

УДК 666.295

ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская, А.А. Муравьев

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Многообразие составов используемых керамических масс, широкий спектр пигментов различных производителей, сокращение тепловых процессов термообработки керамических изделий требует постоянного совершенствования составов фриттованных глазурных покрытий для декорирования майоликовых изделий, плиток для внутренней облицовки стен, изразцов и другой продукции.

Особенно актуальной является задача обеспечения устойчивости глазурных покрытий при обработке в посудомоечных машинах. Общий принцип действий таких машин основан на подаче воды с помощью мощной помпы на форсунки и последующим ее распылением на посуду. Температура воды составляет от 65 до 85°C и воздействует в течение 75–110 с.

Данные исследования проводились в области малощелочных высококремнеземистых составов стеклообразующей системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Исследованная область характеризовалась следующим содержанием оксидов, %¹: 60–75 SiO_2 ; 10–20 B_2O_3 ; 1–10 CaO при постоянном количестве компонентов, %: Al_2O_3 – 6; K_2O – 5,5; Na_2O – 3,5. Варка стекол осуществлялась при температуре $1450 \pm 10^\circ\text{C}$ в газопламенной печи. В исследованной системе синтезированы прозрачные и в большинстве заглушенные и опалесцирующие стекла. Область прозрачных стекол характеризуется содержанием CaO в количестве 1–3% и их количество в исследованной системе немногочисленно.

ТКЛР синтезированных стекол лежит в интервале $(48-65) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, измеренный в интервале 20–300°C на электронном dilatометре DEL 402 РС фирмы «Netzsch» (Германия).

Температура начала размягчения изменяется в пределах от 610 до 750°C в зависимости от содержания CaO и носит линейный характер.

Микротвердость стекол, исследованная на приборе WolpertWilson Instruments (Германия), находится в пределах 475–670 МПа. Пониженные значения микротвердости характерны для ликвидирующих составов и могут быть обусловлены их фазовым разделением.

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание (мас.%)

Исследование структуры стекол методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе JSM-5610 LVc системой химического анализа EDXJED-2201 JEOL (Япония), выявило отсутствие их признаков кристаллизации. Рентгенофазовым анализом на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия) установлена их рентгеноаморфность.

Изучение влияния термообработки на структуру всех типов стекол проводилось как методом принудительной кристаллизации в интервале температур 650–1200°C в течение 1 ч, так и в процессе длительной выдержки при заданной температуре в течение 3–6 ч.

Установлено, что прозрачные стекла как при одночасовой, так и при длительной выдержке не проявили признаков фазового разделения. Размер микронеоднородностей, фиксируемых в исследованных стеклах, не превышает 0,1 мкм и данные неоднородности можно отнести к флуктуациям плотности. Термообработка в течение 3–6 ч обуславливает уменьшение размеров неоднородностей, приводя к практически полной гомогенизации.

Исследования влияния термообработки опалесцирующих стекол показало их глушение. Для исследования причины глушения проводилась изотермическая выдержка образцов при 700–800°C в течение 2–4 ч. Установлено наличие явлений вторичного расслоения, что особенно характерно для составов, содержащих 6–8 % CaO. Длительное прогревание образцов в течение 6 ч не приводит к увеличению размеров капель, которые имеют размеры 1,5–2,0 мкм.

Кривые ДТА проявляют особенность структуры исследуемых стекол. Опалесцирующие составы характеризуются двумя температурами стеклования, регистрируя наличие двух стекловидных фаз, причем одна из них более легкоплавкая. Температура ее размягчения составляет 630–680 °C, а более тугоплавкой – 810–825 °C.

Проведенные исследования свидетельствуют о расширении границ метастабильной несмешиваемости в исследованных опалесцирующих стеклах при температуре 700°C. Термообработка при температуре 800–825°C оказывает незначительное влияние на расширение границ ликвации, что нами было установлено и ранее для стекол данной системы [1]. Температура размягчения однородных прозрачных стекол составляет 730–750°C, температура стеклования – около 560°C.

С целью установления элементного состава капельной и вторичной фаз ликвирующих стекол использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3c рентгеноспектральным микроанализатором EDXX-Махи приставкой фазового анализа EBSDHKL (Чехия).

Для исследования проводилось выращивание капель в течение 48 ч при температуре 750–780 °С в стеклах, включающих, %: 3,5Na₂O; 5,5K₂O; 6Al₂O₃; 6CaO; 14B₂O₃·65SiO₂ (состав 8).

В результате длительной термообработки выращены капли, близкой к сферической форме размерами 2,3–2,5 мкм. По данным рентгеноспектрального анализа, содержание SiO₂ в матричной фазе на 10–20 % больше, чем в капельной; содержание CaO и Na₂O в каплях и матрице отличается на 3–5 %. В капельной фазе установлено также присутствие B₂O₃. CaO сосредоточен преимущественно в каплях.

Исследование структуры стекол методом ИК-спектроскопии производилось на ИК-Фурье спектрометре NEXUSESP (ThermoScientific, США).

В исследованных стеклах всех типов присутствует широкая полоса поглощения с максимумом при 1400–1420 см⁻¹. Она относится к валентному асимметричному дважды вырожденному колебанию атомов в связях В–О в треугольнике [BO₃] [2]. Полоса в области 700 см⁻¹ отражает внеплоскостные деформационные колебания в этих же группировках. Опытные стекла, содержащие различное количество B₂O₃ (10–20 %) не претерпевают каких-либо существенных изменений. Полосы поглощения принадлежат трехкоординированному бору. Сопоставление ИК-спектров стекол с различным содержанием CaO, введенным вместо SiO₂, позволяет обнаружить некоторое смещение максимума основной полосы поглощения в области 1100 °С в низкочастотную область. Это обусловлено снижением степени полимеризации алюмокремнекислородных группировок и переходом от каркасных структур к слоистым и цепочечным [3, 4]. Ион кальция проявляет характер иона-модификатора, способствующего разрыву связи Si–O–Si, поэтому с увеличением его концентрации происходит частичная деполимеризация кремнекислородных группировок стекла.

На основании проведенных исследований осуществлен синтез прозрачных блестящих глазурей в области системы Na₂O–CaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ при содержании, %: CaO 1–3; B₂O₃ 10–14; SiO₂ 71–73 и постоянном содержании Al₂O₃, K₂O и Na₂O, указанном выше.

Фритты подвергались помолу с введением в качестве мельничной добавки 13 % огнеупорной глины и 0,8 % KNO₃ сверх 100 %. Помол производился до остатка на сите № 0063 в количестве 1,5–2 %. Нанесение прозрачных глазурей осуществлялось при плотности суспензии 1,48–1,5 г/см³ на полуфабрикат изделий, обожженный при температуре 950–980 °С, с водопоглощением черепка 18–22 %. Обжиг покрытий производился в камерной электрической печи фирмы LAC (Чехия) при следующем режиме обжига: подъем температуры от 20 до 400 °С – 2 ч;

от 400 до 600°C – 1,5 ч; от 600 до 800°C – 1,5 ч; от 800 до 1050°C – в течение 2 ч. Выдержка при 1050°C осуществлялась в течение 1,5 ч. Охлаждение изделий – инерционное в течение 48 ч.

Глазурные покрытия характеризовались высокой прозрачностью, отсутствием дефектов. Приготовленные на их основе цветные глазури преимущественно оранжевых и красных тонов, а также других цветовых оттенков, получены введением от 5 до 8 % жаростойких пигментов. Совместный помол пигментов и глазурной суспензии производился в шаровой мельнице помолом в течение не менее 4-х часов.

Блеск покрытий, определенных с помощью блескомера фотоэлектрического ФБ-2 составил 68–72 %, микротвердость прозрачной глазури – 4900–5100 МПа. Температурный коэффициент линейного расширения глазурного покрытия изменяется в узком интервале – $(48,1-49,7) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ при значениях ТКЛР керамической основы – $(48-50) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Изделия обладают высокой термической устойчивостью, составляющей 250 °С.

Данные глазури обеспечивают устойчивость при использовании пигментов практически всех производителей.

По заключения ГУ «Минский городской центр гигиены и эпидемиологии» отсутствует миграция вредных веществ (бора и алюминия) из разработанных глазурных покрытий в растворы, имитирующие пищевые жидкости.

Испытания покрытий в промышленных условиях ОАО «Белхудожкерамика» подтвердили возможность применения данных глазурей для декорирования изделий, обрабатываемых механизованным способом в посудомоечных машинах.

Исследования опалесцирующих стекол, обеспечивающих глушение при термической обработке, являются базовыми для синтеза глушенных покрытий с введением для обеспечения кристаллизационных процессов оксидов цинка и циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левицкий, И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И.А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
2. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
3. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 189 с.
4. Плюснина, И.И. О результатах исследования инфракрасных спектров поглощения ряда кольцевых силикатов / И.И. Плюснина. // Жур. прикл. спектр. – 1961. – Т. 2, № 3. – С. 330–336 с.