

Особой оценки по качеству сырья заслуживают такие проявления каолинов, как Уктукское и Ньюксинское (Свердловская обл.), Юльевское, "Котлик", Неплюевское и "Летние хутора" (Челябинская обл.).

В Оренбургской области известны месторождения элювиальных каолинов, среди которых отмечены щелочные (микроклиновые); содержание щелочей достигает 5% при большом количестве окрашивающих оксидов (0,93 – 2,33%). Значительная часть каолинов Домбаровского месторождения, развитых по гранитам и гранитоиднейсам, по-видимому, также относится к щелочной разности.

УДК 666.295.5

МЕХАНИЗМ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В АВАНТЮРИНОВОЙ ГЛАЗУРИ

И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

Авантюриновыми называют глазури, содержащие микроскопические кристаллы, которые создают подобно природному минералу авантюрину специфический декоративный эффект мерцания — усиленный блеск при попадании световых лучей на поверхность изделий. Эффект мерцания этих глазурей обусловлен различием коэффициентов отражения света кристаллических вкраплений и собственно стекла и зависит от размера, формы, количества, расположения кристаллов и от угла наблюдения [1 – 3].

Исследования проводили в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Содержание основных компонентов стекла, на основе которых разрабатывались авантюриновые глазури, следующее (здесь и далее молярное содержание, %): 10,0 – 12,5 Na_2O , 5,0 – 10,0 CaO , 15,0 – 25,0 B_2O_3 , 2,5 – 5,0 Al_2O_3 , 40,0 – 50,0 SiO_2 . Увеличенное содержание Na_2O и CaO , суммарное количество которых составляет 15 – 22%, и 15 – 25% B_2O_3 , должно обеспечить снижение вязкости исследуемых стекол. Оксид железа вводили из расчета 10 – 15% как при варке фритты, так и в состав прозрачного стекла при помеле.

Железосодержащие стекла характеризовались пониженной температурой варки (1300 – 1350°C) по сравнению с температурой варки прозрачных стекол — 1400°C. Это объясняется, очевидно, тем, что часть оксидов железа входит в структурную сетку стекла в виде тетраэдров $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$, и так как сила связи $\text{Fe} - \text{O}$ меньше, чем связи $\text{Si} - \text{O}$, процессы стеклообразования идут при более низких температурах. Кроме того, значительная часть ионов железа, особенно в двухвалентной форме, является модификатором и оказывает разжижающее действие на расплав стекла. Вязкость исследованных стекол при температуре 950°C составляет $(2,0 \dots 2,5) \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Для выявления щелочных каолинов перспективны также Верхне-Ушкотинская гранитная интрузия, характеризующаяся широким развитием мощной (10 – 40 м) коры выветривания, и северная часть Джарбутакского гранитного массива.

Из известных проявлений заслуживают внимания Киембаевское, Шильдинское, Лиманское и Подольское, каолины которых развиты по гранитам.

Таким образом, Средний и Южный Урал в ближайшей перспективе может стать сырьевой базой комплексного сырья для производства тонкой керамики.

Цель настоящих исследований — определить условия получения авантюринового эффекта при наплавлении глазурных покрытий на основе синтезированных стекол. Поскольку процессы фазового разделения в стекловидных покрытиях наиболее интенсивно протекают при их охлаждении, стекла исследовали методом ДТА в режиме нагрев – охлаждение с варьированием скорости охлаждения. На рис. 1 приведены характерные термограммы железосодержащих стекол и композиций фритта – оксид железа. На кривых ДТА в режиме нагрева имеются эндоэффекты в области 545 – 570°C, связанные с размягчением стекла. В режиме охлаждения при часовой выдержке в зоне максимальных температур на термограммах железосодержащих стекол появляются максимумы экзоэффектов при температурах 980 – 950°C. На термограммах композиций фритта – оксид железа экзоэффекту с максимумом

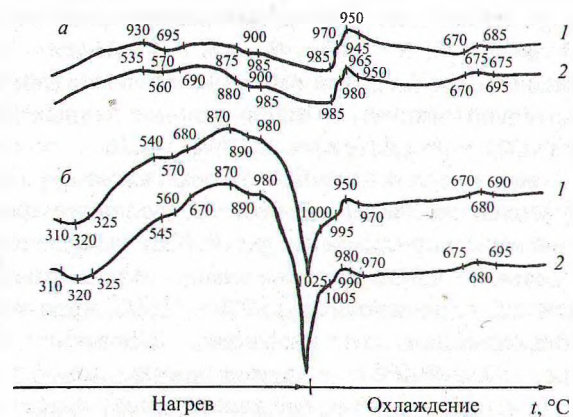


Рис. 1. Кривые ДТА исследуемых железосодержащих стекол (а) и их аналога, состоящего из фритты и Fe_2O_3 (б)
1 и 2 — молярное содержание Fe_2O_3 10 и 15% соответственно

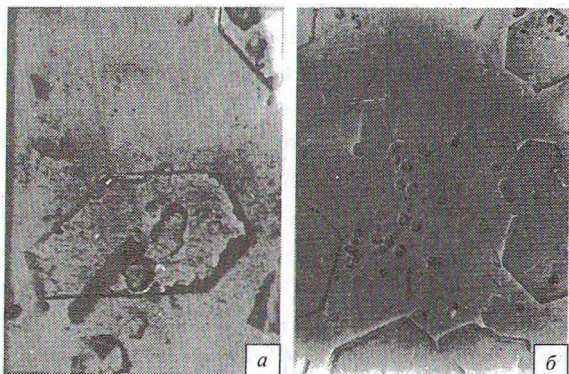


рис. 2. Электронно-микроскопические снимки глазурного покрытия, термообработанного по оптимальному режиму
 а б — молярное содержание Fe_2O_3 15 и 10% соответственно

и 980°C предшествует эндоэффект с минимумом и 1025°C . При дальнейшем охлаждении образцов гистрируется экзоэффект небольшой интенсивности максимумом при 680°C . Следует отметить, что интенсивность эндо- и экзоэффектов существенно зависит скорости охлаждения и максимальна при $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Появление экзоэффектов на кривых ДТА, полученных в режиме охлаждения, свидетельствует о протекании кристаллизационных процессов. На основании термографического анализа установлено, что образуются кристаллы представлены двумя типами пластинчатого габитуса: первый тип — гексагональные и тригональные кристаллы, реже тригональные; второй тип — призматические или таблитчатые.

Кристаллы первого типа идентифицируются как латит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, расчетные параметры элементарной ячейки которого составляют $a = b = 0,502$, $c = 1,376$ нм. Клонение рассчитанных данных от справочных [4] свидетельствует о некотором искажении кристаллической решетки выделяющихся кристаллов.

Показатель преломления гематита вследствие малых размеров кристалла определить не удалось. Кристаллы полупрозрачны, оптически отрицательны. Цвет лиффе — красновато-коричневый.

Второй тип кристаллов можно идентифицировать: фаялит $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$. Они почти прозрачны в шлифах, хосны, оптически отрицательны, имеют красновато-коричневый цвет. Параметры элементарной ячейки (д): $a = 0,476$, $b = 1,037$, $c = 0,621$. Показатель преломления, определенный иммерсионным методом, незначительно отличается от справочных данных [4] и составляет: $n_g = 1,878$, $n_p = 1,830$, $n_m = 1,860$.

В результате рентгенофазового анализа образцов, полученных при термообработке по указанному режиму (выдержка при температуре 1000°C , охлаждение со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$), установлено, что при охлаждении в области температур $990\text{--}950^\circ\text{C}$ происходит кристаллизация гематита и фаялита. Эндоэффект в области $1025\text{--}990^\circ\text{C}$ на термограммах композиций фаялита — оксид железа, предшествующий кристаллизации, обусловлен растворением кристаллического Fe_2O_3 в расплаве фритты. Экзоэффекты небольшой интенсивности с максимумом при 680°C связаны с пере-

ходом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (обратное полиморфное превращение).

Электронно-микроскопические снимки покрытий на основе железосодержащих стекол показывают, что в структуре исходных стекол имеются микронеоднородности размером $0,1\text{--}0,2$ мкм. Природа этих неоднородностей не может быть определена однозначно. Поскольку исходные стекла рентгеноаморфны, лишь последующая термообработка позволяет установить кристаллическую природу этих неоднородностей. Рентгеноаморфность стекол является следствием очень малых размеров и небольшого числа кристаллических образований. В отличие от ликвационных кристаллизационных неоднородностей вследствие их упорядоченного строения не сливаются, а образуют сростки с четко различимыми границами.

С ростом температуры термообработки кристаллические образования увеличиваются в размерах, при температуре $850\text{--}950^\circ\text{C}$ приобретают вид пластинчатых образований, а с повышением температуры до $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ — призматических и гексагональных пластинчатых кристаллов.

Красно-коричневые полупрозрачные глазурные покрытия, наплавленные без температурных выдержек, характеризуются отсутствием авантюринового эффекта.

Для получения авантюриновых покрытий важное значение имеет режим термообработки, включающий не только выдержку при максимальной температуре, но и определенный режим охлаждения. Для определения оптимального температурно-временного режима при термообработке покрытий помимо выдержки при максимальной температуре (950°C) в режиме охлаждения до 500°C проводили выдержку в течение $0,5$ ч через каждые 50°C . Максимальный рост кристаллов, размеры которых составляют от 50 до 110 мкм (рис. 2), обеспечивается при следующем режиме термообработки: подъем до максимальной температуры обжига в течение $1,5\text{--}2$ ч с выдержкой $1,0\text{--}1,5$ ч, охлаждение со скоростью $60\text{--}100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры $680\text{--}700^\circ\text{C}$, выдержка при данной температуре в течение $30\text{--}45$ мин для интенсификации роста кристаллов. Повышение температуры обжига и увеличение продолжительности выдержки при ней приводят к чрезмерной гомогенизации глазури и, как следствие, к снижению ее кристаллизационной способности и уменьшению числа образующихся кристаллов.

Помимо режима термообработки количество выделяющихся кристаллов зависит также от содержания Na_2O и B_2O_3 в составе глазури. Увеличение количества Na_2O даже на $2,5\%$ (до $12,5\%$) приводит к росту площади кристаллических образований и обеспечивает максимальные размеры кристаллов при более низких температурах термообработки (рис. 3). Повышение содержания B_2O_3 от 15 до 25% , вводимого взамен SiO_2 , вызывает резкое уменьшение размеров кристаллов при одновременном увеличении их количества, что связано со способностью бора снижать высокотемпературную вязкость стекла.

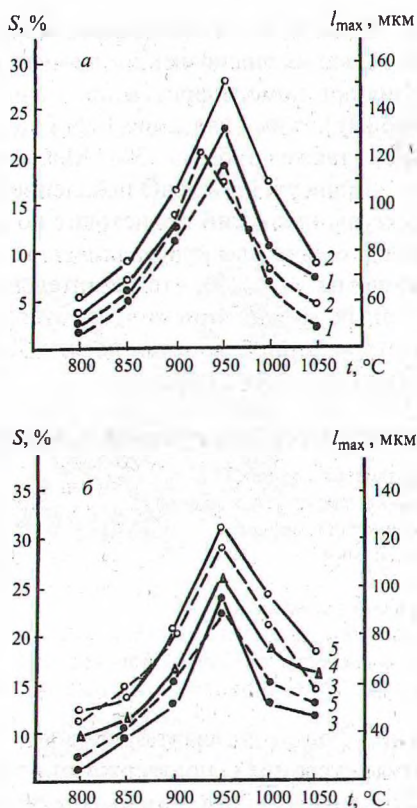


Рис. 3. Зависимость относительной площади кристаллических образований S (сплошные кривые) и размеров кристаллов l_{max} (пунктирные кривые) от температуры термообработки и содержания (взамен SiO_2) Na_2O (а) и B_2O_3 (б). Молярное содержание Na_2O 10% (1) и 12,5% (2); B_2O_3 — 15% (3), 20% (4) и 25% (5)

Формируемые в процессе обжига по указанному режиму авантюриновые покрытия являются визуально прозрачным стекловидным слоем коричневого цвета, густо пронизанным равномерно распределенными кристаллами, имеющими сверкающий золотистый оттенок. Количество кристаллов не должно быть чрезмерным, поскольку образующиеся скопления снижают эффект мерцания. При недостаточном росте кристаллов также не обеспечивается декоративность покрытия. Оптимальными декоративными свойствами обладают покрытия, в которых на перпендикулярном глазурином скеле площадь кристаллических образований составляет от 6 до 15% исследуемой площади.

Кристаллы, обеспечивающие авантюриновый эффект, представлены гематитом и фаялитом. Относительная близость параметров кристаллических решеток гематита и фаялита, которые по данным справочника [4] составляют (нм): для фаялита $a = 0,428$, $b = 1,059$, $2c = 1,232$, для гематита $a = 0,504$, $2b = 1,008$, $c = 1,377$, предопределяет возможность эпитаксиального роста фаялита на гематитовой подложке. Вследствие этого обеспечивается рост кристаллов больших размеров.

Образование кристаллов, очевидно, наиболее интенсивно протекает на границе двух фаз: расплав стекла — воздух (атмосфера печи), когда снижается энергетический барьер зародышеобразования. Появившиеся

кристаллы гематита и фаялита по мере их роста погружаются в стекломассу. Этому способствует высокая плотность кристаллических новообразований — 5260 кг/м^3 у гематита и 4400 кг/м^3 у фаялита. В результате создается впечатление значительного преобладания кристаллической фазы над стекловидной, хотя поверхность глазуриного стекла рентгеноаморфна из-за минимального количества кристаллических образований. Коричневый тон кристаллов и желто-коричневая окраска стекла и дают в сумме золотисто-коричневые тона мерцания.

Исследование зависимости интенсивности дифракционных максимумов фаялита и гематита от толщины сошлифованного слоя покрытия показывает, что количество кристаллических образований возрастает по мере движения в глубь покрытия. При этом количество фаялита увеличивается по всей толщине покрытия, но особенно интенсивно до глубины 150 мкм. Для гематита характерно более равномерное распределение кристаллов, однако количество их также возрастает до глубины около 100 мкм. Микронзондирование и сканирование глазуриного слоя позволило установить, что кристаллические образования содержат ионы железа и кремния.

Декоративные свойства глазури оценивали по размерам и количеству кристаллов в поверхностном слое покрытий и на глубине 0,02 — 0,03 мм. Суммарная площадь кристаллов на поверхности составляла менее 1% общей, а на указанной глубине — от 6,5 до 12,8%.

Изменения декоративных свойств глазури, происходящие в процессе кристаллизации, связаны прежде всего с изменением их оптических характеристик. Так, показатель преломления стеклофазы повышается от 1,568 до 1,589.

Наблюдается значительное различие в показателях преломления матричной стекловидной и кристаллической фаз, составляющее около 0,9. Этим, вероятно, обусловлено избирательное поглощение световых лучей с неодинаковой длиной волны, что вызывает переливчатость оттенков желто-золотистого и других тонов. Разноцветность мерцания обусловлена интерференцией света и различной ориентацией пластинчатых кристаллов в маловязких расплавах.

Снижение степени пересыщения матричной стеклофазы железосодержащим компонентом при аналогичных условиях термообработки и охлаждения резко сказывается на разнице в скорости роста граней разных индексов и даже граней одного типа, но различно расположенных относительно направления питающих концентрационных и тепловых потоков. Это, очевидно, и обуславливает появление главным образом пластинчатых кристаллов, ориентированных параллельно горизонтальной поверхности покрытия. В покрытиях, при формировании которых проводилась выдержка при максимальной температуре более 1,5 ч, появляются тонкие игольчатые и пластинчатые кристаллы. Мерцание и блеск кристаллов возрастают при образовании большего числа пластинчатых кристаллов.

Установлено, что для авантюриновых глазурей ликвационное фазовое разделение с размерами неоднородностей более 0,2 мкм нежелательно, поскольку это снижает декоративный эффект. Ликвация ухудшает прозрачность стекловидной составляющей глазури, вследствие чего ослабляются интерферирующие отблески света гранями кристаллов.

Пластинчатая форма кристаллов, очевидно, определяется условиями роста: повышенная вязкость расплава, высокая степень пересыщения стекла оксидами железа. В указанных условиях рост кристаллов в виде пластин энергетически наиболее выгоден, так как скорость релаксации напряжений на границе кристалл – стекло больше скорости роста кристаллов [5].

Проведенные исследования свидетельствуют о следующей схеме процесса образования авантюриновых глазурных покрытий. Процесс варки железосодержащего стекла либо высокотемпературной термообработки композиций стекло – оксид железа сопровождается растворением оксидов железа. Вследствие пересыщения оксидами железа расплава глазурного стекла на стадии охлаждения происходят возникновение и быстрое упорядочение группировок из оксида железа в виде отдельных кристаллических образований. На появившихся центрах вследствие небольшой вязкости стекла и пересыщения его ионами железа происходит интенсивный рост кристаллов. Отличительная особенность данных глазурей — отсутствие заметно выраженного ликвационного разделения. Это является положительным моментом, так как отсутствие дополнительных границ раздела уменьшает рассеяние света и способствует прозрачности стекловидной составляющей покрытия, усилению эффекта мерцания.

Использование композиций стекло – оксид железа в качестве основы авантюриновых глазурей более эффективно, так как такие композиции отличаются более высокой кристаллизационной способностью, чем железосодержащие стекла. Особенность формирования покрытий на их основе — практически одновременное

протекание процессов стеклообразования и кристаллизации. С целью интенсификации процессов фазового разделения при помолу фритты прозрачной глазури (стекла-основы) помимо введения 10% Fe₂O₃ нами апробировалась также добавка 3% MnO, вводимого сверх 100%. В присутствии MnO появление авантюриновой структуры покрытий происходит по описанной схеме, однако количество кристаллических образований возрастает на 10 – 15%, что значительно повышает декоративный эффект. При этом требуется увеличение температуры термообработки на 30 – 50°C на всех стадиях технологического процесса.

Характеристики авантюриновых глазурей

Температура варки фритты, °C	1350
Оптимальная температура обжига, °C	920 – 950
Размеры кристаллических образований, мкм	50 – 110
ТКЛР, 10 ⁻⁷ К ⁻¹	54 – 58
Выдержка при оптимальной температуре обжига, ч	1,5 – 2
Скорость охлаждения до 700°C, °C/ч	60
Выдержка при 700°C, мин	30 – 45

Внедрение составов авантюриновой глазури на ОАО “Белхудожкерамика” подтверждает стабильность качества покрытий и их декоративных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wanie W.* Kristalline glasuren und Kristallglasuren // Glas-Email-Keramo-Techik. — 1965. — Bd. 16. — № 11. — S. 413 – 417.
2. *Kersten W.* Keramische glasuren-aufbau, farbgebund, gekortechniken und rohstoffe // Sprechsaal. — 1989. — Bd. 122 — № 4. — S. 371 – 379.
3. Morphology of Multiple Liquid Separation in Iron Oxide Red Glaze and Chemical Composition of Various Phases / Chen Xiangjiu, Hand Ruifu, Sun Jund a.o. // Chemise Ceram. Soc. — 1984. — V. 12. — № 2. — P. 236 – 242.
4. *Перепелицын В. А.* Основы технической минералогии и петрографии. — М.: Недра, 1987.
5. *Пименова А. А.* Синтез составов и разработка технологических параметров получения медных авантюриновых стекол широкого назначения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 1984. — 19 с.

Вниманию зарубежных подписчиков журнала “Стекло и керамика”

Подписка журнала (на русском языке) за рубежом оформляется через фирмы-партнеры ЗАО “Международная книга – Периодика” или непосредственно в ЗАО “МК-Периодика” по адресу:

117049, Москва, ул. Б. Якиманка, 39, ЗАО “МК-Периодика”
Тел.: (095) 238-14-85, 238-49-67
Факс: (095) 238-46-34
E-mail: info@mkniga.msk.su
Internet: http://www.mkniga.ru

To effect subscription it is necessary to address to one of the partners of JSC “Mezhdunarodnaya kniga – Periodica” in your country or to JSC “MK-Periodica” directly.

Address: Russia, Moscow, 117049, ul. B. Yakimanka, 39, JSC “MK-Periodica”
Tel.: (095) 238-14-85, 238-49-67
Fax: (095) 238-46-34
E-mail: info@mkniga.msk.su
Internet: http://www.mkniga.ru