

ЛИКВИРУЮЩИЕ ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГЛАЗУРИ

Снижение расхода применяемых при синтезе глушенных глазурей в качестве глушителей цирконий- и цинксодержащих компонентов является весьма актуальной задачей импорто- и ресурсосбережения.

Исследования последних лет показывают возможность усиления степени глушения глазурных покрытий за счет активизации ликвационного фазового разделения. Задача эта при всей актуальности сложна, т.к. заглушенные за счет ликвационного разделения глазури очень чувствительны к режимам обжига и не всегда обеспечивают стабильность глушения.

Систематические исследования глазуροобразующих боросиликатных систем показали, что наиболее активно ликвационные процессы протекают в системе $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Синтезированы стекла данной системы, в составах которых содержание CaO и B_2O_3 изменялось в пределах 5-35 и 5-20 мол.% соответственно. Исследовались сечения системы с постоянным содержанием Na_2O (5 и 7,5 мол.%) и MgO (2,5 и 5 мол.%).

При наплавлении глазурных покрытий на основе опытных стекол в интервале температур 700-1050 °C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч обеспечивается формирование покрытий различной степени заглущенности и фактуры: блестящих, матовых и полуматовых. Фактура покрытий определяется в первую очередь содержанием CaO . Блестящие глушенные покрытия формируются в области составов с содержанием 10-20 мол.% CaO . С ростом содержания CaO показатели блеска снижаются, наплавленные покрытия имеют матовую фактуру: от бархатистой до каменной.

Электронно-микроскопическое исследование блестящих покрытий и покрытий шелковистой матовости, наплавленных в интервале 950-980 °C в течение 1 ч, показало, что глушение обусловлено только ликвационными процессами. Блестящие глазури имеют ликвационную структуру капельного, с размерами капель 0,2-0,4 мкм, и двухкаркасного типов. С повышением количества CaO до 20 мол.% и некотором увеличении содержания B_2O_3 характер ликвации резко изменяется: двухкаркасный тип ликвации становится преобладающим. Структура полуматовых покрытий свидетельствует о начальных этапах кристаллизации, которая вследствие малых размеров кристаллов не фиксируется рентгенофазовым анализом.

В покрытиях каменистой матовости (содержание CaO свыше 25 мол.%) имеются кристаллические образования размером от 0,2-0,5 до 5-7 мкм. Рентгенофазовый анализ устанавливает наличие волластонита и α -кристобалита.

Качественные характеристики ликвирующих покрытий очень чувствительны к температурным режимам обжига: перепады температур, составляющие более 20°C , вызывают изменение степени заглуженности. Эти колебания составляют 5-7 % при общем значении показателя белизны 65-72 %, следствием чего является разнотон покрытий. Использование данных глазурей в условиях промышленного производства требует строгой выдержки температурного режима, особенно на стадии охлаждения.

С целью улучшения разлива и повышения степени глушения покрытий было проведено модифицирование составов оптимальной области частичной заменой Na_2O на K_2O и введением ZrO_2 в количестве до 3 мол.% сверх 100 %. Введение небольших добавок глушителя позволило стабилизировать качественные характеристики глазурей. По данным электронной микроскопии, глубинные и средние слои покрытий модифицированного состава имеют ликвационную структуру двухкаркасного типа с явлениями вторичной ликвации. На поверхности огневого зеркала имеются отдельные единичные кристаллы, принадлежащие, очевидно, циркону, который вследствие малых размеров кристаллов не идентифицируется методом РФА.

В результате исследований синтезированы ликвирующие глазурные покрытия, характеризующиеся следующими основными показателями: оптимальная температура обжига 920°C ; ТКЛР $(48,7-54,3) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$; термостойкость не менее 170°C ; белизна 72-76 %; блеск 62-65 %. Следует отметить, что стабильность глушения ликвирующих глазурей обеспечивается при длительных режимах обжига и они рекомендуются для декорирования изразцов, изделий бытовой и художественной керамики, характеризующихся повышенной пористостью (21-24 %).

Составы ликвирующей глазури отличаются существенно более низким содержанием ZrO_2 (1,5-2 мол.% против 5-7 мол.%) в известных промышленных составах и отсутствием оксида цинка. Основу шихтового состава данных глазурей составляют местные сырьевые материалы: доломит, мел, песок.

Глушение данных глазурей обеспечивается способностью двухвалентных катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+}) активизировать фазовое разделение стекол на две стекловидные фазы, имеющие различные показатели преломления. Максимальная степень заглуженности обеспечивается при размерах ликвационных капель 0,5-0,7 мкм.