

ГЛУШЕНАЯ ГЛАЗУРЬ ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВЫХ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Д-р техн. наук **И. А. ЛЕВИЦКИЙ** (e-mail: keramika@belstu.by), канд. техн. наук **С. Е. БАРАНЦЕВА**, канд. техн. наук **А. И. ПОЗНЯК**, канд. техн. наук **Е. О. БОГДАН**

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (Республика Беларусь, г. Минск)

Разработана рецептурная композиция фриттованного белого блестящего стеклокристаллического глазурного покрытия для майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$. Структура покрытия отличается однородностью и равномерностью распределения кристаллических образований по всему объему глазури. Физико-химические свойства глушеного покрытия ($\text{ТКЛР } (50,2 \dots 50,5) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, термическая стойкость 150°С , белизна $80 - 82\%$, блеск $87 - 89\%$, микротвердость $5350 - 5400 \text{ МПа}$) свидетельствуют о рациональном соотношении кристаллических и стеклообразной фаз в сформировавшемся стеклокристаллическом покрытии

Ключевые слова: майолика, стеклообразование, глушенная глазурь, кристаллизация, фазовый состав, миграция, пищевые среды

Ассортимент майоликовых изделий в значительной степени зависит от их декоративных и потребительских свойств, которые обеспечиваются с помощью глазурного покрытия, причем возможности керамики в этой области свойств являются довольно широкими, иногда даже уникальными.

Основная часть майоликовых изделий в Республике Беларусь производится ОАО «Белхудожкерамика». Большинство изготавливаемых предприятием изделий, отражающих самобытность и национальный колорит Беларуси, является предметом экспорта, поэтому к их качеству предъявляются повышенные требования. В основном выпускаются утилитарные изделия, в числе которых столовая и чайная посуда, предназначенная не только для хранения и приготовления пищи, но и для массового использования на предприятиях общественного питания.

Целью настоящего исследования являлась разработка рецептурной композиции фриттованного белого блестящего стеклокристаллического глазурного покрытия для майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения. Специфика их эксплуатации связана с многократной обработкой в посудомоечных машинах струями горячей воды ($45 - 80^\circ\text{С}$) под давлением $0,03 - 1,0 \text{ МПа}$, а также с возможными температурными перепадами в камере

машины до $40 - 50^\circ\text{С}$ [1]. Помимо высоких декоративно-эстетических характеристик (блеск, белизна) к глазурному покрытию предъявляются повышенные требования по физико-химическим свойствам, в частности термической устойчивости, обусловленной дилатометрической согласованностью показателей температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) в системе керамика-основа – глазурное покрытие.

Стеклокристаллические покрытия по керамике существенно расширяют не только сферу их применения, но и реализацию новых технических и функциональных свойств изделий. Они, как правило, представляют собой композиции, где основные свойства обеспечиваются за счет формирующейся в процессе термообработки кристаллической фазы или комплекса фаз, равномерно распределенных в стекломатрице и имеющих микронные размеры [2].

Получение глушеного стеклокристаллического покрытия обеспечивает диоксид циркония, механизму действия которого посвящены работы ряда отечественных и зарубежных исследователей преимущественно в области фриттованных покрытий [3 – 5]. Подробные экспериментально-теоретические исследования позволили сделать обоснованный вывод о том, что растворенный глушитель выкристаллизовывается из расплава в виде тонкодис-

персной фазы (в большинстве случаев циркона), обеспечивающей более эффективный процесс глушения, чем при введении его при помоле композиции. При этом степень заглушенности глазури определяется не столько высоким содержанием кристаллической фазы, сколько ее общей поверхностью. Поэтому чем меньше размер частиц, тем больше рассеяние света, отраженного от них, и, соответственно, выше степень заглушенности глазури [4].

Предварительное исследование было проведено в области составов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ в пределах массового содержания основных оксидов, %: 50 – 70 SiO_2 ; 5 – 20 Al_2O_3 ; 5 – 12 ZrO_2 с шагом варьирования диоксида кремния 5,0, диоксида циркония 2,5 и оксида алюминия 5 % соответственно, причем суммарное содержание оксидов цинка, бора, кальция и щелочных металлов оставалось постоянным и составляло 20 %.

Анализ полученных результатов показал, что синтез стекольных фритт для получения глушенных покрытий следует проводить в области составов с ограничением пределов указанных компонентов и уменьшением их шага варьирования до 1,25 %. Это связано с тем, что задачей работы являлось не только получение качественных глушенных покрытий, но и учет экономических аспектов, связанных с содержанием дорогостоящих и тугоплавких оксидов.

В связи с указанным синтез глазурных покрытий проводили в той же системе, причем суммарное содержание оксидов цинка, бора, кальция и щелочных металлов составляло 30 %. Область составов исследованных экспериментальных стекольных фритт приведена на рис. 1.

Стекла синтезировали при температуре 1450 – 1470 °С и гранулировали отливом в воду. Глазурный шликер получали мокрым помолом сырьевой композиции с определенным содержанием стеклофритты, глинистого компонента, воды и калиевой селитры в мельнице Speedy (Италия) в течение 50 мин при соотношении стеклогранулят : мелющие тела : вода, составляющем 1:1,2:0,9. Исследование процесса глазурирования, проведенное в градиенте температур 1000 – 1100 °С, позволило оценить степень заглушенности покрытий, укрывистость и декоративно-эстетические характеристики, в частности блеск и белизну глазурей.

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %.

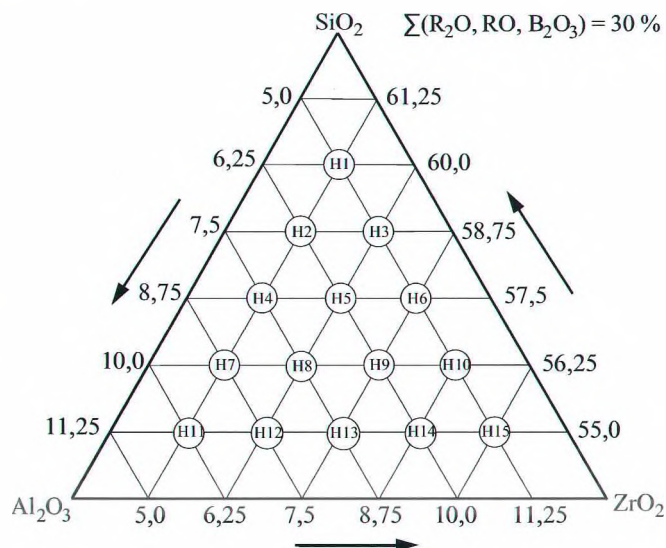


Рис. 1. Область исследованных составов глушенных глазурных покрытий с шагом варьирования содержания оксидов кремния, циркония и алюминия 1,25 %

Следует отметить, что глазурное покрытие наносили на полуфабрикат майоликовых изделий после первого (безглазурного) обжига при 860 – 880 °С, а исследуемый температурный градиент обжига покрытий непосредственно связан с технологическими параметрами синтеза глазурей на производстве.

Результаты исследования стеклообразования и технологических характеристик стекольных фритт подтвердили оптимальность глазурного покрытия состава H-2 (см. рис. 1), которое по критериальным показателям удовлетворяет требованиям, предъявляемым к глушеным глазурям для майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения.

Изучение процесса формирования стеклокристаллического покрытия H-2 проведено комплексным методом, включающим рентгенофазовый анализ на дифрактометре фирмы Bruker и сканирующую электронную микроскопию на приборе JEOL JSM 56-LV (Япония), оснащенном системой электронно-зондового энергодисперсионного локального химического анализа JED 2201. Для идентификации кристаллических фаз использовали международную картотеку Join Comitee on Powder Diffraction Standarts 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы Bruker. Обработку профиля дифрактограмм осуществляли с применением программного обеспечения Win Ploter, входящего в пакет Fill Prof Suite.

Результаты рентгенофазового анализа образцов покрытия, термообработанного при 950 °С, свидетельствует о начальной стадии образования кри-

сталлических фаз в малом количестве, а интенсивное гало на рентгенограмме – о присутствии преимущественно стекловидной фазы. Термическая обработка при 1000 °С обеспечивает формирование кристаллической фазы циркона $ZrSiO_4$ в количестве, достаточном для достижения необходимого эффекта глушения. Фазовый состав покрытия, термообработанного при 1100 °С, характеризуется более ярко выраженными на рентгенограмме характеристическими максимумами циркона. Помимо этого присутствуют рефлексы силиката алюминия типа β - Al_2SiO_5 , который может быть отнесен к андалузиту.

Достаточно высокая степень светорассеяния и, соответственно, глушения, а также невыраженная интенсивность гало на рентгенограмме свидетельствуют о практически законченном процессе кристаллизации благодаря не только формированию двух кристаллических фаз, но и их синергетическому вкладу в активизацию процесса формирования стеклокристаллической структуры покрытия [4].

Циркон кристаллизуется в тетрагональной сингонии, образуя дипирамидальные и призматические кристаллы, имеет твердость 7 – 8 по шкале Мооса и характеризуется алмазным блеском. Андалузит кристаллизуется в ромбической сингонии, образуя толстотаблитчатые, столбчатые или шестоватые кристаллы, и отличается стеклянным блеском, имеет твердость 7,5 по Моосу [6 – 8]. Характеристические максимумы андалузита на рентгенограммах могут налагаться на рефлексы циркона, однако при температуре термической обработки 1100 °С они довольно четко дифференцируются, что позволяет подтвердить его присутствие в стеклокристаллической глазури.

На основании данных электронного микроскопического химического анализа в различных локальных областях поверхности, точках кристаллических образований и стекловидной фазы глазурного покрытия Н-2, сформированного при температурах обжига 1000 и 1100 °С с выдержкой в течение 15 мин (табл. 1), сделаны следующие выводы.

Содержание оксида кремния на поверхности покрытий, обожженных при 1000 и 1100 °С, отличается за счет несколько меньшей степени кристаллизации и, соответственно, большего содержания стеклообразующего SiO_2 в первом случае. Химический состав кристаллического образования с учетом стехиометрического соотношения SiO_2/ZrO_2 в цирконе подтверждает присутствие в глушеном покрытии $ZrSiO_4$, а с учетом стехиометрического соотношения Al_2O_3/SiO_2 в андалузите – присутствие β - Al_2SiO_5 [6, 7].

Таблица 1. Оксидный химический состав глушеного покрытия Н-2

Показатель	Массовое содержание оксидов, %						
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	ZnO	ZrO_2
Температура обжига 1000 °С							
Локальная область поверхности	1,45	11,73	74,65	4,13	3,35	2,76	1,92
Температура обжига 1100 °С							
Локальная область поверхности	3,43	14,04	68,68	4,05	4,20	4,69	0,92
Локальная точка в кристаллическом образовании	0,36	10,38	57,76	2,66	3,98	4,67	20,19
Локальная точка в стеклофазе	–	14,58	68,40	3,03	4,22	6,40	3,36

Небольшое содержание оксидов щелочных металлов и цинка в кристаллическом образовании может быть связано с захватом элементов из стекловидной фазы рентгенофлуоресцентным потоком. Характерна практическая идентичность химического состава стекловидной фазы на поверхности глазури и в межкристаллическом пространстве при температуре обжига покрытия 1100 °С. Таким образом, определен температурный интервал формирования качественного стеклокристаллического покрытия разработанной глазури, который составляет 1000 – 1100 °С. Поэтому с учетом аспектов экономии энергоресурсов существует возможность выбора температуры глазуриобразования для майолики из различных керамических масс, отличающихся составом и температурой утильного и политого обжига.

Электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов глазурного покрытия, прошедшего обжиг в градиентном интервале температур 1000 – 1100 °С, в частности при температурных экспозициях обжига 1000, 1040, 1070 и 1100 °С, приведенное на рис. 2, позволило следующим образом интерпретировать процесс формирования стеклокристаллической структуры.

При температуре 1000 °С происходит активный процесс кристаллизации и количество кристалличе-

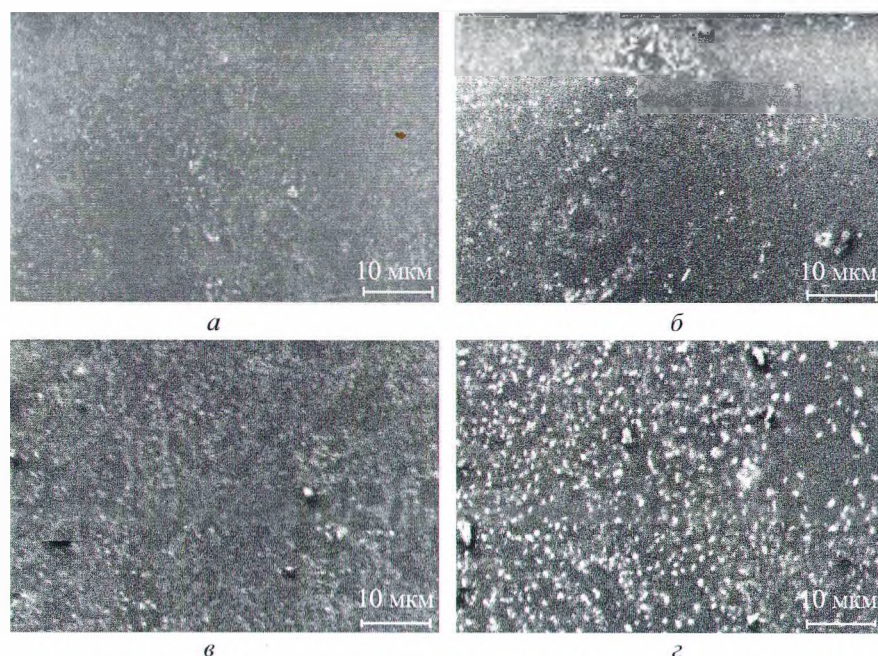


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности глазурного покрытия Н-2, полученного при различных температурах обжига

а – температура обжига 1000 °С; б – 1040 °С; в – 1070 °С; з – 1100 °С

ских образований циркона практически обеспечивает глушение покрытия. По мере повышения температуры термической обработки от 1000 до 1040 °С отмечается дальнейший количественный рост кристаллических образований и уменьшение содержания стекловидной фазы. Этот процесс активно продолжается при температуре 1070 °С. Структура покрытия при 1100 °С отличается однородностью и равномерностью распределения кристаллических образований по всему объему глазури. Физико-химические свойства глушеного покрытия (ТКЛР $(50,2...50,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, термическая стойкость 150 °С, белизна 80 – 82 %, блеск 87 – 89 %, микротвердость 5350 – 5400 МПа) свидетельствуют о рациональном соотношении кристаллических и стеклообразной фаз в сформировавшемся стеклокристаллическом покрытии.

Большой интерес для интерпретации процесса и особенностей формирования полифазной структуры глушеного покрытия, представленной кристаллическими образованиями, стекловидной микрогетерогенной и газовой фазой, является электронно-микроскопическое исследование поверхности свежего скола полностью сформировавшегося при 1100 °С стеклокристаллического глазурного покрытия, приведенное на рис. 3.

При 500-кратном увеличении (рис. 3, а) видно, что кристаллы глушащих фаз распределены равномерно, группируясь в кольце- и оваловидные агре-

гаты, а также в неправильные многогранники, соединяющиеся друг с другом общими сторонами. Визуально предполагаемое количество кристаллических образований может составлять до 25 – 30 %.

При 1000-кратном увеличении в агрегатах дифференцируются отдельные дипирамидальные либо призматические кристаллы циркона ZrSiO_4 , а также редко распределенные столбчатые или шестоватые зернистые кристаллы андалузита $\beta\text{-Al}_2\text{SiO}_5$.

Характерно, что в соответствии с классическими представлениями о процессах кристаллизации в многокомпонентных стекловидных системах [9] наиболее активно и легко происходит формирование кристаллических фаз на границах раздела, в данном случае газовой фазы и стекловидной, а также на

поверхности пор, где отмечается интенсивная концентрация кристаллических образований.

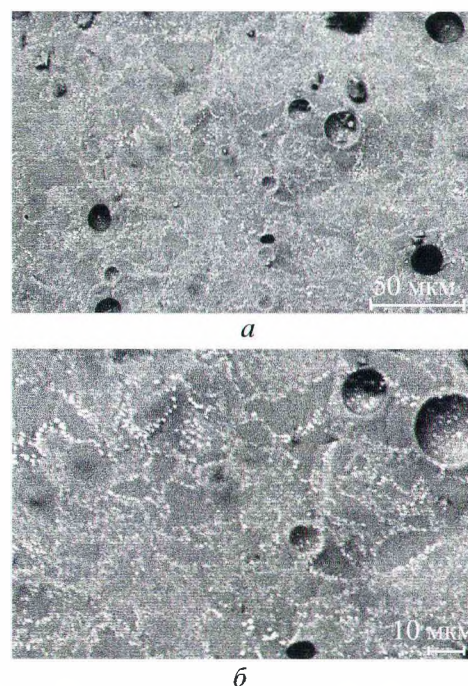


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола глушеной глазури Н-2, полученной при температуре обжига 1100 °С

а – увеличение 500 крат; б – увеличение 1000 крат

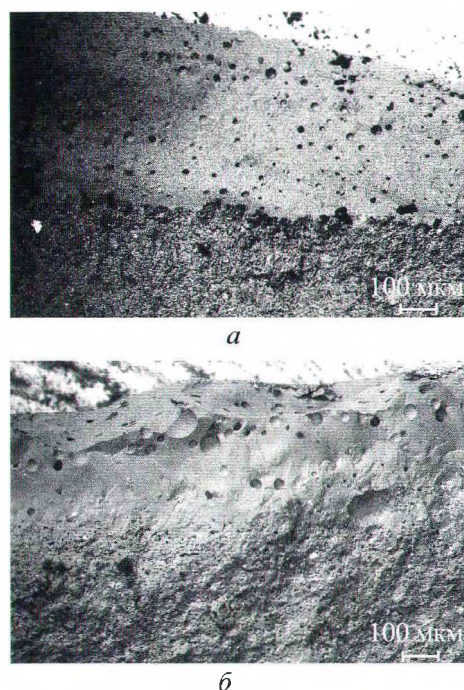


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола в системе керамическая матрица – контактный слой – глазурное покрытие ($\times 100$)
 а – температура обжига 1000 °С; б – температура обжига 1100 °С

Это также отмечается и на границах кристаллической и стекловидной фаз в виде сплошных скоплений кристаллов, оконтуривающих агрегаты различной конфигурации (приближающиеся к овалам, многогранникам, кольцам неправильного асимметричного вида и формы). Такая картина стеклокристаллической структуры присуща многим цирконийсодержащим глушеным покрытиям и описана довольно подробно в литературе [2].

Известно [10], что прочность сцепления глазурного покрытия с керамическим черепком во многом обусловлена характером формирующегося контактного слоя. На рис. 4 приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности скола в системе керамическая матрица – контактный слой – глазурное покрытие.

Установлено, что в интервале формирования стеклокристаллического покрытия (1000 – 1100 °С) происходит сглаживание довольно резкой границы между керамикой и глазурным слоем, толщина которого согласно масштабу на электронном снимке составляет 700 – 800 мкм. Значительное количество пор при 1000 °С (рис. 4, а) свидетельствует о продолжающихся процессах стеклообразования и кристаллизации.

Структура покрытия, полученного обжигом при 1100 °С (рис. 4, б), соответствует стеклокри-

сталлической, при этом резко уменьшается количество пор. Благодаря активным диффузионным процессам и химическому взаимодействию покрытия и керамической основы контактный слой не дифференцируется и представляет собой метаморфическую зону, что и обеспечивает достаточную прочность сцепления.

Таким образом, разработанная в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ глушенная глазурь Н-2 по декоративно-эстетическим характеристикам, физико-химическим свойствам и санитарно-гигиеническим показателям соответствует требованиям нормативно-технической документации.

Образцы майоликовых изделий с глушеным покрытием, изготовленные в условиях предприятия ОАО «Белхудожкерамика», были испытаны в Минском городском центре гигиены и эпидемиологии на предмет миграции цинка, бора в стандартных растворах молочной, лимонной, уксусной кислоты и алюминия в водной вытяжке. По полученным данным подтверждено отсутствие миграции приведенных веществ, что свидетельствует о пригодности разработанного стеклокристаллического покрытия для декорирования майоликовых изделий и их масштабного использования на предприятиях общественного питания с большим потоком обрабатываемой в посудомоечных машинах керамической посуды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безель Б. Посудное дело (обзор рынка посудомоечных машин) // Идеи вашего дома. 2005. № 3(85).
2. *Стеклокристаллические покрытия* по керамике / под ред. Г. В. Лисичука. Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. С. 7 – 53.
3. Casasola R., Rincón J.Ma., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles: a review // Journal of Material Science. 2012. N 47. P. 553 – 582.
4. Грум-Гржимайло О. С. Светорассеивающие стеклокристаллические глазури для строительной керамики скоростного обжига: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1988. 32 с.
5. Бобкова Н. М., Левицкий И. А., Гайлевич С. А., Колонтаева Т. В. Формирование структуры глазурных покрытий на основе малоборных цирконийсодержащих стекол // Стекло и керамика. 1999. № 1. С. 19 – 22.
 [Bobkova N. M., Levitskii I. A., Gailevich S. A., Kolontseva T. V. Formation of a glaze coating structure based on low-boron zirconium-containing glass // Glass and Ceram. 1999. V. 56. N 1. P. 22 – 25.]
6. Повареных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 547 с.
7. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2007. 721 с.
8. Урусов В. С., Еремин Н. Н. Кристаллохимия: краткий курс. Часть 2: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 2005. 125 с.
9. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / пер. с англ. Е. Ф. Медведева. М.: Мир, 2006. 288 с.
10. Левицкий И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной керамики. Минск: БГТУ, 1999. С. 326 – 339.