

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Цель данного исследования – получение металлизированных глазурей для майоликовых изделий, синтезированных с использованием местных глинистых компонентов.

Получение покрытий велось на основе прозрачной глазури алюмоборосиликатной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

К фритте прозрачной глазури в качестве добавки применялся оксид меди (II), вводимый в количестве 7,5–25,0 мас. % с шагом варьирования содержания – 2,5 мас. %.

Глина огнеупорная «Веско-Гранитик» (Украина) играла роль мельничной добавки и вводилась в количестве 10 мас. % вместе с азотнокислым калием, количество которого составляло 0,8 мас. %. Компоненты вводились сверх 100 мас. % составляющих смеси.

Приготовление суспензии велось путем совместного помола фритты, калиевой селитры и огнеупорной глины в мельнице Speedy-1 (Италия) до остатка на сетке № 0056 ( $10858 \text{ отв./см}^2$ ), составляющего 0,5–1,0 мас. % сырья. Влажность шликера составляла 42–45 мас. %, плотность по ареометру –  $1430\text{--}1460 \text{ кг/м}^3$ . Глазурь наносилась на керамическую основу, прошедшую обжиг на утиль и имеющую водопоглощение 15–19 %, ТКЛР –  $51,8 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Покрытия наносились методом окунания. Политой обжиг велся в камерной электрической печи со скоростью нагрева  $150 \text{ }^\circ\text{C/ч}$  при температуре 980–1000  $^\circ\text{C}$ . Выдержка при максимальной температуре составляла 1,5 ч.

Исследование свойств глазурных суспензий вели в соответствии с СТБ 841 «Изделия керамические народных художественных промыслов. Общие технические условия».

Цвет покрытий определяли по атласу цветов ВНИИ им. Д.И. Менделеева. Определение цветовых характеристик осуществляли с использованием спектрофотометра PROSCAN 122 (Германия – Республика Беларусь). Относительные спектры отражения снимали в диапазоне длин волн 390–790 нм. По спектрам отражения, снятым с поверхности исследуемых образцов, рассчитывали координаты цвета. Затем по графику МКО определяли доминирующую длину волны  $\lambda_D$  и насыщенность (чистота) цвета S. Цветовой тон покрытий находился в интервале 490–600 нм. Чистота цвета 19–30 %, яркость цвета составляла 28–49 %.

Цветовые характеристики глазурного покрытия обеспечивались от зеленого при содержании  $\text{CuO}$  в составе глазурного шликера 7,5–10,0 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{CuO}$  приводило к черной металлизированной окраске, которая обеспечивалась при содержании  $\text{CuO}$  12,5–20,0 мас. %. Дальнейшее повышение содержания  $\text{CuO}$  обеспечивало черно-серую окраску. Изменение блеска происходило от зеркального (7,5–15,0 мас. %  $\text{CuO}$ ) до полуматового (12,5–17,5 мас. %  $\text{CuO}$ ) и матового (20,0 мас. %  $\text{CuO}$  и более). Значения блеска соответственно составляли 68–100 % (блестящие покрытия), 55–45 % (полуматовые) и 5–28 % (матовые).

Дифференциально-сканирующей калориметрией синтезированных глазурей установлено наличие 2-х эндоэффектов: при 620–715 °С, обусловленных изменением теплоемкости образцов вследствие размягчения и при 920–985 °С – за счет плавления оксида меди. Также следует отметить, что с ростом содержания  $\text{CuO}$  оба эндотермических эффекта смещаются в сторону более низких температур.

Температурный коэффициент линейного расширения глазурной фритты, применяющейся в исследованиях, составляет  $57,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Введение  $\text{CuO}$  приводит к повышению значений термического расширения до  $62,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  в исследованном интервале содержания  $\text{CuO}$ , что отражено на рисунке 1а.

Глазурные покрытия обладают высокой химической устойчивостью к миграции алюминия и бора в модельные среды, имитирующие пищевые жидкости. Миграция бора 1 % раствор уксусной кислоты как при 80 °С, так и при комнатной температуре не обнаружена для всех покрытий. Не обнаружена также миграция алюминия в водную вытяжку при 80 °С. Что касается миграции меди в водную вытяжку при 80 °С, нормативным требованиям отвечают покрытия, содержащие  $\text{CuO}$  в количестве 7,5–15,0 мас. %.

Известно, что в воздушной среде при нормальном давлении оксид меди – тенорит [1], диссоциирует при температуре около 1000 °С по реакции  $4 \text{ CuO} \rightarrow 2 \text{ Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ , а затем, в случае медленного охлаждения, возможно образование эвтектической смеси, включающей 32 мас. %  $\text{CuO}$  и 68 мас. %  $\text{Cu}_2\text{O}$  с ее температурой плавления 1080 °С [2]. В нашем случае при формировании глазурного расплава, очевидно, происходит плавление смеси  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  с образованием меньшего или большего количества эвтектической жидкости в зависимости от того, какое количество  $\text{CuO}$  успевает перейти в  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Кроме того, необходимо учитывать, что в расплаве может происходить диссоциация  $\text{Cu}_2\text{O}$  по реакции  $2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{O}_2$  с последующим плавлением меди [2]. Этим объясняется наличие эндотермических эффектов на

термограммах глазурных стекол, причем в расплавах, очевидно, этот процесс происходит при более низких температурных режимах. Следует отметить, что с ростом содержания количества  $\text{CuO}$  в составе глазурных покрытий температура процесса плавления смещается в сторону более низких значений температур.

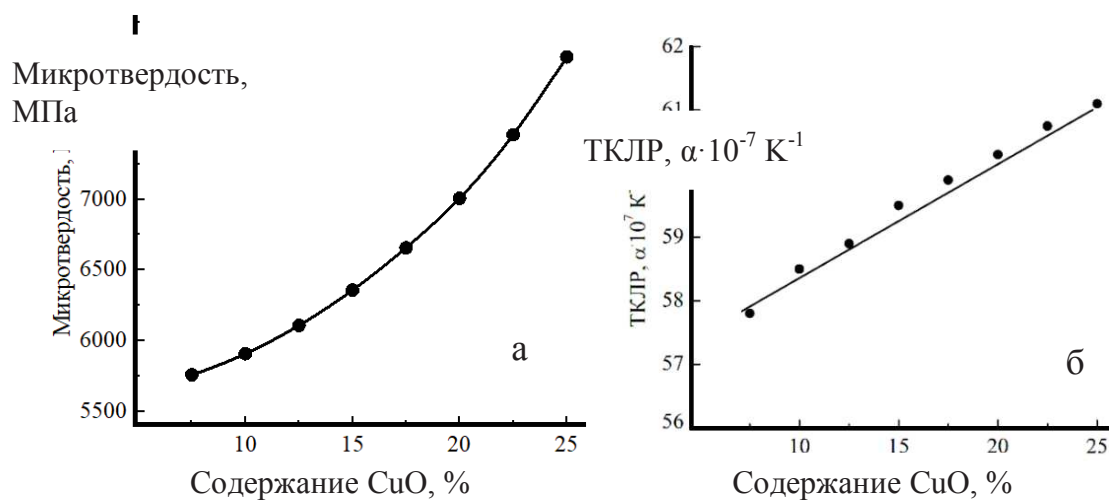


Рисунок 1 – Зависимости микротвердости (а) и ТКЛР (б) металлизированных глазурей от количественного содержания  $\text{CuO}$

Термостойкость исследованных покрытий находится в интервале  $240\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$  и закономерно снижается с повышением значением ТКЛР.

Значительная термостойкость изделий обусловлена интенсивным взаимодействием глазурного покрытия с керамической основой, при наплавлении её на многокарбонатную керамическую массу. Очевидно, образовавшиеся при обжиге керамической основы оксиды кальция, магния за счет разложения карбонатов в значительной степени растворяются в высоковязком расплаве глазури, обеспечивая формирование развитого промежуточного слоя, что обеспечивает также повышение физико-химических свойств покрытий.

Значения микротвердости покрытий (рисунок 1б) металлизированных глазурей возрастает с увеличением содержания  $\text{CuO}$  в составах и находится в интервале  $5900\text{--}8200$  МПа.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в металлизированных глазурных суспензиях процесс термической обработки обеспечивает формирование на поверхности глазурного стекла кристаллической фазы куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  в составах, содержащих  $\text{CuO}$  в количестве  $7,5\text{--}10,0$  мас. %. Более высокое содержание  $\text{CuO}$  приводит к кристаллизации тенорита  $\text{CuO}$ .

Электронно-микроскопическими исследованиями поверхности покрытий (рисунок 2) установлено наличие таблитчатых кристаллов. Длина их составляет от 25 до 125 мкм, ширина – 6–15 мкм.

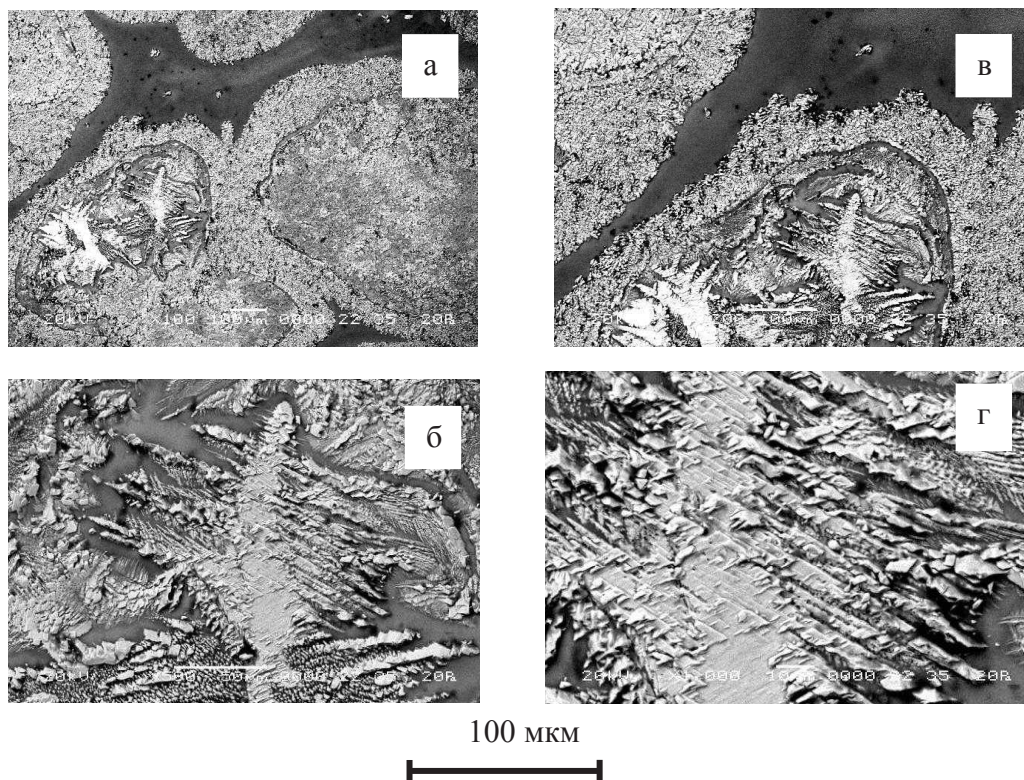


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий, содержащих CuO, мас. %:  
а – 7,5; б – 10,0; в – 12,5; г – 25,0

Крупные кристаллы ориентированы равномерно по поверхности, промежутки между ними заполнены кристаллическими образованиями преимущественно дендритового и скелетного габитусов.

Апробация синтезированных глазурей в условиях ОАО «Белхудожкерамика» подтвердила высокое качество и обеспечение соответствие покрытий требованиям нормативно-технической документации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Некрасов Б.В. Курс общей химии. М. Госхимиздат, 1961. 973 с.
- 2 Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розилова В.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра. 1974. С. 182 – 187.