

ДЕКОРАТИВНЫЕ ГЛАЗУРИ НА ОСНОВЕ МЕТАДИАБАЗОВ

Развитие науки и техники требует не только создания новых, но и совершенствования существующих материалов с целью обеспечения необходимых свойств, определяемых область применения и условия эксплуатации. Качество и эксплуатационные характеристики керамических изделий в значительной степени определяются типом и свойствами используемых глазурей. Несмотря на все многообразие существующих глазурей, они, как правило, имеют узкое функциональное назначение, что весьма ограничивает область их применения и требует создания многоцелевых составов, а также расширения существующей цветовой палитры покрытий.

Одним из приоритетных направлений развития керамической промышленности является переход на альтернативные сырьевые материалы. В целях удешевления продукции, повышения ее качества и снижения температуры синтеза целесообразно обратиться к доступным и распространенным сырьевым материалам. В первую очередь это магматические породы основного состава РБ - метадиабазы, характеризующиеся наличием значительного количества красящих оксидов железа и оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, что и обуславливает возможность создания на их основе покрытий широкой цветовой гаммы без дополнительного ввода красящих компонентов, а также возможность уменьшения энергозатрат за счет снижения температур фриттования и наплавления покрытий.

Проведенные ранее исследования [1] позволили установить принципиальную возможность получения фриттованных бесpigментных цветных глазурных покрытий при использовании в качестве основного сырьевого компонента метадиабазов. Формирование качественных глазурных покрытий происходит в температурном интервале 850-1000°C, причем фактура формирующихся покрытий изменяется от блестящей до полуматовой и матовой. Цветовая гамма представлена красно-коричневыми, шоколадными и желто-зелеными покрытиями. Данными исследованиями установлены физико-химические закономерности формирования структуры и свойств покрытий, изучено влияние химического состава стекла и технологических факторов на соотношение разновалентных форм железа, а также их координационное состояние, что позволило выявить критерии стабилизации цвета глазурей.

В ходе проведения дальнейших исследований получены глазурные покрытия красно-коричневой цветовой гаммы, для которых характерен

люстровый эффект металлизации, обуславливающий повышенный блеск глазурного слоя и, как следствие, высокие декоративные показатели. Данный эффект наблюдается при содержании оксидов железа ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) в количестве 6,0-7,5 мас. %, при этом политой обжиг, обеспечивающий формирование качественных покрытий, должен осуществляться либо в температурном интервале 950-1050°C по скоростному режиму в роликовых конвейерных печах (пантки для облицовки стен), либо при температурах более 1000°C по длительным режимам в камерных электрических печах (майоликовые изделия).

Подобные декоративные свойства и выразительность обычно достигаются при нанесении специальных составов - люстров.

Декоративная отделка способом люстрирования состоит в получении на поверхности глазурованного изделия тонкоокрашенного слоя оксидов металлов. Технология люстровых красок весьма сложна и состоит в переводе металлов и их оксидов в металлсодержащие растворы - резинаты металлов. После нанесения кистью или распылителем такого раствора на поверхность обожженного глазурованного изделия и после температурной обработки при 600-700 °C получается ирризирующая, наподобие перламутра, пленка, очень эффектно оттеняющая цвет и рисунок. Данный способ декорирования хотя и очень широко распространен в производстве фарфоровых и майоликовых изделий, в то же время является трудоемким и требующим проведения дополнительного обжига. Использование же глазурей с эффектом металлизации покрытия открывает новые возможности декоративного оформления керамических изделий, позволяет отказаться от существующей технологии люстрирования, значительно понижает себестоимость продукции и повышает ее декоративные показатели.

В связи с этим теоретический и практический интерес для керамической промышленности представляет разработка научно-обоснованных теоретических и технологических основ получения данного декоративного эффекта, установление критериев стабилизации в условиях как скоростных, так и длительных режимов обжига.

Как свидетельствуют предварительные исследования, возникновение эффекта металлизации глазурного покрытия может являться следствием появления на поверхности тончайшей пленки из оксидов железа (преимущественно $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - гематита), выделившихся в процессе обжига из стекловидного глазурного слоя. Очевидно, в процессе термообработки на огневой поверхности глазурного слоя происходит химическое взаимодействие ионов железа с печной атмосферой, и в результате этого образуется пленка, вызывающая появление данного эффекта. Этому способствует определенная вязкость расплава, обеспечивающая диффузию ионов железа к поверхности огневого зеркала, так как для выделения в собственную фазу и

образования на поверхности пленки необходима значительная концентрация ионов железа в поверхностном слое.

Возможными причинами, приводящими к появлению тончайшего люстрового слоя на поверхности глазурного покрытия и влияющими на его качество могут выступать:

состав стекла, а именно соотношение разновалентных форм железа и их структурная роль в стекле, что, в свою очередь, определяется окислительно-восстановительными условиями получения глазурной фритты [2] и окислительно-восстановительным потенциалом шихты [3];

вязкость глазурного расплава, определяющая возможность структурной перестройки силикатного расплава во время термообработки и, как следствие, протекания диффузных процессов;

окислительно-восстановительные условия и температурно-временной интервал наплавления глазурного покрытия, влияющие на вязкость расплава и определяющие как протекание процессов фазового разделения (ликвация и кристаллизация), так и конечный фазовый состав формирующегося глазурного покрытия.

Таким образом, в ходе исследований разработаны декоративные глазурные покрытия с эффектом металлизации, которые могут использоваться в производстве облицовочной строительной керамики, хозяйственно-бытовых и художественно-декоративных майоликовых изделий. Глазури имеют следующие физико-химические характеристики: значение блеска составляет около 100 %, ТКЛР - $(60-65) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, термостойкость более 150 °С, твердость по Моосу - более 5.

Внедрение разработанных глазурей в производство обеспечит снижение затрат на сырьевые материалы и топливно-энергетические ресурсы за счет отказа от использования дорогостоящих импортируемых красящих компонентов, люстровых красок и проведения дополнительного третьего обжига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Цветные беспиговые глазури на основе метадиабазов // Весті Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. - Мінск. - 2000. - № 2. - С. 100-103.

2. Условия подготовки стекломассы и валентное состояние железа в стекле / Л.Г.Байбург, Б.Д.Егорова, В.В.Поляк и др. // Стекло и керамика. - 1973. - №10. - С. 6-9.

3. Влияние окислительно-восстановительных потенциалов шихты и стекольного боя на окраску промышленных составов стекол, содержащих оксиды железа / Н.Ф.Жерновая, П.И.Минько, В.И.Онищук и др. // Стекло и керамика. - 2000. - №3. - С. 11-12.