

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ
БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ЦЕЛЬЮ
ПОЛУЧЕНИЯ МАТОВЫХ ГЛАЗУРЕЙ

И.А.ЛЕВИЦКИЙ, А.Н.МОРЕВА

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

В настоящее время возросшей популярностью у дизайнеров-керамистов пользуются матовые и полуматовые глазурные покрытия с шелковистой фактурой поверхности.

Основная часть матовых глазурей характеризуется наличием в составе токсичных компонентов ZnO , $BaCO_3$, фторидов и других, что исключает их применение при декорировании изделий хозяйственного назначения. Наряду с этим получены матовые глазури, которые не содержат вредных компонентов. Но таких разработок немного, а применение покрытий ограничено производством керамических облицовочных плиток, для которого характерен скоростной режим обжига.

Целью данных исследований явилось установление возможности получения матовых глазурей на основе стекол системы $Na_2O-CaO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, которые могут быть использованы для декорирования изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Из литературы известно, что матовая поверхность глазурей, содержащих кристаллические образования, обеспечена выступающими над поверхностью глазури гранями кристаллов, их формой и размерами. Важен и тот факт, что показатели преломления кристаллов значительно отличаются от показателя преломления стекла. Для обеспечения матовости покрытия требуется высокая концентрация кристаллов небольших размеров. Последнее особенно важно, так как глазури с крупными кристаллами отличаются шероховатой поверхностью.

В настоящей работе исследование проводилось в областях составов системы, включающих постоянные количества Na_2O и Al_2O_3 . Na_2O вводился в количестве 10 % (здесь и далее по тексту содержание приведено в молярных процентах), что диктуется необходимостью согласованности термического коэффициента линейного расширения синтезируемых глазурных покрытий с керамической основой. Количество Al_2O_3 , составляющее 3 %, вводилось с целью частичного подавления процессов фазового разделения, что обеспечивает тонкодисперсную кристаллизацию покрытий, характерную для глазурей шелковистой матовой фактуры. Другие составляющие глазури входили в следующем количестве: CaO – 2,5-22,5 %; MgO – 0-10 %; B_2O_3 – 4,5-19,5 %; SiO_2 – 50-65 %.

В качестве сырьевых материалов при синтезе стекол применялись: пе-

сок кварцевый Гомельского ГОКа, сода кальцинированная техническая, кислота борная, мел волковысский, глинозем технический и оксид магния в виде чистого реактива. Стекла варились в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 0,25 л в течение 6–6,5 ч. Максимальная температура варки – 1450–1530 °С в зависимости от состава. Время выдержки при максимальной температуре – 1 ч. В ходе эксперимента установлено, что все исследуемые стекла обладают удовлетворительными варочными и выработочными свойствами. Наблюдалось снижение тугоплавкости стекол при увеличении содержания в их составе оксидов кальция и бора. С увеличением содержания модифицирующей добавки MgO в количестве от 2,5 до 10 % повышалась максимальная температура варки стекол. Синтезированные стекла, в основном, прозрачные, лишь у составов, содержащих до 10 % MgO, CaO – 10-15 %, B₂O₃ – 19,5 %; SiO₂ – 50-55 %, наблюдалось опалесценция, что можно объяснить протекающими явлениями ликвации. По данным рентгенофазового анализа опаловые стекла, содержащие менее 5 % MgO, рентгеноаморфны; при увеличении MgO до 10 % отмечается содержание небольших количеств волластонита, диоксида и кварца.

Изучение кристаллизационной способности стекол проводилось путем их термообработки в градиентной печи в интервале температур 670–1050 °С с экспозицией в течение одного часа.

В ходе эксперимента установлено, что большинство стекол системы кристаллизуются, причем области кристаллизующихся стекол при переходе от сечения с содержанием MgO в количестве 2,5 % к составам, содержащим 10 % MgO, постепенно расширяются. Кристаллизация носит объемный характер для составов, содержащих CaO – 15-22,5 %; B₂O₃ – 4,5-12 %; SiO₂ – 50-65 %; MgO – 2,5-10 %. Поверхностная кристаллизация в виде пленок или корок характерна для составов, содержащих CaO – 2,5-17,5%; B₂O₃ – 4,5-19,5%; SiO₂ – 50-65%; MgO – 5-10%.

По данным электронно-микроскопического исследования слегка опалесцирующие и прозрачные стекла имеют микронеоднородную структуру с размерами неоднородностей менее 0,1 мкм. Термообработка приводит к выявлению капельной структуры с размерами капель 1,5-2,1 мкм. Характер фазового разделения в значительной степени определяется предварительной тепловой историей образца. Выдержка одного и того же образца при более высоких температурах приводит к образованию капельной структуры, а более низких – двухкарасной.

В результате исследования влияния режима термообработки на структуру ликвидирующих стекол установлено, что в исследуемой системе активно развиваются явления вторичного расслаивания.

Дополнительное прогревание образцов при более низкой температуре способствует увеличению размеров вторичных капель без заметного изменения размеров первичных капель. Особенностью фазового разделения в исследуемых стеклах является следующее. Размеры более крупных

областей неоднородностей, образовавшихся в результате первичного рас-
слаивания, растут с увеличением продолжительности прогрева, размеры
мелких капель при этом изменяются в меньшей степени.

Исследования стекол методом дифференциально-термического ана-
лиза выявляет наличие двух расположенных рядом эндозффектов, харак-
терных для ликвирующих стекол, в интервале температур 625- 800 °С.

Следует также отметить, что в изученных стеклах явления ликвации
предшествуют кристаллизации стекол при вторичной термообработке.

Рентгенофазовым анализом стекол с содержанием 10 % MgO, закри-
сталлизованных при температуре 950 °С в течение 45 мин, обнаружены
диопсид, волластонит и небольшие количества кварца.

Исходя из результатов изучения процесса стеклообразования и кри-
сталлизационной способности синтезированных стекол, были выбраны
наиболее перспективные области составов для дальнейших исследований.
На основе опытных стекол получены глазурные суспензии путем мокрого
помола в лабораторной мельнице до остатка на сите № 0063 0,5-0,7 %, ко-
торые затем были нанесены на майоликовые изделия с последующим обжи-
гом при температуре 980 °С с выдержкой в течение 45 мин. В зависимости
от химического состава глазури поверхность покрытий изменяется от глад-
кой с незначительным блеском до матовой шероховатой. Блеск глазурей со-
ставляет 25-40 %, значения термического коэффициента линейного расши-
рения находятся в интервале $(52-76) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

При рассмотрении качественных характеристик полученных покрытий
с точки зрения пригодности для практического применения выяснилось, что
глазури, не содержащие MgO, имеют минимальное число таких составов. С
введением MgO от 2,5 до 7,5 % границы области оптимальных составов по-
степенно расширяются. Так, при содержании 2,5 % оксида магния область
ограничивается следующими составами: 10-20 % CaO; 9,5-17 % B₂O₃;
50-65 % SiO₂, а для глазурей, содержащих 7,5 % MgO, эти границы соответ-
ствуют 2,5-15 % CaO; 7-19,5 % B₂O₃; 50-65 % SiO₂. По-видимому, здесь су-
ществует наиболее благоприятное соотношение компонентов для образова-
ния мелких кристаллов диопсида и волластонита. Область оптимальных со-
ставов глазурей, содержащих 10 % MgO, несколько уже и ограничивается
содержанием CaO - 2,5-15 %, B₂O₃ - 4,5-14,5 %; SiO₂ - 50-65 %. Рентгено-
фазовый анализ покрытий, содержащих 10 % MgO, показал наличие в каче-
стве основной кристаллической фазы диопсида.

Синтезированные глазурные покрытия оптимальных составов по
своим характеристикам отвечают всем основным требованиям, предъяв-
ляемым к материалам такого рода. В результате исследования получены
глазури, представляющие практический интерес для производства кера-
мических изделий бытового назначения. Их отличительной особен-
ностью является отсутствие в составе специальных глушителей. Темпера-
турный интервал наплавления покрытий находится в довольно широком
интервале и составляет 950-1000 °С.