

## ГЛУШЕННЫЕ ГЛАЗУРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА ДЛЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

И. А. Левицкий, Н. В. Мазура

Белорусский государственный технологический университет

В настоящее время глушеные глазурные покрытия, позволяющие скрыть цвет основы и обеспечивающие высокие декоративно-эстетические характеристики глазурованных изделий, применяются для декорирования большинства керамических изделий хозяйственного и бытового назначения. Для санитарных изделий в основном используются нефритованные глушеные глазури, что обусловлено высокой температурой и большой продолжительностью термообработки по сравнению с режимами обжига многих других видов традиционной керамики. Следует отметить, что при всем многообразии известных глазурей [1–3], практически все они содержат опасные компоненты — углекислый барий  $BaCO_3$  (I класс опасности) и цинковые белила  $ZnO$  (II класс опасности). В связи с этим актуальной задачей является синтез глушеных покрытий, не содержащих указанных составляющих и характеризующихся повышенной степенью белизны.

В настоящее время для получения глазурей широко применяются в качестве глушителей соединения циркония. Цирконаты оказывают благоприятное влияние на химическую и термическую стойкость, механическую прочность, блеск и другие свойства покрытий. Высокую степень глушения последних можно получить при использовании смесей циркона с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов, предварительно прокаленных при температуре 1200–1250 °С. Зарубежные фирмы предлагают подобные глушители различных торговых марок, например “мельтопак”, “циркосил SA”, “циркосил S” [4]. У этих препаратов осуществлена предварительная реакция между карбонатом и силикатом циркония, что облегчает процессы обжига и обеспечивает определенное преимущество при использовании нефритованных глазурей.

Известно [3], что интенсивность глушения глазурей зависит прежде всего от разности показателей преломления глушащих частиц и основного стекла. Однако при большом коэффициенте преломления диоксида циркония ( $n = 2,4$ ) не всегда можно получить достаточную степень глушения, что объясняется ограниченной растворимостью  $ZrO_2$  в силикатных расплавах. В литературе [3–5] имеются сведения, указывающие, что предельная растворимость диоксида циркония составляет 3–5 %\* и зависит от рода и количества других компонентов. Так,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ , оксиды щелочных металлов снижают растворимость  $ZrO_2$  в

стекле [5]. Из этого следует, что в зависимости от химического состава глазурных покрытий могут создаваться различные условия, при которых наблюдается кристаллизация  $ZrO_2$  и его соединений. Еще в большей степени это относится к нефритованным глазурям, для которых температура обжига составляет 1200 °С, и можно ожидать, что процесс полного растворения диоксида циркония и других составляющих (кварца, пегматита, каолина) в расплаве не происходит.

На степень непрозрачности циркониевой глазури оказывает значительное влияние дисперсность и равномерность распределения тонкокристаллической фазы глушителя. Для полного глушения важно, чтобы зерна глушителя были как можно мельче. Следует отметить, что степень заглуженности глазури определяется не столько высоким содержанием кристаллической фазы, сколько ее общей поверхностью. Чем меньше размер частиц, тем больше будет рассеивание света, которое происходит благодаря отражению от мельчайших частиц инородной массы в коллоидном, мелкокристаллическом или газообразном состояниях, и, соответственно, тем больше заглуженность глазури [6].

Цель нашего исследования состояла в разработке для санитарных керамических изделий глушеных циркониевых глазурей, не содержащих токсичных компонентов (углекислого бария, цинковых белил), обжигаемых при температуре 1200 °С, а также в выявлении механизма глушения глазурей и определении влияния химического состава на свойства покрытий. В качестве глушителя в глазури вводили циркосил (Италия) следующего химического состава (%): 36,88  $SiO_2$ , 0,60  $Al_2O_3$ , 0,14  $TiO_2$ , 0,11  $Fe_2O_3$ , 62,27  $ZrO_2$ .

Выявление областей глазуриобразования проводили в трех сечениях системы компонентов, включающих пегматит, кварцевый песок и мел с содержанием циркосила 10,0 12,5 и 15,0 % при постоянном количестве талька, огнеупорной глины и каолина — 5,5, 5,5 и 4,5 % соответственно. Количество основных составляющих находилось в следующих пределах (%): 25,0–37,5 пегматита, 17,5–30,0 кварцевого песка, 7,5–22,5 мела.

Глазури готовили совместным мокрым помолом составляющих в шаровой мельнице до остатка 0,1 % на сетке № 0056К. Для обеспечения требуемых реологических характеристик глазурной суспензии в ее состав вводили 0,15 % триполифосфата натрия. Для получения чисто белого цвета при искусственном освещении в шихту дополнительно вводили 0,015 % сер-

\* Здесь и далее — массовое содержание.

оксидного кобальта. Триполифосфат натрия и серно-кислый кобальт добавляли сверх 100 % составляющих глазури.

После магнитного обогащения суспензию наносили на высушенную до остаточной влажности не более 1 % основу фарфоровых изделий методом полива. Глазурованные образцы обжигали в туннельной печи модульной конструкции фирмы "Sacmi" (Италия) в заводских условиях ОАО "Керамин". В печи в качестве футеровки используются эффективные волокнистые огнеупорные материалы, печные вагонетки имеют развитый под в виде одноярусной этажерки, выполненной из огнеупорных плит. Габаритные размеры печи: длина — 98,8 м, ширина канала — 2,9 м, высота — 0,8 м; число вагонеток в печи — 76. При частоте толкания 88 вагонеток в сутки режим обжига следующий: продолжительность нагрева — 10 ч, выдержка при максимальной температуре 1180–1200 °С — 5 ч, охлаждение — 7 ч.

Для изучения процессов, протекающих при нагревании глазурных шихт, выполнен дифференциально-термический анализ. На термограммах в интервале температур 220–450 °С наблюдается эндоэффект, связанный с удалением конституционной воды и разрушением глинистых минералов. Второй эндоэффект при температуре 495–520 °С обусловлен полиморфным превращением кварца. Последний эндоэффект при температуре 760–770 °С связан с разложением карбоната кальция  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Начало образования новой кристаллической фазы — циркона  $\text{ZrSiO}_4$  — характеризуется появлением экзоэффекта при температуре 835–890 °С. С увеличением количества циркосила в глазури отмечается смещение данного экзоэффекта в сторону более высоких температур — 940–960 °С.

Результаты обжига глазурных покрытий показали, что для всех сечений они имеют различную степень глушения, достаточно равномерный разлив и сравнительно высокую белизну.

Блеск и белизну покрытий определяли с помощью фотоэлектрического блескомера БФ-2. Исследования микротвердости проводили с использованием микротвердомера ПТМ-3М с фотоэлектрическим микрометром ФОМ-2. ТКЛР измеряли на электронном dilatометре DIL 402PC ("NETZSCH"), показания прибора фиксировались автоматически с выводом полученных данных на экран компьютера.

Зависимости характеристик блеска, белизны и микротвердости глазурных покрытий от состава представлены в виде линий равных значений (рис. 1). Белизна находилась в пределах 60–77 % при блеске покрытий 45–70 %. Из рис. 1 видно, что показатели блеска и белизны закономерно повышаются по мере увеличения содержания кварцевого песка и пегматита в составах за счет мела, что оказывает ощутимое воздействие на данные свойства: повышение количества СаО приводит к снижению блеска.

Во всех сечениях системы наблюдается образование как блестящих (блеск выше 60 %), так и полуматовых поверхностей. Снижение блеска и формирование полуматовых покрытий, вероятно, происходит вследствие значительного количества наколов на поверхности глазурного стекла, что можно объяснить движением из глубины слоя глазури к ее поверхности мелких газовых пузырьков, появляющихся при диссоциации карбонатов. При этом мелкие воронки не успевают заплавиться, и при охлаждении в покрытии остаются более или менее заметные наколы. Поскольку все образцы обжигали в одинаковых условиях, очевидно, что склонность к наколам обусловлена применяемыми сырьевыми материалами. Установлено, что введение свыше 17,5 % мела нецелесообразно, так как это приводит к значительному снижению блеска. Причиной матовости покрытий может быть также образование крупных кристаллов глушителя.

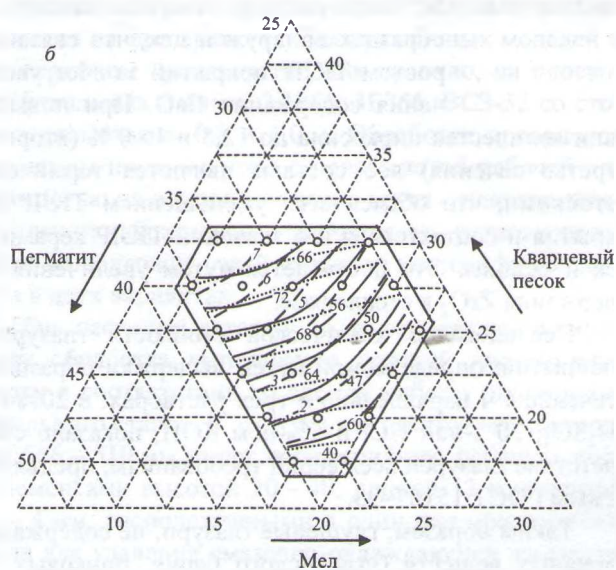
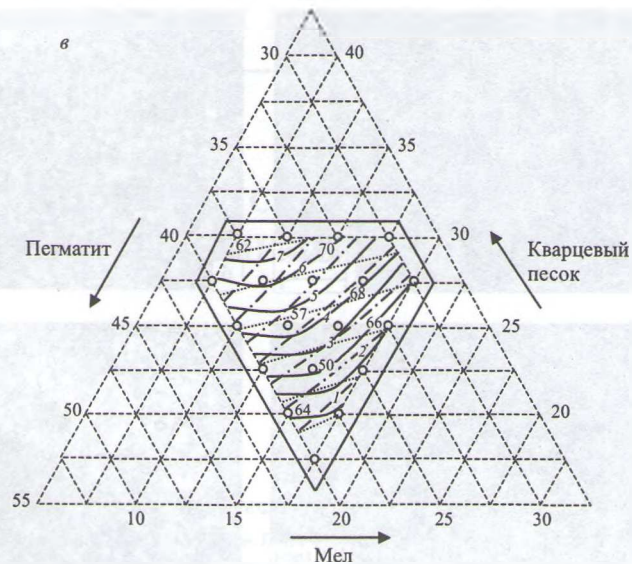
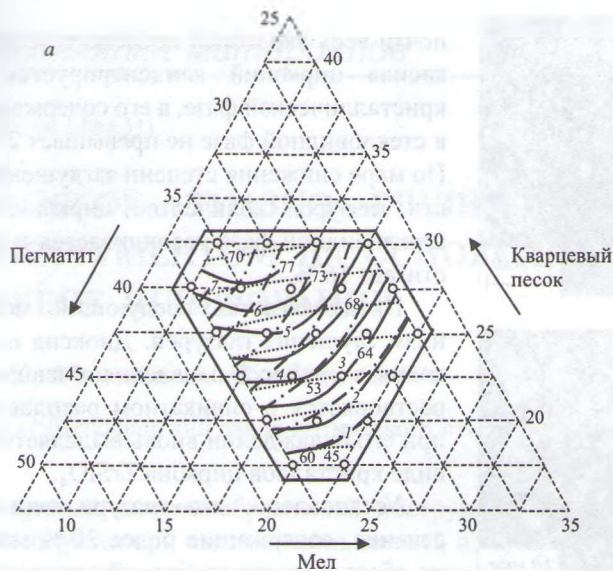
Более высокие показатели белизны (70–75 %) фиксируются у составов первого сечения, которые характеризуются соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 7,2–7,6, и минимальным содержанием  $\text{ZrO}_2$  — 6,2 %.

Микротвердость глазурей всех опытных серий приблизительно одинакова и составляет 6500–7500 МПа. Ее повышение наблюдается при увеличении содержания в составах  $\text{SiO}_2$ , вводимого за счет СаО.

Анализ химического состава всех изучаемых сечений глазурей позволил установить оптимальные соотношения оксидов  $(\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2) : (\text{R}_2\text{O} + \text{RO})$ , где  $\text{R}_2\text{O}$  — сумма  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$  — сумма СаО и MgO, которые составили 4,3–5,6. При таких соотношениях отмечаются довольно хорошие свойства покрытий.

Для ориентировочной оценки ТКЛР проведен теоретический расчет его значений по методу А. А. Аппена с использованием парциальных коэффициентов [7]. Для глазурей первого сечения, характеризующихся повышенными показателями белизны, ТКЛР составляет  $(45 \dots 62) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , для покрытий второго сечения —  $(43 \dots 60) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  и для третьего —  $(40 \dots 59) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Следует отметить несоответствие расчетных данных экспериментальным — разница  $(2 \dots 5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Это объясняется, вероятно, тем, что такие расчеты применимы для стекол, которые характеризуются однородностью и полной гомогенизацией расплава, а нефритованные глазури, скорее всего, не отвечают этим требованиям. Несмотря на несовпадение расчетных и экспериментальных данных наблюдается общая закономерность изменения ТКЛР в зависимости от состава глазурей. Сопоставительный анализ ТКЛР керамики, равный  $(56 \dots 62) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , и синтезированных покрытий показывает, что большинство из них отвечает требованиям по согласованности термического расширения покрытия и керамической основы. Известно, что ТКЛР глазури должен быть ниже ТКЛР керамической основы на 10 %, что обеспечивает высокую термостойкость глазурных покрытий.

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что основной кристаллической фазой в исследуемых гла-



**Рис. 1.** Линии равных значений блеска, белизны и микротвердости для первого (а), второго (б) и третьего (в) сечений изучаемой системы (во всех случаях содержание талька, огнеупорной глины и каолина было постоянным — 5,5, 5,5 и 4,5 % соответственно)  
 а — 10,0 % циркосила; 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 — микротвердость соответственно 6720, 6800, 6880, 6970, 7050, 7130 и 7300 МПа; б — 12,5 % циркосила; 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 — микротвердость соответственно 6425, 6530, 6635, 6950, 7053, 7160 и 7360 МПа; в — 15,0 % циркосила; 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 — микротвердость соответственно 6700, 6800, 6890, 6985, 7032, 7078 и 7125 МПа; - - - - - — микротвердость; ····· — блеск (%); — — — — белизна (%); о — исследованные составы; — — — — границы области исследованных составов

зурных покрытиях является циркон, обнаружено также незначительное количество  $\alpha$ -кварца. Интересным оказался тот факт, что с увеличением содержания циркосила в составах глазурей с 10 % в первом сечении до 15 % в третьем относительная интенсивность дифракционных максимумов циркона уменьшается, что свидетельствует о снижении количества образовавшейся кристаллической фазы. Из этого следует, что оптимальное содержание  $ZrO_2$  в исследованных глазурях составляет 6,2 %. Это подтверждается литературными сведениями [5]: при отсутствии модификаторов кристаллизации циркон достаточно хорошо выкристаллизуется из расплава при введении 2 – 7 %  $ZrO_2$ .

Электронно-микроскопическое исследование структуры образцов проводили с использованием электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Исследование структуры глазурей методом электронной микроскопии подтвердило данные рентгенофазового анализа и позволило установить, что глуше-

ние покрытий осуществляется только за счет кристаллизации.

Изучение структуры покрытий с различным содержанием циркосила показало, что наиболее полная и равномерная кристаллизация циркона происходила при содержании в глазури 10 % циркосила, которым вводится 6,2 %  $ZrO_2$ . Повышение содержания циркосила с 10 % (6,2 %  $ZrO_2$ ) до 15 % (9,3 %  $ZrO_2$ ) приводило к уменьшению количества кристаллических образований в глазурном слое примерно с 40 до 7 % соответственно, о чем свидетельствуют электронно-микроскопические снимки (рис. 2).

В глазурях первого сечения установлено наличие крупных кристаллов  $\alpha$ -кварца, имеющих форму, близкую к призматической. Размеры кристаллов составляют до  $5 \times 2$  мкм, однако их содержание не превышает 5 – 7 % от общего количества кристаллической составляющей. Кристаллическая фаза в основном представлена мелкими изометрическими кристаллами циркона, размеры которых колеблются от 0,1 до 0,4 мкм, и

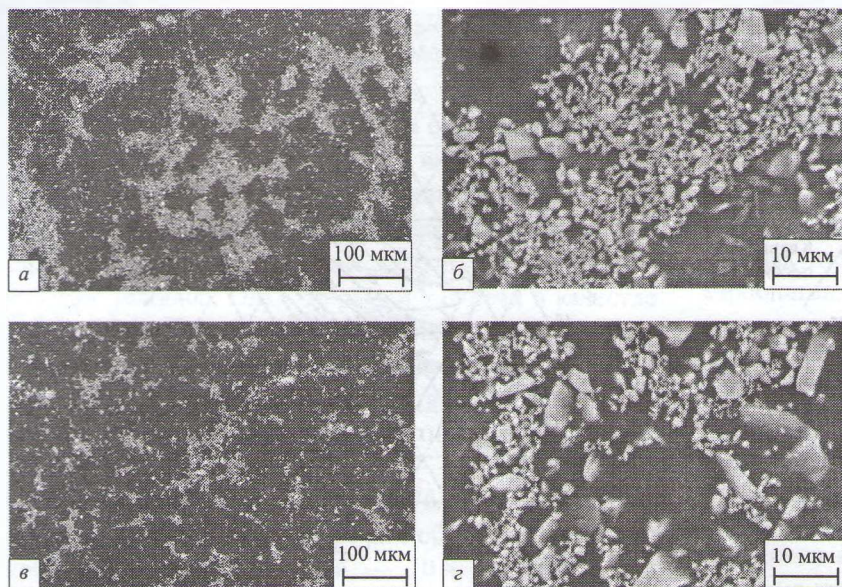


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ( $\times 200$ ) поверхности глазурных покрытий при содержании циркосила 10 % (а, б) и 15 % (в, г)

именно они определяют степень заглушенности поверхности. В глазурях третьего сечения несмотря на аналогичную форму образования кристаллы более крупные и их содержание значительно меньше. Так, размеры крупных кристаллов составляют  $10 \times 3$  мкм, мелких —  $0,2 - 0,5$  мкм, причем относительное количество крупных кристаллов повышается до 10 – 12 % от общего количества кристаллической фазы. В данном сечении формируются полуматовые покрытия, что, очевидно, обусловлено значительным отражением света гранями крупных кристаллов и наличием наколов.

Уменьшение степени заглушенности покрытий при увеличении содержания циркосила в глазурях объясняется, вероятно, тем, что происходит повышение вязкости расплава, которое ведет к снижению его кристаллизационной способности. Следует отметить, что скорость роста кристаллов определяется диффузией ионов циркония из расплава. У  $ZrO_2$  наблюдается одно из наиболее высоких значений коэффициента диффузии, что вызвано наличием большого количества вакансий ионов кислорода. По мере повышения вязкости и плотности расплава скорость диффузии значительно замедляется, что приводит к уменьшению степени кристаллизации [5]. Данный вывод подтверждается исследованиями распределения и концентрации химических элементов в структуре глазурных покрытий. Анализ элементного состава образцов осуществляли по спектрам характеристического излучения. Качественный состав образцов определяли по положению К-линии на анализируемом спектре, а количественный — по интенсивности этих линий.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что у покрытий с высокой степенью заглушенности

почти весь вводимый посредством циркосила цирконий концентрируется в кристаллической фазе, а его содержание в стекловидной фазе не превышает 2 %. По мере снижения степени заглушенности глазурей количество циркония в стекловидной фазе увеличивается и достигает 16 %.

Предполагается следующий механизм глушения глазурей. Диоксид циркония в процессе плавления, очевидно, растворяется в силикатном расплаве и при его охлаждении вновь выделяется в виде кристаллов циркона  $ZrSiO_4$ .

Установлено, что глазури первого сечения, содержащие более 20 % мела, не обеспечивают требуемой термостойкости: при двукратном кипячении в 50%-ном растворе хлорида кальция на образцах обнаружен цек, что связано с ростом ТКЛР покрытий за счет увеличения содержания  $CaO$ . При повыше-

нии количества циркосила до 12,5 и 15,0 % (второе и третье сечения) все составы являются термически стойкими, что объясняется уменьшением ТКЛР покрытия и соответствия его значений ТКЛР керамической основы. Это достигается путем увеличения содержания  $ZrO_2$  в стеклофазе.

Исследование химической стойкости глазурных покрытий, определяемой путем выдержки образцов в течение 1 ч параллельно в трех растворах: в 20%-ной  $H_2SO_4$ , 20%-ной  $HCl$  и 5%-ном  $KOH$ , показало соответствие глазурей всех серий требованиям, предъявляемым ГОСТ 15167–93.

Таким образом, глушенные глазури, не содержащие вредных веществ (углекислого бария, цинковых белил), можно использовать для декорирования санитарных керамических изделий. Комплексным исследованием физико-химических свойств покрытий установлена оптимальная область первого сечения глазурных составов с содержанием циркосила 10 %, обеспечивающая соответствие качества глазурей требованиям нормативно-технической документации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бъчваров С., Стефанов С. Глазури за керамични изделия. — София: Техника, 1985. — 302 с.
2. Воеводин В. И. Нефритованная глухая глазурь для санитарных керамических изделий // Стекло и керамика. — 2000. — № 7. — С. 14 – 16.
3. Носова З. А. Циркониевые глазури. — М.: Стройиздат, 1973. — 192 с.
4. Канаев В. К. Новая технология строительной керамики. — М.: Стройиздат, 1990. — 264 с.
5. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. — М.: Стройиздат, 1970. — 539 с.
6. Левицкий И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. — Минск: Изд-во БГТУ, 1999. — 394 с.
7. Антен А. А. Химия стекла. — Л.: Химия, 1974. — 351 с.