

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РБ

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

Несмотря на значительное количество применяемых в производстве керамических изделий глушенных глазурей, задача синтеза новых покрытий остается по-прежнему актуальной. Циркониевые фриттованные легкоплавкие глазури нашли широкое применение в производстве керамических плиток, печных изразцов, майоликовых изделий бытового назначения, архитектурных и других керамических изделий.

Особенностью синтеза покрытий, предназначенных для бытовой керамики, контактирующей с пищевыми продуктами, является обеспечение высоких показателей термостойкости при сниженном содержании щелочных оксидов, исключение из состава токсичных свинец-, фтор-, цинки барийсодержащих компонентов, сохранение необходимой химической стойкости составов. Практические составы глазурей содержат 20-26% (здесь и далее массовое содержание) B_2O_3 , высокая стоимость и острая дефицитность борного сырья обуславливает разработку составов глазурей с пониженным содержанием B_2O_3 , что явилось целью исследования. Для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, задача состоит в обеспечении миграции бора в количествах, не превышающих 4мг/л при кипячении в 4%-ном растворе уксусной кислоты в соответствии с требованиями республиканского стандарта. Разработка глазурей велась на основе системы $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, где $R_2O-(Na_2O+K_2O)$ и $RO-(CaO+MgO)$. Количество основных оксидов в составах глазурей составляло, в зависимости от назначения покрытия, B_2O_3 , 10-18%, ZrO_2 7-7,5, SiO_2 47-50.

В процессе синтеза выполнены значительные исследования по максимальному использованию в глазурях минерального сырья РБ. Для введения оксидов типа RO использовался доломит месторождения

“Руба” Витебской обл. и мел березовского и волковыского месторождений. Основная доля SiO_2 вводилась песком кварцевым Гомельского ГОКа, Al_2O_3 и SiO_2 обогащенным каолином месторождения “Ситница”.

Варка стекол осуществлялась в тиглях емкостью 1,0 л в газовой печи открытого пламени при температуре 1350-1400°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5-1,7 часа до получения однородной стекломассы без видимых по пробе на нить и лепешке включений непроваренной шихты и воздуха.

Приготовление глазурных суспензий производилось мокрым помолком составляющих с введением сверх 100% фритты глины огнеупорной марки ВГО-2 в количестве 4-5%. Нанесенные методом полива и окунания, глазури подвергались утильному обжигу в температурном интервале 650-1000

Для исследования влияния температурно-временных факторов на формирование качества и свойств покрытий обжиг глазурей осуществлялся с выдержкой при максимальной температуре 10, 15 и 30 мин. по скоростным режимам обжига и 1 ч., 1 ч. 30 мин., 2 ч. и 2 ч. 30 мин. по замедленным режимам термообработки. В процессе термообработки обнаруживалось изменение фактуры покрытий от блестящей до полуматовой и матовой. В интервале температур 850-1050°C с выдержкой при максимальной температуре от 10 мин. до 2 ч. отмечается качественное глазурное покрытие высокой степени белизны и различной фактуры. Термообработка при скоростных режимах обжига и выдержке при максимальной температуре от 10 до 45 мин. обеспечивает в оптимальном интервале температур блестящее покрытие, блеск его составляет 65-72%, белизна 83-86%. При увеличении продолжительности термообработки 1 ч покрытие становится полуматовым и матовым, блеск находится в пределах 25-38%, сохраняя высокую белизну покрытия 84-85%. В интервале оптимальной температуры матовое покрытие, бархатистое с блеском 23-29% и белизной 81-84% формируется при продолжительности термообработки свыше 1 ч. 30 мин. в интервале оптимальных температур. Дальнейшее увеличение продолжительности термообработки в течение 2-х часов и 2 ч. 30 мин. существенного повышения матовости и белизны не вызывает, отмечается вскипание и наколы глазурного слоя, снижающие качество покрытия.

Дальнейшее изучение физико-механических характеристик произ-

водилось по стандартным методикам и их значения для оптимальных составов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование показателей	Значения	
	бытовая керамика	облицовочная плитка
Температура варки фритты, °С	1350-1400	1350-1400
ТКЛР покрытия, 10^{-7} град ¹	47-52	52--56
Белизна покрытия при температуре обжига, °С: 950	68-75	81-85
1000	65-71	
Блеск глазури, %	70-72	25-72
Микротвердость, МПа	6820-7200	6710-6813
Температурный интервал обжига, °С	960-980	820-850
Термостойкость, циклов	8-10	-
Термостойкость, °С	-	более 180
Миграция бора в 4%-ный раствор уксусной кислоты после кипячения в течение 30 мин. образцов, обожженных при: 960-980° С	0,45-3,5	-
10000-1020° С	0,25-0,6	-
Плавкость глазури, °С: начало оплавления	720-740	710-720
образование полусферы	770-790	750-770
растекание	880-890	870-890

Анализ результатов исследований показывает высокие физико-механические, эксплуатационные и декоративные характеристики глазури и их соответствие требованиям стандартов, касающихся различных видов изделий.

Изучение структуры и фазового состава глазури осуществлялся методами рентгено-фазового анализа, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. На рис. 1 приведены кривые относительного содержания кристаллических фаз в покрытиях, наплавленных по указанным выше температурно-временным режимам. Кривые построены по данным измерения интенсивности наиболее характерных линий на диф-

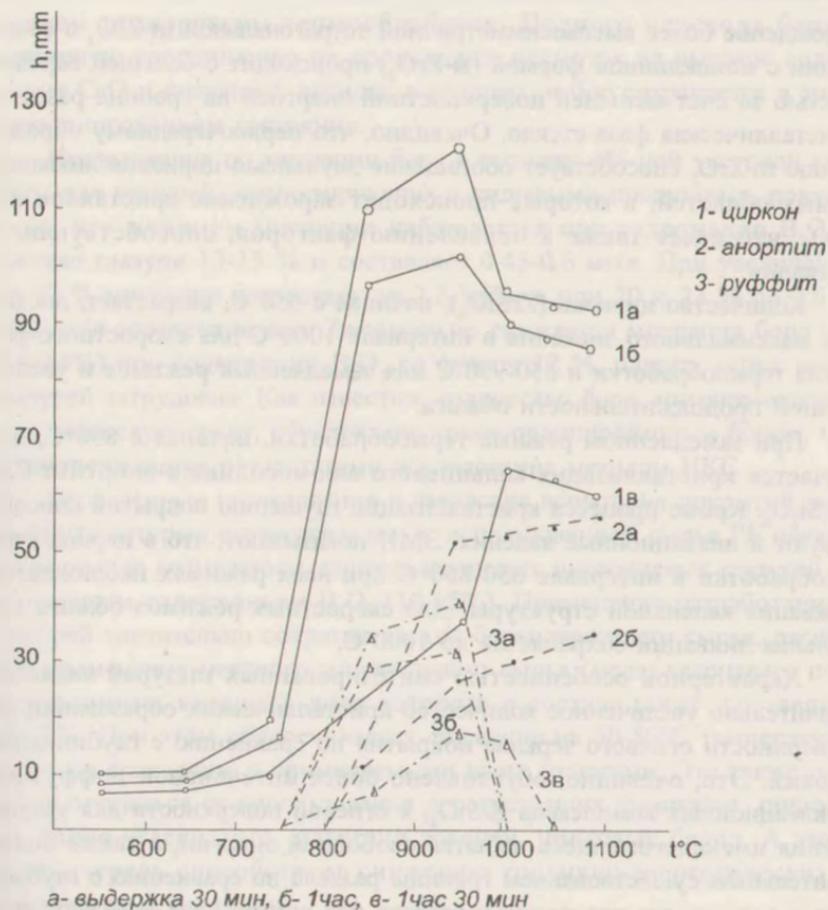


Рис. 1. Кривые относительного содержания кристаллических фаз в покрытиях.

рактограммах указанных фаз, выполненных в одинаковом режиме для всех образцов на установке ДРОН 1,5. Установлено, что в интервале 750-950°C отмечается кристаллизация тетрагонального диоксида циркония- руффита ($m\text{-ZrO}_2$). Его количество достигает максимума при термообработке по ускоренным режимам при 950°C, по замедленным -- в интервале 850-950°C, а затем количество его резко снижается и не фиксируется при 1050 и 1000°C соответственно. Такое первоочередное

зарождение более высокосимметричной тетрагональной $m\text{-ZrO}_2$ в сравнении с моноклинной формой ($m\text{-ZrO}_2$) происходит с большей вероятностью за счет меньшей поверхностной энергией на границе раздела кристаллическая фаза-стекло. Очевидно, что первоочередному образованию $m\text{-ZrO}_2$ способствует обогащение двуокисью циркония ликвационных областей, в которых происходит зарождение кристаллов $m\text{-ZrO}_2$, что ведет также к ослаблению факторов, способствующих ликвации.

Количество циркона (ZrSiO_4), начиная с 650°C , возрастает, достигая максимального значения в интервале 1000°C для скоростного режима термообработки и $850\text{-}950^\circ\text{C}$ для замедленных режимов и увеличенной продолжительности обжига.

При замедленном режиме термообработки, начиная с 850°C , отмечается кристаллизация кальциевого алюмосиликата-анортита $\text{Ca-Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Кроме процесса кристаллизации глушению покрытий способствуют и ликвационные явления. ЭМИ показывают, что в период термообработки в интервале $650\text{-}850^\circ\text{C}$ при всех режимах наблюдается ликвация капельной структуры. Для скоростных режимов обжига капельная ликвации сохраняется до 1000°C .

Характерной особенностью синтезированных глазурей является значительно увеличенное количество кристаллических образований на поверхности огневого зеркала покрытия по сравнению с глубинными слоями. Это, очевидно, обусловлено более интенсивной диффузией нуклеационных комплексов ZrSiO_4 , к огневой поверхности для уменьшения имеющегося здесь избытка свободной энергии, а также более длительным существованием границы раздела по сравнению с глубинными слоями, где поверхности раздела фаз внутри слоя исчезают еще до конца обжига из-за процессов спекания и плавления фритты и удаления газовой фазы. Особенно заметно это различие для скоростного режима обжига. При более длительной выдержке имеется, очевидно, достаточно времени, чтобы по мере накопления нуклеационных комплексов циркона на огневом зеркале покрытия происходил дальнейший рост кристаллов, что обуславливает их расположение по слою глазурного покрытия более равномерно.

ИК-спектроскопическое исследование подтверждает существование групп (VO_3), наличие же групп (VO_4), очевидно, растет с увели-

чением температуры термообработки. Полного перехода бора в четверную координацию не происходит, несмотря на высокое содержание СаО и щелочных оксидов в составах, и бор сохраняется в трехкоординированном состоянии.

Исследования по миграции бора в вытяжку 4%-ной уксусной кислоты для глазурей, контактирующих с пищевыми продуктами, показывают, что минимум миграции наблюдается при содержании B_2O_3 в составе глазури 13-15 % и составляет 0,45-0,6 мг/л. При увеличении до 17 % миграция возрастает до 2,8-3,5%, а при 20 и 23 % до 7,0, и 11,0 мг/л соответственно. Значительно снижается миграция бора (до 0,3-0,4%) при содержании B_2O_3 во фритте 12 %, однако, варка таких глазурей затруднена. Как известно, количество бора, мигрирующего в уксуснокислую среду, обусловлено трехкоординированным бором, что и подтверждается результатами исследования методом ИКС.

Проведенные исследования и заводские испытания покрытий, варка фритт которых осуществлялась с использованием сырья РБ показали реальную возможность синтеза глушенных циркониевых глазурей со сниженным содержанием B_2O_3 (10-15%). Применение разработанных глазурей значительно сократит расход борсодержащего сырья, расширит применение местного минерального сырья (мела, кварцевого песка, доломита, каолина), доля которого в составе шихт составляет 58-72%. При этом обеспечивается снижение на 30-50°C температуры варки по сравнению с применяемыми ныне составами. Это также позволит отказаться от использования дорогостоящих химикатов: глинозема, бария углекислого, магнелии жженой, цинковых белил. А это в свою очередь способствует снижению топливно-энергетических и транспортных расходов.

Промышленные испытания на ОАО "Керамин" и ОАО "Белхудожкерамика" показали перспективность применения разработанных глазурей в производстве керамических изделий различного назначения.

770558

