

УДК 666.291.9

И. М. Терещенко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
А. П. Кравчук, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ);
И. И. Жукова, главный технолог (ОАО «Керамин»);
А. С. Собачевский, начальник технологического отдела (ОАО «Керамин»);
Е. В. Волков, студент (БГТУ)

ФЛЮСЫ ДЛЯ РЕЛЬЕФНОГО ДЕКОРИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПЛИТОК

В настоящей работе изложена сущность новой вариации метода рельефного декорирования керамических плиток. На основании изучения структуры поверхности промышленных объемно-декорированных плиток методами микронзондового анализа и электронной микроскопии, а также предварительно проведенных экспериментов, сформулированы требования к составам и свойствам реакционных флюсов, осуществлен синтез флюсов в лабораторных условиях на основе системы $PbO - B_2O_3 - SiO_2$ с добавками. Полученные составы химически устойчивых реакционных флюсов адаптированы к свойствам промышленных глазурей, используемых для декорирования керамических плиток и обеспечивают глубину рельефа, получаемого на плитках, до 80–85 мкм.

In this work we present results of a study on the development of formulations of reactive flux for relief glaze decoration of ceramic tiles. Based on the study of the surface structure of bulk industrial tiles decorated by means of electron microscopy and microprobe analysis of the requirements to the composition and properties of reaction fluxes, the synthesis of flux in the laboratory on the basis of the system $PbO - B_2O_3 - SiO_2$ additives. Derived compounds chemically stable reaction fluxes are adapted to the properties of industrial glazes used for decorating ceramic tiles and provide the depth of the relief obtained on the tiles, to 80–85 microns.

Введение. Современная керамическая плитка – материал, служащий для облицовки помещений различного рода и, одновременно, являющийся замечательным средством для украшения их интерьера. Усилия технологов-керамистов привели к созданию высокодекоративных изделий, востребованных на рынке, отвечающих вкусам и требованиям потребителей.

Существуют различные способы декорирования керамических плиток, благодаря которым их поверхность приобретает высокоэстетический вид. К числу подобных способов относится метод рельефного декорирования облицовочных плиток, претерпевший, однако, существенные изменения.

Ранее создание рельефа на поверхности керамической плитки обеспечивалось на стадии ее прессования [1], что требовало разработки сложной оснастки, пресс-форм, особой технологии формования и ограничивало широкое распространение способа.

В настоящее время зарубежными производителями освоен новый метод рельефного декорирования керамических плиток, по сути, являющийся одной из разновидностей метода надглазурного декорирования. При этом на поверхность керамического изделия, предварительно покрытого слоем глазури, различными методами (например, шелкографии) наносится особый состав (реакционный флюс), тем самым создается рисунок любой сложности. В ходе обжига изделия происходит взаимодействие флюса с глазурью, результатом чего является

опускание участков поверхности с нанесенным флюсом на глубину около 50 мкм с формированием четкой границы с остальной поверхностью плитки. Таким образом, возникает объемный рисунок, флюс остекловывается на поверхности глазури, увеличивая степень ее блеска, а отражающийся от границы глазурь – флюс свет создает у наблюдателя эффект «игры света». Композиции из таких плиток характеризуются гармоничностью и цельностью, производят сильное впечатление на наблюдателя.

Результаты исследований и их обсуждение. Проведенное на кафедре технологии стекла и керамики исследование рельефно-декорированных плиток производства испанской компании «Color Esmalt, S.A.» на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201, выявило следующую картину, представленную на рис. 1.

Как следует из рис. 1, в ходе обжига, флюс (правая часть снимка) погружается в слой глазури, буквально выталкивая ее в примыкающие зоны, которые оказываются приподнятыми над остальной поверхностью плитки на 10–15 мкм. Таким образом, общая глубина рельефа составляет около 50 мкм. На приведенном снимке вследствие достаточно большого увеличения скачок рельефа на поверхности плитки в пограничной зоне глазурь – флюс четко не определяется, хотя визуально легко различим.

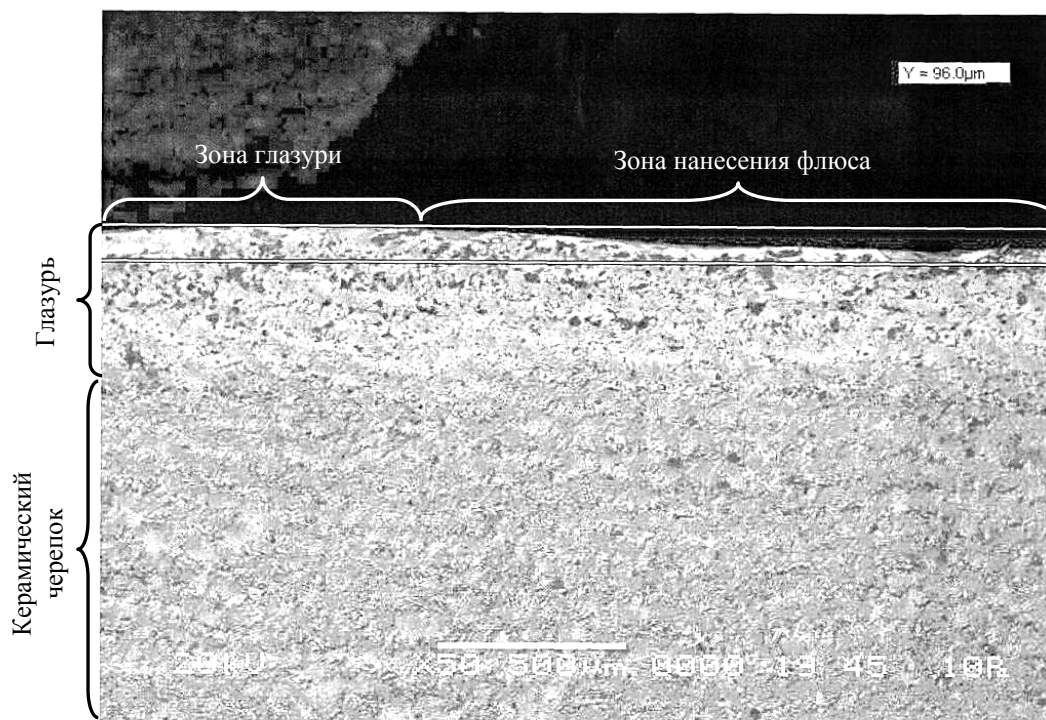


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поверхности контакта флюс – глазурь – керамический черепок

Характерной особенностью структуры поверхности в зоне нанесения флюсов является, во-первых, отсутствие четкой границы между флюсом и глазурью (по глубине), а во-вторых, флюс распределяется неравномерно, заполняя неровности поверхности глазурного слоя, выравнивая ее, и идентифицируется на микроснимках в форме светлых приповерхностных участков, что подтверждается данными микрозондового анализа.

Анализ выявленных особенностей поверхности контакта флюс – глазурь – керамический черепок (рис. 1) послужил основой для проведения экспериментальных исследований по разработке реакционных погружных флюсов. Согласно полученной информации, реакционные погружные флюсы должны соответствовать следующим требованиям:

- флюс должен обладать высокой плотностью, что необходимо для его погружения в расплав глазури;

- флюс должен быть весьма легкоплавким, чтобы в условиях скоростного обжига (выдержка 5–6 мин при температуре 1050°C) в полной мере протекало взаимодействие с глазурью.

При выборе стеклообразующей системы для синтеза флюсов учитывались следующие обстоятельства. Известно, что оксид свинца, имеющий большую молярную массу, оказыва-

ет сильное флюсующее действие. Ион Pb^{2+} имеет 18-электронную оболочку и легко поляризуется [2]. По этой причине, связи Pb–O приобретают ковалентный характер, что облегчает процесс стеклообразования, причем содержание оксида свинца в стеклах может быть весьма значительным.

Борный ангидрид традиционно выступает в стеклах как плавень, поскольку группы $[BO_3]$ представляют собой треугольники с ионом B^{3+} в центре. В итоге, связи в структуре боратных стекол распространяются в двух направлениях, а не в трех, как у силикатных, что приводит к ослаблению структуры и объясняет низкую температуру плавления B_2O_3 [3]. Введение B_2O_3 обеспечивает повышение водостойкости свинецсодержащих легкоплавких стекол, что имеет большое значение для рассматриваемого случая.

В качестве третьего компонента исследуемых стекол был выбран SiO_2 , поскольку именно в стеклах системы $PbO - B_2O_3 - SiO_2$ содержание PbO может достигать 90 мас. %. Выбранная для синтеза составов флюсов для рельефного декорирования многосвинцовая область системы представлена на рис. 2.

Опытные стекла синтезировались в электрической печи при температуре 1000°C. Образцы, полученные отливкой в металлические формы, отжигались при 320°C.

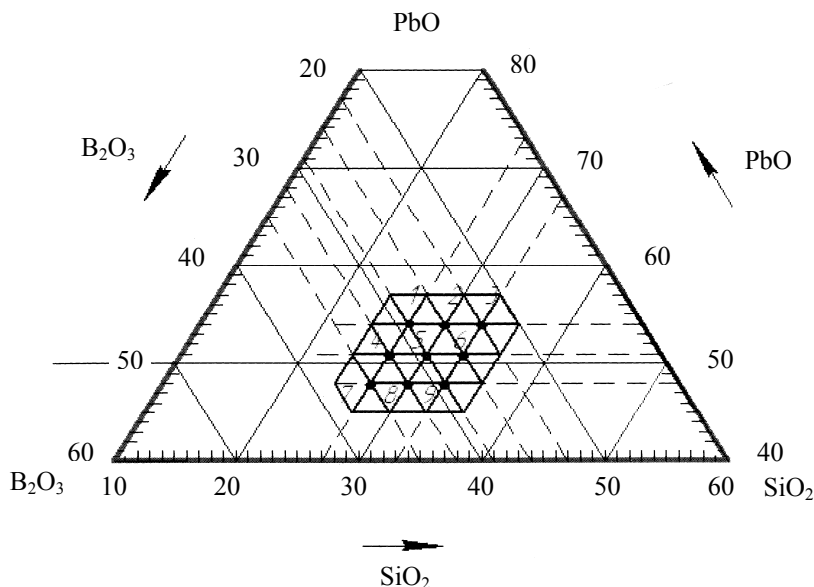


Рис. 2. Область составов экспериментальных стекол в системе $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Исследование свойств стекол показало, что их водоустойчивость соответствует IV гидролитическому классу, температура стеклования варьирует в пределах $T_g = 298\text{--}362^\circ\text{C}$, а ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения) – $\alpha = 7,12\text{--}10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в зависимости от их химического состава. При этом замещение оксида кремния на оксид свинца приводит к росту значений ТКЛР и снижению T_g стекол, что связано с разрыхлением структурной сетки стекла, в которой связи Si-O-Si , имеющие большую энергию образования, заменяются на более слабые связи Pb-O-Pb .

Аналогичным образом влияет замещение оксида кремния на борный ангидрид в составах опытных стекол, однако изменение их свойств выражено в меньшей степени, чем в первом случае.

Пригодность экспериментальных стекол для рельефного декорирования определялась в условиях лаборатории ОАО «Керамин». В ходе испытаний гранулят стекла размалывался в цетробежной мельнице в течение 2 ч в среде полигликоля. Полученная мастика методом шелкографии наносилась на поверхность глазурного слоя облицовочных плиток перед полутым обжигом. Плитки подвергались обжигу на поточной конвейерной линии при $t_{\text{max}} = 1050^\circ\text{C}$ в течение 38 мин. На полученных изделиях определялись глубина погружения флюса (высота рельефа), степень его заглушенности и блеска, а также контролировалось наличие поверхностных дефектов (фуксиновый контроль).

Наилучшее качество покрытий обеспечили составы № 1 и 4 (отсутствие вскипания, сборки

флюса, микротрещин). Однако степень блеска покрытий оставалась невысокой (32–36%), а главное – не достигалась желаемая глубина рельефа.

Блестящие (степень блеска более 60%) бездефектные покрытия по промышленной глазури после скоростного обжига при $t_{\text{max}} = 1050^\circ\text{C}$ удалось получить за счет модифицирования выбранных составов флюсов путем введения оксидов Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 .

Тем не менее глубина получаемого рельефа оставалась недостаточной: в пределах 20–30 мкм, в то время как требуемый зрительный эффект достигается при ее значениях не менее 50 мкм.

Полученные в ходе данного этапа работы результаты позволили сформулировать два дополнительных требования к составам реактивных флюсов:

- необходимость усиления взаимодействия в системе глазурь – флюс в период обжига, для чего химическая природа флюса и глазури должна существенно отличаться. Речь идет о кислотно-основных свойствах расплавов, причем расплав флюса должен обладать выраженной основностью, поскольку расплавы силикатных глазурей имеют преимущественно кислотный характер;

- для снижения сил поверхностного натяжения на границе глазурь – флюс целесообразным является введение в состав флюса компонентов с высокой поверхностной активностью.

Именно за счет использования поверхностно-активных оксидов, в роли которых использовались SnO_2 , WO_3 , MoO_3 и V_2O_5 , в конечном итоге удалось получить желаемый эффект. По

данным, полученным с помощью электронного сканирующего микроскопа, понижение уровня поверхности плитки в зонах нанесения флюса составляет 80–85 мкм при наличии четкой границы в контактной зоне с глазурью. Результаты микронзондового анализа подтверждают, что приподнятые участки поверхности, примыкающие к контактной зоне, имеют химический состав, близкий к составу глазури. Химический состав же светлых зон (флюс) на микроснимках значительно отличается как от состава глазури, так и от начального состава флюса. При этом, например, содержание PbO снижено почти в 5 раз по сравнению с таковым флюса (табл. 1), снижена также концентрация B_2O_3 , в то время как содержание SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , CaO значительно возрастает, очевидно, вследствие диффузионного обмена, протекающего при обжиге глазурованных изделий.

Таблица 1

**Содержание основных оксидов
в составе флюса до и после обжига**

Наименование оксида	Содержание оксидов во флюсе, мас. %	
	до обжига	после обжига
SiO_2	19,9	57,3
Al_2O_3	1,2	9,6
B_2O_3	8,0	4,8
PbO	68,2	12,7
CaO	0,8	7,3
Na_2O	1,3	4,4
K_2O	0,5	3,9

Проведенными в условиях ОАО «Керамин» полупромышленными испытаниями флюсов на поточно-конвейерной линии FMS 2500-2 подтверждены результаты лабораторных исследований. В ходе испытаний получены рельефно-декорированные облицовочные плитки форматом 200×300 мм.

Исследования характерных свойств синтезированных флюсов дали следующие результаты (табл. 2).

Проведенные экономические расчеты показали, что себестоимость шихты синтезированных флюсов на 24–27% ниже, чем у импортируемых из Испании, в то время как по основным характеристикам они превосходят импортные. В настоящее время осуществля-

ется проработка промышленной технологии получения флюсов применительно к условиям ОАО «Керамин».

Таблица 2

**Характеристики синтезированных флюсов
и декорированных керамических плиток**

Характеристики	Значения
Температура варки фритты, °C	960–980
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	6,1–6,5
Температура плавления, °C:	
начало плавления	340–355
образование капли	470–480
полное растекание	600–605
Выщелачиваемость при кипячении в H_2O , %	6,2–6,8
Блеск покрытия после обжига, %	62–66
Глубина рельефа, мкм	80–85
Устойчивость к воздействию 4%-ной уксусной кислоты в течение 24 ч	Без деградации поверхности
Нарушение целостности покрытия при 1050°C (тест на метиловый краситель)	Отсутствует

Заключение. В ходе проведенных исследований сформулированы основные требования к реакционным флюсам, используемым для надглазурного декорирования керамических плиток.

В системе $PbO - B_2O_3 - SiO_2$ с добавками получены химически устойчивые составы реакционных флюсов, обеспечивающих повышенную глубину рельефа до 80–85 мкм.

В промышленных условиях подтверждены результат лабораторных исследований, получены рельефно-декорированные облицовочные плитки размером 200×300 мм.

Литература

1. Акунова, Л. Ф. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий / Л. Ф. Акунова, С. З. Приблуда. – М.: Высшая школа, 1979. – 216 с.
2. Павлушкин, Н. М. Легкоплавкие стекла / Н. М. Павлушкин, А. К. Журавлев. – М.: Энергия, 1970. – 143 с.
3. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.

Поступила 05.03.2011

УДК 666.76:54.057

К. Б. Подболотов, кандидат технических наук, научный сотрудник (БГТУ);
Е. М. Дятлова, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Б. Б. Хина, доктор химических наук, главный научный сотрудник (ФТИ НАН Беларуси);
А. А. Бабак, студент (БГТУ)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В статье приведены результаты термодинамического анализа применительно к процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических огнеупорных материалов в системе Al – SiO₂ – C. Показана возможность определения максимальной температуры процесса и расчета состава продуктов синтеза. Установлено оптимальное соотношение компонентов в системе для получения материала, содержащего максимальное количество фаз корунда и карбида кремния, которое составляет, %: SiO₂ – 40 – 60; Al – 30 – 40; C – 10 – 20.

The article contains results of the thermodynamic analysis with reference to the processes of self-propagating high-temperature synthesis of ceramic refractory materials in the system Al – SiO₂ – C. The possibility of definition of the maximum temperature of process and calculating the composition of the synthesis products is demonstrated. The optimum ratio of components in the system for obtaining material containing the maximum quantity of phases of corundum and silicon carbide is established, which is, %: SiO₂ – 40 – 60; Al – 30 – 40; C – 10 – 20.

Введение. Термодинамические расчеты равновесного состояния многокомпонентных систем широко используют в химии и химической технологии, теплофизике процессов горения, металлургии и материаловедении и других областях науки и техники [1–2]. В научных исследованиях и инженерной практике наибольшее распространение получил метод термодинамических расчетов, при котором записывают большое число предполагаемых химических реакций с участием исходных веществ и вероятных промежуточных и конечных продуктов (как конденсированных, так и газообразных).

Однако, в гетерофазных системах с большим числом компонентов одновременно протекает большое число химических реакций и фазовых превращений на различных границах раздела фаз. При этом возможно образование различных промежуточных продуктов (твердых и газообразных) и новых поверхностей. При добавлении в рассматриваемую систему новых реакций и/или компонентов приходится записывать новые уравнения и переделывать программу для численного решения, что связано с большими затратами времени и усилий [1–2].

В термодинамике рассматривается лишь исходное и конечное состояние системы и не принимается во внимание путь перехода. Равновесное состояние системы определяется условием минимума свободной энергии системы в целом. При этом формальная запись уравнений химических реакций является излишним звеном, поскольку в многокомпонентной системе возможно большое число путей перехода от исходного состояния к равновесному [2].

В связи с этим термодинамический расчет сводится к поиску соединений, которые могут образоваться из элементов, входящих в состав исходных веществ, и определению количественного соотношения этих веществ, отвечающего условию термодинамического равновесия (экстремуму характеристической функции).

Для процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3–5] важной характеристикой является адиабатическая температура горения T_{ad} и равновесный состав реагирующей системы при T_{ad} . Обычно термодинамический расчет величины T_{ad} основан на простом допущении [6]: реакция протекает полностью (со степенью превращения 100%) в адиабатических условиях, т.е. теплота реакции при начальной температуре T_0 ($T_0 \geq 298$ K) расходуется на разогрев до T_{ad} и возможное плавление продуктов. Величина T_{ad} определяется из условия баланса энтальпии $\Delta H_{T_0}(r) = \Delta H_{T_{ad}}(pr)$, т.е.

$$\Delta H_{T_0}(r) = \sum_r \left[\Delta H_{298}^0(r) + \int_{298}^{T_0} c_p(r) dT \right] =$$

$$\Delta H_{T_{ad}}(pr) = \sum_{pr} [\Delta H_{298}^0(pr) +$$

$$+ (1 - x_m) \int_{298}^{T_{ad}} c_p(pr_s) dT + x_m \left(\int_{298}^{T_m} c_p(pr_m) dT + \right.$$

$$\left. + \Delta H_m(pr_m) + \int_{T_m}^{T_{ad}} c_p(pr_m) dT \right)],$$

где ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия образования вещества; ΔH_m и T_m – теплота и температура