

УДК 666.295.1

Магистрант А. А. Муравьев

Науч. рук. проф. И.А. Левицкий

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ФРИТТОВАННАЯ ГЛУШЕНАЯ ГЛАЗУРЬ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

В настоящее время выпуск майоликовых изделий в Республике Беларусь осуществляется ОАО «Белхудожкерамика». Ассортимент майоликовых изделий в значительной степени зависит от их потребительских и декоративных свойств, которые обеспечиваются с помощью глазурного покрытия.

Глазурь представляет собой тонкое (0,1–0,3 мм) преимущественно стекловидное покрытие, образующееся в ходе обжига на поверхности изделий; предназначена для предохранения их от загрязнения и агрессивных сред, повышения механических свойств, придания декоративных свойств – блеска, гладкости, яркости декора.

Фриттованные глазури применяют с целью перевода водорастворимых и токсичных компонентов шихты в нерастворимые малотоксичные силикаты.

Целью исследования является разработка глушеных глазурных покрытий для изготовления майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками (термостойкостью и механической прочностью). Специфика эксплуатации изделий хозяйственного назначения связана с многократной обработкой в посудомоечных машинах струями горячей воды (45–80 °С) под давлением 0,03–1 МПа, а также с возможными температурными перепадами в камере машины до 40–50 °С.

Задачами работы явились:

- выбор системы для исследования и синтез фритт для глушеных глазурей;
- изучение зависимости технологических и физико-химических свойств глазурных покрытий от химического состава и температурно-временных режимов обжига;
- изучение структуры и фазового состава покрытий.

Синтез глазури осуществлялся в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$, которая широко используется для синтеза глушеных глазурей различного назначения: для декорирования майоликовых изделий, плиток для внутренней облицовки стен, полуфарфоровых изделий [1–3]. В качестве сырьевых компонентов, применяемых для варки фритты, использовались, мас. %: кварцевый песок – 43,4–48; глинозем – 3,8–7,1; циркон – 6,4–11,1; мел – 7,1; поташ

– 3,7; сода кальцинированная – 7,0; белила цинковые – 2,5; борная кислота – 18,7; магнезит – 2,6. Компоненты фритты измельчались до величины зерен не более 1 мм. Варка фритты производилась в лабораторной газовой пламенной печи при температуре 1550 ± 10 °С в фарфоровых тиглях до полного провара с последующей выработкой в воду для их грануляции.

Для получения информации о процессе глазурирования, в частности формирования стеклокристаллической структуры, проведена градиентная термическая обработка фритты всех экспериментальных составов при температурах 820–1100 °С с выдержкой 1ч, которая показала, что процесс глушения стеклогранулята осуществляется в температурном интервале 940–1100 °С.

Полученная фритта подвергалась мокрому помолу с введением в качестве добавки сверх 100 % фритты нитрата калия KNO_3 в количестве 0,8 мас. % и глины огнеупорной – 10 % сверх 100 %.

Приготовление глазури производилось мокрым помолом фритты в лабораторной шаровой мельнице типа Speedy (Италия) при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,2:0,9, до остатка на контрольном сите № 0063 в количестве 0,5–0,7 %. Помол производился совместно с добавкой пластичной глины для поддержания частиц стекла во взвешенном состоянии. Полученная суспензия наносилась на поверхность майоликовых изделий методом окунания. Обжиг покрытых глазурями образцов осуществлялся в лабораторной электрической печи при температуре 1070 ± 10 °С в течение 6 ч с выдержкой при максимальной температуре 1,5 ч.

Визуальная оценка качества образцов показала, что в рассматриваемой системе формируются белые глушеные покрытия с блестящей фактурой.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся в интервале температур 20–300 °С на кварцевом dilatометре ДКВ-5АМ системы ГИС. Блеск и белизна измерялись на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2. Микротвердость полученных глазурных покрытий измерялась на приборе Wolpert Wilson Instruments с автоматической обработкой данных. Рентгенофазовый анализ проводился на установке «Brucker» (Германия). Микрозондовый анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 JEOL (Япония).

Полученные глазурные покрытия характеризуются высокими физико-химическими свойствами. Величина ТКЛР составляет $(50,2–50,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, термостойкость до 200 °С, микротвердость – 5700–7200

МПа. Это обеспечено рациональным соотношением кристаллических и стеклообразной фаз в сформировавшемся покрытии.

В результате исследований установлено, что на формирование стеклокристаллической структуры фритт наиболее значительное влияние оказывает содержание оксида циркония ZrO_2 , вводимого в сырьевую композицию цирконом. Так, с увеличением содержания ZrO_2 наблюдается увеличение интенсивности кристаллизации и снижение температуры начала кристаллизации. Также установлено, что температуры начала процесса глазурирования всех покрытий находятся в интервале 970–1040 °С.

Также изучено влияние оксида циркония ZrO_2 на величину микротвёрдости глазурных покрытий. Так, микротвёрдость экспериментальных покрытий повышается с увеличением содержания в их составе оксида циркония.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав глазурных покрытий, термообработанных при температуре 1070 °С, преимущественно представлен цирконом ($ZrSiO_4$). Структура глазурей, согласно электронно-микроскопическому исследованию, достигает максимальной однородности и равномерности распределения кристаллических образований во всем объеме глазури в температурном интервале 1050–1100 °С.

В результате проведенного комплексного исследования, включающего разработку составов фритт, градиентную термическую обработку покрытий, а также изучения физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик определены оптимальные составы глазурной глазури.

Глазури прошли опытно-промышленные испытания в условиях ОАО «Белхудожкерамика» путем обжига изделий в электрических многоканальных и камерных печах при температуре 980–1000 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. проф. И. Гузмана // М.: ООО РИФ "Стройматериалы". – 2003. – 496 с.
2. Носова З. Циркониевые глазури / З. Носова // М.: Стройиздат. – 1972. – 172 с.
3. Левицкий И. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И. Левицкий // Минск: БГТУ. – 1999. – 394 с.