

УДК 666.295.4

Ю. С. РАДЧЕНКО, И. А. ЛЕВИЦКИЙ

**ЦВЕТНЫЕ БЕСПИГМЕНТНЫЕ ГЛАЗУРИ
 НА ОСНОВЕ МЕТАДИАБАЗОВ**

При производстве глазурованных изделий (керамических плиток, хозяйственных и художественных майоликовых изделий) большое значение имеет качество глазури, ее вид, цвет, санитарно-гигиенические характеристики и т. д. Для окрашивания глазурей применяют дорогостоящие и дефицитные красящие оксиды и пигменты, импортируемые в нашу республику, что значительно удорожает продукцию. В связи с этим получение цветных беспиgmentных глазурей является актуальной задачей.

В последние годы в Республике Беларусь открыты месторождения новых видов минерального сырья, такого, как метадиабазы (Микашевичский карьер строительного камня). Метадиабазы представляют собой излившиеся плотные массивные горные породы основного состава [1]. Породообразующими минералами являются: плагиоклаз — 50 об. %; амфибол — 37; биотит — 5; эпидот — 3; магнетит — 2,6; кварц — 2 об. % и др. Химический состав метадиабазов представлен в таблице. Наличие красящих оксидов FeO и Fe₂O₃ обуславливает возможность создания на их основе материалов с широкой цветовой гаммой.

Химический состав сырьевых материалов

Материал	Содержание, мас. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	B ₂ O ₃	п. п. п.
Метадиабаз	48,31	1,37	16,56	5,47	7,30	4,90	0,21	8,11	3,95	1,50	0,72	—	1,60
Кварцевый песок	95,59	—	1,45	0,05	—	0,49	—	0,50	0,13	0,49	—	—	1,30
Сода кальцинированная	—	—	—	—	—	—	—	—	58,90	—	—	—	41,10
Борная кислота	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56,50	43,50

Цель исследования — синтез цветных беспиgmentных легкоплавких глазурей для керамических изделий на основе метадиабазов, изучение процессов формирования цвета и фактуры покрытий, оценка их основных свойств и структуры в зависимости от характера выделения кристаллических фаз и параметров тепловой обработки.

Исходной для синтеза фриттованных глазурных покрытий послужила система R₂O—RO—(Fe₂O₃)FeO—B₂O₃—Al₂O₃—SiO₂, где R₂O = Na₂O+K₂O; RO = CaO+MgO. Основная часть составляющих исследуемую систему оксидов вводилась метадиабазами, содержание которых изменялось от 40 до 80% (здесь и далее массовое содержание). Недостающая часть SiO₂ вводилась кварцевым песком, а Na₂O — содой кальцинированной, B₂O₃ вводился борной кислотой. При этом содержание основных оксидов в составах глазурей изменялось в пределах: SiO₂ — 32—54%; (R₂O+RO) — 17—25%; (Fe₂O₃+FeO) — 5—12%; B₂O₃ — 5—30%.

Глазурные стекла варили в фарфоровых тиглях в газовой пламенной печи при температуре 1350—1400 °C с выдержкой при максимальной температуре 1,5 ч до получения однородной стекломассы без видимых включений непроваренной шихты и газовой фазы при пробе на нить. Стекла имели хорошие варочные и выработочные свойства, черно-зеленый цвет и характеризовались прозрачностью и рентгеноаморфностью.

Исследование кристаллизационных свойств монокристаллических образцов глазурных стекол показало, что в температурном интервале 600—1000 °C объемная кристаллизация стекол не происходит, характерны лишь опалесценция и появление поверхностной кристаллизационной пленки. Следует отметить, что опалесценция свойственна для составов с содержанием B₂O₃ более 25%.

Качество глазурных покрытий в зависимости от температурно-временных условий процесса обжига исследовали путем термообработки нанесенных на керамическую подложку глазурных суспензий влажностью 50—55% с последующей сушкой на воздухе и обжигом в электрической печи. Термообработку проводили при 800—950 °С с интервалом 50 °С и выдержкой при максимальной температуре 15 мин и 1,5 ч. Подъем температуры до максимальной осуществляли в течение 1 ч, охлаждение — естественное в закрытой печи.

Согласно данным, полученным при термообработке покрытий, проведенной в градиенте температур, установлено, что до температуры 700—720 °С разлив и остекловывание покрытия не происходит и наблюдается лишь припекание слоя глазури к керамической основе. Формирование качественных глазурных покрытий отмечается при температурах 850—950 °С, причем фактура покрытий изменяется от блестящей до полуматовой и матовой, а цвет — от светло-коричневого до красно-коричневого и шоколадного. При температуре термообработки 850 °С характерно образование качественных блестящих покрытий при содержании B_2O_3 , составляющем 30%. При содержании борного ангидрида менее 20% наблюдается формирование областей полуматовых и матовых покрытий каменистой фактуры. При указанной температуре для блестящих и полуматовых покрытий характерен красно-коричневый цвет, для матовых — светло-коричневый, что связано с формированием кристаллических фаз во время обжига.

В результате исследований установлено, что оптимальные температурно-временные условия наплавления глазурного слоя, при которых происходит формирование качественных глазурных покрытий, составили 900 °С и 15 мин. Увеличение продолжительности выдержки до 1 ч приводит к незначительному улучшению качества блестящих покрытий, для которых характерно повышение блеска на 2—3%. Области формирования фактуры и цвета глазурных покрытий исследованных составов на основе метадиабазов при температуре наплавления 900 °С и выдержке 15 мин приведены на рис. 1.

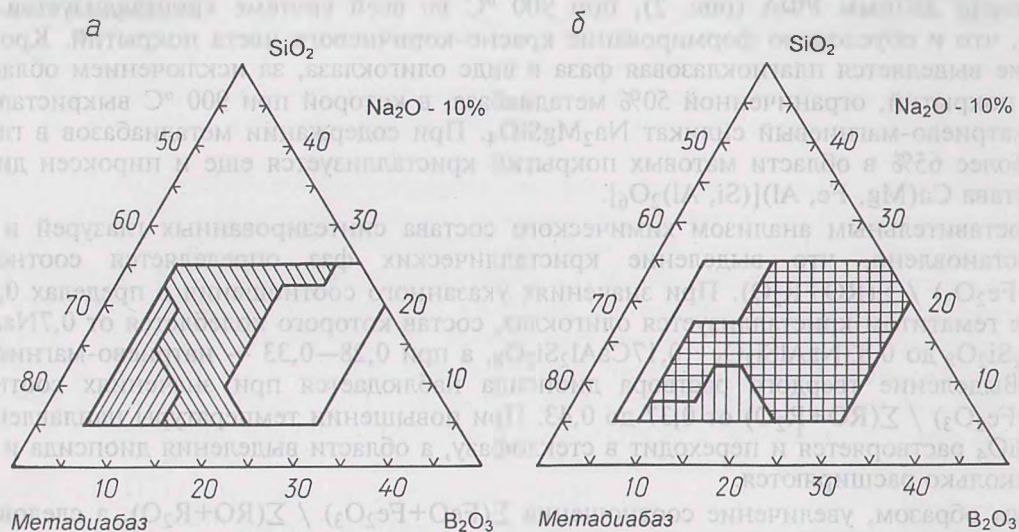








Рис. 1. Характеристики фактуры (а) и цвета (б) синтезированных глазурных покрытий на основе метадиабазов при температуре наплавления 900 °С и выдержке 15 мин. Фактура покрытий  — матовая;  — полуматовая;  — блестящая. Цвет покрытий  — светло-коричневый  — красно-коричневый  — шоколадный

При указанной температуре обжига происходит изменение фактуры глазурных покрытий. Увеличивается область блестящих покрытий и ограничивается при данной температуре пределом содержания B_2O_3 17,5%, а области покрытий матовой и полуматовой фактуры уменьшаются. Подъем температуры до 900 °С приводит также и к изменению цветовых характеристик: наблюдается усиление интенсивности цвета покрытий и, как следствие, увеличение области красно-коричневой цветовой гаммы. В области, ограниченной содержанием 62,5% метадиабазы, 7,5—22,5% B_2O_3 и 5—12,5% SiO_2 , наблюдается формирование глазури шоколадного цвета. Дальнейшее повышение температуры до 950 °С приводит к усилению интенсивности цвета и расширению области блестящих покрытий красно-коричневого цвета. В

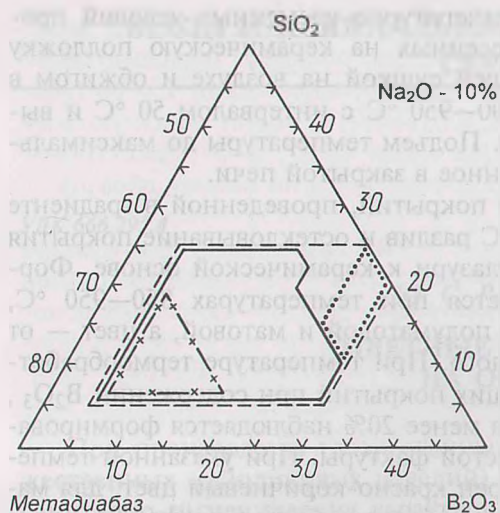


Рис. 2. Фазовый состав продуктов кристаллизации глазурей на основе метадиабазов (температура наплавления — 900 °С, выдержка — 15 мин): --- гематит; — олигоклаз; —x—x— диопсид; натриево-магниевый силикат

области составов, ограниченных содержанием 25—30% B_2O_3 и 10—25% SiO_2 , наблюдается пережог глазури и покрытия приобретают вишневые тона.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить условия получения глазурных покрытий с различной фактурой и цветом. Формирование фактуры покрытий определяется как химическим составом глазурного стекла, так и температурой наплавления глазурей, повышение которой уменьшает вязкость и увеличивает их растекаемость, а цветовые характеристики покрытий определяются в основном характером выделения кристаллических фаз.

Согласно данным РФА (рис. 2), при 900 °С во всей системе кристаллизуется гематит $\alpha-Fe_2O_3$, что и обусловило формирование красно-коричневого цвета покрытий. Кроме того, в системе выделяется плагиоклазовая фаза в виде олигоклаза, за исключением области блестящих покрытий, ограниченной 50% метадиабазы, в которой при 900 °С выкристаллизовывается натриево-магниевый силикат $Na_2MgSi_2O_6$. При содержании метадиабазов в глазурном стекле более 65% в области матовых покрытий кристаллизуется еще и пироксен диопсидового состава $Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6$.

Сопоставительным анализом химического состава синтезированных глазурей и данных РФА установлено, что выделение кристаллических фаз определяется соотношением $\Sigma(FeO+Fe_2O_3) / \Sigma(RO+R_2O)$. При значениях указанного соотношения в пределах 0,34—0,43 наряду с гематитом кристаллизуется олигоклаз, состав которого колеблется от $0,7NaAlSi_2O_8 \cdot 0,3CaAl_2Si_2O_8$ до $0,83NaAlSi_2O_8 \cdot 0,17CaAl_2Si_2O_8$, а при 0,28—0,33 — натриево-магниевый силикат. Выделение твердого раствора диопсида наблюдается при значениях соотношения $\Sigma(FeO+Fe_2O_3) / \Sigma(RO+R_2O)$ от 0,37 до 0,43. При повышении температуры наплавления фаза $Na_2MgSi_2O_6$ растворяется и переходит в стеклофазу, а области выделения диопсида и олигоклаза несколько расширяются.

Таким образом, увеличение соотношения $\Sigma(FeO+Fe_2O_3) / \Sigma(RO+R_2O)$, а следовательно, увеличение $\Sigma(FeO+Fe_2O_3)$ способствует процессам кристаллизации покрытий и приводит к выделению нескольких фаз одновременно — гематита, олигоклаза и диопсида. Окрашивание глазурей в коричневые тона обеспечивается выделением гематита. Кроме того, установлено, что выделение диопсида в большей степени, а олигоклаза в меньшей степени приводит в глазурях к формированию матовой и полуматовой фактуры, что, вероятно, связано с достаточно большими размерами выделяющихся кристаллов.

Электронно-микроскопические исследования подтвердили кристаллизацию гематита в виде гексагональных пластинок размером 0,2—0,4 мкм, а также диопсида и олигоклаза в виде призматических таблитчатых кристаллов размером 0,3—0,7 мкм.

Проведенные исследования основных физико-химических свойств покрытий показали, что ТКЛР глазурей зависит от химического состава стекла и изменяется в интервале $(56 - 78) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, при этом блестящие покрытия имеют наименьшие значения ТКЛР. Измерение блеска глазурей показало, что его значения для блестящих покрытий составляют от 60 до 73%, для полуматовых — от 43 до 55% и для матовых — менее 35%. Определение цветовых характеристик глазурных покрытий осуществлялось на спектрофотометре СФ-18, где были

получены спектральные характеристики синтезированных покрытий в виде спектров отражения $T = f(\lambda)$, где T — интенсивность, %; λ — длина волны, нм. Последующая обработка спектров по методике [2] путем расчета координат X и Y цветового треугольника (цветовой график MCO) позволила установить, что доминирующая длина волны (цветовой тон) находится в пределах 588—594 нм и чистота тона (насыщенность) составляет 38—52%.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о целесообразности использования метадиабазов при синтезе цветных беспигментных глазурей и возможности получения на их основе качественных глазурных покрытий разнообразной фактуры и различных оттенков коричневого цвета, предназначенных для декорирования облицовочных плиток и майоликовых изделий. Внедрение полученных глазурей в производство является экономически выгодным. При этом обеспечивается снижение затрат на сырьевые материалы и энергозатрат на термообработку, что подтвердили проведенные опытные исследования в заводских условиях.

Summary

Investigation on synthesis pigmentless easemelting colour glazes on the base of methadiabases of Belarus have been carried out. Temperature-time conditions of quality coats forming were established. The processes of structure and base forming of the coats in depending on chemical composition of glasses and manner of crystal phases separation have been investigated, estimation of their main properties have been carried out.

Литература

1. Аксаментова Н. В., Кожемякина Н. А., Баранцева С. Е. и др. // Литосфера. 1998. № 8. С. 97—107.
2. Азаров В. Ю. // Новые методы обработки сырья и глазури для керамических изделий: Тр. Ин-та НИИ: стройкерамика. 1985. С. 67—70.

Белорусский государственный
технологический университет

Поступила в редакцию
14.10.99

