна шихта для получения пинкового пигмента со структурой оловянного сфена, содержащая компоненты в следующем соотношении, масс. %: нефелиновый шлам 44,0-44,7; оксид кремния SiO_2 15,4-15,6; оксид олова SnO_2 38,6-39,2, оксид хрома Cr_2O_3 0,5-2,0. Температура синтеза пигмента составляет 1150-1250°C (патент RU №2534875, C03C 1/04. Опубл. 10.12.2014, Бюл. №34). Недостатком известного пигмента является низкий показатель чистоты тона.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению (прототипом) является шихта для получения керамического пигмента желто-коричневого цвета, включающая: нефелиновый шлам, оксид кремния и оксид железа, при следующем соотношении компонентов, масс. %: нефелиновый шлам - 66,7-71,9; оксид кремния - 23,3-25,1; оксид железа - 3,0-10,3 (патент RU №2337889, C03C 1/04., опубл. 10.11 2008, Бюл. №31).

Недостаток прототипа - невысокая интенсивность окрашивания, связанная с недостаточным количеством волластонитовой фазы, что приводит к нестабильности окраски пигмента ниже 1100°C, а выше 1200°C не способствует улучшению цветовых свойств пигмента и приводит к расплавлению пигмента.

Задачей настоящего изобретения является создание керамического пигмента коричневого цвета на основе пироксенита с использованием экологически чистого, доступного минерального сырья, образующегося при комплексной разработке месторождений хромовых руд и платиновой минерализации, например, Аганозерского месторождения хромовых руд (южная Карелия).

Техническим результатом изобретения является сохранение стабильной интенсивности окрашивания при использовании пигмента в широком интервале температур обжига 850-1250°C при повышении чистоты тона и яркости покрытия.

Поставленная задача достигается тем, что керамический пигмент, включающий кальцийсодержащее силикатное сырье, нефелиновые отходы и красящее вещество оксид железа, согласно изобретению в качестве кальцийсодержащего силикатного сырья она включает пироксенит, содержащий: масс. %: авгит - 57,7-67,2, клиноэнстатит - 23,7-32,0, форстерит - 4,3-5,8 и серпентин - 4,7-4,8, а в качестве нефелиновых отходов - магнитную фракцию после обогащения нефелинсодержащего сиенита и в качестве красящего вещества дополнительно содержит оксиды марганца и хрома при следующем соотношении указанных компонентов, масс. %: пироксенит - 73-82, отходы обогащения нефелинового сиенита - 11-17, оксид железа - 3-5, оксид хрома - 0,5-1,0 и оксид марганца 3-5.

В таблице 1 приведен химический состав пироксенита, который отобран из коренных выходов в северной части Аганозерского месторождения хромовых руд и платиновой минерализации, для получения керамического пигмента коричневого цвета. При комплексной разработке месторождения пироксениты вместе с серпентинитами будут направляться в отвалы, загрязняя окружающую среду.

Для получения пигментов использован продукт обогащения - магнитная фракция, нефелинсодержащего сиенита Елетьозерского месторождения. Химический состав приведен в таблице 1. Продукты обогащения нефелинсодержащих сиенитов (шлам, магнитная фракция) стабильны по своему составу и представлены тонкоизмельченным порошком (менее 0,01 мм). Магнитная фракция после обогащения нефелинсодержащего сиенита, существенно отличается по химическому составу от нефелинового шлама (прототип), так как содержит значительно меньше SiO₂ и Al₂O₃ и намного больше оксидов железа. Нефелинсодержащие сиениты Елетьозерского массива относятся к нетрадиционному полевошпатовому сырью для производства керамо-гранитной плитки. При обогащении сиенитов образуется более 50% отходов, к которым относятся магнитная фракция и шлам.

Таблица 1

Химический состав пироксенитов и отходов обогащения нефелиновых сиенитов (масс. %)

Оксиды	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Ппп ¹
Пироксенит	49,80	0,28	1,05	2,85	2,13	4,88	0,14	23,37	14,21	0,33	<0,01	0,35	-
Магнитная фракция	45,38	2,52	13,50	-	7,63	11,14	-	3,17	7,22	3,95	4,26	0,01	1,23

¹ Потери при прокаливании.

Присутствие большого количества оксидов железа в магнитной фракции, а также в пироксените, позволяет снизить количество оксида железа, вводимое для получения стабильной окраски пигмента.

Изобретение реализуют следующим образом.

Пигмент получают путем взвешивания в необходимых количествах компонентов - пироксена, магнитной фракции, оксидов железа, хрома и марганца (табл. 1), перемешивая их в шаровой мельнице до остатка на сите с размером ячейки 0,063 мм - 1,5%. Затем шихту обжигают при температуре 1150-1250°C. Выдержка при максимальной температуре не менее 1-2 часа, что позволяет окончательно завершить процессы фазообразования кристаллической структуры, образование шпинели и получить пигмент коричневого цвета. После охлаждения пигмент измельчают до прохождения через сито 0,063 мм - 1,5% и затем, добавляя в бесцветную глазурь или эмаль, наносят на изделия (фарфор, металл, кирпич) и их обжигают при разных температурах от 850 до 1250°C. После обжига изделия имеют блестящее покрытие коричневого цвета.

В таблице 2 представлены составы предлагаемого пигмента, а в таблице 3 его свойства (примеры 1, 2, 3). В качестве эталона сравнения использован прототип (пример 6).

Таблица 2

Шихтовой состав пигментов

№ пигмента	Шихтовой состав пигментов, масс. %				
	Пироксенит	Нефелинсодержащий сиенит (магнитная фракция)	Оксид железа	Оксид хрома	Оксид марганца
1	73	17	5	1	4
2	76,5	14	4	0,5	5
3	82	11	3,0	1	3

В результате рентгенофазового анализа установлено, что при обжиге (1150-1250°C) пигмента происходит формирование диопсидовой структуры, о чем свидетельствуют, дифракционные максимумы, характерные для диопсида. Структура авгита сходна со структурой диопсида (Дир У.А., Хауи Р.А.,

Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., «Мир», 1965, т. 2. 406 с.). Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются результатами электронной микроскопии. Основная структурообразующая фаза пигмента - диопсид и цветонесущая - шпинели: магнезиоферрит ($\text{MgFe}_2^{3+}\text{O}_4$), якобит ($\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$), грюнерит - магний - железо - марганцевый амфибол. Якобит образуется при замещении Mn на Mg, магнезиоферрит при замещении Mg на Fe^{2+} .

Таблица 3

Свойства пигментов						
№ пигмента	Координаты цветности		Доминирующая длина волны, нм	Чистота тона, %	Окраска пигмента (температура обжига)	
	x	y			850°C	1250°C
1	0,455	0,397	570	77	Стабильная темно - коричневая	Стабильная темно - коричневая
2	0,485	0,375	597	75	Стабильная коричневая	Стабильная коричневая
3	0,504	0,358	615	76	Стабильная коричневая	Стабильная коричневая
6 прототип	0,54	0,35	605	70	Не стабильная	Расплав пигмента

Из таблицы 3 следует, что изготовленный пигмент позволяет, по сравнению с прототипом, получить коричневую окраску стабильную после обжига покрытия в широком интервале температур от 850 до 1250°C, исключая расплавление пигмента. Указанные, в таблице 3 цветовые характеристики обеспечивают высокие эксплуатационные и технологические показатели пигмента. Полученные керамические пигменты опробовали для декорирования фарфоровых керамических изделий и эмалевых покрытий. Пигмент не содержит токсичных компонентов.

Экономическая эффективность и технологичность заявляемой для получения керамического пигмента обусловлена ее малокомпонентностью, использованием доступного природного сырья, упрощением технологии получения керамического глазурного или эмалевого покрытия, при обеспечении экологической безопасности.

ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИНКОВОГО ПИГМЕНТА СО СТРУКТУРОЙ ОЛОВЯННОГО СФЕНА

Российский патент 2014 года по

МПК C03C1/04

Описание патента на изобретение RU2534875C1

Область использования изобретения - производство керамических изделий, пигментов, красок. В настоящее время для строительной индустрии требуются декоративные строительные материалы, при производстве которых используются керамические пигменты, краски, декоративные глазури. Обычно для получения пигментов и красок используют высокосортное дорогостоящее сырье. Для массового строительства необходимы недорогие, доступные пигменты на основе нетрадиционного сырья - природных минералов и техногенных отходов.

Пинковые пигменты, как правило, получают в системе $\text{CaO-SnO}_2\text{-SiO}_2$.

Известен розовый пигмент оптимального состава, моль: 0.4 CaO , 0.2 SnO_2 , 0.4 SiO_2 и 0.0023 Cr_2O_3 . Установлено, что пинковые пигменты имеют кристаллическую структуру, аналогичную структуре природного минерала сфена CaTiSiO_5 . Синтез этого соединения осуществляется при температуре 1350°C из станната кальция и титаната кальция (Филиппова Э.А., Быстриков А.С. Исследование хромсодержащих керамических пигментов на основе двуокиси олова // Стекло и керамика. - 1973. - №2. - С. 26-27). Недостатком изобретения является высокая температура синтеза, что приводит к энергетическим затратам.

Известен также розовый пигмент состава, мас. %: оксид олова - 45.6, мел - 32.7, кварцевый песок - 14.6, хромпик - 3.6, бура - 3.5. Мел, кварц, оксид олова тщательно перемешивают, пропитывают раствором хромпика, буры и обжигают в окислительной среде при 1300°C . Лучшее развитие окраски пигмент приобретает при повторном обжиге (Туманов С.Г., Филиппова Э.А. Изучение условий образования и структуры пинковых пигментов // Стекло и керамика. - 1968. - №4. - С. 37-39). Недостатком данного изобретения является также высокая температура синтеза и необходимость дополнительного обжига (прототип).

Задачей изобретения является получение пинкового керамического пигмента со структурой Sn-сфена, улучшение потребительских свойств пигментов за счет их удешевления.

Поставленная задача решается следующим образом. В соответствии с прототипом шихта для получения пинкового керамического пигмента включает кальцийсодержащее силикатное сырье, оксид кремния, оксид олова и красящее вещество оксид хрома Cr_2O_3 . В качестве кальцийсодержащего силикатного сырья в шихту вводят отход глиноземного производства - нефелиновый шлам. Для обеспечения стехиометрического состава сфена

$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ вводят оксиды кремния SiO_2 и олова SnO_2 . При этом указанные компоненты взяты в следующем соотношении, мас. %:

нефелиновый шлам 44.0-44.7;

оксид кремния SiO_2 15.4-15.6;

оксид олова SnO_2 38.6-39.2;

оксид хрома Cr_2O_3 0.5-2.

Затем следует обжиг смеси при температуре 1150-1200°C и помол. Пигмент рекомендуется для получения керамических красок, окрашивания керамических масс и глазурей.

Красящий оксид Cr_2O_3 вводится в состав пигмента для получения розового цвета. Количество вводимого Cr_2O_3 менее 0.5 мас. % недостаточно для получения требуемого цветового оттенка, а введение данного хромофора более 2 мас. % не дает улучшения окраски.

Обжиг при температуре ниже 1150°C не приводит к образованию достаточного количества кристаллической фазы оловянного сфена и обеспечению стабильной окраски пигмента, а повышение температуры обжига выше 1200°C не способствует улучшению цветовых свойств пигмента. Выдержка при максимальной температуре не менее 0.5 часа позволяет окончательно завершить процессы фазообразования кристаллической структуры пигмента и цветообразования.

Преимуществом предлагаемого изобретения является использование недорогого сырья - отработанного нефелинового шлама, содержащего в своем составе кроме оксидов CaO и SiO_2 красящий оксид Fe_2O_3 , что способствует получению более насыщенной окраски пигмента.

В таблице 1 приведен химический состав нефелинового шлама.

В таблице 2 приведены шихтовые составы пигментов.

В таблице 3 представлены цветовые характеристики пигментов.

Пример изготовления пигмента

Компоненты шихты, мас. %: нефелиновый шлам, измельченный до остатка на сите №0063 не более 2% - 44.5, оксид кремния SiO_2 в виде кремниевой кислоты безводной - 15.5, оксид олова SnO_2 в виде оксида - 39.0, оксид хрома Cr_2O_3 в виде оксида - 1.0, смешивают мокрым способом, высушивают при температуре 100°C и обжигают при температуре 1200°C. После обжига пигмент измельчают до остатка на сите №0063 не более 0.2%. Составы пигмента приведены в таблице 2.

Представленные составы пигмента обладают следующими физико-химическими свойствами: цвет пигмента розовый, дополнительная длина волны 497-499 нм, чистота тона - 11-21%. Цветовые характеристики пигментов приведены в таблице 3. Полученные пигменты могут использоваться для получения подглазурных, надглазурных красок (при добавлении флюса), окрашенных керамических масс, глазурей.

Таблица 1 Вид нефелинового шлама Содержание оксидов, мас. % SiO₂ Al₂O₃ Fe₂O₃ CaO MgO Na₂O K₂O Δm_{прк} Нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината 29,12 3,67 4,55 53,20 1,45 2,16 0,90 4,96

Таблица 2 № пигмента Компонентный состав пигментов, мас. % Нефелиновый шлам SiO₂ SnO₂ Cr₂O₃ 1 44.7 39.2 15.6 0.5 2 44.5 39.0 15.5 1.0 3 44.0 38.6 15.4 2 .0

Таблица 3 № пигмента Координаты цветности λ*, нм Чистота тона р, % x y 1 0,38 0,41 497 11 2 0,39 0,30 498 15 3 0,41 0,29 499 21 λ* - дополнительная длина волны

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЛАСТОНИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДВУХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА

Российский патент 2013 года по МПК C04B41/86

Описание патента на изобретение RU2498967C1

Изобретение относится к области производства пигментов для фарфоровых, полуфарфоровых и майоликовых изделий. Известен способ получения керамических пигментов с использованием золь-гель технологии, который позволил синтезировать пигменты при пониженных, по сравнению с общепринятыми, температурах [Monros G., Carda J., Tena M., Escribano P., Alarcon J. Unconventional methods of obtaining ceramic pigments from gels. // Tile and Brick Int. - 1990 - 6, №4. - p.39-40. Англ.]. Керамические пигменты отличаются высокой гомогенностью. Керамический пигмент цирконванадиевый синий, кроме снижения температуры окрашивания с 850 до 750°C, характеризуется уменьшенным отражением. Недостатком рассмотренного способа получения данных пигментов является необходимость использования чистых химических веществ, что усложняет процесс производства и делает его дорогим.

В работе [Diambarov St., Nicolov R., Deredjan A., Ivanova J., Dimitriev J., Kashieva E. Pigmentos ceramicos a base de silicate de cobalto obtenidos por el

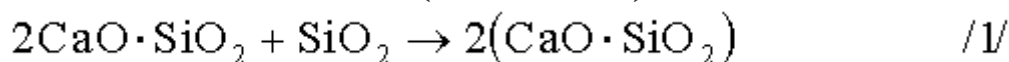
metodo sol - gel // Тесн. Ceram. - 1994. - №227. - с.677-681. Исп.] керамические пигменты на основе силиката кобальта получали золь-гель способом. Установлено, что золь-гель способ позволяет значительно снизить температуру синтеза пигментов, однако недостатком данного способа получения рассматриваемых пигментов также является использование химически чистых продуктов.

Прототипом предполагаемого изобретения является способ получения керамических пигментов, заключающийся в обработке смеси тонкомолотого природного волластонита 95-75 мас.% и 5-25 мас.% хромофора концентрированной соляной кислотой [Патент №2215715 РФ. МПК C04B 41/86, C09D 1/00. Способ получения керамических пигментов на основе волластонита / Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Неволин В.М. // Заявлено 11.06.2002. Опубл. 10.11.03 Бюл. №31]. Образовавшийся гель высушивают и обжигают при температуре 1050-1100°C. Способ позволяет снизить температуру обжига пигментов на 100-150°C и повысить их яркость. Недостатком данного способа является использование дорогостоящего материала - чистого высокосортного природного волластонита и большого количества хромофоров 5-25 мас.%, что приводит к удорожанию пигментов.

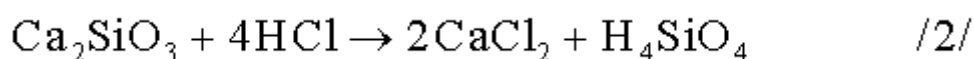
Задачей предполагаемого изобретения является повышение яркости волластонитовых пигментов при более низком содержании хромофоров, снижение затрат на производство, что достигается путем быстрого охлаждения (заковки) обжигаемых пигментов, а также использования промышленного отхода - двухкальциевого силиката (нефелинового шлама).

Поставленная задача достигается тем, что смешивают исходные материалы с солями ионов-хромофоров, обрабатывают концентрированной соляной кислотой для перевода дисперсной системы в гелеобразное состояние, перемешивают, высушивают и обжигают при температуре 1050-1100°C, с выдержкой 1 ч. В качестве исходных сырьевых материалов используют смесь двухкальциевого силиката с оксидом кремния, а после выдержки пигменты охлаждают в воде при комнатной температуре в течение 0.5 часа.

Нефелиновый шлам - продукт переработки природных нефелиновых руд при получении глинозема. Основным минералом нефелинового шлама является двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Синтез волластонитовых пигментов осуществляли согласно реакции:



Смесь двухкальциевого силиката (нефелинового шлама) в количестве 63.0-70.4 мас.% с оксидом кремния 22.0-24.6 мас.% и хромофорами (солями переходных элементов 3-d подгруппы) в количестве 5-15 мас.% в пересчете на оксид, обрабатывают концентрированной соляной кислотой. При взаимодействии с HCl двухкальциевый силикат переходит в гелеобразное состояние, так как образуется хлористый кальций и кремнегель:



В этот момент путем интенсивного перемешивания добиваются высокой степени гомогенизации и усреднения компонентов смеси. Высушенную смесь обжигают при температурах 1050-1100°C для прохождения реакции /1/ с выдержкой 1 час. Сразу после выдержки пигменты охлаждают в воде при комнатной температуре в течение 0.5 часа.

Температуры ниже 1050°C не достаточно для образования интенсивной окраски пигмента, а повышение температуры обжига выше 1100°C способствует потемнению окраски и образованию плотного, трудноразмалываемого спека. Выдержка при максимальной температуре 1 час способствует окончательному завершению процессов фазообразования кристаллической структуры волластонита, образования цветонесущей фазы. Быстрое охлаждение (закалка) в воде при комнатной температуре необходимо для фиксации высокотемпературного состояния материала, при котором большее количество ионов-хромофоров остается в кристаллической структуре пигмента.

Преимуществом данного способа является получение пигментов с более яркой окраской при пониженном содержании хромофоров за счет более интенсивного внедрения красящих ионов в решетку волластонита, снижение затрат на производство пигментов за счет использования отхода производства и сокращения времени, затрачиваемого на обжиг пигментов.

Пример

Компоненты шихты, мас.%: двухкальциевый силикат (нефелиновый шлам), измельченный до остатка на сите №0063 не более 2 мас.%, - 66.7, оксид кремния - 23.3, оксид кобальта (в виде раствора соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - 10 (в пересчете на оксид) смешивают, увлажняют водой и добавляют

концентрированную соляную кислоту из расчета 6.2 г HCl на 10 г шихты при интенсивном перемешивании. Образовавшийся гель высушивают, затем обжигают при температуре 1050-1100°C с выдержкой 1 час. Сразу после выдержки пигменты охлаждают в воде при комнатной температуре в течение 0.5 часа.

После охлаждения пигмент измельчают до остатка на сите №0063 не более 0.2 мас.%, наносят на обожженные изделия, которые глазуруют и повторно обжигают при температуре 850°C. Пигмент обладает следующими свойствами: цвет пигмента - синий, доминирующая длина волны 477 нм, чистота тона - 30%.

Полученные по данному способу пигменты в зависимости от введенного хромофора имеют синюю, зеленую и оливковую окраску. Они устойчивы в интервале температур 650-850°C и могут использоваться для получения надглазурных красок, легкоплавких глазурей.

В таблице 1 приведен химический состав нефелинового шлама.

В таблице 2 приведен компонентный состав пигментов.

В таблице 3 представлены цветовые характеристики пигментов.

Таблица 1 Вид нефелинового шлама Содержание оксидов, мас. % SiO₂ Al₂O₃ Fe₂O₃ CaO MgO Na₂O K₂O Δm_{прк} Нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината 29,12 3,67 4,55 53,20 1,45 2,16 0,90 4,96

Таблица 2 № пигмента Содержание основных компонентов, мас. % Ca₂SiO₄ SiO₂ CoO Cr₂O₃ НВ 1 70,4 24,6 5,0 - НВ 2 66,7 23,3 10,0 - НВ 3 63,0 22,0 15,0 - НВ 4 70,4 24,6 - 5,0 НВ 5 66,7 23,3 - 10,0 НВ 6 63,0 22,0 - 15,0

Таблица 3 № пигмента Координаты цветности Цвет Длина волны, λ, нм Чистота тона, Р, % x y z НВ 1 0,21 0,20 0,59 серовато-синий 475 26 НВ 2 0,21 0,21 0,58 синий 477 30 НВ 3 0,20 0,21 0,59 синий 478 33 НВ 4 0,33 0,37 0,30 травянисто-зеленый 548 19 НВ 5 0,33 0,40 0,27 зеленый 555 32 НВ 6 0,36 0,44 0,20 темно-оливковый 562 54

В таблице 1 приведен химический состав нефелинового шлама.

В таблице 2 приведен компонентный состав пигментов.

В таблице 3 представлены цветовые характеристики пигментов.

Таблица 1								
Вид нефелинового шлама	Содержание оксидов, мас.%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Δm _{прк}
Нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината	29,12	3,67	4,55	53,20	1,45	2,16	0,90	4,96

Таблица 2				
№ пигмента	Содержание основных компонентов, мас. %			
	Ca ₂ SiO ₄	SiO ₂	CoO	Cr ₂ O ₃
НВ 1	70,4	24,6	5,0	-
НВ 2	66,7	23,3	10,0	-
НВ 3	63,0	22,0	15,0	-
НВ 4	70,4	24,6	-	5,0
НВ 5	66,7	23,3	-	10,0
НВ 6	63,0	22,0	-	15,0

Таблица 3						
№ пигмента	Координаты цветности			Цвет	Длина волны, λ, нм	Чистота тона, P, %
	x	y	z			
НВ 1	0,21	0,20	0,59	серовато-синий	475	26
НВ 2	0,21	0,21	0,58	синий	477	30
НВ 3	0,20	0,21	0,59	синий	478	33
НВ 4	0,33	0,37	0,30	травянисто-зеленый	548	19
НВ 5	0,33	0,40	0,27	зеленый	555	32
НВ 6	0,36	0,44	0,20	темно-оливковый	562	54

Формула изобретения

Способ получения волластонитовых керамических пигментов на основе двухкальциевого силиката, включающий смешивание исходных компонентов с солями ионов-хромофоров, обработку концентрированной соляной кислотой для перевода дисперсной системы в гелеобразное состояние, перемешивание, высушивание и обжиг при температуре 1050-1100°C с выдержкой 1 ч, отличающийся тем, что в качестве исходных материалов используют смесь двухкальциевого силиката с оксидом кремния, а после выдержки пигменты охлаждают в воде при комнатной температуре в течение 0,5 ч.

ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ПИГМЕНТА

СИНЕГО ЦВЕТА В СИСТЕМЕ CaO-MgO-SiO Российский патент 2011 года по МПК C03C1/04

Описание патента на изобретение RU2424988C1

Область использования изобретения - производство керамических изделий, пигментов, красок.

Известна шихта для получения керамического пигмента фиолетово-синего цвета, имеющего доминирующую длину волны 478 нм, чистоту тона 35%, содержащая, мас. %: природный волластонит - 43.89, Al₂O₃ - 19.26, SiO₂ - 22.70, CoO - 14.15. Температура обжига шихты 1200°C (Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Керамические пигменты со структурами диопсида и анортита на основе волластонита. / Стекло и керамика. 1999. - №2, с.18-20). Недостатком шихты является низкое содержание природного волластонита и

высокое содержание оксида кобальта по сравнению с предлагаемым изобретением, что ведет к удорожанию пигмента.

Прототипом изобретения выбрана шихта для получения керамического пигмента состава, мас. %: природный волластонит - 49.67, MgO - 8.62, SiO₂ - 25.69, CoO - 16.02. (Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Керамические пигменты со структурами диопсида и анортита на основе волластонита. / Стекло и керамика. 1999. - №2, с.18-20). Температура обжига шихты 1200°C, пигмент имеет сиренево-розовую окраску, дополнительная длина волны пигмента 507 нм, чистота тона 14%. Недостатком данного пигмента является то, что при нанесении его в качестве подглазурной краски цвет меняется с сиренево-розового на сине-фиолетовый.

Задачей изобретения является получение керамических пигментов синего цвета в системе CaO-MgO-SiO₂, улучшение потребительских свойств пигментов за счет повышения устойчивости синей окраски при использовании их в керамических красках, расширения цветовой палитры.

Поставленная задача решается следующим образом. В соответствии с прототипом шихта для получения керамического пигмента синего цвета включает природный волластонит, оксид кремния, оксид магния и в качестве красящего компонента - оксид кобальта. При этом указанные компоненты взяты в следующем соотношении, мас. %: природный волластонит 54.0-55.9, SiO₂ 28.0-28.9, MgO 7.5-11.6, CoO 3.6-10.5.

Обжиг смеси производится при температуре 1100-1250°C. Пигмент рекомендуется для получения керамических красок, окрашивания керамических масс и глазурей.

Красящий оксид CoO вводится в состав пигмента для получения требуемого цвета. Количество вводимого CoO менее 3.6 мас. % не достаточно для получения достаточно насыщенного цветового оттенка, а при введении данного хромофора более 10.5 мас. % цвет пигмента смещается в фиолетово-синюю гамму.

Обжиг при температуре ниже 1100°C не приводит к образованию достаточного количества цветонесущей кристаллической фазы и обеспечению стабильной окраски пигмента, а повышение температуры обжига выше 1250°C не способствует улучшению цветовых свойств пигмента. Выдержка при максимальной температуре не менее часа позволяет окончательно завершить процессы фазообразования кристаллической структуры пигмента и цветообразования.

В таблице 1 приведен химический состав природного волластонита.

В таблице 2 приведен компонентный состав пигментов.

В таблице 3 приведен цвет пигментов и красок.

В таблице 4 представлены цветовые характеристики пигментов.

Пример изготовления пигмента

Компоненты шихты, мас. %: волластонит, измельченный до остатка на сите №0063 не более 2% - 54.0, оксид кремния SiO_2 в виде кремниевой кислоты безводной - 28.0, оксид магния MgO - 7.5, оксид кобальта CoO в виде соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 10.5 (в пересчете на оксид) смешивают мокрым способом, высушивают при температуре 100°C и обжигают при температуре 1200°C . После обжига пигмент измельчают до остатка на сите №0063 не более 0.2%.

Представленные составы пигмента обладают следующими физико-химическими свойствами: цвет пигмента синий, доминирующая длина волны 475-478 нм, чистота тона - 35-45%. Полученные пигменты могут использоваться для получения подглазурных, надглазурных красок (при добавлении флюса), окрашенных керамических масс, глазурей.

*Для прототипа указана дополнительная длина волны, поскольку по координатам цветности сиреневые пигменты попадают в область пурпурных цветностей цветового треугольника и для них определяется не доминирующая, а дополнительная длина волны

В таблице 1 приведен химический состав природного волластонита.

В таблице 2 приведен компонентный состав пигментов.

В таблице 3 приведен цвет пигментов и красок.

В таблице 4 представлены цветовые характеристики пигментов.

Пример изготовления пигмента

Компоненты шихты, мас. %: волластонит, измельченный до остатка на сите №0063 не более 2% - 54.0, оксид кремния SiO_2 в виде кремниевой кислоты безводной - 28.0, оксид магния MgO - 7.5, оксид кобальта CoO в виде соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 10.5 (в пересчете на оксид) смешивают мокрым способом, высушивают при температуре 100°C и обжигают при температуре 1200°C . После обжига пигмент измельчают до остатка на сите №0063 не более 0.2%.

Представленные составы пигмента обладают следующими физико-химическими свойствами: цвет пигмента синий, доминирующая длина волны 475-478 нм, чистота тона - 35-45%. Полученные пигменты могут

использоваться для получения подглазурных, надглазурных красок (при добавлении флюса), окрашенных керамических масс, глазурей.

Таблица 1								
Химический состав природного сырья								
Сырье	Содержание компонентов, мас. %							$\Delta m_{\text{пирк}}$ %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	
Слюдянский волластонит	51.70	0.11	46.48	1.23	-	-	0.16	0.32

Таблица 2				
Компонентный состав шихты				
№ пигмента	Содержание компонентов, мас. %			
	CaSiO ₃	SiO ₂	MgO	CoO
O-1	55.9	28.9	11.6	3.6
O-2	55.0	28.4	9.5	7.1
O-3	54.0	28.0	7.5	10.5
Прототип P-2	49.67	25.69	8.62	16.02

Таблица 3		
Цвет пигментов и красок		
№ пигмента	Цвет пигмента, Тобж=1200°C	Цвет подглазурной краски, Тобж=1050°C
O-1	голубой	голубой
O-2	светло-синий	светло-синий
O-3	синий	синий
Прототип P-2	сиренево-розовый	сине-фиолетовый

Таблица 4				
Цветовые характеристики пигментов				
№ пигмента	Координаты цветности		Доминирующая длина волны $\lambda_{\text{дом}}$, нм	Чистота тона P, %
	X	Y		
O-1	0.19	0.18	475	35
O-2	0.18	0.18	476	38
O-3	0.17	0.18	478	45
Прототип	0.37	0.28	507*	14
*Для прототипа указана дополнительная длина волны, поскольку по координатам цветности сиреневые пигменты попадают в область пурпурных цветностей цветового треугольника и для них определяется не доминирующая, а дополнительная длина волны				

Формула изобретения

Шихта для получения керамического пигмента синего цвета в системе CaO-MgO-SiO₂, включающая природный волластонит, оксид магния, оксид кремния, оксид кобальта, отличающаяся тем, что она содержит указанные компоненты в следующем соотношении, мас. %:

природный волластонит	54,0-55,9
SiO ₂	28,0-28,9
MgO	7,5-11,6
CoO	3,6-10,5

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФАРФОРОВЫХ ИЗДЕЛИЙ,
ДЕКОРИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ** Российский патент 2000 года по
МПК C04B41/85 C04B33/24 C04B33/32

Описание патента на изобретение RU2161146C1

Изобретение относится к технологии производства фарфоровых изделий, преимущественно художественных, декорированных подглазурной росписью.

Отличительные признаки фарфора - белый цвет, отсутствие пористости, прочность, термостойкость и химическая стойкость, просвечиваемость, определяются как составом исходного сырья, так и технологией его обработки [1].

Известны способы производства фарфоровых изделий, декорированных надглазурной и подглазурной кобальтовой росписью [2, 3], технология которых включает следующие основные операции: приготовление керамической массы, формование, сушку, обжиг, роспись, глазурирование, обжиг и т.д. - примерно одинаковые на многих предприятиях. Технологии подглазурного способа присущи повышенные отходы (до 1,5-2%) при отжиге изделий по сравнению надглазурного.

Известен "Способ декорирования фарфорофаянсовых изделий" (авт. св. 483374, кл. C 04 B 33/34), относящийся к подглазурной росписи.

Классическая система двухкратного обжига (первый - на утель и второй - политой, отражают характер газовой среды в печи), являющегося основным процессом производства фарфоровых изделий, включает (с различными параметрами состава газов, температуры и скорости нагревания) периоды: 1-й протекает в газовой окислительной среде при подъеме температуры $T = 50-920^{\circ}\text{C}$, он характеризуется постоянной (или с малыми отклонениями) до $T = 920^{\circ}\text{C}$ и окислительной газовой средой, что способствует выгоранию углерода CO из черепа, которое должно быть закончено до начала следующего восстановительного периода, когда глазурный слой спекается и уплотняется, углерод, адсорбированный черепом, должен полностью выгореть к началу периода восстановления. Если это условие не будет

достигнуто, то соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ станет менее чем 0,1 и снова начнется выгорание углерода с тем лишь усложнением, что к тому времени на черепахе образуется расплав глазури, газовая среда - восстановительная, 2-ой слой протекает при 920-1020°C, происходит интенсивное выгорание углерода в черепахе и окисление соединений железа и создается восстановительная газовая среда, если окислительная среда при первой выдержке случайно в том или ином участке замещается восстановительной, то произойдет повторное науглероживание черепахи, при большом содержании CO может произойти не только науглероживание черепахи, но и восстановление окислов тяжелых металлов, иногда вводимых в глазурь, среда - восстановительно-окислительная, 3-ий начинается при 1020-1250°C, в данном интервале T осуществляется процесс восстановления и происходит интенсивная усадка массы, при этом протекает постепенное закрытие капилляров и пор в черепахе, и диффузия газов в черепахе постепенно затухает, как следствие, процесс восстановления не доходит до конца и заканчиваются основные процессы спекания при $T=1350-1410^\circ\text{C}$, протекает в нейтральной газовой среде.

Третий период обжига является специфической особенностью фарфорового производства, он даже в классическом варианте отличается от других, например в заявляемой технологии на предмет изобретения.

Приведенные выше температурные границы не являются неизменными, они зависят от состава фарфоровой массы, состава красок, вида росписи и т.д.

В газовом режиме обжига туннельной печи целесообразно поддерживать концентрацию углерода CO (при бескапельном обжиге) в интервале 1000-1100°C в размере 3-4%, а с 1100-1250°C 6-8%. Соотношение монооксида углерода и диоксида углерода $\text{CO}:\text{CO}_2$ должно быть в этот период больше 0,3 [1]. Указанное соотношение справедливо для технологии Дулевского фарфорового завода. Для остальных предприятий приведенные соотношения составляют 3-3,5 и 3,5-4,5% соответственно. Для способа изготовления фарфоровых изделий, декорированных кобальтом (подглазурная роспись), приведенные соотношения, т.е. $\text{CO}:\text{CO}_2$, должны быть менее 2% в зависимости от температуры обжига.

Последовательный ход изменения температуры (подъем, выдержка, ее снижение и характер газовой среды в печи) отмечаются в режиме обжига, назначенном в соответствии с теми реакциями, которые необходимо осуществить для получения черепа требуемых свойств.

На фарфоровых заводах РФ, СНГ и зарубежных применяемый интервал температуры политого обжига, при котором фарфор приобретает все свои ценные свойства, колеблется в пределах 1320-1400°C [2]: 1160-1180°C (Багдановичский), 1320-1350°C (Барановский, Полтавский), 1350-1380°C (Дмитровский), 1380-1400°C (Кузьевский, Дулевский) и др.

На большинстве западно-европейских заводов температура обжига хозяйственного фарфора - 1380-1410°C [2].

Известны способы изготовления изделий, декорированных кобальтом, в которых как в окраске керамических изделий и подкрашивании масс, так и получении различной цветовой гаммы, в надглазурной росписи художественных изделий оксид кобальта CoO (ГОСТ 18 671-85) находит широкое применение. В подглазурной росписи кобальтовые краски, в отличие от художественных, выдерживая высокую температуру политого обжига (до 1460°C), придают также изделию ограниченную цветовую гамму. Они подвергаются во время обжига сильному воздействию огня и частично растворяются в глазури. Цветовая палитра ограничена устойчивостью систем красок к высоким температурам в разной газовой среде. Поэтому набор таких красок крайне ограничен в отечественной и зарубежной практике фарфорового производства.

Например, на фарфоровых изделиях, декорированных вручную синими известными красками немецкой фирмы "Дегусса", содержащими кобальт, наблюдается сильное их растворение в глазури, более высокую интенсивность ее окрашивания по сравнению с кобальтовой краской заявителя. К причинам, препятствующим использованию данного технического результата, относится то, что металлизация проявляется почти всегда на поверхности глазури.

В фундаментальных работах по технологии фарфорового производства (Будников П. П. Теплотехника в производстве фарфора и фаянса.- М.: 1972,

Будинков П. П. Избранные труды.- Киев, 1960, Будников П.П.- Обжиг фарфора.- М.: 1972, Булавин И.А. Технология фарфорового и фаянсового производства.- М. , 1975, Августник А.И.- Керамика.- Л., 1975, Мороз И.И. и др. Справочник по фарфорофаянсовой промышленности, т. 1,2, М., 1960, Визир В.А. и Мартынов М. А. Керамические краски. - Киев, 1964, Милдс М., Лаушке Р. Роспись фарфора.- М. , 1971 и др.) сведения, в части рассмотрения или упоминания вопросов, увязанных с вторым обжигом фарфора и металлизацией, отсутствуют. В зарубежной литературе, например [4, с.49-60, раздел "Дефекты керамического декора"] , специфические причины появления и устранения металлизации трактуют следующим образом: "Дефект встречается на изделиях, декорированных синим кобальтом, и проявляется на поверхности глазури в виде грязных пятен цвета меди. Обычно это вызвано избыточным содержанием кобальта в краске, недостаточным количеством флюса, слишком тонким слоем глазури или толстым слоем краски. С обожженного изделия металлизацию можно устранить, протерев пятна Pb_3O_4 и подвергнув изделие повторному обжигу. Чтобы предотвратить металлизацию, уменьшают содержание кобальта в краске или наносят подглазурную краску более тонким слоем. Описанные методы устранения металлизации используют, например, на чешских и словацких фарфоровых заводах в Даловице, Стара Роле, на "Карловарском фарфоре" и т.д." Однако приведенные рекомендации по исключению указанного дефекта требуют времени и затраты, но в них отсутствуют главное - количественно-качественные рекомендации - исключение ее в третьем периоде политого обжига за счет регулирования концентрацией монооксида углерода CO и соотношения CO:CO₂.

Эффект металлизации (Мейсен) включает также тройной обжиг: вначале выполняют утельный, политый, роспись по изделию политого обжига, затем обжиг в электропечи при $T = 1300^{\circ}C$. Однако эта технология снижает сочность кобальтовой краски.

В патентных материалах также не найдены сведения, относящиеся к данному вопросу, за исключение кобальтовой краски и глазури, например в авт. св. 1542921 "Керамический пигмент синего цвета" (кл. 5 С 03 С 1/04). В имеющихся материалах вопросы влияния чистоты синего тона, снижение температуры обжига не увязаны с металлизацией.

В СНГ и за рубежом рисунок выполняют с использованием ручной росписи и пера. Последний позволяет получать очень тонкие контуры, применяют его только для изделий небольших серий, для изделий больших серий эффект рисунка пером дает трафаретная печать или печать с металлической пластины. Краску для работы пером разбавляют сильнее.

Отечественные подглазурные синие краски, например состав подглазурной синей краски NN 28-35 [3, с.299], имеют шихтовую смесь с содержанием оксида кобальта (!!) (7,5-50%).

Заданное в рецептуре красок N 30,31% содержание пегматита, доломита, фарфорового черепка увеличивает в химическом составе формируемого декора общее %-содержание оксидов кальция и железа, что уменьшает синюю тональность декора и прозрачность расплава суспензии краски. При заданном % содержании керамических масс в составах красок N 30,31 уменьшается в химическом составе компонентов и наличие оксидов алюминия, которые при термообработке черепков или при прокаливании смеси при подготовке суспензии синей краски химически взаимодействуют с оксидами кобальта (CoO), при этом часть последнего при высокой температуре приобретает зеленоватый оттенок, свойственный этому минеральному пигменту, что в результате ухудшает чистоту тона синего декора, снижает качество изделия - осыпание краски ("полет кобальта"), вызывает металлизацию на поверхности обожженного изделия. На вероятность возникновения дефектов существенное влияние оказывает температурный режим 3 периода политого обжига.

Режимы обжига фарфоровых изделий, изготовленных из отечественного сырья, отличаются от зарубежных режимов более продолжительным нагреванием в интервале 900-1040°C [2], например режимов, используемых на Майсенской фарфоровой мануфактуре.

Наиболее близким способом того же назначения к заявленному изобретению по совокупности признаков является способ изготовления фарфоровых изделий, декорированных кобальтом, применяемым Ленинградским фарфоровым заводом им. Ломоносова (ЛФЗ) с температурой обжига изделий 1380-1410°C [2], декорируемых краской N 3 Дулевского красочного завода, выпускаемой согласно стандарта "Краски подглазурные ТУ 2362-008-

00303833-95" с добавлением декстрина, в котором путем приготовления керамической массы, формования, сушки, глазурирования и последующий политой обжиг в печи природным газом.

В настоящее время кобальтовые краски производит Дулевский красочный завод [2, 380 с.]. Однако готовая краска N3 при высокой температуре обжига до 1350°C не дает сочности цветовой гаммы и оттенков, присущих окиси кобальта. Окись кобальта Нижне-Уфалейского завода, применяемая этим заводом, имеет следующий химический состав, мас. %: Co 71,19; Ni 0,78; Fe 0,08; Mn 0,039; Cu 0,009; S 0,011 [3]. Подглазурная краска включает также декстрин.

Рецептура фарфоровой массы ЛФЗ содержит ингредиенты, мас. % [3]: пегматит 9,4, глина 12, каолин 40, полевои шпат 9,6, песок кварцевый 26,5, глинозем технический 2,5, со следующим химическим составом, мас. %: SiO₂ 68,02; Al₂O₃ 21,48; CaO 0,3; TiO₂ 0,39; MgO 0,15; K₂O 2,0; Fe₂O₃ 0,3; Na₂O 1,15; ППП- 6,2.

Причем в 3 периоде политого обжига при T=1040-1120°C содержание СО составляет 2,5-3%.

Рецептура подглазурной синей краски ЛФЗ (ропись выполняется пером сеткой) несколько снижает качество расплава и чистоту цветового тона, содержание пегматита, доломита, фарфорового черепка увеличивает в химическом составе формируемого декора общего % - содержания оксидов кальция и железа, что уменьшает синюю тональность декора и прозрачность расплава суспензии краски, которые при термообработке черепков или при прокаливании смеси при подготовке суспензии синей краски химически взаимодействуют с оксидами кобальта (CoO), при этом часть последнего при высокой T = 1380-1410°C приобретает зеленоватый оттенок, свойственный этому минеральному пигменту, что в результате ухудшает чистоту и сочность тона синего декора, снижает качество изделия "полет кобальта", вызывает металлизацию на поверхности обожженного изделия. Кроме того, верхний диапазон T = 1410°C требует увеличения энергозатрат.

К причинам, препятствующим достижению указанного ниже технического результата при использовании известного способа, принятого за прототип,

относится то, что известный способ, кроме того, не учитывает часто встречаемый дефект в технологическом процессе изготовления фарфора - металлизацию, резко снижающую качество фарфоровой продукции и зависящую от окислительно-восстановительных условий 3 периода политого обжига, неравномерности нанесения слоя краски, органических добавок и т.д. В камерных печах одной конструкции, при одних и тех же режимах обжига, выход бракованных изделий с одним и тем же орнаментом из-за металлизации кобальта различен.

При реализации заявляемого изобретения "Способ изготовления фарфоровых изделий, декорированных кобальтом" оптимально используются режимные характеристики окислительно - восстановительного обжига декорированных изделий с учетом их особенностей физических процессов, увязанных: с ручным кобальтовым декорированием и рецептурой подглазурной кобальтовой краски, содержащей органическую связку.

Технический результат описываемого способа на предлагаемое изобретение - выпуск высокохудожественной фарфоровой продукции, декорированной подглазурной кобальтовой краской с минимальным браком и улучшенной белизной, а также снижение энергозатрат.

Существует прямая корреляционная связь между совокупностью признаков, перечисленных в формуле изобретения, и вышеизложенным техническим результатом. Доказательством является решение компромиссной задачи: отработка режимов восстановительного периода политого обжига при $T=1020 - 1120^{\circ}\text{C}$, подбор с учетом физико-химических процессов применительно выбранной фарфоровой массе, составов глазури и кобальтовой краски, тесно увязанной с содержанием в ней декстрина, причем изготовление изделий ограничено температурным верхним пределом. Подглазурная, мазковая ручная роспись кобальтом изделий определяет весь технологический процесс, включая рецепты кобальтовой краски и глазури, температуры 3 периода политого обжига, а также вопросы, связанные с ограничением $T_{\text{макс}}$ обжига не выше 1410°C . При более высоких T происходит резкое увеличение энергозатрат, ухудшение качества кобальтовой краски (нечеткость контуров рисунка).

Специфика рецептуры краски, используемой для декорирования, такова, что в качестве основного ингредиента применяют оксид кобальта /!/,!!!/ Co_3O_4 (или $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$), который выдерживает лишь нейтральную среду в восстановительном периоде, так как оксид кобальта склонен к восстановлению.

Установлено, что выгорающая органическая связка - декстрин $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ в условиях восстановительной среды (3 периода политого обжига) разлагается с выделением чистого углерода. Последний обеспечивает условия сильно восстановительной газовой среды, близкой равновесной.

Указанный технический результат при осуществлении изобретения достигается, как в известном способе изготовления фарфоровых изделий, декорированных кобальтом, включает приготовление керамической массы, формование, сушку, уфельный обжиг, глазурирование, ручную роспись (сетчатую) и последующий политой обжиг в печи природным газом.

Особенность способа заключается в том, что оптимальный режим третьего периода политого обжига составляет $1020-1120^\circ\text{C}$ и $1126-1220^\circ\text{C}$ соответственно, оптимальная толщина слоя кобальтовой краски на фарфоровых изделиях составляет $20-240\text{ мкм}$, слоя глазури $80-300\text{ мкм}$, что наилучшее качество фарфоровых изделий обеспечивается при содержании в краске оксида кобальта $1,25-2,50\text{ мг/см}^2$, количество декстрина в составе краски $8-14\%$, вероятность появления металлизации на поверхности изделий при содержании монооксида углерода соответственно $1,48-1,8$ и $1,24-1,32\%$ в газовой среде практически равно нулю.

Проведенный заявителем анализ уровня техники, включающий поиск по патентам и научно-техническим источникам информации, и выявление источников, содержащих сведения об аналогах заявленного изобретения, позволил установить, что заявитель не обнаружил источник, характеризующийся признаками, тождественными (идентичными) всем существенным признакам заявленного изобретения. Определение из перечня выявленных аналогов прототипа, как наиболее близкого по совокупности признаков аналога, позволило установить совокупность существенных по отношению к усматриваемому заявителем техническому результату отличительных признаков в заявленном способе, изложенных в формуле

изобретения. Следовательно, заявленное изобретение соответствует условию "новизна".

Заявляемое техническое решение в части температурных режимов (3 периода политого обжига) обжига наиболее оптимально для достижения технического результата, изготовления подглазурной синей краски, глазури с учетом состава используемой фарфоровой массы и доминирующие на конечный результат: качество живописи по чистоте достигаемого тона и сокращение брака фарфоровых изделий.

В технике ручной росписи при нанесении рисунка живописец наносит особые мазки, сводя их в одну точку, с разной густотой краски. Получается как бы наложение слоев друг на друга. В этом месте скапливается избыток декстрина при росписи изделий, на глазури образуется воронка, что объясняется тем, что глазурь в восстановительной среде становится более легкоплавкой и менее вязкой, что способствует усилению процесса впитывания расплава в керамику. С увеличением количества декстрина (в пределах 10-30%) в краске угол смачивания уменьшается с 90 до 30 град. Этим и объясняется усиление процесса пропитки пористого керамического тела. Уменьшение слоя глазури над местом с повышенным содержанием декстрина обеспечивает доступ монооксида углерода к оксиду кобальта краски, что способствует восстановлению ионов кобальта и образованию нежелательного дефекта металлизации.

При политом обжиге, когда краска находится под слоем глазури, при пиролизе декстрина создается восстановительная среда, которая способствует образованию низших оксидов, составлявших глазурь и краситель, имеющих более низкие T плавления, и самое главное, существенно снижает вязкость глазурного расплава. Это и способствует сильному впитыванию легкоплавкого расплава керамикой, а в месте повышенного содержания декстрина глазурный слой становится тонким, поэтому открывается доступ газовой восстановительной среды печи к оксиду кобальта, который восстанавливается до низших оксидов или даже металла. На восстановление ионов до нейтрального металла влияют условия политого обжига (3 периода), органическая связка красителя и толщина слоя кобальтовой краски и глазури. В местах расположения красочного слоя

глазурь окрашена, металлизация проявляется в виде кристаллов разной формы и каплевидных металлических участков. Металлизация, зависящая от условий обжига, неравномерности нанесения слоя краски, органических добавок в составе краски декстрина, проявляется не только на поверхности глазури, но и вблизи поверхности и в ее глубине, толщина нанесенного слоя краски изменяется от 20 до 240 мкм в зависимости от техники росписи, а толщина слоя глазури - от 80 до 300 мкм.

Оптимальная толщина красочного слоя и глазури, при которой кобальтовая краска полностью растворяется в глазури при $T = 1000 - 1200^{\circ}\text{C}$, что исключает металлизацию, существенно влияющую на качество фарфоровых изделий, обеспечивается при содержании оксида кобальта не менее $1,25 \text{ мг/см}^2$, а при содержании более $2,5 \text{ мг/см}^2$ появляется металлизация. Установлено, что оптимальный слой содержит $1,25 - 2,50 \text{ мг/см}^2$ оксида кобальта.

Существенное влияние на металлизацию оказывает газовая среда печи. От давления печи и T обжига зависит содержание монооксида углерода CO , способствующего восстановлению не только ионов кобальта, но и других металлов, входящих в состав глазури и керамики. С другой стороны, на восстановление оксидов, входящих в состав глазури и краски, влияет присутствие углерода C в органической связке краски - декстрин. Последний в условиях восстановленной среды разлагается с выделением углерода, который усиливает действие восстановительной среды, переводя ее в разряд сильновосстановительной среды, близкой к равновесной газовой среде. Таким образом, ограничителем верхнего предела температуры обжига является металлизация кобальта, увеличение ее связано с повышением температуры и содержанием монооксида углерода, ухудшение качества кобальтовой краски.

Важнейшей особенностью режима 3 периода политого обжига является необходимость установления соотношений $\text{CO}:\text{CO}_2 = 1,78 - 1,8\%$ и $1,24 - 1,32\%$.

Для этого процесс обжига четко разделен на указанные периоды с различными составами газов, T и скорости нагревания.

У заявителя содержание СО равно: в 3 периоде политого обжига 1,78-1,8 и 1,24-1,32 % при $T = 1020-1120^{\circ}\text{C}$ и $1120-1220^{\circ}\text{C}$ соответственно в указанном периоде наблюдается полное отсутствие металлизации на фарфоровых изделиях. В нейтральном режиме 4 периода содержание СО составляет 0,4-0,6%.

Концентрация СО в интервале $1020-1120^{\circ}\text{C}$ в диапазоне 1,78-1,8, а с $1120-1220^{\circ}\text{C}$ - 1,24-1,32.

Благодаря управлению газовым режимом окислительно- восстановительного обжига с учетом особенностей рецептуры кобальтовой краски, глазури и совершенствования технологии ручного нанесения ее на изделия исключен из технологии производства фарфоровой продукции трудно управляемый дефект - металлизация, что позволит улучшить ее качество.

Пример.

Особенностью данного способа производства фарфоровых изделий является уникальность подглазурной кобальтовой росписи, определяющей весь технологический процесс, включая формообразование, декорирование, глазурование, обжиг.

Технология способа изготовления декорированных кобальтом фарфоровых изделий включает следующие операции: приготовление фарфоровой массы, подглазурной краски и глазури, отливку, формование или прессование изделий, сушку, первый обжиг, декорирование, нанесение бесцветной глазури и второй - политой обжиг изделий.

Коржевая фарфоровая масса, применяемая для приготовления шликера, перемешивается в мешалке, в которую заранее залита умягченная вода и электролиты (кальцинированная сода 0,1-0,2 и жидкое стекло 0,2-0,4%). Очищенный литейный шликер под давлением подается к литейным столам. При затворении гипсового пластического теста строго соблюдают дозировку воды и гипса, обеспечивающую получение гипсовых отливок с нормальной пористостью в зависимости от толщины стенки изделий, типа форм.

С заданной влажностью, вязкостью и коэффициентом структурирования шликер заливают во внутреннюю полость гипсовой формы, в результате чего происходит перераспределение влаги между шликером, который отдает влагу, и гипсовой формой, которая эту влагу впитывает: глиномасса переходит в состояние пластического теста. Отформованное пустотелое керамическое изделие подвяливается в формах до влажности 18%. Фабрикат высушивают в естественных условиях и в камере при $T = 60^{\circ}\text{C}$. По завершении уфельного обжига при $T = 920-940^{\circ}\text{C}$ на поверхность фабриката наносят ручную подглазурную роспись, особенности которой подробно описаны выше.

В заявляемом способе используют фарфоровую массу, содержащую пегматит, кварцевый песок, глину, каолин, череп 1 и 2 обжига дополнительно вводят отходы фарфорового производства, при этом указанные ингредиенты имеют следующее содержание мас. %: пегматит 21,0 - 25,0, кварцевый песок 18,0 - 21,0, глина 4,5 - 5,0, каолин 32,0 - 35,0, череп 1 обжига 3,0 - 4,0, череп 2 обжига (фарфоровый бой) 1,0 - 2,0, отходы фарфорового производства 13,0 - 17,0.

Данная фарфоровая масса по своим основным физико-техническим показателям (пластичность, механическая прочность, белизна и др.) соответствует основным технологическим требованиям производства фарфоровых изделий декоративно художественного назначения.

Используемая рецептура подглазурной синей краски содержит следующие ингредиенты, мас. %: оксид кобальта (!!,!!!) Co_3O_4 (или $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$) 47-53, песок кварцевый 22,0-31,0, каолин 13,0 - 18,0, пегматит 5-7,0, череп фарфоровый 0,5-1,0, доломит 1,0 - 2,0, а также дополнительно декстрин, клей казеиновый и глицерин технический при следующем % содержании в суспензии подглазурной синей краски: декстрин 8-14, клей казеиновый 1,0 - 3,0, глицерин технический 0,5-1,5.

Температуру обжига в 3 периоде политого обжига поднимают до 1220°C и создают восстановительную газовую среду (подробно описано выше). Восстановление оксида железа, кальция и натрия начинается при определенных условиях и завершается до закрытия пор, после чего оксид углерода CO не сможет свободно проникать в материал изделия.

Восстановительные условия создаются увеличением концентрации СО при 1020-1220°C. Увеличение содержания СО нежелательно, т.к. при этом в продуктах горения образуется сажа, которая осаждается на изделиях. При ее выгорании на поверхности глазури возможно появление такого дефекта, как наколы. В нейтральном режиме обжига СО 0,4-0,6%.

В табл. 1 приведены оптимальные количественно-качественные показатели предлагаемого способа, которые удовлетворяют качеству 1 сорта фарфоровых изделий.

В табл. 2 приведены оптимальные данные результатов эксперимента, что должно быть исключено на практике. При увеличении соотношения СО: СО₂ свыше 0,2 (в 3 периоде политого обжига при Т=1020-1120°C и свыше 0,15 при Т 1120-1220°C) наблюдается металлизация, т. е. выпуск несортной продукции - бракованной.

В исследованиях оценка декорированных изделий производилась на высушенных черепках вместимостью 250-600 см².

Оценка качества поверхности декора оценивалась по металлизации (по количеству "п" - шт. диаметру "ф" - мм) на площади декора вместимостью изделия 250 см² согласно ТУ N 5991 - 102-2953050 96 "Изделия художественные фарфоровые" с увязкой температуры обжига. Оценка качества тона синего соответствует по эталонному образцу с ярко-синей тональностью декора, а также по полученному химическому составу подглазурной краски с учетом примеров (см. табл.1).

Состав подглазурной синей краски оптимален по чистоте живописи и чистоте синего тона, выходу брака, что и подтверждается химическим анализом состава, и способствует как улучшению чистоты тона, так и улучшению качества живописи на поверхности фарфора.

В опытах составы подглазурной синей краски были подготовлены и с наличием водного раствора декстрина (преимущественно, картофельного); клея казеинового и глицерина, компонентов в суспензиях, подготовленных на основе составов: декстрин -8-14, казеиновый клей - 1,0-3,0 и глицерин - 0,5-2,0. При указанном % содержании названных компонентов полученные

суспензии красок имели большую эластичность: улучшенную адгезию к декорируемым поверхностям изделий, при этом не изменялся цветовой (синий) тон живописи и чистота ее поверхности, отсутствовали дефекты краски при глазуровании и политом обжиге, продукция соответствовала в основном требованиям 1 сорта.

Растекание краски вызывает малое количество декстрина, вводимого в состав краски для закрепления на поверхности неглазурованного изделия перед глазурованием.

Технология изготовления подглазурной синей краски следующая: производят мокрый помол всех предварительно подготовленных компонентов: оксида кобальта, кварцевого песка и каолина, пегматита, черепка фарфорового, доломита; помол производят до дисперсности, характеризующейся остатком на сите N 0056 - 0,1% - "следы", затем полученный раствор смешивают с параллельно подготовленным органическим связующим в составе декстрина, казеинового клея. Далее их перемешивают с добавлением глицерина, отстаивают и сливают через сито N 0056 впитывающие избыток влаги в гипсовые сухие формы, отвяливают до влажности 32-42%. Готовую краску синего цвета (чистого) с высокой кроющей способностью и хорошей сопротивляемостью к действию расплавленной глазури наносят на поверхность фарфоровых изделий; последние сушат и обжигают при температуре 1020-1250°C с учетом регулирования СО. Цикл обжига составляет 17 ч.

Подглазурная синяя краска для живописи изделий художественного фарфора соответствует цвету и оттенку эталонов, поверхность готовых изделий ровная, глянцевая; краска обладает высокой укрывистостью и повышенной устойчивостью в глазурном расплаве; вероятность дефекта краски при росписи, глазуровании и обжиге ничтожна; цветовая гамма соответствует требованиям стандартов и покупателя, не способствует снижению сортности; краска обладает необходимыми свойствами для живописи - набор теней, непрерывность линии при отводке и т. д.; сформированная живопись по фарфору имеет живой, чистый синий тон и чистую поверхность, она имеет сильный блеск и синий цвет, от темного до светло-голубого в зависимости от

толщины нанесенного ее слоя (20-290 мкм) и концентрации. Металлизацию исключают путем регулирования СО.

Глазурование производится по схеме: глазурование фабриката кобальтовой и бесцветной глазурью; пропитка его поверхностей гидрофобными веществами или глазурование окунанием в глазурную суспензию; толщина слоя 0,1-0,2 мм.

Изделия расписывают в один цвет - синий подглазурной краской (очень прочной, с красивыми оттенками полутонов) по белому фону фарфора, наносимой быстрыми широкими мазками в сочетании с тонкой графической прорисовкой деталей.

Сходство фарфоровой массы и глазури составов в описываемой технологии приводит к образованию естественного перехода в месте сочетания слоя глазури и фарфора, чему благоприятствует ввод фарфорового политого черепка при помоле в количествах 3-13%, силикатный модуль (4,5-5,8; оптимальное значение - 4,2-6,2 - [1]) свидетельствует о хорошей химической устойчивости используемого состава. Выбранное соотношение компонентов состава глазури лучше способствует кристобалитизации глазури.

Состав глазури для покрытия фарфоровых изделий обладает достаточной химической стойкостью, механической прочностью, микротвердостью, термостойкостью, имеет прозрачный и хороший блеск, ровный разлив и хорошо сплавлен, а также менее склонен к оседанию.

Шихта для приготовления глазурей содержит, мас. %: пегматит чупинский 53,0-66,0, кварцевый песок 10,0-20,0, фарфоровый политый череп 3-13, доломит 11-20, каолин просяновский 2-6%.

Удельный обжиг производится в камерных печах типа ПКВ (среда в печи - окислительная, подъем Т за счет расхода газа и воздуха горелки, время обжига - 8 ч) при Т = 920-940°C; затем операции: контроль и маркировка товарного знака; подглазурная ручная роспись и глазурование изделий (плотность глазурной суспензии: для бесцветной 1,3-1,32; для кобальтовой глазури 1,5-1,58 г/см³ в зависимости ассортимента изделий); политой обжиг в камерных печах (продолжительность подъема Т= 920-940°C за 5-6 ч);

окислительная выдержка протекает с 920-940°C до 1020°C при скорости подъема T 20°C/ч с продолжительностью выдержки за 4 ч при газовой резко окислительной среде; начало восстановительного периода при $T=1020-112^\circ\text{C}$ с завершением при $T=1120-1220^\circ\text{C}$ при скорости подъема T 40-50°C/ч. В течение этого периода печи находятся под давлением, и за 3-4 ч окись железа превращается в закись, что придает черепку белый цвет; начало нейтрального периода с $T = 1120-1220^\circ$, завершение - при 1410°C продолжительностью периода 3 ч с конечной выдержкой 1-2 ч; среда слегка восстановительная с чередованием окислительной. Интервал максимальных температур обжига фарфоровых масс составляет 40-50°C.

Обжиг изделий после декорирования производится при $T = 1220-1410^\circ\text{C}$, его нарушение ведет к неправильной усадке фарфора и деформации формы, к нарушению цветового звучания кобальта.

Аэродинамические параметры регулируются непосредственно в камерных печах. С увеличением объема газов их давление в печи повышается. При узком интервале спекания фарфора увеличение давления в печной камере приводит к относительно резкому подъему T , изделия подвергаются тепловому удару, что обуславливает появление брака "прыщ". Кроме того, отмечается некоторое смещение окислительно-восстановительного равновесия, в результате чего в окислительный период в печах образуется слабовосстановительная среда, а в восстановительной - сильновосстановительная, что происходит вследствие конверсии природного газа, используемого в качестве топлива.

Таким образом, способ изготовления фарфоровых изделий, декорированных кобальтом, соответствует основным технологическим требованиям производства фарфоровых изделий декоративно-художественного назначения согласно требованиям ГОСТа "28399-89 "Изделия фарфоровые", ТУ 5991-102-2953050-96 "Изделия художественные фарфоровые", с белизной 60-69%; параметры выделения свинца и кадмия с внутренних поверхностей полых и плоских изделий не превышают требований ГОСТа 28390-89.

В качестве сырьевых материалов, используемых по данному способу производства фарфоровой продукции, применяют материалы, разрешенные службами санитарно-эпидемиологического надзора РФ.

Таким образом, изложенные сведения свидетельствуют о выполнении при использовании заявленного способа следующей совокупности условий:

- средство и технология: воплощающие заявленный способ при его осуществлении, предназначено для использования в керамической промышленности, в частности в технологии производства фарфоровых изделий, преимущественные художественных, декорированных подглазурной росписью;
- для заявленного способа в том виде, как он охарактеризован в независимом пункте изложенной формулы изобретения, подтверждена возможность его осуществления с помощью описанных в заявке средств и методов;
- заявленное техническое решение раскрыто в материалах заявки с полнотой, достаточной для его осуществления, и обеспечивает изготовление фарфоровых изделий утилитарно-декоративного назначения.

Следовательно, заявленное изобретение соответствует условию "промышленная применимость".

Источники информации

1. Августиник А.И. Керамика.- Л.: Стройиздат, изд. 2-е, 1975, 392 с.
2. Технология фарфорового и фаянсового производства.- М.: Легкая индустрия, 1975. /Под ред. И.А. Булавина, 444 с.
3. Справочник по фарфорофаянсовой промышленности. И.И.Мороз и др. - М.: Легкая индустрия, 1980, т.2.
4. Хладек И. и др. Декорирование фарфоровой посуды. -М.: Легпромбытиздат, 1990, 160 с.
5. Лисиенко В.Г. и др. Математическое моделирование теплообмена в печах и агрегатах. - Киев, Наукова думка, 1982, 232 с.

Похожие патенты RU2161146C1

НАЗВАНИЕ	ГОД	АВТОРЫ	НОМЕР ДОКУМЕНТА
<u>ПОДГЛАЗУРНАЯ</u> <u>СИНЯЯ</u>	1997	Логинов В.М.	RU2148556C1

<u>КРАСКА</u>		Будашкина Л.М. Гуралова Р.С.	
<u>ГЛАЗУРЬ КОБАЛЬТОВАЯ</u>	2006	Логинов Виктор Михайлович Селиверстова Галина Ивановна	RU2321572C1
<u>ПОДГЛАЗУРНАЯ КРАСКА ДЛЯ ФАРФОРОВЫХ ИЗДЕЛИЙ</u>	2007	Логинов Виктор Михайлович Власов Анатолий Сергеевич Кондрукевич Андрей Александрович Платов Юрий Тихонович Русович-Югай Нам Сун Горбатов Евгений Петрович Пареньков Александр Емельянович	RU2360872C1
<u>КЕРАМИЧЕСКАЯ МАССА</u>	1997	Логинов В.М. Будашкина Л.М. Гуралова Р.С. Горбатов Е.П.	RU2133242C1
<u>ГЛАЗУРЬ ФАРФОРОВАЯ</u>	1997	Логинов В.М. Будашкина Л.М. Гуралова Р.С.	RU2148570C1
<u>СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ</u>	2001	Лобжанидзе П.Б.	RU2188765C1
<u>СПОСОБ РОСПИСИ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ И АРХИТЕКТУРНО-</u>	1998	Асташева С.М. Росикова Н.Б.	RU2155172C2

<u>СТРОИТЕЛЬНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ</u>				
<u>СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ</u>	2003	Долгих И.М. Фоменко Д.Н. Филиппов С.В. Копылов А.А.	RU2224660C1	
<u>СПОСОБ ВЫПОЛНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ДЕКОРАТИВНО- ХУДОЖЕСТВЕННОГО ПАННО И КИСТЬ ДЛЯ НЕГО</u>	2004	Гацелюк И.К.	RU2264300C1	
<u>ПОДГЛАЗУРНЫЙ КРАСИТЕЛЬ СИНЕГО ЦВЕТА ДЛЯ ФАРФОРА</u>	1987	Иркиевская Ольга Трофимовна Демидовская Алла Николаевна Кукушкина Галина Николаевна Джемесюк Людмила Алексеевна Лихтман Анатолий Константинович	SU1460052A1	

Иллюстрации к изобретению RU 2 161 146 C1

Т а б л и ц а 1

Параметры	3 период				Известный 3 период			
	политого обжига				политого обжига			
	1020°	1120°	1120°	1220°	1000°	1100°	1100°	1250°
Роспись	Мазковая				Сетчатая			
Концентрация СО, %	1,78 - 1,8		1,24 - 1,32		2,5 - 3		3 - 3,5	
СО : СО ₂	0,17		0,12					
Декстрин, %	8 - 14		8 - 14					
Толщина слоя краски, мкм	20 - 290							
Толщина глазури, мкм	80 - 300							
Содержание оксида кобальта, мг/кв. см	1,25 - 2,5							
Наличие металлизации	Полное отсутствие							
Чистота пов-ти декора	Соответствие ТУ, ГОСТ							
Белизна, %	68,5							
Сортность, %	1-ый							

Т а б л и ц а 2

Параметры	3 период			
	политого обжига			
	1020°	1120°	1120°	1220°
Роспись	Мазковая			
Концентрация СО, %	1,9 - 2,1			1,44 - 1,6
СО : СО ₂	0,2			0,15
Декстрин, %		7 - 15		
Толщина слоя краски, мкм		19 - 291		
Толщина глазури, мкм		79 - 301		
Содержание оксида кобальта, мг/кв. см		1,24 - 2,51		
Наличие металлизации		Имеется		
Чистота пов-ти декора		Не соответствует ТУ, ГОСТ		
Белизна, %		50,3		
Сортность, %		2 и ниже		

Реферат патента 2000 года

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФАРФОРОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, ДЕКОРИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ

Изобретение относится к производству фарфоровых изделий, преимущественно декорированных кобальтом. Сущность изобретения: с целью выпуска высокохудожественной продукции с декорированной подглазурной кобальтовой краской с улучшенными технико-экономическими показателями предложено: оптимальный режим третьего периода политого обжига составляет 1020 - 1120°С и 1120 - 1220°С соответственно при содержании монооксида углерода 1,78 - 1,8% и 1,24 - 1,32% в газовой среде; оптимальные толщины при ручной росписи слоя кобальтовой краски на фарфоровых изделиях 20 - 240 мкм, наносимый слой глазури 80 - 300 мкм;

содержание в краске оксида кобальта 1,25 - 2,50 мг/см² и декстрина в составе краски 8 - 14%. 1 с. и 4 з.п.ф-лы, 2 табл.

Формула изобретения RU 2 161 146 C1

1. Способ изготовления фарфоровых изделий, декорированных кобальтом, включающий приготовление фарфоровой массы, формование, сушку, уфельный обжиг, декорирование, глазурирование и последующий политой обжиг при температуре до 1410°C, включающий четыре периода обработки, отличающийся тем, что оптимальный режим третьего периода политого обжига составляет 1020 - 1120°C и 1120 - 1220°C соответственно при содержании монооксида углерода 1,78 - 1,8% и 1,24 - 1,32% в газовой среде. 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что оптимальная толщина наносимого слоя кобальтовой краски на фарфоровых изделиях составляет 20 - 240 мкм. 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что оптимальная толщина наносимого слоя глазури на фарфоровых изделиях составляет 80 - 300 мкм. 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что наилучшее качество фарфоровых изделий обеспечивается при содержании в краске оксида кобальта 1,25 - 2,50 мг/см². 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество декстрина в составе краски составляет 8 - 14%.

Документы, цитированные в отчете о поиске Патент 2000 года RU2161146C1

ХЛАДЕК и др.

Декорирование фарфоровой посуды

- Легпромбытиздат, 1990, 160 с.

СПОСОБ
АВТОМАТИЧЕСКОГО
РЕГУЛИРОВАНИЯ
ПРОЦЕССА ОБЖИГА
КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ,
ПРЕИМУЩЕСТВЕННО
ФАРФОРА В ПЕЧАХ

1978

Забокрицкий
Евгений
Иосифович
Казимирский
Борис Наумович
Левицкий
Евгений

SU679550A1

ВТОРОГО ОБЖИГА

Александрович
Лубман Аркадий
Михайлович

СПОСОБ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ХОЗЯЙСТВЕННОГО И
ХУДОЖЕСТВЕННОГО
ФАРФОРА

Г. А. Ковельман, А.
Е. Алесовицкий, А.
М. Баренбойм Н. С.
Глибко

SU220124A1