

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
В. А. Ярмольчик, студ. (БГТУ, г. Минск);
Е.Ф. Лихота, начальник ЦЗЛ
(ЗАО «Добрушский фарфоровый завод», г. Добруш)

ПОВЫШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НЕФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ ФАРФОРОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Задачей исследований являлось повышение белизны, термической и химической устойчивости нефриттованных глазурей, применяемых в производстве фарфоровой посуды, обжигаемой при температуре 1360–1360 °С применительно к условиям ЗАО «Добрушский фарфоровый завод».

Традиционно в производстве фарфоровых изделий используются сырые глазури, получаемые на основе пегматита, кварцевого песка, доломита, каолина мокрого обогащения и политого боя фарфоровых изделий, который был взят за основу для исследований. В качестве добавок, обеспечивающих повышение эксплуатационных характеристик глазурного покрытия применялись волластонитовый и цирконо-вый концентраты, а также цинковые белила, вводимые индивидуально и комплексно, в различных соотношениях.

Пределы содержания добавок составляли от 1 до 8 мас. % и вводились взамен различных составляющих глазури: пегматита, доломита, политого боя изделий.

Составляющие глазурной суспензии подвергались тонкому мокрому помолу до остатка на сите № 0056 (10858 отв./см²) в количестве 0,02–0,05 мас. %. Плотность глазурной суспензии, наносимой на керамическую основу, составляла 1280–1300 кг/м³. Глазурная суспензия подвергалась тщательному магнитному обогащению. Полученные суспензии наносились методом окунания и пульверизации на обожженный на утиль при температуре 950–1000 °С черепок фарфоровых изделий. Водопоглощение керамической основы находилось в интервале 17–20 %, ТКЛР обожженной на утиль фарфоровой массы составлял $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Обжиг изделий после глазурования проводился в автоматизированной туннельной печи системы «GRUN» (Чехия) при температуре 1350–1370 °С с продолжительностью обжига 10 ч. Изделий после политого обжига характеризовались зеркальным разливом и блеском, равномерностью слоя, без видимых невооруженным глазом дефектов.

Значения блеска синтезированных покрытий находились в интервале 63–83 % при значениях заводского состава, составляющего

71–73 %. Наиболее значимо значения блеска возрастали при введении волластонитового концентрата в количестве 4–6 мас. %. Несколько снижало значения блеска введение 8 мас. % цирконового концентрата и цинковых белил в соотношении 1,7:1, вводимых как взамен пегматита так и политого боя изделий, и эти значения составляли 68–70 %,

Наиболее значимым показателем для фарфоровых изделий является белизна, которая для заводских покрытий находится в интервале 62–64 %. Введение добавок позволило увеличить значения белизны до 65–77 %. Наиболее существенный рост показателя обеспечен при совместном введении цирконового концентрата и цинковых белил при соотношении 1,7:1 соответственно взамен как пегматита, так и доломита. Высокие значения белизны (72–74 %) были и при введении 8 мас. % цирконового концентрата и его совместном содержании с ZnO при соотношении от 1:1 до 1:1,7 соответственно при замене как пегматита, так и доломита и политого боя. Менее значимо на повышении белизны оказывало влияние содержания волластонитового концентрата в количестве от 4 до 6 мас. %, а также сочетание волластонитового концентрата с цирконом и цинковыми белилами, взятыми в равных соотношениях при их общем количестве 8 мас. %.

Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для синтезированных покрытий, исследованные с помощью электронного дилатометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия), находятся в интервале $(41,4 - 65,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Значения ТКЛР заводского состава составляют $(51,4 - 52,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Наиболее высокие показатели ТКЛР отвечают составам, содержащим волластонитовый концентрат, что обусловлено повышением его значений за счет введения CaO, обладающего сравнительно высоким парциальным значением термического расширения. Уменьшает значения ТКЛР введение цирконового концентрата и цинковых белил пропорционально количеству вводимых добавок закономерно со снижением значений ТКЛР обеспечивается рост термостойкости глазурных покрытий.

Определение микротвердости глазурных покрытий, которая выполнялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия), показало повышение их значений при введении цирконового концентрата и в меньшей степени цинковых белил и волластонита. Этот показатель у заводского состава составляет 5020 МПа и возрастает до значений 5480–5720 МПа при введении от 3 до 8 мас. % цирконового концентрата взамен указанных выше составляющих. ZnO повышает значения микротвердости до 5216–5396 МПа, а волластонит – до 5180–5210 МПа при введении 3–8 и 3–6 мас. % добавок соответственно.

Термостойкость всех глазурных покрытий составляет более 200 °С и повышается с ростом содержания добавок против 150 °С у заводского состава.

Введение добавок также повышает растекаемость покрытий. Так, его значение для заводского состава составляет 25,5 мм. Совместное введение цирконового концентрата и цинковых белил обеспечивает максимальную растекаемость 37,6 мм при их суммарном количестве 8 мас. %, волластонитовый концентрат в количестве 6 мас. % обеспечивает значение растекаемости до 34,5 мм, такое же количество волластонитового концентрата – до 33,6 мм.

Дифференциально-сканирующая калориметрия, выполненная с помощью DSC 404 F3 Pegasus «Netzsch» (Германия), фиксирует глубокий эндоэффект при 572–574 °С, связанный с разложением каолинита. Глубокие эндотермические эффекты в интервале температур 737–755 °С обусловлены разложением доломита с образованием MgO и CaCO₃. Эндотермические эффекты при 1154–1204 °С обусловлены процессами плавления составляющих глазурных суспензий.

Рентгенофазовый анализ, выполненный с помощью рентгеновского дифрактомера ДРОН-3 (Россия), для большинства синтезированных глазурей показал их рентгеноаморфность. Исключение составляют покрытия с содержанием цирконового концентрата в количестве 8 мас. %, для которых характерно наличие небольших количеств кристаллических образований циркона ZrSiO₄.

Высокой устойчивостью глазури обладают к 4 %-му раствору уксусной кислоты.

Таким образом, повышение белизны, термостойкости и химической устойчивости глазурных покрытий твердого фарфора обеспечиваются за счет введения в состав сырьевой композиции сочетания цирконового концентрата и цинковых белил в соотношении 1,7:1 в количестве 8 мас. %. Менее значимое повышение свойств оказывает добавка волластонитового концентрата в количестве 6 мас. %, введенного взамен пегматита и (или) политого боя фарфора.

Синтезированные глазурные покрытия подвергались декорированию методом декалькомании с последующим обжигом для закрепления надглазурного декора при температурах 830±5 и 1200±5 °С в газопламенных печах фирмы «GRUN». Исследование показало высокое качество декора, яркость и сочность красок, что также свидетельствует о возможности использования синтезированных глазурей для производства твердого фарфора.