

Установлено, что ТКЛР керамики оптимальных составов стабилен в интервале температур 20–800 °С и имеет прямо пропорциональную линейную зависимость, а его значения либо слабоотрицательные $(-0,25) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, либо слабоположительные $(+0,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таким образом, оксид цинка в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}(\text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ может быть применен как минерализатор, оказывающий благоприятное влияние на процессы спекания, формирование структуры керамики, физико-механические свойства, а главное, как компонент, вносящий вклад в обеспечение ее малого расширения при нагревании.

В результате проведенного исследования установлена зависимость ТКЛР от химического и фазового состава керамики системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}(\text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Полученные данные свидетельствуют о перспективности и целесообразности модифицирования керамики данной системы оксидом цинка, что обеспечивает возможность получения технической керамики с коэффициентом линейного расширения, близким к нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика.—М.: Стройиздат, 1984.—256 с.
2. Керамические материалы / Г.Н. Масленникова, Р.А. Мамаладзе, С. Мидзуга, К. Куомото.—М.: Стройиздат, 1964.—247 с.
3. Кингери У.Д. Введение в керамику.—М.: Стройиздат, 1964.—534 с.
4. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под общ. ред. П.П. Будникова.—М.: Стройиздат, 1975.—547 с.
5. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений.—Мн.: Высшая школа, 1984.—С.137–141.
6. Синтез и свойства эвкритито-кордиеритовых масс / Г.Н. Масленникова, Ф.Л. Харитонов, Н.П. Фомина и др. // Стекло и керамика.—1980.—№10.—С. 19–20.
7. Синтез и свойства эвкритито-муллитовых материалов / Г.Н. Масленникова, Ф.Л. Харитонов, Н.П. Фомина и др. // Стекло и керамика.—1983.—№8.—С. 22–24.
8. Заявка 61-261259 Япония, МКИ С04 В 35/16. Керамика с малым расширением и способ ее получения / Ватанабе Кэйтиро, Мацухиса Тадааки // Ниппон гайси К.К.—№ 60.—№102385; Заявл. 14.05.85; Оpubл. 19.11.86.

УДК 666.296

И.А. Левицкий, профессор; Л.Ф. Папко, ассистент; С.А. Гайлевич, доцент

СТЕКЛОВИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОБЛИЦОВОЧНОЙ КЕРАМИКИ

The article presents results of a complex study in the field of synthesis of glaze covers, based on aluminium-boron-silicate systems, for the purpose of face ceramics. Common ways of formation of clear glaze under fast burning are revealed. It is possible now to apply new methods of decoration of products of face ceramics when using a two layer glaze cover.

В связи с широким применением керамических облицовочных материалов и изделий, наличием развитой производственной базы по их выпуску требуется постоянно расширять ассортимент глазурей для декорирования. Эта задача в последнее время являлась наиболее актуальной, так как в промышленности осуществлялось внедрение современного оборудования, что повлекло значительные изменения в технологии выпуска облицовочной керамики. Разнообразие составов керамических масс, обусловленное

широким ассортиментом изготавливаемых изделий, также требует создания глазурей с соответствующим комплексом свойств. Актуальность разработки определяется и необходимостью маскировки цвета черепка изделий, особенно при использовании местных глин, обуславливающих различную окраску керамической основы.

Для декорирования облицовочной керамики применяются глазурные покрытия различной фактуры – прозрачные и глушеные, блестящие и матовые. Наиболее широко используются глушеные глазури скоростного обжига. В керамической промышленности в качестве глушителей глазури наиболее часто применяются $ZrSiO$, ZrO_2 , TiO_2 и др. Практикой доказано преимущество циркониевых соединений, глушащее действие которых обусловлено их ограниченной растворимостью в расплавах различных по составу стекол, а также способностью вторично выкристаллизовываться из расплава при его охлаждении или образовывать с другими компонентами стекол новые кристаллические соединения.

В данной работе выбор стеклообразующей системы с целью синтеза на ее основе глушеных глазурей базировался на положении, согласно которому получение непрозрачных глазурей с максимальной укрывистостью при минимальном содержании глушителя достигается при развитии процессов фазового разделения двух типов – кристаллизации и ликвации [1].

Следует отметить, что составы большинства известных глазурей отличаются сравнительно высоким содержанием диоксида циркония – до 7 мас.% и оксида бора – до 25 мас.%. Высокая стоимость импортируемых сырьевых материалов, которыми вводятся указанные оксиды, поставила задачу снижения содержания этих оксидов в составах глазурей.

Разработка глазурных покрытий велась на основе стекол системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$. Количество основных оксидов составляло, мас. %: Na_2O 6–13; CaO 7–15; B_2O_3 7,5–15; Al_2O_3 5–15; ZrO_2 3,5–4; SiO_2 50–62,5.

Проведенное исследование позволило выявить составы малоборных (содержание B_2O_3 10–15 %) глазурей, в которых процесс глушения осуществляется за счет кристаллизации глушителя, содержание которого снижено до 3,5–4 мас.%, а также усиливается ликвационными явлениями, что в целом способствует значительному повышению качественных характеристик покрытия. Белизна глазурей составляет 65–75 %, термостойкость – более 150 °С, блеск – 70–75 %. Разработанные глазури обеспечивают согласованность ТКЛР с керамической основой в температурном интервале наплавления 800–1050 °С. Варьируя химический состав и температурно-временные характеристики обжига, можно изменить фактуру поверхности от блестящей (блеск 65–75 %) до матовой (блеск 30–40 %).

Структурные исследования подтвердили, что кристаллическая фаза, представленная соединениями циркония – ZrO_2 и $ZrSiO_2$, формируется на неоднородностях ликвационного типа. Характерной особенностью синтезированных глазурей является увеличение количества кристаллических образований на поверхности огневого зеркала покрытия по сравнению с глубинными слоями, что усиливает отражение света от поверхности, повышая белизну и блеск покрытий. Усиление глушащей способности исследуемых глазурей при сравнительно небольшой степени кристаллизации покрытия обеспечивается помимо объемной кристаллизации развитием ликвационных явлений, которые четко фиксируются электронно-микроскопическими исследованиями.

Для обеспечения конкурентоспособности продукции необходима разработка современных методов и приемов декорирования изделий облицовочной керамики, которые требуют наличия прозрачных глазурей для скоростных режимов обжига. Технологическая сложность формирования прозрачного глазурного слоя заключается в необходимости управления тонкими процессами фазового разделения. Оптическая прозрачность глазури обеспечивается при формировании однофазного стекловидного покрытия. Однако этого трудно добиться, поскольку повторная термообработка порошкообразных стекловидных материалов в области температур метастабильной ликвации приводит к развитию ликвационных процессов, что и обуславливает глушение глазурного слоя. Поэтому при проектировании экспериментальных составов прозрачных глазурей мы исходили из необходимости введения компонентов, обладающих гомогенизирующим действием вследствие снижения температуры метастабильной ликвации и сужения области ликвации.

Основой для разработки прозрачной глазури является система $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{SrO}, \text{BaO}$. Содержание оксида бора в синтезированных стеклах не превышало 20 %. Оптимальным в отношении обеспечения оптической прозрачности покрытий является одновременное введение 2–3 оксидов из группы RO . Прозрачные глазури имеют мелкокапельную ликвационную структуру при следующих технологических параметрах формирования покрытий: температурный интервал обжига 900–1050 °С, продолжительность 40–60 мин.

Разработка прозрачной глазури позволяет использовать новые методы декорирования облицовочной керамики, к которым относится формирование двухслойного глазурного покрытия: на обожженную керамическую плитку методом полива последовательно наносятся слои глушеной и прозрачной глазури с последующим однократным обжигом. При этом повышаются эксплуатационные характеристики облицовочной керамики – твердость, химическая стойкость, а также создается декоративный эффект объемности и выразительности. При формировании двухслойных глазурных покрытий использовались разработанные нами составы глушеной и прозрачной глазурей [2, 3].

Существенной проблемой при формировании двухслойных глазурных покрытий является обеспечение их термостойкости. Для определения условий стабильности термических свойств многослойных структур (прозрачная глазурь–глушенная глазурь–керамика) применяли метод дилатометрии. При исследовании использовался кварцевый дилатометр фирмы “Netzsch” DIL 402 PC с обработкой результатов измерений на персональной ЭВМ. Возможности используемого прибора позволяют обеспечить постоянную скорость нагрева (5 °С/мин) и высокую воспроизводимость результатов измерения. Помимо расчета термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), по дилатометрическим кривым стеклообразных материалов можно определить характеристические температуры интервала стеклования – температуру стеклования T_g и дилатометрическую температуру начала размягчения $T_n.p.$

На рисунке представлены дилатометрические кривые материалов, образующих многослойную структуру прозрачная глазурь–глушенная глазурь–керамика. Температура стеклования определяется по пересечению касательных к прямолинейным участкам кривых dL/L .

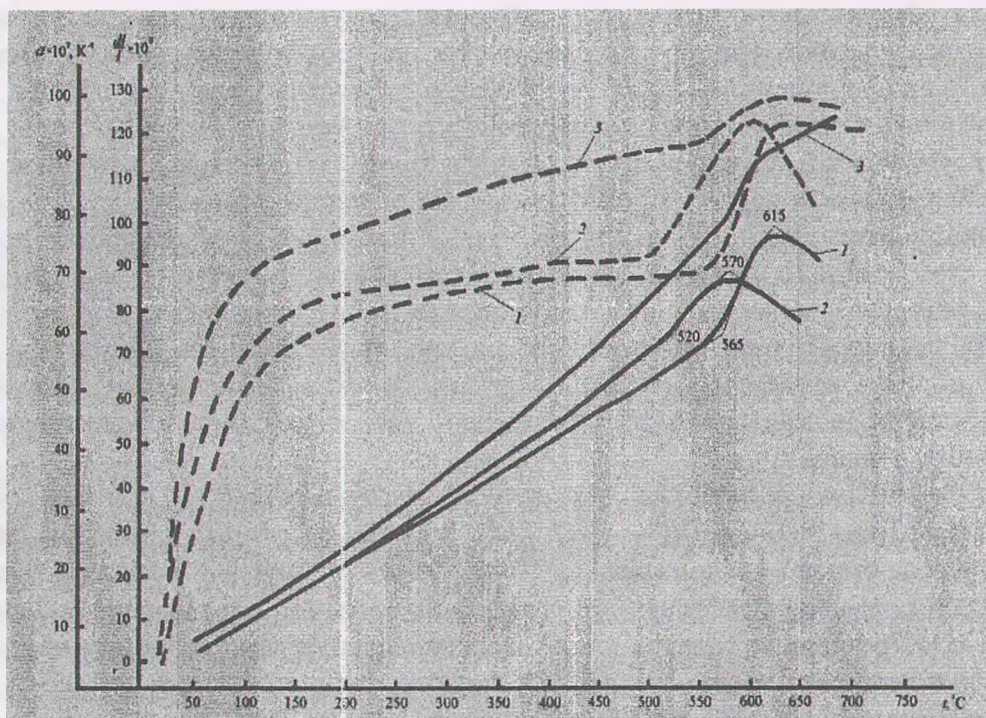


Рис. Дилатометрические кривые и кривые ТКЛР материалов двухслойных покрытий по керамике: 1 — прозрачная глазурь; 2 — глушенная глазурь; 3 — керамика

Изгиб на дилатометрической кривой керамической основы связан с модификационными превращениями β -кварц \rightarrow α -кварц. Ход дилатометрических кривых стекловидных материалов существенно изменяется в области температуры стеклования. Прозрачная глазурь характеризуется более высокой температурой перехода из твердого в пластичное состояние (T_g) и дилатометрической $T_n.p.$, отвечающей вязкости около 10^{10} Па·с. В температурной области стеклования она характеризуется более значительным изменением линейных размеров, чем глушенная глазурь.

Таблица

Оценка технологических свойств глазурных стекол

Характеристики материалов	Тип глазури	
	глушенная	прозрачная
Температура стеклования T_g , °С (вязкость $10^{12,3}$ Па·с)	520	565
Дилатометрическая температура размягчения, °С (вязкость 10^{10} Па·с)	570	615
ТКЛР глазури, $\alpha \cdot 10^7 \text{ К}^{-1}$, в интервале температур 20–300 °С	68	65
20 – T_g °С	75	72
ТКЛР керамики, $\alpha \cdot 10^7 \text{ К}^{-1}$, в интервале температур 20 – 300 °С	78,5	
20 – T_g глушенной глазури	86	
20 – T_g прозрачной глазури	91	

Величина ТКЛР исследуемых материалов в области температур 20–600 °С сопоставима, однако при температурах, больших чем $T_n.p.$, тепловое расширение стекловид-

ных материалов превышает расширение керамики. Учитывая то, что при температурах, отвечающих размягченному состоянию стекла, релаксация возникающих при охлаждении напряжений происходит очень быстро, нас интересует в первую очередь соотношение ТКЛР в области температур T_g . Представленные в таблице данные свидетельствуют, что ТКЛР материалов, образующих двухслойную структуру, ниже ТКЛР керамической основы, в том числе и вблизи температуры стеклования. ТКЛР глушеной глазури на 10 единиц ниже ТКЛР керамической основы. Следующий глазурный слой – прозрачный – характеризуется меньшим термическим расширением, нежели глушеный. Последовательное уменьшение термического расширения от керамики до верхнего прозрачного слоя, в том числе вблизи температуры стеклования, исключает возникновение в стекловидном покрытии остаточных напряжений растяжения, предел прочности по которым для стекла низок. Оценка термостойкости двухслойных покрытий показала, что при таком соотношении показателей ТКЛР обеспечиваются требуемые значения этого показателя – не менее 150 °С. При формировании покрытий с использованием глушеной и прозрачной глазури, характеризующихся близкими значениями термического расширения, высокий уровень термостойкости не достигается.

Представляется важным также то, что температуры стеклования и размягчения прозрачной глазури выше, чем соответствующие температуры глушеной глазури. Для исключения сколов необходимо, чтобы газообразные включения из керамической основы и первого глазурного слоя удалились до растекания второго глазурного слоя. Это достигается при запаздывании по температуре процессов размягчения и растекания частиц прозрачной глазури от этих же процессов во втором слое.

Таким образом, в результате комплекса исследований разработан ряд составов глазури для декорирования облицовочной керамики применительно к керамическим массам на основе глинистого сырья Республики Беларусь. Составы разработаны в мало- и среднеборной областях боросиликатных систем при максимальном использовании местных сырьевых материалов. Температурно-временные характеристики ползучего обжига глазури отвечают возможностям существующих технологических линий. Использование при декорировании глазури различной фактуры позволяет существенно расширить ассортимент изделий облицовочной керамики. В частности, формирование двухслойных глазурных покрытий (прозрачная глазурь–глушеная глазурь–керамическая основа) позволяет повысить эксплуатационные и эстетические характеристики изделий облицовочной керамики. Исследованием термических свойств методом дилатометрии установлены принципы согласования разнородных материалов при формировании многослойных структур. Фактором стабильности термических свойств многослойной структуры прозрачная глазурь–глушеная глазурь–керамика является согласованность дилатометрических кривых образующих ее материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. – Мн.: БГТУ, 1999. – 396 с.
2. Патент № 2715 РБ. Глушеная глазурь / И.А. Левицкий, Н.М. Бобкова, С.А. Гайлевич, Т.В. Колонтаева.
3. Патент № 4028 РБ. Прозрачная глазурь / И.А. Левицкий, Л.Ф. Палко, С.А. Гайлевич, Т.В. Колонтаева.