

лит также улучшить качественные показатели керамических материалов на их основе. Увеличение дисперсности и пластичности глин, снижение воздушной линейной усадки и коэффициента чувствительности к сушке способствуют сокращению цикла сушки изделий, снижению процента брака сушки, активизации процесса спекания и снижению температуры обжига изделий, а также повышению прочности полуфабриката и готового изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнберг С.Н., Власов А.С., Скрипник В.П. Обработка глины силикатными бактериями // Стекло и керамика. – 1980. – № 8. – С. 14–16.
2. Структурообразование глинистых дисперсий, обработанных силикатными бактериями / С.Н. Вайнберг, А.С. Власов, В.П. Скрипник и др. // Стекло и керамика. – 1981. – № 9. – С. 17–19.
3. Биотехнология в керамической промышленности / В.В. Баранов, С.Н. Вайнберг, А.С. Власов и др. // В кн.: XIV Конференция силикатной промышленности и науки о силикатах. – Будапешт. – Т.4. – С.125–130.
4. Исследование влияния биообработки на свойства глиносодержащих дисперсных систем / Е.М. Дятлова, Р.М. Маркевич, Е.С. Какошко и др. // Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология неорганических веществ. 2002. – Вып. X. – С. 168–174.
5. А.с. 1167168 СССР, МКИ С 04 В 33/04. Способ подготовки массы для строительной керамики /Е.Я. Виноградов, В.П. Скрипник, С.Н. Вайнберг, А.И. Бердеников (СССР). –№ 3655204/29-33; Заявл. 23.09.83; Оpubл. 15.07.85 // Изобретения в СССР и за рубежом. –1985. – №26. – С.34.
6. Выделение из местного сырья бактерий, способных к разложению силикатов / Р.М. Маркевич, Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, М.В. Крепская // Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология органических веществ. 2002. – Вып. X. – С.25–28.
7. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

УДК 666.295

И.А. Левицкий, профессор; А.Н. Морева, инженер

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛАЗУРНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



The article present results of a study in the field of glass compositions to develop mat glaze coatings. The main properties of synthesized glaze coatings have been studied. Received mat glazes are intended for decoration of ceramic products for household purposes.

В настоящее время для декорирования керамических изделий большим спросом пользуются матовые и полуматовые глазурные покрытия с шелковистой фактурой поверхности. Возможность получения такой фактуры обеспечивает ряд преимуществ в отношении декоративно-эстетических характеристик и позволяет расширить ассортимент изделий.

В керамической промышленности основная часть матовых глазурей характеризуется применением токсичных сырьевых материалов, используемых в качестве исходных компонентов для варки фритт: ZnO , BaCO_3 , фторидов и других, что исключает возможность их применения при декорировании изделий хозяйственного назначения.

Наряду с этим в патентно-информационной литературе имеются немногочисленные составы матовых глазурей, использование которых ограничено производством керамических облицовочных плиток с характерным для них скоростным режимом обжига.

Данные исследования проводились с целью выявления возможности получения матовых глазурей на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которые могут использоваться для декорирования изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Процесс формирования матовых покрытий изучался рядом исследователей. Автором [1] установлено, что матовая поверхность глазурей, содержащих кристаллы волластонита, диопсида, геленита, кристобалита и других фаз, 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. Доказано также, что для обеспечения матовости покрытия требуется высокая концентрация кристаллов небольших размеров. Последнее особенно важно, так как глазури с крупными кристаллами отличаются шероховатой поверхностью [2].

Группа ученых, занимавшаяся разработкой малоборных матовых глазурей [3], пришла к выводу, что матовую поверхность глазурных покрытий обуславливает высокое содержание кальция и магния.

Сотрудниками НИИСтройкерамики [4] исследовалась система $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с целью разработки матовых глазурей, глушение в которых осуществляется в результате ликвационных явлений в стеклах с последующим развитием кристаллизационных процессов и выделением в интервале оптимальных температур ($950-1000^\circ\text{C}$) волластонита, кристобалита и диопсида. Полученные покрытия предназначены для облицовочных плиток.

В настоящей работе исследование проводилось в следующих 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 связано с необходимостью согласованности термического коэффициента линейного расширения синтезируемых глазурных покрытий с керамической основой. Из литературных источников [5–7] известно, что добавка Al_2O_3 в количестве 2–5% не должна увеличивать вязкость и препятствовать кристаллизации стекловидных покрытий. Кроме того, при вторичной термообработке, во время обжига покрытий, присутствие Al_2O_3 в таком количестве способствует частичному подавлению процессов фазового разделения, что обеспечивает тонкодисперсную кристаллизацию покрытий, характерную для глазурей шелковистой матовой фактуры. На основании этого количество вводимого Al_2O_3 составило 3%. 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: песок кварцевый Гомельского ГОКа, сода кальцинированная техническая, кислота борная, мел волковысский, глинозем технический и оксид магния в виде чистого реактива. Стекла варилась в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 0,25 л в течение 6–6,5 ч. Максимальная температура варки – $1450-1530^\circ\text{C}$ 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 повышением содержания модифицирующей добавки

MgO в количестве от 2,5 до 10% возростала 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, диопсида и кварца.

Изучение кристаллизационной способности стекол проводилось путем их термообработки в градиентной печи в интервале температур 670–1050°C с экспозицией в течение 1 ч.

В ходе эксперимента установлено, что большинство стекол системы кристаллизуется, 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%.

Исследование структуры стекол методом электронной микроскопии показало, что 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 тепловой предысторией образца. Выдержка одного и того же образца при более высоких температурах приводит к образованию капельной структуры, а более низких – двухкаркасной.

В процессе изучения 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. Для процесса фазового разделения в исследуемых стеклах характерны следующие особенности: размеры более крупных областей неоднородностей, образовавшихся в результате первичного расслаивания, растут с увеличением продолжительности прогрева, размеры мелких капель при этом изменяются в меньшей степени.

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

Дифференциально-термический анализ исследуемых стекол выявил наличие двух расположенных рядом эндотермических эффектов, характерных для ликвидирующих стекол, в интервале температур 800–625°C.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в стеклах, содержащих 10% MgO, термообработанных при температуре 950°C в течение 45 мин, формируются следующие фазы: диопсид, волластонит и небольшие количества кварца.

Исходя из результатов изучения процесса стеклообразования и кристаллизационной способности синтезированных стекол были выбраны наиболее перспективные области составов для дальнейших исследований. На основе опытных стекол получены глазурные суспензии путем их мокрого помола в лабораторной мельнице до остатка на сите №0063 в количестве 0,5–0,7%, которые были нанесены на черепок майоликовых изделий с последующим обжигом при температуре 950°C и выдержкой в течение

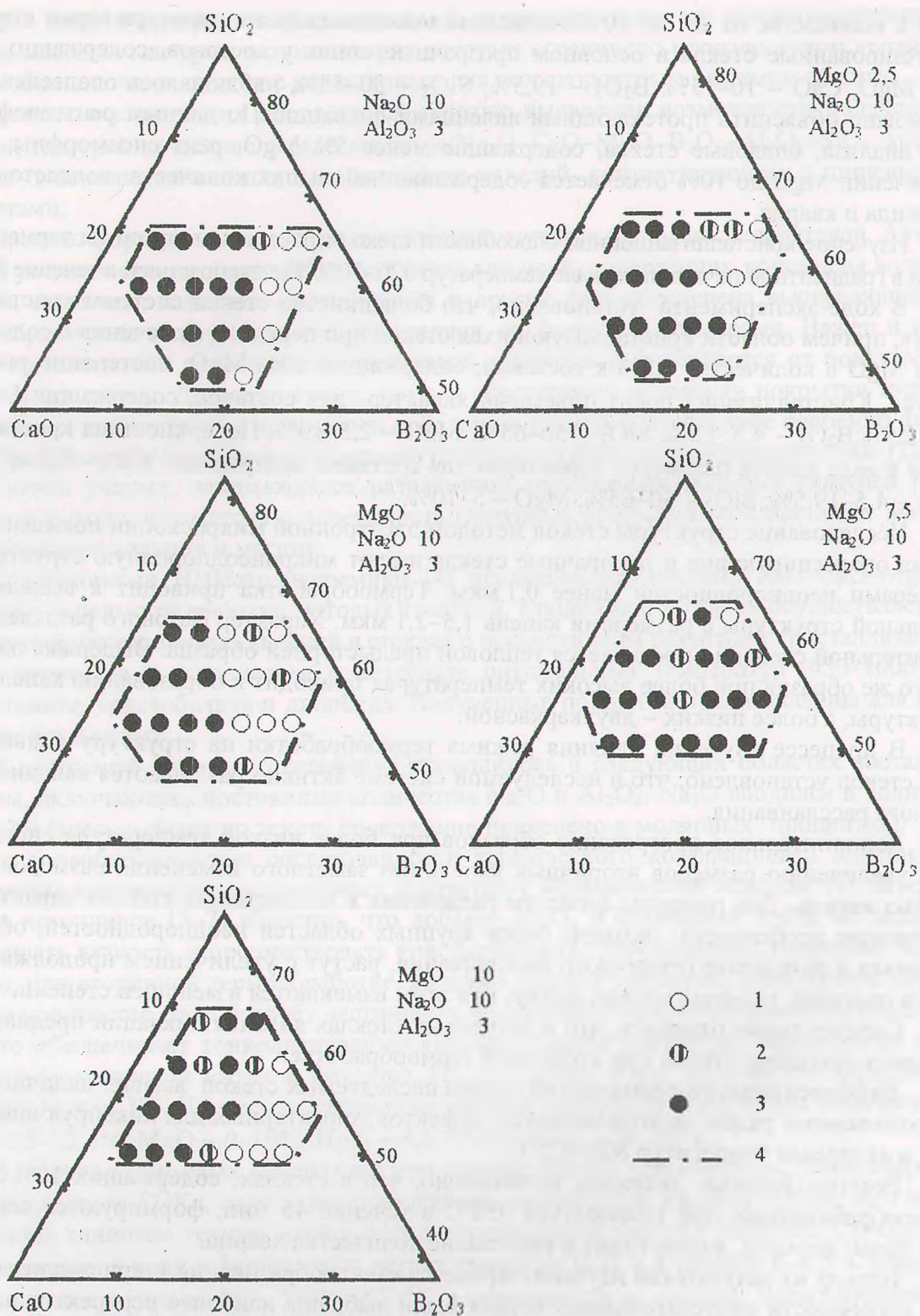


Рис. Результаты наплавления опытных глазурей при 950°C: 1 – блестящие покрытия; 2 – полуматовые покрытия; 3 – матовые покрытия; 4 – область изученных составов

45 мин. В зависимости от химического состава глазури поверхность покрытий изменяется от гладкой с незначительным блеском до матовой шероховатой. Блеск глазурей составил 25–40%, значения термического коэффициента линейного расширения 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 постепенно 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 соответствуют области, включающей, %: 2,5–15 CaO; 7–19,5 B₂O₃; 50–65 SiO₂. По-видимому, здесь обеспечено наиболее благоприятное соотношение компонентов для образования мелких кристаллов диопсида и волластонита. Область оптимальных составов глазурей, содержащих 10% MgO, несколько уже и ограничивается следующим содержанием оксидов, %: CaO – 2,5–15; B₂O₃ – 4,5–14,5; SiO₂ – 50–65, что иллюстрирует приведенный рисунок.

Следует также отметить, что наиболее качественные покрытия получены на основе стекол, которые при выдержке в температурном интервале 950–1050°C либо кристаллизуются в виде тонкой пленки, либо ликвируют и имеют тонкодисперсную структуру.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что фактура и качество матовых покрытий очень чувствительны к изменению химического состава исходного глазурного стекла.

Данные рентгенофазового анализа покрытий, содержащих 7,5% и 10% MgO, говорят о наличии в качестве основной кристаллической фазы диопсида. Судя по возрастающей интенсивности соответствующих дифракционных максимумов количество диопсида растет с увеличением содержания MgO.

В результате исследования установлена принципиальная возможность получения матовых глазурей, представляющих практический интерес для производства керамических изделий бытового назначения. Температурный интервал наплавления покрытий находится в довольно широком интервале и составляет 950–1000°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Носова З.А. Циркониевые глазури. – М.: Стройиздат. – 1965. – 192 с.
2. Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. – Мн.: БГТУ, 1999. – 396 с.
3. Сахарова Н.А., Голик Е.М. Безборные и малоборные глазури для керамических плиток. В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. – Рига, 1969. – С. 183–189.
4. Туник Т.М., Кошляк Л.Л., Грум-Гржимайло О.С. Глухие бесциркониевые глазури // Стекло и керамика. – 1981. – № 12. – С.17–18.
5. Штейнберг Ю.Г., Тюрн Э.Ю. Стекловидные покрытия для керамики. – Л.: Стройиздат, 1989. – 193 с.
6. Тонкая микроструктура и свойства ликвирующих глазурей для майолики / Ю.Г. Штейнберг, Э.Н. Тюрн, В.А. Березовская, Г.И. Ковалев // Стекло и керамика. – 1974. – №7. – С. 25.
7. Журавлев Г.И. Химия и технология термостойких неорганических покрытий. – Л.: Химия, 1975. – 200 с.