

УДК 666.295:666.754

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук; К. В. Рындевич, студ.
(БГТУ, г. Минск)

А. С. Собачевский, зам. гл. технолога (ОАО «Керамин», г. Минск)

ПРОЗРАЧНОЕ ГЛАЗУРНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ КЛИНКЕРНЫХ ПЛИТОК

Используемые в настоящее время глазурные покрытия для клинкерных плиток (так называемая кристаллина) не обладает достаточной химической устойчивостью.

Процесс формирования прозрачных глазурных покрытий имеет ряд отличительных особенностей и связан с переходом измельченной фритты, нанесенной на поверхность плитки в виде шликера, из твердого стеклообразного состояния отдельных частиц в жидкое и слияние этих частиц с образованием зеркальной гладкой поверхности. Охлаждением сформировавшегося покрытия обеспечивается его монолитный стеклообразный слой. Этот процесс сопровождается физико-химическим взаимодействием компонентов покрытия между собой и керамической основой.

При выборе оптимальных составов прозрачных покрытий учитывались ТКЛР, кристаллизационная способность, температура размягчения, блеск и другие. Естественно, что оптимальные составы должны быть возможно более экономичными и ограничено содержать дефицитные сырьевые материалы, а также обладать высокой технологичностью как в процессе синтеза фритты, так и при формировании глазурных покрытий.

Исходя из экспериментальных данных и теоретических предпосылок для синтеза глазури была выбрана область составов, включающая следующие компоненты (мас. %): SiO_2 68,00–72,00; Al_2O_3 3,90–6,00; B_2O_3 12,85–17,90; Na_2O 6,80–10,25; CaO 0,01–0,10; MgO 0,01–0,10; K_2O 1,00–1,70.

Исследованная область составов, согласно имеющемуся опыту синтеза прозрачных покрытий, должна обеспечивать формирование стабильного, легко окрашиваемого пигментами и оксидами переходных элементов, иметь высокие значения термической и химической устойчивости. С целью повышения прозрачности, улучшения химической и термической стойкости покрытий в качестве модифицирующей добавки вводился K_2O , количество которого составляло 1,00–1,70 мас. % при общем содержании оксидов щелочных металлов 7,80–11,95 мас. %. Замена части Na_2O на K_2O должна обеспечить повышение устойчивости исследуемых покрытий к фазовому разделе-

нию, при этом сохраняя требуемые значения ТКЛР. Особенно важна эта замена с целью повышения химической устойчивости стекол ко всем реагентам вследствие эффекта «нейтрализации» (эффекта двух щелочей).

Варку стекольных фритт производили в газопламенной печи в фарфоровых тиглях при температуре 1430 ± 10 °С на основе следующих сырьевых материалов: кварцевый песок марки ОВС–020–В Гомельского ГОКа ГОСТ 22551; соды кальцинированной технической марки Б ГОСТ 5100; кислоты борной марок А и Б ГОСТ 18704; калия углекислого технического (поташа) 1 сорта по ГОСТ 10690–73; оксида алюминия марки NO–105 (импорт Германия); магнезии жженой и мела химически осажденного 1-го сорта по ГОСТ 8253. Все сырьевые компоненты высушивались до влагосодержания не превышающего 1 %, измельчались при необходимости до зерен не более 1 мм, взвешивались, тщательно перемешивалась их смесь и подвергалась плавлению. Расплав гранулировался в холодную воду.

Приготовление глазурного шликера производилось методом тонкого помола фритты с введением при помоле 10 мас. % сверх ее массы глины огнеупорной марки «Керамик-Веско» до тонины, составляющей остаток на сите № 0056 в количестве 0,06–0,10 мас. %. Плотность суспензии составляла 1300 ± 100 кг/м³. Глазурные покрытия наносились на поверхность высушенного керамогранита с помощью фильеры № 06. Сушка производилась в сушильном шкафу при температуре 105 ± 5 °С в течение 20 мин с последующим обжигом в конвейерной печи при температуре 1160 ± 5 °С в течение 48 ± 5 мин.

Глазурное покрытие характеризовалось зеркальным разливом и блеском, хорошей растекаемостью, отсутствием дефектов.

ТКЛР глазурного покрытия, исследованный с помощью электронного dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) составляет $56,8 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹, термостойкость, химическая устойчивость и другие показатели отвечают требованиям нормативно-технической документации.

Рентгенофазовый анализ глазурных фритт и прозрачных покрытий, выполненный с помощью рентгеновского дифрактомера ДРОН–3 (Россия), свидетельствует об их рентгеноаморфности. Электронно-микроскопическим исследованием, выполненном на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5620 LV (Япония) установлено отсутствие микронеоднородностей и фазового разделения, что свидетельствует о высокой устойчивости разработанных глазурей к кристаллизации и ликвации и обеспечению однородности структуры.

Значения потерь массы фритты в воде составляет 0,01–0,04 %; в н HCl – 0,10–0,20 %; 1 н NaOH – 0,25–0,44 %.

Дифференциальная сканирующая калориметрия синтезированных фритт, выполненная с помощью прибора DSC 404 F3 Pegasus «Netzsch» (Германия), выявляет один эндотермический эффект в области температур 534–640 °С, связанный с размягчением стеклофритты.

Глазурное покрытие обеспечивает высокую химическую стойкость к воздействию 1 % HCl и 18 % HCl, является морозостойким, устойчивым к трещинообразованию

Одним из основных факторов, влияющих на формирование поверхности глазурного покрытия при обжиге, являются пузырьки газовой фазы, возникающие или формирующиеся в структуре глазури. В процессе охлаждения изделий газовые пузырьки, находящиеся в толщине глазурного слоя, искажают глазурную поверхность, образуя наколы и снижая качество изделий. В качестве основных показателей развития пузырьков были приняты их максимальный размер D_{max} и общее количество пузырьков преобладающих размеров на 1 см² поверхности покрытия.

Подсчет количества пузырьков на 1 см² производился по мерительной шкале окуляра микроскопа ПОЛАМ 211М фирмы «Ломо» (Россия), позволяющей при максимальном увеличении выделить на исследуемой поверхности участок площадью 0,0002 см². На таком участке устанавливалось количество пузырьков преобладающего размера (0,01–0,02 мм), количество которых составляло 5–10 шт. Умножая результат визуального подсчета на 5000 получили количество пузырьков преобладающего размера на площади 1 см². Максимальный размер пузырьков составил 0,2–0,3 мм, а их среднее количество – 2–3 шт. на 1 см² поверхности глазурного покрытия.

Установлено, что при повышении температуры политого обжига или увеличении времени выдержки при максимальной температуре обжига наблюдается рост размеров пузырьков с одновременным уменьшением их общего количества. При одинаковых условиях наиболее благоприятная структура глазурного покрытия при минимальных размерах и количестве пузырьков достигается при нанесении глазурного покрытия способом полива.

Проведенная апробация в заводских условиях ОАО «Керамин» подтверждает соответствие прозрачных покрытий действующей НТД.