

Р. І. Семеген¹, М. Р. Мартиняк²

¹ Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів,

² ПНВП “Резон”

roman.semegen@gmail.com

РОЗРОБЛЕННЯ СКЛАДІВ МАЙОЛКОВИХ МАС ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ЇХ ВИРОБНИЦТВА ЗА ЕНЕРГООЩАДНИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.023>

Досліджено закономірності спікання розроблених складів майолікових мас на основі типової маси МКЛ-1 та МК-4К із додаванням зламків скла та бою керамічної цегли. Встановлено вплив цих добавок на процеси спікання досліджуваних складів мас залежно від їх вмісту та температури випалення. Розроблено новий спосіб декорування кераміки на стадії пластичного стану. Отримані результати використовуватимуться для вдосконалення технологічних процесів одержання декоративно-ужиткової кераміки.

Ключові слова: кераміка; шлікер; температура випалу; спікання; середня густина; водопоглинання; флюсувальна дія; декорування.

Вступ

Виробництво декоративно-ужиткових виробів із кераміки – один із традиційних видів промислової діяльності, поширений в Україні. Сьогодні цей вид діяльності розвивається на нових умовах. Традиційно організація технологічних процесів таких виробництв передбачала їхню діяльність за повним виробничим циклом, із завершенням та зберіганням сировини в об'ємі, достатньому для безперервної роботи підприємства протягом двох – трьох місяців відповідно до норм технологічних регламентів. Сам технологічний процес охоплював повний виробничий цикл, починаючи від підготовки сировини до зберігання готової продукції. Засади розроблення керамічних мас та принципи побудови технологічних процесів подано у літературі [1–7].

Упродовж останнього десятиліття змінились підходи до організації технологічних процесів таких виробництв. Особливістю цих змін є використання напівфабрикатів, зокрема керамічних мас, ангобів і полив різного складу та технологічного призначення [8, 10]. В Україні лідером виробництва такої продукції є ТОВ “Керамічні Маси Донбасу”. Відповідно до даних [8], кінцевою продукцією цього підприємства є

керамічні маси, складені й точно збалансовані за вмістом і властивостями композиції з природних мінералів (глина, каолін, пісок, шпат, пегматит тощо), призначені для використання в керамічній промисловості як основний складник порцелянового та фаянсового столового й декоративного посуду, електроізоляційних виробів, сувенірної продукції, будівельної та технічної кераміки, вогнетривів.

Однак зауважимо, що розроблювані склади доволі широкого спектра призначення. Це, зокрема, маси фарфорового та фаянсового складу для пластичного та шлікерного формування виробів. Проте кольористична гама кераміки на основі цих складів обмежується гамою білого, сірого та блідо-бежевого кольорів, нетипових для традиційної художньої кераміки, а температури випалення рекомендують у широкому діапазоні – від 1000 до 1200 °С.

Мета роботи – розроблення складів мас на основі різних видів напівфабрикатів для одержання керамічного черепка із розширеною кольоровою гамою за умов низькотемпературного спікання та дослідження технологічних можливостей використання доступних сировинних матеріалів як додатків до мас, та розроблення

способів досягнення декоративної виразності кераміки.

Матеріали та методи досліджень

Як сировину використовували прес-порошок керамічної маси МКЛ-1 та пластичну масу на основі прес-порошку типу ШМ-4К. Маса керамічна ЕСОВОРУ МКЛ-1, ТУ У 14.2-32359731-001:2006 – це порошкоподібний продукт, призначений для виготовлення майолікових виробів світлого кольору методом шлікерного лиття у гіпсові форми [8].

Маса керамічна ЕСОВОРУ ШМ-4К – це порошкоподібний продукт (пудра), що характеризується високою пластичністю, міцністю у сухому стані, стабільною якістю [8]. Її рекомендовано застосовувати як комплексну добавку для коригування кольору та технологічних властивостей. Варто зауважити, що відповідно до

даних виробника мас їх рекомендовано використовувати для доволі широкого діапазону температур.

Досліджували зламки віконного скла як легкотопкого флюсувального компонента та бій цегли керамічної рядової теракотового забарвлення – як шамот та барвник. Хімічні склади компонентів наведено у табл. 1.

Для дослідження використано зламки тарного скла. Це безбарвне скло з густиною 2650 кг/м³, твердість якого за Моосом становить 5. За вимогами ДСТУ 21-003-2001 “Тара скляна для харчових продуктів” хімічний склад скляної тари може змінюватися у відповідних межах (табл. 1).

Бій цегли керамічної рядової: істинна густина 2645 кг/м³, середня густина 1750 кг/м³, водопоглинання 16 %, границя міцності на стик 130 кгс/см².

Таблиця 1

Хімічний склад компонентів

№ з/п	Компонент	Вміст оксидів, % (мас.)						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO/MgO	Na ₂ O/K ₂ O	ВПП
1	Зламки тарного скла	72,0	2,0	0,1	–	12,5	13,0	–
2	Бій цегли	70,0	12,5	7,4	0,64	0,6/2,9	2,4/2,1	–
3	МКЛ-1	67,0	18,0	0,65	0,55	2,85	1,7/3,0	–
4	ШМ-4К	62,5	18,5	6,6	0,6	0,8/1,7	3,2/0,1	6,2

Великокускові матеріали, такі як зламки скла та бій цегли, подрібнювали у лабораторній шоківій дробарці та дорозмелювали у лабораторній валковій дробарці до повного проходження крізь сито з розміром вічка 10 та 1,0 мм відповідно.

Шлікер готували у лабораторному млині об’ємом 4 л зі ступенем заповнення 75 %, завантаження млина у співвідношенні 1 : 1,9 : 0,7. Відповідно до рецепту спочатку здійснювали розмелення зламків скла та бою цегли, із додаванням 10 % (мас.) маси МКЛ-1 та повної кількості води відповідно до рецепту. Тривало розмелення 2,0 год, надалі у млин дозавантажували порошок маси МКЛ-1 та подрібнені куски пластичної маси МП-4К відповідно до складів, поданих у табл. 2. Сумісний помел шлікера здійснювали протягом 2–3 год, контролюючи залишок на ситі № 0,063 в

межах 4–5 % (мас.). Підготовлений шлікер збагачували на ситі з розміром вічка 0,63 мм та витримували для його визрівання 24 год за температури 20–25 °С. Дослідження технологічних параметрів шлікера здійснювали за стандартними методиками [11].

Технологічні параметри шлікера із розроблюваних мас коригували та доводили до відповідних параметрів: вологість шлікера – 32,0–35,0 %; густина – 1,75–1,82 г/см³; текучість шлікера на візкозиметрі Енглера після 30 с вистоявання – 9–15 с; коефіцієнт загустівання – 1,8–2,4.

З готового шлікера наливним методом у гіпсових формах за схемою бокового заливання формували зразки розміром 15×60×10 мм та 55×55×16 мм для визначення параметрів спікання та чутливості до сушіння відповідно. Після повного набору черепка зразки підв’ялювали протягом

25–30 хв. На свіжосформованих зразках проставляли маркувальні відмітки та позначки для визначення параметрів зсідання. Зразки висушували на повітрі до повітряно-сухого стану.

Таблиця 2

Шихтові склади мас

№ з/п	Компонент	Тип маси та вміст компонентів, % (мас.)			
		P-1	P-2	P-3	P-4
1	МКЛ-1	100	95	80	75
2	ШМ-4К	–	5	10	10
3	Бій цегли	–	–	5	5
4	Зламки скла	–	–	5	10

Спикання розроблюваних мас здійснювалось у лабораторній електродіжній печі за температур 950, 1050, 1150 та 1200 °С. Час витримки за максимальної температури становив 30 хв з подальшим охолодженням зразків у печі.

Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що досліджувані маси характеризуються високими реологічними властивостями, добре формуються, під час висушування не деформуються та не тріскають.

Визначення сушільних властивостей за методом Чижського [12] показало, що маси є малочутливими.

Вплив температури випалення на ступінь їх зсідання та порові характеристики наведено у табл. 3 та на рис. 1–2.

Аналіз параметрів повітряного зсідання показує, що введення до складу маси зламків скла та бою цегли зменшують повітряне лінійне зсідання. Однак під час випалювання параметри повного зсідання збільшуються, що зумовлено флюсувальною дією зламків скла.

Аналіз наведених результатів показує, що із підвищенням температури спостерігається тенденція до збільшення значення середньої густини, що зумовлено процесами їх спикання. За температури випалення 950 °С усі зразки характеризуються середньою густиною 1,72–1,73 г/см³. Це свідчить, що черепок достатньо спечений, під час аналізу його структури виявлено стабільну однорідність, без великих пор та тріщин. Водопоглинання цих зразків змінюється у межах 17,14–17,46 %. У масі містяться зламки скла, однак за цієї температури практично не проявляється їх флюсувальна дія, що, ймовірно, пов'язано із високим вмістом у складі вихідної маси алюмінію оксиду (табл. 1).

Таблиця 3

Параметри зсідання мас

Шифр маси	Параметри зсідання досліджуваних мас, % (мас.)		
	повітряне	вогневе	повне
Температура випалення зразків 950 °С			
P-1	5,13	0,74	5,87
P-2	5,27	0,38	5,65
P-3	4,40	1,55	5,95
P-4	4,89	1,34	6,23
Температура випалення зразків 1050 °С			
P-1	5,33	0,83	6,16
P-2	5,44	0,23	7,67
P-3	4,96	0,80	5,76
P-4	5,16	1,18	6,34
Температура випалення зразків 1150 °С			
P-1	4,71	4,26	8,37
P-2	5,11	4,96	10,07
P-3	5,01	5,67	10,78
P-4	4,89	6,33	11,22

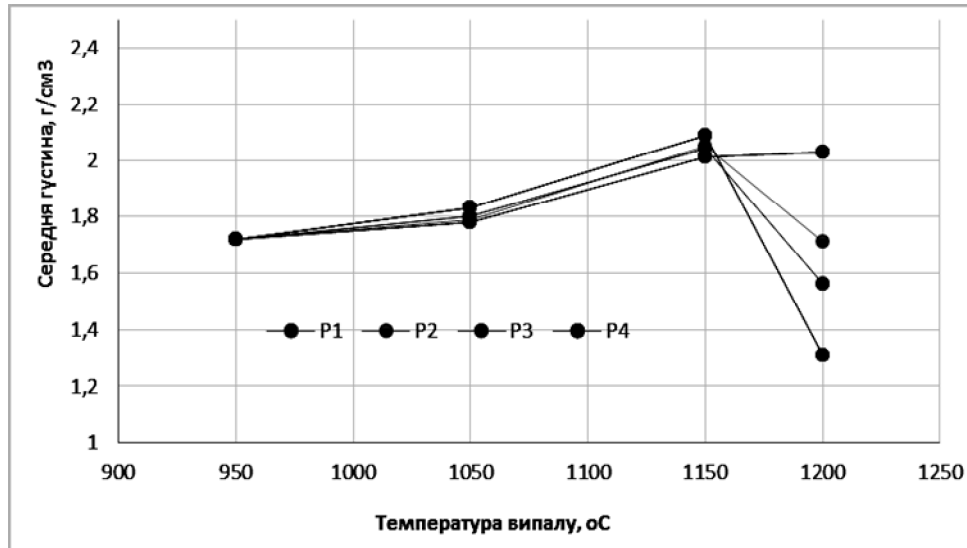


Рис. 1. Вплив температури випалення на спікання черепка

Підвищення температури випалення зразків до 1050 та 1150 °C активізує флюсувальну дію зламків скла. Зауважимо, що ці зміни майже прямолінійні, тобто збільшення кількості інтенсифікує процес спікання. Так, якщо зразки виготовлені на основі мас P3 та P4, вміст зламків у

яких відповідно 5 та 10 % (мас.), значення середньої густини відповідно становить 1,80 та 1,83 г/см³. Особливо активно флюсувальна дія зламків скла проявляється із підвищенням температури випалення до 1150 °C. Зразки при цьому спікаються, тобто їх водопоглинання є меншим, ніж 5,00 %.

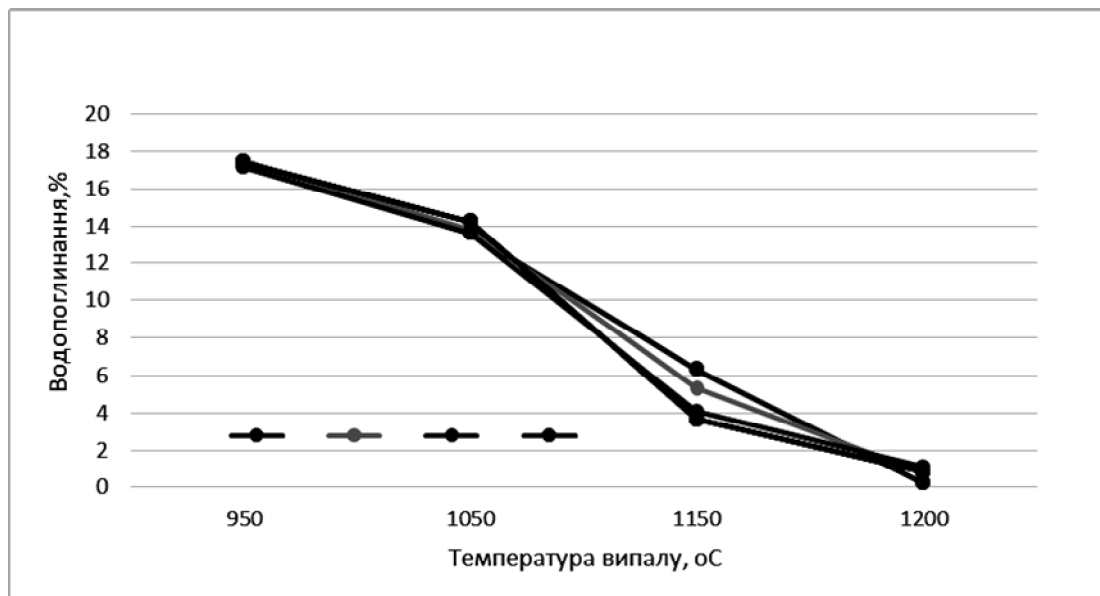


Рис. 2. Вплив температури випалу на водопоглинання черепка

Ступінь спікання зразків за значенням водопоглинання істотно змінюється. Для зразків, виготовлених із маси P1, в якій немає зламків скла, випалених за температури 1150 °C, водопоглинання становить 6,31 %, а для маси P4, в якій міститься 10 % (мас.) зламків, – 3,65 %. Черепок за структурою однорідний, щільний, без

видимих ознак топлення та деформації, його колір помірно бурий.

Такий характер поведінки досліджуваних мас показує, що за рахунок введення зламків скла до складу керамічної маси МКШ-1 у кількості 5–10 % (мас.) можна знизити температуру випалювання, забезпечуючи належний ступінь їх спі-

кання, стабільність форми та добрі декоративні властивості, зокрема забарвлення черепка.

Подальше підвищення температури випалення дослідних зразків до 1200 °С показало, що черепок на основі заводської маси МКЛ-1 добре спікається (2,03 г/см³) без ознак деформації та обтоплення поверхні, що, ймовірно, пов'язано із наявністю у масі флюсувальної складової на основі калійвмісних порід, що відтворено у даних хімічного складу маси (табл. 1). Зразки на основі мас Р2, Р3 та Р4 характеризуються зменшенням значення середньої густини, що засвідчує їх поризування, внаслідок утворення значної кількості піропластичного розплаву, зумовленого домінуванням у їх складі вмісту йонів Na⁺ через наявність зламків скла.

У ході роботи для забезпечення декоративності майолікових виробів було розроблено новий спосіб декорування поверхні виробів у пластичному стані. Повне описання способу відтворено у патенті на корисну модель [13].

В основу корисної моделі покладено завдання створити спосіб декорування поверхні керамічних виробів, у якому використання нового ручного засобу, забезпечення його специфічного руху, за умови дотримання конкретних технологічних параметрів реалізації способу, забезпечило б створення нової фактури та декоративного ефекту.

Поставлене завдання вирішено і розроблено спосіб декорування поверхні керамічних виробів, згідно з яким виконують декоративну фактуру, використовуючи ручний засіб, виконаний із пружних металевих дротин завтовшки 0,3–0,5 мм. Їх закріплюють нерухомо в один або два ряди у плоский наконечник завширшки 10–15 мм з довжиною дротин 15–20 мм, з відстанню між ними 0,5–1,0 мм, а декоративну фактуру виконують на поверхні виробу вологістю 12–18 % зворотно-поступальними рухами ручного засобу з амплітудою 50–100 мм та прямим його контактом із поверхнею протягом (відстані) 15–20 мм за умови перекривання створеного рельєфу.

Таблиця 4

Приклади використання способу та їх характеристики

Показник	Приклад				
	1	2	3	4	5
Вологість, %	10	12	15	18	20
Амплітуда рухів, мм	40	50	75	100	120
Довжина контакту, мм	10	15	17	20	25
Довжина перекриття шарів, мм	1	5	7	10	15
Характеристика поверхні	з низьким рельєфом	із помірно високим, рівномірним по всій поверхні	із помірно високим, рівномірним по всій поверхні	із помірно високим, рівномірним по всій поверхні	з рваним, розмазаним рельєфом

Це дає можливість одержати новий декоративний ефект на поверхні керамічних виробів з новим характерним неповторюваним малюнком, що подібний до фактури кори дерева чи махрової тканини або грубої тканини, за умови здійснення перехресних рухів ручного засобу, що посилює ефект індивідуальної ручної роботи.

Реалізуючи спосіб, керамічні вироби формують пластичним способом або шлікерним

литвом. Декорують поверхню ручним засобом на поверхні виробу вологістю 12–18 % зворотно-поступальними рухами ручного засобу з амплітудою 50–100 мм та прямим його контактом із поверхнею протягом (відстані) 15–20 мм за умови перекривання створеного рельєфу.

Приклади реалізації способу подано в табл. 4, зразки виробів, декоровані розробленим способом, – на рис. 3.



Рис. 3. Зразок керамічного виробу, декорованого розробленим методом

Висновки

У результаті досліджень встановлено можливість використання коригувальних добавок для зміни технологічних параметрів маси МКЛ-1. Зокрема, додавання до складу маси 5–10 % (мас.) зламків тарного скла дає змогу інтенсифікувати спікання черепка за температури 1050–1150 °С без ознак деформації, додавання маси типу МК-4Ч та бою керамічної цегли в кількості до 5 % (мас.) – змінити її забарвлення з білого на теракоту, що розширює її технологічні та декоративні властивості. Окрім того, розроблено метод декорування керамічних виробів, що дасть можливість збільшити їх художню виразність та надати їм ефекту індивідуальної ручної роботи.

References

1. Zakharov, A. I. (2001). *Fundamentals of Ceramics Technology: Study Guide*, Moscow: RHTU Mendeleeva (in Russian).

2. Dobrynina, G. G. (2013). *Artistic ceramics: study guide*. Vladivostok: VGUES (in Russian).

3. Bubbiko, G. (2013). *Ceramics: techniques, materials, products* /translation from italian G. Bubbiko, Kh. Krus. Moscow: Niola-press (in Russian).

4. Miklashevskij, A. I. (1971). *Technology of artistic ceramics*. Leningrad, Literature publishing on building (in Russian).

5. Imanov, G. M., Kosov, V. S., Smirnov, G. V. (1985). *Production of artistic ceramics: Proc. For Wednesdays vocational school*. Moscow: High school (in Russian).

6. Moroz, I. I. (1984). *Technology of porcelain and faience products: Proc. For technical schools*. Moscow: Stroizdat (in Russian).

7. Moroz, I. I. (1975). *Porcelain, faience, majolica*. Kyiv: Technik (in Ukrainian).

8. Official web site of Donbass Ceramic Bodies Enterprise. Retrieved from: <https://dcb.com.ua/uk/about>.

9. Dolors Ros (2003). *Ceramics: Technique. Receptions. Products*. Translation from Germany U. O. Bem. Moscow: AST-Presskniga, 144 (in Russian).

10. Materials (n. d.). Retrieved April 5, 2022, from <http://stasenko.com/materyaly>.

11. Lukin, E. S., Andrianov, N. T. (1986). *Technical analysis and control of the production of ceramics: Textbook. Allowance for technical schools. Second edition*. Moscow: Building publishing (in Russian).

12. Row Clay for the production of ceramic budding materials (1995). DSTU B V.2.7-60-97. Kyiv: Derzhstandart Ukraine (in Ukrainian).

13. Semehen, R. I., Semehen, O. R. (2013). *Method for decorating the surface of ceramic tiles* (Ukraine Patent on model No. 85754 U C04B11/00). Ukrainian Institute of Intellectual Property (in Ukrainian).

R. I. Semegen¹, M. R. Martynjak²

¹ Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Silicates Materials

² Private research and production enterprise “Rezon”
roman.semegen@gmail.com

DEVELOPMENT OF MAJOLIKA MASS COMPOSITIONS AND TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THEIR PRODUCTION ON ENERGY SAVING TECHNOLOGIES

The sintering regularities of the developed majolica masses compositions on the basis of typical mass MKL-1 and MK-4K with the addition of broken glass and ceramic bricks were investigated. The influence of these sintering processes additives of the studied mass compositions depending on their content and firing temperature is established. A new method of decorating ceramics at the stage of its plastic state was developed. The obtained results will be used to improve the technological processes of obtaining decorative and applied ceramics.

Key words: ceramics; slip; firing temperature; sintering; medium density; water absorption; fluxing; decoration.