

ЛЕГКОПЛАВКИЕ МАТОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМИКИ

В последние годы более высоким спросом пользуется керамика как строительного, так и бытового назначения с матовой глазурованной поверхностью. Применение матовых глазурей позволяет обогатить и расширить цветное решение при декорировании керамических изделий, дает возможность обновить ассортимент выпускаемой продукции и использовать для керамической основы местное глинистое сырье. Кроме того, увеличение количества кристаллических фаз, благодаря чему обеспечивается матовость покрытий, способствует улучшению эксплуатационных характеристик изделий.

Цель настоящей работы – получение качественного глазурного покрытия шелковисто-матовой фактуры. При разработке матовых глазурей одной из основных задач является полное исключение или сокращение до минимума использования в качестве глушителей вредных и дорогостоящих компонентов. Исследования показали, что это можно осуществить на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (где, $\text{RO} - \text{MgO}, \text{CaO}$) при условии кристаллизации волластонита или диопсида. Разработка велась в нескольких областях составов системы с постоянным содержанием Na_2O и Al_2O_3 , включающих до 10 мол. % MgO , 2,5–22,5 мол. % CaO , до 19,5 мол. % B_2O_3 , 50–65 мол. % SiO_2 .

Для исследования синтезированы стекла указанных составов. Пригодность для приготовления глазурей оценивали по способности образовывать при обжиге гладкое матовое покрытие. На основе глазурных стекол, большинство из которых кристаллизуется в температурном интервале 670–1050°C, синтезированы покрытия. Глазурь наносили на утильный черепок майоликовых изделий, характеризующийся водопоглощением 18–20% и значением ТКЛР $(72-78) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, образцы подвергали обжигу в электрических печах в температурном интервале 950–1000°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1ч. По результатам наплавления глазурей определены области формирования матовых покрытий в исследуемых сечениях системы. Установлено, что при увеличении содержания CaO и уменьшении количества B_2O_3 фактура матовых покрытий изменяется от полуматовой до шероховатой. Отсутствие цека на образцах позволяет предварительно судить о соответствии ТКЛР глазури и керамической основы.

Для дальнейших исследований были выбраны наиболее перспективные составы опытных глазурей, формирующих качественные

матовые покрытия. Изучены такие характеризующие их свойства, как блеск, белизна, температурный коэффициент линейного расширения, микротвердость, термостойкость и их зависимость от состава.

Определение ТКЛР опытных составов проводилось в температурном интервале 20–400°C на кварцевом dilatометре. Значения ТКЛР исследуемых глазурей находятся в пределах $(62,2-75,7) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Зависимости ТКЛР от содержания отдельных компонентов имеют в основном линейный характер. Наблюдается уменьшение данного показателя с ростом содержания V_2O_5 и снижением количества CaO в составах, оксид кремния не оказывает существенного влияния на изменение ТКЛР. ТКЛР опытных глазурей понижается с повышением количества MgO , вводимого за счет CaO , что можно объяснить формированием кристаллической фазы и стеклофазы, обладающих более низкими значениями ТКЛР. Термостойкость глазурных покрытий в большой степени зависит от ТКЛР и составляет 180–280 °C. Микротвердость глазурных покрытий при оптимальной температуре обжига находится в пределах 5600–8330 МПа. В целом с ростом содержания CaO при замене V_2O_5 микротвердость возрастает. Отмечена тенденция повышения микротвердости с ростом соотношения $\text{MgO}:\text{CaO}$, что является закономерным, так как по мере увеличения содержания MgO интенсифицируются процессы кристаллообразования, о чем свидетельствуют данные РФА и электронной микроскопии. Формирующаяся при этом фаза диопсид имеет несколько большую твердость, равную 5,5–6 по шкале Мооса, в отличие от твердости волластонита, равной 4,5–5, количество которой постепенно уменьшается. Оксид кремния способен оказывать существенное влияние на данное свойство, увеличивая значения микротвердости покрытий, так как способствует упрочнению структурной сетки стекла и приводит к повышению твердости стекловидной матрицы.

В качестве показателей, характеризующих декоративные качества глазурных покрытий, используются блеск и белизна, значения которых составляют 16–40% и 52–72% соответственно. Зависимость этих свойств от состава имеет нелинейный характер, что обусловлено особенностями строения покрытий. С увеличением содержания CaO и MgO взамен V_2O_5 наблюдается тенденция снижения блеска покрытий и соответствующего повышения белизны, что можно объяснить увеличением степени кристаллизации благодаря введению указанных компонентов. Следует отметить, что блеск и белизна находятся в сложной зависимости от структуры и фазового состава сформированного покрытия.

Методами РФА и ЭМ установлено, что формирование матовой поверхности обусловлено кристаллизацией волластонита в покрытиях, содержащих до 2,5 мол. % MgO , волластонита и диоксида в покрытиях, содержащих от 2,5 до 10 мол. % MgO . Преобладание количества одной фазы над другой зависит от молярного соотношения MgO и CaO . Для глазурей, содержащих 7,5–10 мол. % MgO , характерно образование диоксида в качестве основной кристаллической фазы. Следует также отметить, что процессу кристаллизации в покрытиях предшествует ликвационное фазоразделение капельного типа в исходных глазурных стеклах. Фактура поверхности глазурей определяется характером их микроструктуры. Глазурным покрытиям шелковистоматовой фактуры свойственна мелкокристаллическая структура, образованная короткопризматическими и пластинчатыми кристаллами. Структура интенсивно матовых покрытий представлена более крупными кристаллами таблитчатой формы, достигающими в длину 10–40 мкм, и в виде призм средних размеров. Глушение достигается благодаря достаточно высокому содержанию кристаллических образований.

Таким образом, в результате исследования установлено, что на основе системы $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ возможно получение шелковисто-матовых глазурных покрытий при содержании 2,5–20 мол. % CaO и до 10 мол. % MgO . Матовость обусловлена кристаллизацией волластонита и диоксида в процессе обжига покрытий. Получению шелковисто-матовой фактуры способствует формирование мелкокристаллической структуры. Одновременно достигается повышение микротвердости и белизны глазурных покрытий. Блеск глазурей оптимальных составов составляет 16–40 %, белизна – 52–72 %, микротвердость – 5600–8330 МПа, термостойкость – 180–280°C, ТКЛР $(62,2-75,7) \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Полученные матовые глазури предназначены для декорирования майоликовых изделий бытового назначения, изразцов и декоративных элементов строительной керамики. Использование разработанных глазурей позволит повысить эффективность производства благодаря получению покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами, расширению ассортимента выпускаемой продукции и возможности исключить из состава дорогостоящие глушители.