

Е. А. Костик, магистр, мл. науч. сотр.
И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ГЛАЗУРЕЙ КРАКЛЕ

Глазури кракле получают путем искусственного образования густой сетки трещин глазури из-за большого несоответствия температурного коэффициента линейного расширения глазури, который значительно превышает значения ТКЛР черепка, а также резкого охлаждения изделий холодной водой [1].

В ходе выполнения исследований синтезировались глазурные покрытия кракле с использованием фритт промышленных составов, к которым осуществлялась добавка составляющих, обеспечивающих резкое повышение или снижение значений ТКЛР, с целью формирования при обжиге эффекта кракле.

В качестве фриттованной составляющей использовались производственные фритты прозрачных глазурей № 189 и П2, а также фритта глушеной глазури 5Н [2], разработанные на кафедре технологии стекла и керамики БГТУ, и используемые на ОАО «Белхудожкерамика». Содержание фритт № 189 и 2П исследовалось в интервале 23–80%¹, фритты 5Н – 32–89 %.

Каолин просяновский, огнеупорная глина «Веско-Гранитик» и легкоплавкая глина месторождения «Гайдуковка» вводились с целью поддержания частиц составляющих компонентов во взвешенном состоянии при приготовлении глазури, а также регулирования реологических характеристик получаемой суспензии. Содержание глин находилось в диапазоне 10–30 %, каолина – 10–25 %.

Для придания глазурному покрытию эффекта кракле в составах серии 1 использовалась фритта глушеной глазури 5Н, цинковые белила или диоксид титана, бой гипсовых форм.

Использование цинковых белил или диоксида титана в глазурных композициях обеспечивает эффект кракле. Его содержание варьировалось в пределах 11–33 %.

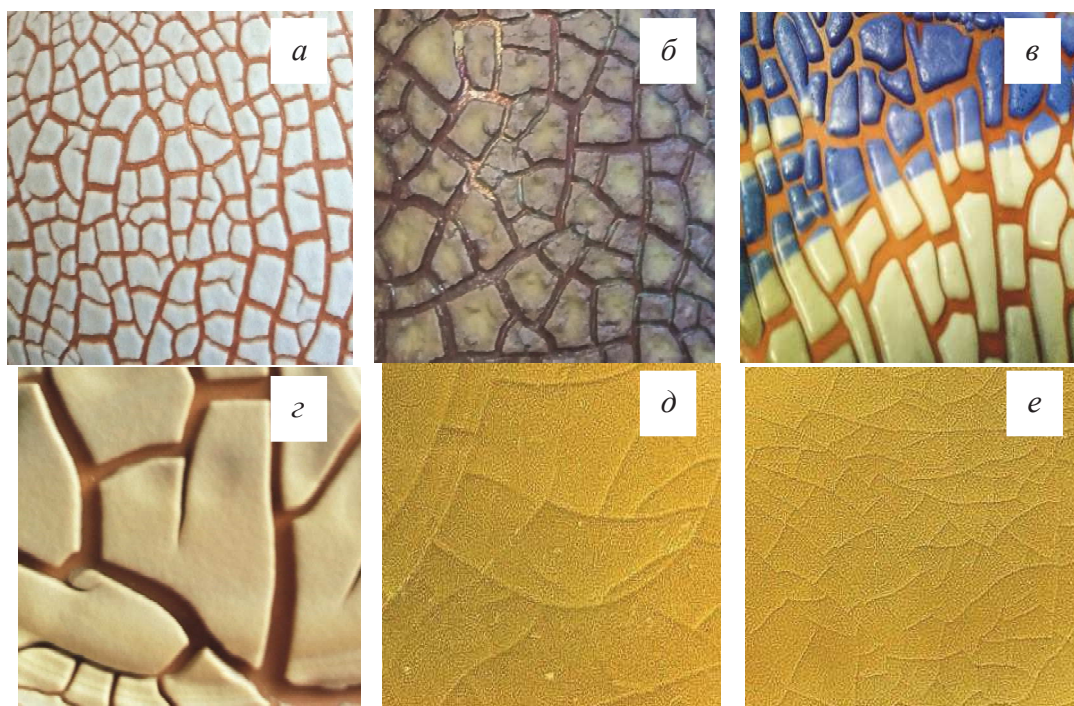
В составах серии 2 использовались следующие компоненты: $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, а также фритты прозрачной глазури № 189 и П2. Содержание $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ составляло 10–68 %.

¹ здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %

Бой гипсовых форм, образующийся при шликерном литье керамических изделий, вводился в некоторые составы с целью снижения себестоимости готовых покрытий, а также топливно-энергетических затрат. Его количественное содержание изменялось в пределах от 11 до 30 %.

Приготовление глазури велось путем совместного мокрого помола составляющих шихты в микрошаровой мельнице Speedy-1 (Италия) до полного прохождения через сито с сеткой № 0056. Влажность глазурного шликера – 42,0–44,0 %, его плотность (по ареометру) – 1570–1620 кг/м³. Толщина нанесенного покрытия составляла 1,2– 1,4 мм. Глазурные суспензии наносились на майоликовый черепок, прошедший утильный обжиг при температуре 1050 °С с его водо-поглощением 14–16 %. Обжиг нанесенных глазурных покрытий кракле осуществлялся в электрической печи действия при температуре 1000±5 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Характер сформированных покрытий кракле представлен на рис.1.



a – К-16; *б* – К-20; *в* – К-24; *г* – К-26; *д* – К-29; *е* – К-31;

Рисунок 1 – Глазурные покрытия кракле серии 1 (*a, б, в, г*) и серии 2 (*д, е*)

Глазури серии 1 имеют эффект сборки покрытия, хорошо заглушены, имеют матовый блеск и сетку трещин, сформированную ячейками различного размера. Глазури серии 2 прозрачные, имеют высокий блеск и эффект цека покрытия в виде крупной сетки трещин.

Все глазури имеют достаточно хорошее сцепление с керамическим черепком. Характер рельефа глазури серии 1 может быть изменен за счет регулирования плотности наносимой суспензии. Возможно получение ряда декоративных эффектов путем нанесения второго слоя глазури, отличающегося по цвету от основного.

Показатели блеска глазурных покрытий измеряли с помощью блескомера ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Значения блеска для глазури серии 1 находятся в диапазоне 45–65 %, серии 2 – 72–80 %.

Микротвердость покрытий определялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия), осуществляющем автоматический расчет значений по размерам диагонали отпечатка, полученного при вдавливании алмазной пирамидки в исследуемый образец. Показатели микротвердости глазури серии 1 находятся в пределах 4960–5340 МПа, серии 2 – 4900–5120 МПа.

Твердость глазури кракле серии 1 и серии 2 по шкале Мооса изменялась в диапазоне 5–6.

ТКЛР образцов определяли на электронном dilatометре марки DIL 402 PC Netzsch (Германия). Значения ТКЛР глазури серии 1 варьировались в интервале $(35,00–54,20) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, и закономерно снижались при повышении содержания диоксида титана и оксида цинка в их составе. Для серии 2 значения ТКЛР составляли $(138,61–236,07) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при ТКЛР керамического черепка – $(57,6–58,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Результаты рентгенофазового анализа покрытий оптимальных составов К–20 (серия 1) и К–31 (серия 2) представлены на рисунке 2.

Определено, что в составах серии 1 присутствуют фазы виллемита (Zn_2SiO_4), ганита (ZnAl_2O_4) и циркона (ZrSiO_4). Образование виллемита и ганита связано с введением в состав глазури значительного содержания цинковых белил. Циркон формируется из фриттованной составляющей глазурного покрытия, обеспечивая в совокупности с ZnO заглавленную поверхность.

В покрытиях серии 2 присутствует в незначительных количествах кристаллическая фаза криолит ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), о чем свидетельствуют дифракционные максимумы очень слабой интенсивности.

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) образцов К–20 и К–26 (серия 1), а также К–31 (серия 2) представлены на рисунке 3.

Состав К–20 содержит, %: цинковые белила – 30, фритта глушеной глазури 5Н – 40, глина месторождения «Гайдуковка» – 30, и характеризуется следующими термическими эффектами. При 283 °С наблюдается глубокий эндотермический эффект, который связан с удалением

физически связанной воды; при 511 °С (эндоэффект) – разложение каолинита; 577 °С – модификационные превращения кварца (эндоэффект). При 728 °С происходит разложение карбоната магния (эндотермический эффект). Экзотермические эффекты при 803 °С и 879 °С характерны для процессов формирования кристаллических фаз циркона и ганита соответственно.

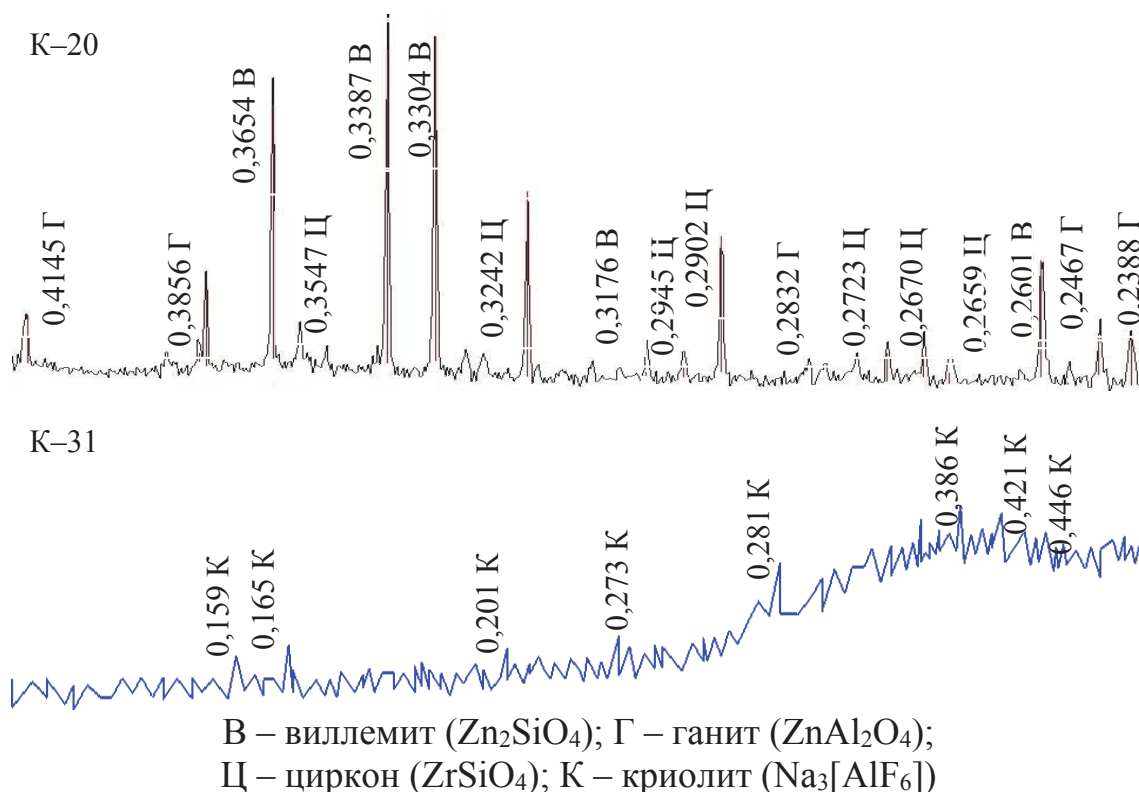


Рисунок 2 – Рентгенограммы глазурей кракле составов К–20 (серия 1) и К–31 (серия 2)

Для состава К–26, включающего следующие компоненты, %: цинковые белила – 15, фритту глушеной глазури 5Н – 50, глину месторождения «Гайдуковка» – 25, каолин – 10, характерны следующие термические эффекты. При температуре 342 °С фиксируется глубокий эндотермический эффект, который связан с удалением физически связанной воды. Эндоэффекты при 518 °С связан с разложением каолинита, а при 575 °С – модификационным превращением кварца.

В интервале температур 707–733 °С наблюдается разложение карбоната магния из доломита (эндотермический эффект). Экзоэффект при 907 °С связан с кристаллизацией фаз виллемита и ганита.

Для образца состава К–31 серии 2, содержащего следующие компоненты, %: фритту прозрачной глазури № 189 – 60, Na₂[SiF₆] – 31,

глину огнеупорную – 9, в интервале температур 163–260 °С наблюдаются слабые эндоэффекты, связанные с удалением физически связанной воды, которая присутствует в огнеупорной глине. При температуре 559°С наблюдается эндотермический эффект, обусловленный переходом β-кварца в α-кварц, который накладывается на эндоэффект, связанный с разложением $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ при температуре 556 °С, а также эндоэффект разложения каолинита. При температуре 593 °С отличается экзотермический эффект небольшой интенсивности, связанный с размягчением фритты.

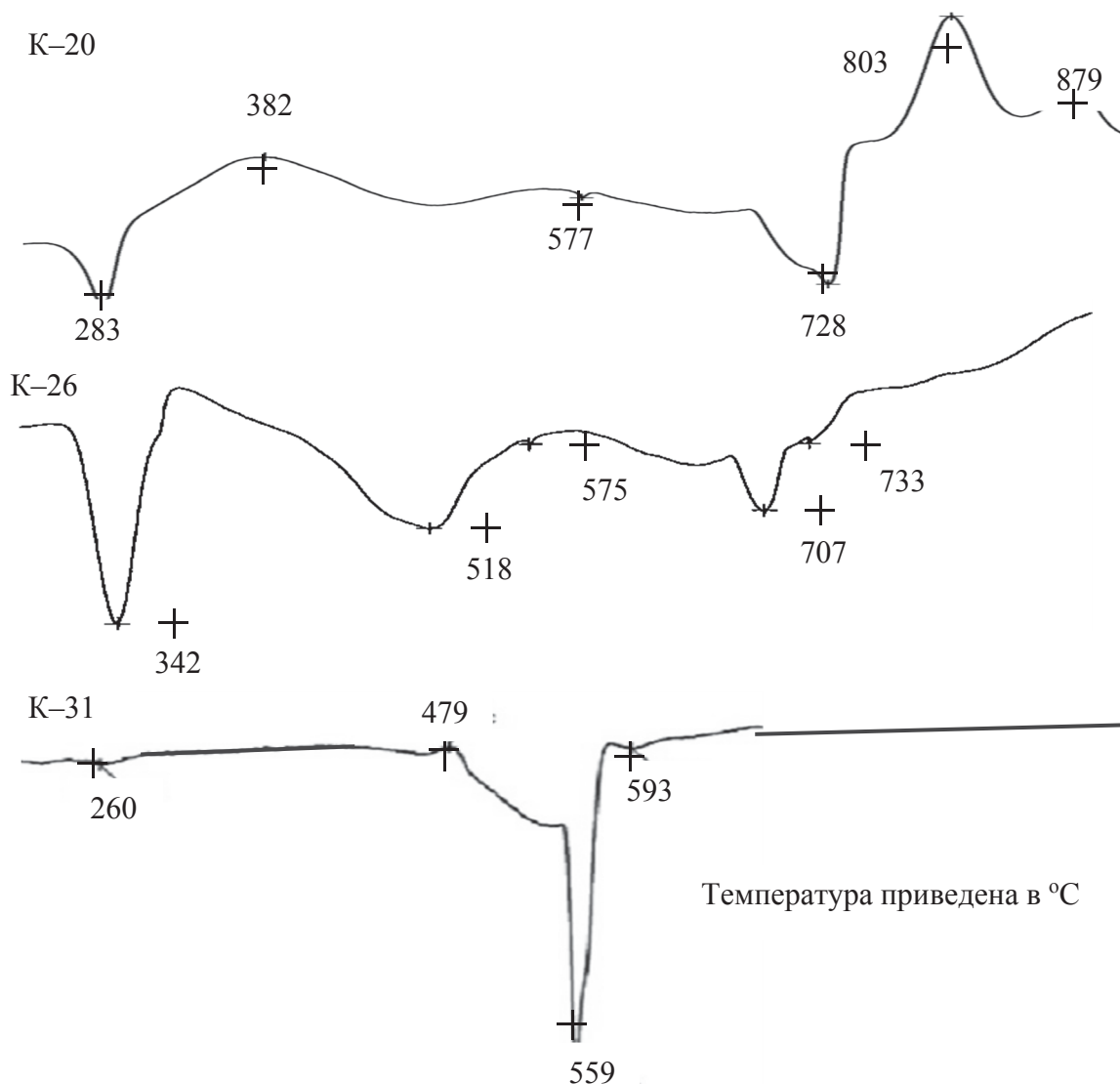


Рисунок 3 – Кривые ДСК глазурей кракле серии 1 и серии 2

Электронно-микроскопические снимки глазурей кракле выполнены на сканирующем микроскопе JSM–5610 (Япония). Покрытия характеризуются равномерным расположением кристаллических образований,

собранных в конгломераты с размерами 2–5 мкм. Кристаллические образования имеют преимущественно призматическую форму с размерами кристаллов 1–2 мкм.

Проведенные исследования процессов формирования глазурей кракле позволили установить следующие особенности:

- рецептура глазурей должна включать повышенное (от 15 до 30 %) количество глинистой составляющей, представленной глинами различного минералогического состава и (или) каолином;

- приготовление глазурных суспензий должно обеспечивать существенный перемол составляющих, характеризующийся отсутствием остатка на сите № 0063 при увеличении временного режима помола, что определяется рецептурным составом и устанавливается экспериментально для каждой сырьевой композиции;

- нанесенный слой глазури должен составлять 1,2–1,4 мм для формирования утолщенного покрытия;

- при высыхании глазурное покрытие должно обеспечить графически четкую сетку трещин, которая в процессе обжига за счет поверхностного натяжения обеспечивает образование эффекта кракле с формированием крупных ячеек разнообразных очертаний и обнажением черепка изделий;

- глазурные покрытия с эффектом сборки должны иметь пониженные показатели ТКЛР, составляющие $(35,0–54,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при ТКЛР керамической основы $(57,6–58,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; ТКЛР глазурных покрытий с эффектом трещин (цека) – более высокие значения ТКЛР и составлять $(138,61–236,07) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Литература

1. Акунова, Л.Ф. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий / Л.Ф. Акунова, С.З. Приблуда. – М.: Высшая школа, 1979. – 101 с.

2. Глушенная глазурь: пат. 22986 ВУ, МПК С1 / И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская; заявитель Бел. гос. технол. ун-т – № а20180479; заявл. 23.11.2018; опубл. 30.06.2020.