

ны, поры и границы зерен, кристаллов и фаз на поверхности и в объеме керамики, избежать образования которых в объеме изделия практически невозможно. Чтобы повысить трещиностойкость, необходимо создать в керамике такие элементы структуры, которые бы обеспечивали эффективную диссипацию энергии трещины для предотвращения превращения ее в катастрофическую.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. — М.: Наука, 1993. — 187 с.
2. Физическая энциклопедия. Т. 3. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — 672 с.
3. Химическая технология керамики и огнеупоров. — М.: Стройиздат, 1972. — 552 с.
4. Бакунов В. С., Беляков А. В. К вопросу об анализе структуры керамики // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32. — № 2. — С. 243 – 248.

5. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: Пер. с англ. — М.: Мир, 1979. — 512 с.
6. Хакен Г. Синергетика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1980. — 400 с.
7. Синергетика и фракталы в материаловедении / В. С. Иванова, А. С. Баланкин, И. Ж. Бунин и др. — М.: Наука, 1994. — 383 с.
8. Пригожин И., Стенгерс И. Время, хаос, квант: Пер. с англ. — М.: Издательская группа "Прогресс", 1994. — 272 с.
9. Бутягин П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — № 12. — С. 1031 – 1043.
10. Варенцов Е. А., Хрусталева Ю. А. Механохимия и механоэмиссия молекулярных органических кристаллов // Успехи химии. — 1995. — Т. 64. — № 8. — С. 834 – 849.
11. Bhushan B., Israelachvili J. N., Landman U. Nanotribology: Friction, Wear and Lubrication at the Atomic Scale // Nature. — 1995. — V. 374. — P. 607 – 616.
12. Беляков А. В. Технология машиностроительной керамики // Итоги науки и техники ВИНТИ. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / ВИНТИ, 1988. — Т. 1. — С. 3 – 71.

УДК 666.295.04

ФОРМИРОВАНИЕ ФАКТУРЫ ПОКРЫТИЙ МАЛОБОРНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Т. В. Колонтаева, Н. М. Бобкова, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

Изучение взаимосвязи структуры и свойств глазурных стекол с параметрами тепловой обработки имеет большое значение для установления общих закономерностей механизма формирования покрытий с заданным комплексом свойств. В настоящей работе исследованы циркониевые глазурные стекла, отличающиеся пониженным содержанием V_2O_5 .

Циркониевые глазури нашли широкое применение для декорирования облицовочных плиток, майоликовых и других изделий. Однако в состав таких глазурей входит более 15 – 20% (здесь и далее, если не оговорено особо, молярное содержание) остродефицитного и дорогостоящего борсодержащего сырья [1 – 5].

В наших исследованиях исходной для синтеза глазурных покрытий служила система $Na_2O - CaO - V_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ при содержании (%): 6,0 – 13,5 Na_2O , 7,5 – 15,0 CaO , 5,0 – 17,5 V_2O_5 , 5,0 – 15,0 Al_2O_3 , 50,0 – 62,5 SiO_2 и постоянном количестве ZrO_2 — 4,0%.

Стекла варили в фарфоровых тиглях вместимостью 0,3 л в газовой пламенной печи при температуре 1350 – 1400°C с выдержкой при максимальной температуре 1,5 – 1,7 ч до получения однородной стекломассы без видимых включений шихты при пробе на нить. Стекла имели однородную степень провара, характеризовались хорошими варочными и выработочными свойствами и делились на три вида: прозрачные, глухие и с частичным глушением (хлопьевидные включения). Количество полностью заглушенных стекол было незначительным, и они отличались низким

содержанием V_2O_5 (5,0 – 7,5%). Количество CaO находилось в пределах 7,5 – 10,0%, Na_2O — 10,5 – 12,5%, Al_2O_3 — 10,0 – 15,0%, SiO_2 — 50,0 – 60,0%.

При уменьшении содержания Na_2O до 6,0% и увеличении количества CaO до 15,0% полностью заглушенные стекла отсутствовали. В исследуемой системе повышение содержания CaO ведет к снижению заглушенности синтезированных стекол и расширению области прозрачности. Область прозрачных стекол сдвинута в сторону небольшого содержания Al_2O_3 (до 10,0%).

Влияние Al_2O_3 на растворимость соединений циркония неоднократно отмечалось в ряде работ [6, 7] и обусловлено следующим. С увеличением содержания Al_2O_3 основное количество ионов-модификаторов, очевидно, связано в смешанной алюмоборосиликатной сетке стекла. В этом случае избыточное количество ZrO_2 остается в катионной части структуры и обуславливает глушение стекол вследствие более легкого выделения кристаллов.

Область частично заглушенных стекол, характеризующихся хлопьевидными включениями, примерно одинакова для всех исследуемых сечений системы и отвечает составам (%): 6,0 – 13,5 Na_2O , 7,5 – 15,0 CaO , 50,0 – 60,0 SiO_2 , 5,0 – 15,0 V_2O_5 , 10,0 – 15,0 Al_2O_3 .

Исследование кристаллизационных свойств монокристаллических образцов глазурных стекол показывает, что стекла, заглушенные в процессе варки, сохраняют глушение после термообработки (в температурном интервале 850 – 1000°C). При этом отмечаются легкая мато-

вость и усиление глушения, обусловленные поверхностной пленочной кристаллизацией. Для частично заглушенных при выработке стекол характерно некоторое усиление поверхностной кристаллизации, которая наблюдается в области температур 950–1000°C. Следует отметить, что при увеличении количества CaO свыше 10,0% способность стекол к кристаллизации значительно повышается и смещается в сторону более низких температур — 800–950°C.

У основной части прозрачных при выработке стекол признаки глушения отсутствуют даже при длительной термообработке (1,5–2,0 ч), что свидетельствует о небольшой склонности исходных глазурных стекол к кристаллизации. Это, очевидно, объясняется достаточно прочным вхождением циркония в структурную сетку стекла в виде групп $[ZrO_6]$, что обуславливает высокую степень связности кремнекислородного каркаса.

Объемная кристаллизация частично заглушенных и прозрачных стекол возникает лишь в случае тонкого помола фритты (99,8% частиц размером менее 56 мкм). При этом добавка в глазурную суспензию 5% по массе (сверх 100%) огнеупорной глины ВГО-2 Веселовского месторождения улучшает кристаллизацию новообразований.

При исследовании механизма глушения основными остаются вопросы: при каких температурно-временных условиях следует вести процесс обжига глазури и какую кристаллическую фазу надо получить как основную в покрытии. Исследования качества покрытий в зависимости от температурно-временных факторов проводили путем термообработки глазурных суспензий, нанесенных на керамическую подложку в виде водного шликера влажностью 50–53%, с последующей сушкой на воздухе и обжигом в муфельной печи. Термообработку вели при 750–1050°C с интервалом 50°C и выдержкой при максимальной температуре 15, 30, 45 и 60 мин. Подъем температуры до максимальной осуществляли в течение 1 ч, охлаждение — естественное в закрытой печи.

Испытания показали, что все исследуемые стекла при температуре обжига $720 \pm 20^\circ\text{C}$ не дают качественного покрытия, а характеризуются лишь прилипанием слоя глазури к керамической основе; разлив и остекловывание покрытия отсутствуют.

При температуре 850–900°C отмечается формирование качественного глазурного покрытия, причем фактура покрытия иногда значительно изменяется — от блестящей до полуматовой и матовой. Установлено, что покрытия при всех исследуемых режимах термообработки имеют различную степень глушения: полностью заглушенные и полуглазурные, а также различную степень блеска: блестящие, полуматовые, матовые. При этом матовость бывает бархатистой и камнеподобной фактуры.

Блеск и белизна покрытий, определенные с помощью блескомера БФ-2, имеют широкие интервалы значений. Так, белизна колеблется от 38% у полуглазурных покрытий до 94% у глушенных. Блеск изменя-

ется от 20–30% у матовых покрытий до 40–45% у полуматовых и у блестящих составляет 60–75%.

Изменение содержания основных оксидов незначительно влияет на температуру начала кристаллизации покрытий, которая колеблется в интервале 950–1000°C. Это подтверждается данными дифференциально-термического анализа: при указанных температурах фиксируются экзотермические эффекты. Максимумы экзотермических эффектов зависят в основном от количества Na_2O и CaO в глазурных стеклах и с увеличением количества CaO при соответствующем уменьшении содержания Na_2O смещаются в сторону более низких температур.

В качестве примера на рис. 1 приведены результаты наплавления циркониевых глазурей.

✓ Первое сечение системы включает стекла, содержащие (%): 13,5 Na_2O , 7,5 CaO , 4,0 ZrO_2 и 5,0–17,5 V_2O_3 , 5,0–15,0 Al_2O_3 , 50,0–62,5 SiO_2 , и характеризуется наибольшей областью блестящих глушенных покрытий. Термообработка покрытий при 950°C с выдержкой 15, 30 и 60 мин практически не изменяет границы области блестящих покрытий высокой заглушенности. Их химический состав следующий (%): 7,5–17,5 V_2O_3 , 50,0–62,5 SiO_2 , 7,5–12,5 Al_2O_3 . Блеск таких глазурей составляет 60–75%, белизна покрытий — 64–92%. Заглушенные покрытия бархатистой матовой фактуры в данном сечении при термообработке в течение 15 мин для всех температур единичны, и контуры области этого типа покрытий четко не ограничиваются.

При увеличении выдержки до 30 и 60 мин характерно формирование небольших участков матовых покрытий камнеподобной фактуры при следующем содержании переменных составляющих (%): 5,0–10,0 V_2O_3 , 52,5–57,5 SiO_2 , 12,5–15,0 Al_2O_3 . Блеск этих покрытий 20–30%, белизна 57–62%.

Для температур термообработки 1000°C при выдержке 60 мин и 1050°C при выдержке 30 и 60 мин характер покрытий значительно меняется. Область блестящих глушенных покрытий сужается и соответствует следующему содержанию переменных составляющих (%): 5,0–10,0 V_2O_3 , 52,5–62,5 SiO_2 , 7,5–12,5 Al_2O_3 . Область глазурей матовой бархатистой фактуры при этих температурах и продолжительности весьма значима и отвечает составам (%): 10,0–17,5 V_2O_3 , 50,0–57,5 SiO_2 и 5,0–12,5 Al_2O_3 .

Покрытия с увеличенным до 15% количеством Al_2O_3 — матовые камнеподобной фактуры. Блеск снижается до 20–25%, белизна составляет 45–58%. В указанном сечении наблюдается область частично заглушенных глазурей, которая отвечает составам, включающим следующие переменные составляющие (%): 57,5–62,5 SiO_2 , 5,0 Al_2O_3 , 7,5–12,5 V_2O_3 . Глазури имеют сравнительно высокий блеск — 62–74% и белизну в пределах 40–52%.

✓ Второе сечение системы включает стекла, содержащие (%): 10,5 Na_2O , 10,5 CaO , 4,0 ZrO_2 . Содержание V_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 такое же, как в стеклах первого сечения. Характер покрытий при температуре 950°C не

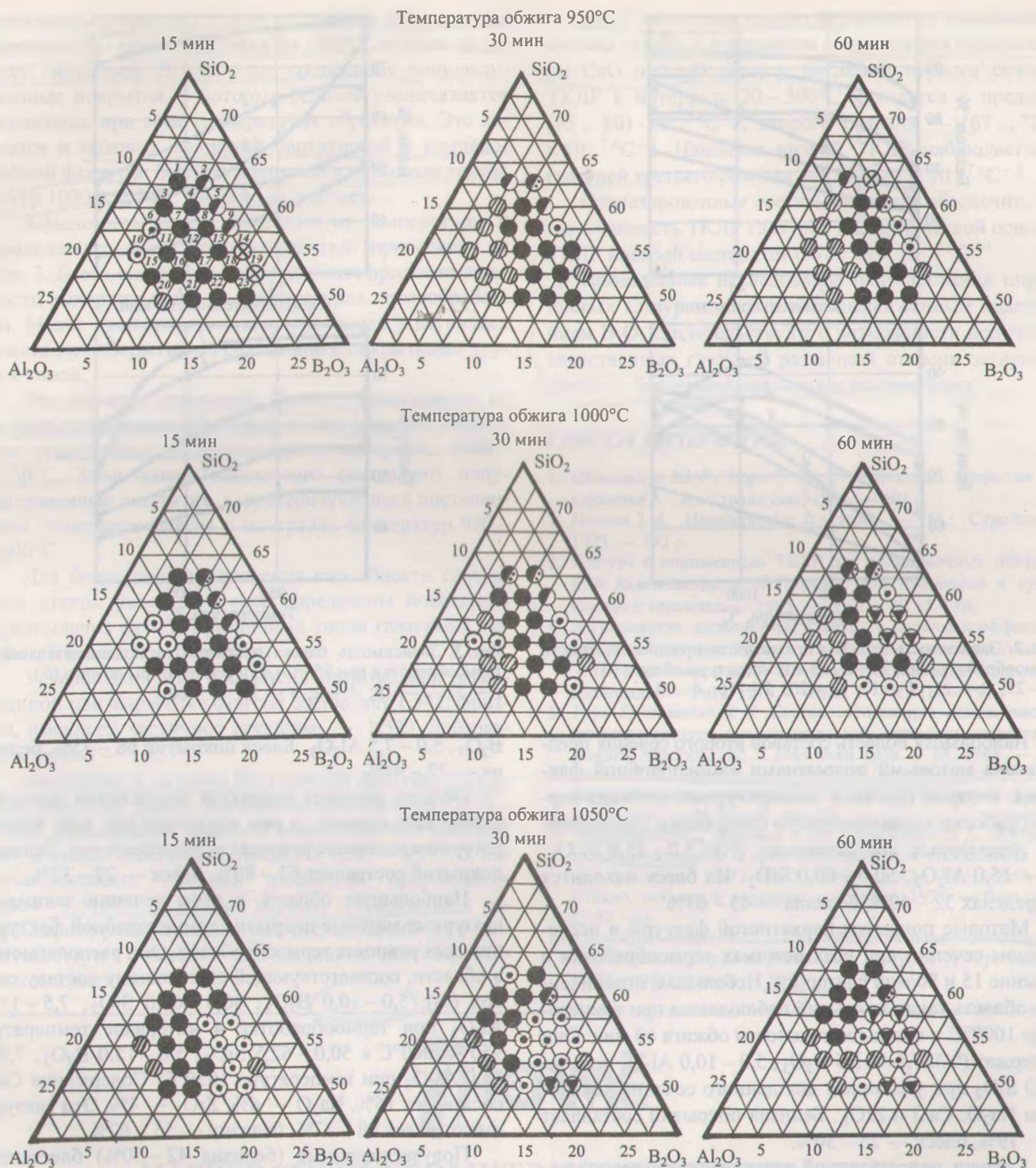


Рис. 1. Зависимость качества глазурных покрытий на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ (постоянное содержание Na_2O — 13,5%, CaO — 7,5% и ZrO_2 — 4%) от температуры и продолжительности термообработки
 1 – 23 — составы покрытий; характер покрытий: ● — глушеное блестящее; ◐ — полуглушеное блестящее; ◑ — полуглушеное матовое; ⊗ — глушеное полуматовое; ⊙ — глушеное матовое бархатистой фактуры; ⊚ — матовое камнеподобной фактуры; ⊖ — вскипание

зависит от продолжительности термообработки, границы покрытий с различными свойствами сохраняются. Это же наблюдается и при температуре обжига 1000°C в течение 15 и 30 мин. Область блестящих глазурей по сравнению с первым сечением сужена и отвечает следующему химическому составу глазурных стекол (%): 55,0 – 60,0 SiO_2 , 10,0 – 17,5 B_2O_3 , 5,0 – 10,0

Al_2O_3 . Блеск и белизна покрытий составляют соответственно 65 – 75% и 74 – 82%.

Термообработка при 1050°C с выдержкой 15, 30 и 60 мин приводит к вскипанию покрытия и пережогу, за исключением образования единичных качественных покрытий, отличающихся невысоким содержанием Al_2O_3 — 5,0 – 7,5% при наличии 52,5% SiO_2 и 15,0 – 17,5% B_2O_3 .



Рис. 2. Зависимость белизны покрытий от продолжительности термообработки при 950°C (а) и температуры обжига (б) 1 — 23; 2 — 22; 3 — 11; 4 — 20; 5 — 10; 6 — 9

Наибольшая область составов второго сечения представлена матовыми покрытиями камнеподобной фактуры, которые при всех температурных режимах термообработки характеризуются следующим содержанием переменных составляющих (%): 5,0 — 15,0 V_2O_3 , 7,5 — 15,0 Al_2O_3 , 50,0 — 60,0 SiO_2 . Их блеск находится в пределах 32 — 40%, белизна — 45 — 63%.

Матовые покрытия бархатистой фактуры в исследуемом сечении при всех режимах термообработки в течение 15 и 30 мин единичны. Небольшая, ограниченная область таких покрытий наблюдается при температуре 1000°C и продолжительности обжига 60 мин. Они содержат (%): 7,5 — 12,5 V_2O_3 , 5,0 — 10,0 Al_2O_3 и 55,0 — 60,0 SiO_2 при указанном для данного сечения количестве Na_2O , CaO и ZrO_2 . Белизна покрытий составляет 65 — 79%, блеск — 25 — 30%.

Глазури недостаточной заглушенности располагаются в области сечения, которая аналогична по содержанию Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_3 первому сечению. Блеск этих покрытий высок — 63 — 74%, белизна недостаточна — 40 — 51%.

В третье сечение системы входят стекла, содержащие (%): 6,0 Na_2O , 15,0 CaO и 4,0 ZrO_2 при одинаковых для всех сечений количествах Al_2O_3 , V_2O_3 и SiO_2 .

Область глушеных блестящих покрытий здесь сдвинута к границе минимального содержания Al_2O_3 и при температурах термообработки 950 и 1000°C при всех выдержках она практически одинакова. В состав покрытий данной области входят следующие переменные составляющие (%): 50,0 — 62,5 SiO_2 , 10,0 — 17,5



Рис. 3. Зависимость блеска покрытий от продолжительности термообработки при 950°C (а) и температуры обжига (б) 1 — 23; 2 — 19; 3 — 2; 4 — 11; 5 — 20

V_2O_3 , 5,0 — 7,5 Al_2O_3 . Блеск покрытий 68 — 75%, белизна — 72 — 94%.

Область матовых покрытий бархатистой фактуры ограничена нечетко, и они единичны при всех температурно-временных режимах термообработки. Белизна покрытий составляет 63 — 80%, блеск — 27 — 32%.

Наибольшую область в этом сечении занимают глазурные матовые покрытия камнеподобной фактуры при всех режимах термообработки. Они располагаются в области, соответствующей следующему составу стекол (%): 5,0 — 10,0 V_2O_3 , 50,0 — 60,0 SiO_2 , 7,5 — 15,0 Al_2O_3 при термообработке в интервале температур 950 — 1000°C и 50,0 — 62,5 SiO_2 , 5,0 — 15,0 V_2O_3 , 7,5 — 15,0 Al_2O_3 при температуре 1050°C. Содержание CaO составляет 15%, Na_2O — 6%, ZrO_2 — 4%. Эти глазури имеют блеск 20 — 37%, белизну — 55 — 62%.

Полузаглушенные (белизна 42 — 50%) блестящие (63 — 71%) покрытия единичны и характеризуются следующим содержанием переменных составляющих (%): 5,0 Al_2O_3 , 60,0 — 62,5 SiO_2 , 7,5 — 10,0 V_2O_3 .

Для исследуемых покрытий имеется определенная зависимость белизны от режимов термообработки (рис. 2).

Белизна глушеных блестящих покрытий всех составов наиболее значимо возрастает с увеличением продолжительности термообработки от 15 до 30 мин, а затем практически остается постоянной. У полузаглушенных и матовых глазурей белизна постепенно повышается при всех режимах выдержки.

При исследовании зависимости белизны покрытия от температуры термообработки установлено, что этот

показатель возрастает у всех составов с повышением температуры термообработки до 1000°C, а затем начинает снижаться. Исключение составляют полуглазненные покрытия, у которых белизна увеличивается монотонно при всех температурах обработки. Это касается и матовых покрытий бархатистой и камнеподобной фактуры: белизна покрытий в интервале температур 1000 – 1050°C заметно возрастает.

Зависимость блеска покрытий от температуры и продолжительности термообработки приведена на рис. 3. Блеск снижается с повышением продолжительности выдержки при всех температурах термообработки. Менее существенно снижение блеска у глазненных блестящих покрытий по сравнению с покрытиями других типов.

Что касается изменения блеска в зависимости от температуры термообработки, то его значения наиболее существенно уменьшаются в интервале 1000 – 1050°C. Здесь также исключение составляют полуглазненные покрытия, характеризующиеся постепенным снижением блеска в интервале температур 950 – 1000°C.

Для более полного изучения способности глазренных стекол рассеивать свет определены показатели преломления фритт и различных типов глазренных покрытий исследуемой системы.

Установлено, что показатель преломления глазренной при выработке фритты составляет 1,542; фритты, имеющей частичное глушение, — 1,523, прозрачных стекол — 1,257.

Блестящие и матовые бархатистой фактуры глазренные покрытия имеют показатель преломления 1,529 – 1,541. Для матовых глазурей камнеподобной фактуры эти значения находятся в пределах 1,543 – 1,547. У полуглазненных глазурей показатель преломления 1,504 – 1,510. Эти данные хорошо согласуются с результатами ранее проведенных исследований [8] и свидетельствуют о высокой заглушенности синтезированных покрытий.

ТКЛР глазренных покрытий зависит от химического состава стекол и в основном определяется содержанием CaO и Na_2O . Так, у покрытий первого сечения ТКЛР в интервале 20 – 300°C находятся в пределах $(75 \dots 80) \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, второго сечения — $(67 \dots 72) \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$. Наиболее низкий ТКЛР наблюдается у глазурей третьего сечения — $(55 \dots 61) \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$.

Синтезированные составы позволят обеспечить согласованность ТКЛР глазурей и керамической основы, ТКЛР которой составляет $(57 \dots 78) \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$.

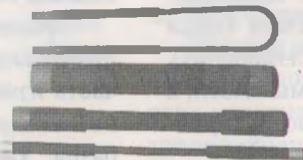
Проведенные исследования формирования циркониевых глазренных покрытий с пониженным содержанием V_2O_5 свидетельствуют о возможности получения качественных глазурей различной степени заглушенности — блестящих, матовых и полуматовых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейнберг Ю. Г., Тюрн Э. Ю. Стекловидные покрытия для керамики. — Л.: Стройиздат, 1989. — 191 с.
2. Носова З. А. Циркониевые глазури. — М.: Стройиздат, 1973. — 192 с.
3. Глазурь с пониженным ТКЛР для облицовочных плиток / К. К. Квятковская, Г. Н. Павлова, Т. В. Родионова и др. // Стекло и керамика. — 1985. — № 3. — С. 15 – 16.
4. Легкоплавкие циркониевые глазури с низким коэффициентом линейного расширения / У. Я. Седмалис, Л. Ф. Линдия, Э. Я. Донерблице и др. // Неорганические стекла, покрытия и материалы. — Рига, 1974. — Вып. 1. — С. 167 – 191.
5. Грум-Гржимайло О. С. Светорассеивающие стеклокристаллические глазури для строительной керамики скоростного обжига: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. — М., 1988. — 32 с.
6. Беляев Г. И., Баринюв Ю. Д. Влияние состава на белизну и водоустойчивость циркониевых эмалей // Стекло и керамика. — 1963. — № 3. — С. 20 – 23.
7. Тижовка Ж. С., Тижовка В. В., Городецкая О. Г. Изучение стеклообразования и кристаллизационной способности стекло системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ // Стекло, ситаллы и силикаты. — Минск, 1977. — Вып. 6. — С. 37 – 43.
8. Грум-Гржимайло О. С. Светорассеивающая способность легкоплавких борно-циркониевых глазурей // Тр. ин-та / НИИстройкерамика. — 1979. — С. 146 – 160.

THERMÉ

НАГРЕВАТЕЛИ ХРОМИТЛАНТАНОВЫЕ ЛАНТЕРН



Рабочая температура до 1800°C



Наш адрес: 125212, Москва, ул. Адмирала Макарова, д. 41,
корп. 1, оф. 15, ООО "Термокерамика-БВИ"

Телефакс: (095) 156-4387