

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
 С.Е. Баранцева, ст. науч. сотр., канд. техн. наук;
 А.И. Позняк, асп. (БГТУ, г. Минск);
 Н.В. Жук, ген. директор;

Г.В. Ящук, нач. технол. отдела (ОАО «Березастройматериалы», г. Береза)

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ГЛУШЕНАЯ МАТОВАЯ ГЛАЗУРЬ ДЛЯ ПЛИТОК ВНУТРЕННЕЙ ОБЛИЦОВКИ СТЕН

В настоящее время выпуск керамических плиток для внутренней облицовки стен на ОАО «Березастройматериалы» составляет 1,5 млн. м² в год. Основными потребителями вышеуказанных изделий являются как внутренний рынок Республики Беларусь, так и страны СНГ, в которые экспортируется большая часть готовой продукции, поэтому первоочередной задачей предприятия является обеспечение требуемых физико-химических свойств, высоких декоративно-эстетических характеристик плиток с целью увеличения конкурентоспособности изделий и возможности импортозамещения.

Изготовление керамических плиток для внутренней облицовки стен на ОАО «Березастройматериалы» осуществляется по технологии скоростного однократного обжига, поэтому при проектировании состава фритты необходимо учитывать специфические особенности поведения керамической массы при обжиге. Вместе с тем существуют некоторые технологические проблемы при подборе соответствующей глазури для скоростного однократного обжига, связанные с появлением нежелательных дефектов в виде сколов и пузырей на поверхности глазурованного изделия. В связи с этим необходимо использовать соответствующие фритты (глазури) с высокими температурами плавления, которые размягчаются при температуре выше 930 °С, что обеспечивает максимально полную эмиссию газов из керамического черепка, образующихся при разложении карбонатов (кальцита и доломита).

В связи с этим, целью настоящего исследования является разработка состава отечественного аналога глазурного покрытия с повышенной температурой начала спекания и узким интервалом плавления в температурной зоне обжига.

По данным дифференциально-термического анализа керамической массы выделение газа (СО₂) при разложении доломита происходит в диапазоне температур 750–930 °С, что вызывает необходимость разработки составов глазурных покрытий с более высокой температурой начала спекания, до которой все физико-химические процессы в керамическом черепке практически завершены. Кроме того, при скоростном однократном обжиге необходимо использовать маловязкие гла-

зури, обеспечивающие хороший розлив на поверхности керамической основы.

Требования, предъявляемые к качеству глазурованных облицовочных плиток, непосредственно связаны со свойствами как керамической основы, так и глазурного покрытия, их согласованностью по температурному коэффициенту линейного расширения и прочностью сцепления, а также с показателями физико-химических свойств и декоративно-эстетическими характеристиками.

При глазуровании керамической плитки для внутренней облицовки стен на ОАО «Березастройматериалы» в настоящее время используется шихта, поставляемая из Чехии, включающая фритту и нерастворимые в воде сырьевые компоненты. Покрытие, получаемое из данной шихты, хорошо согласуется в процессе обжига в системе «керамическая основа – ангоб – глазурь», причем глазурь является глупневой матовой со структурой близкой к стеклокристаллической, а ее температура начала спекания составляет 960–980°C.

Глазурное покрытие для декорирования плиток внутренней облицовки стен, разработанное на предприятии, имеет температуру начала спекания 890–900 °С, что может вызвать появление на его поверхности нежелательных дефектов.

Известно, что основным критерием обеспечения заданных физико-технических характеристик является соотношение оксидов в синтезируемых покрытиях, а также во фриттованной составляющей, содержание которой в сырьевой композиции достигает 60–70 мас. %. Их рационально подобранный химический состав может предопределять и регулировать плавкость покрытия и другие температурные характеристики.

С целью повышения температуры начала спекания глазурного покрытия разработаны и исследованы составы матовых фритт и глазури на их основе для плиток внутренней облицовки стен в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--BaO--ZnO--K}_2\text{O--Na}_2\text{O}$. Для приготовления фритты использовались полевой шпат, мел, глинозем, песок кварцевый, борная кислота, калиевая селитра, цинковые белила и барий углекислый. Сырьевые композиции глазурных покрытий включали разработанные фритты, прозрачную фритту производственного состава, тальк, каолин и глинозем.

Фритты и глазури синтезированы в условиях ОАО «Березастройматериалы» и нанесены на полуфабрикат керамической плитки производственного состава. Температура начала спекания определялась с помощью нагревающего микроскопа *Misura*, фактура поверхности и наличие дефектов оценивались визуально.

Известно, что определяющее влияние на свойства глазурей оказывает их химический состав и соотношения различных оксидов [1,2]. Ними изучены и построены графические зависимости температуры начала спекания от основных соотношений оксидов, а именно $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2$, $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$, ZnO/SiO_2 , и $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

Глазури, полученные из разработанных составов сырьевых композиций, характеризуются температурой начала спекания от 890 до 950 °С. Установлено, что уменьшение значения соотношения $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ приводит к повышению температуры начала спекания, при этом роли соотношения $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ не отмечено.

Вышеуказанное можно объяснить с помощью тройных диаграмм состояний. Так, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ наиболее легкоплавкими являются эвтектики на основе $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, альбита и нефелина с температурой плавления 732 °С; $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, альбита и кремнезема – 740 °С; $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, нефелина и $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ – 760 °С. Наиболее низкотемпературные эвтектики в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ примыкают к полю кристаллизации калиевого полевого шпата с температурой плавления 695 °С и 710 °С [3].

Таким образом, можно сделать вывод, что значительное присутствие оксидов щелочных металлов способствует улучшению плавкости глазури за счет их высокой флюсующей способности и снижает температуру начала спекания.

При уменьшении содержания оксида кальция и повышении количества оксида магния наблюдается некоторое увеличение температуры начала спекания глазури. В системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ образование жидкой фазы отмечается при достаточно высокой температуре, составляющей 1355 °С, а в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – при температурах 1170, 1265 и 1310 °С [3].

Аппроксимация полученных данных позволила сделать вывод, что максимальные температуры спекания наблюдаются при массовом соотношении $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ составляющем 0,072–0,085; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2,8–3,1; $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ – 3,0–3,5. Линейная модель, построенная в приложении Mathcad, практически подтвердила, что определяющее влияние на температуру начала спекания оказывают соотношения оксидов $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

Таким образом, проведенные исследования позволили оптимизировать состав полуфриттованного глазурного покрытия и повысить температуру начала спекания до 920–930 °С. Глазурь была испытана на экспериментальных образцах в условиях предприятия. Она отличается бархатистой матовой фактурой поверхности и сравнима по ха-

рактистическим с глазурью, применяемой в настоящее время, полученной из импортируемой сырьевой композиции.

По данным электронно-микроскопического исследования поверхности, приведенным на рисунке (а, б), можно судить о формировании при обжиге изделий структуры покрытий близкой к стеклокристаллической, характерной как для используемой импортной глазури, так и разработанного состава, причем у последнего степень кристалличности несколько выше.

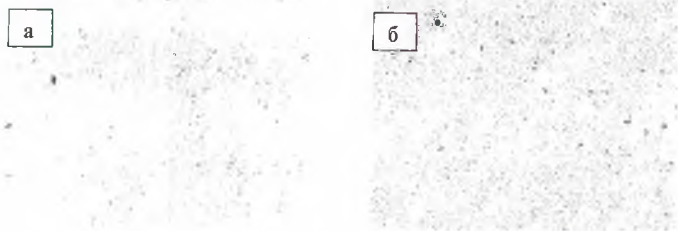


Рисунок – Электронно-микроскопическое изображение поверхности импортного глазурного покрытия (а) и разработанного (б)

По термическому коэффициенту линейного расширения покрытие согласуется с керамической основой и ангобом, что предопределяет высокую термостойкость глазурованных плиток. Показатели физико-химических свойств и декоративно-эстетические характеристики соответствуют требованиям нормативно-технической документации.

Таким образом, разработанный состав глазури является импортозамещающим и ее синтез возможен из сырьевых материалов, используемых на предприятии ОАО «Березастройматериалы».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лисачук, Г.В. Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г.В. Лисачук [и др.]. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. – 479 с.
- 2 Левицкий, И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И.А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
- 3 Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник: тройные силикатные системы / Торопов Н. А. [и др.]. – Л.: Наука, 1972. – 448 с.