

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТОВЫХ ГЛАЗУРЕЙ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

При разработке глазурей для керамических плиток для полов основной задачей является получение покрытий с высокой микротвердостью и малыми потерями при истирании [1].

В основу данного исследования положен ранее разработанный нами состав полуматовой глазури (№ 3, табл. 1) в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$

Известно, что содержание окиси кальция свыше 12 мол. %, а  $\text{B}_2\text{O}_3$  ниже 22 мол. % в цирконийсодержащей алюмоборосиликатной системе способствует получению матовой поверхности глазури [2]. Увеличение  $\text{CaO}$  и снижение  $\text{B}_2\text{O}_3$  благоприятно влияет на образование кристаллической фазы (анортита). Кроме того, высокое содержание окиси кальция улучшает разлив глазури, а также, по-нашему мнению, увеличивает микротвердость.

Для составления шихт использовались технические сырьевые материалы; варка стекол производилась по общепринятой технологии.

Термограммы сухих шликеров опытных глазурей показаны на рис. 1. Полученные термограммы имеют несколько термических эффектов. В интервале температур 520–650 °С на кривых наблюдается эндотермический эффект, указывающий на дегидратацию глины. Второй эндотермический эффект, лежащий в интервале 650–800 °С, свидетельствует о размягчении глазури. Третий пик, указывающий на образование кристаллической фазы, отражен в виде экзотермического эффекта. Температурный максимум его при увеличении количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  в опытных глазурях несколько сужается и сдвигается в сторону высоких температур. При этом интенсивность пика увеличивается, что свидетельствует об интенсивности процесса образования кристаллической фазы и увеличении его количества в глазурном покрытии.

Все опытные глазури были нанесены на керамические плитки размером 15·150 мм. Утильный обжиг проводился в градиентной печи в интервале температур 600–1100 °С. Обжиг длился 0,5 ч, затем печь отключалась и образцы охлаждались вместе с печью. На охлажденных образцах после обжига визуально определялись температуры спекания, появления матовой и блестящей поверхностей, интервала обжига, а также оптимальная температура обжига и качество поверхности покрытия.

Все синтезированные глазури были заглущены, имели хороший разлив, за исключением состава № 10, и белизну.

Результаты эксперимента показали, что опытные глазури обладают значительным интервалом температур, в котором образуется матовая поверхность покрытия. Наибольший температурный интервал матовой поверхности наблюдается у составов с высоким содержанием  $\text{CaO}$  и лежит в пределах 900–1050 °С, в то время как для составов 1–3 он находится в пределах

Т а б л. 1. Химический состав опытных стекол

Номер состава	Содержание окислов, мас. %						
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Сумма
1	40	22	6,3	11,2	15,5	5	100,0
2	40	21	6,9	10,5	16,5	5	100,0
3	40	20	7,5	10	17,5	5	100,0
4	40	19	8,1	9,4	18,5	5	100,0
5	40	18	8,7	8,8	19,5	5	100,0
6	40	17	9,3	8,2	20,5	5	100,0
7	40	16	9,9	7,6	21,5	5	100,0
8	40	15	10,5	7	22,5	5	100,0
9	40	14	11,1	6,4	23,5	5	100,0
10	40	13	11,7	5,8	24,5	5	100,0

930–970 °С. Температура спекания глазури 720–800 °С. Рост количества CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и снижение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в опытных составах приводит к изменению матовой поверхности до шершавой. Составы 1–3 дают блестящую поверхность.

Рентгенофазный анализ (рис. 2) показывает, что основной кристаллической фазой блестящей поверхности глазурного покрытия являются циркон (0,441; 0,3307; 0,251 нм), а также небольшое количество бадделеита (0,315; 0,197; 0,1649 нм). В матовой глазури основными кристаллическими фазами являются анорит (0,402; 0,369; 0,320; 0,298; 0,283 нм), циркон и небольшое количество Т–ZrO<sub>2</sub> (0,295; 0,254; 0,181; 0,153 нм).

Блестящая поверхность глазури в электронном микроскопе (см. рис. 2) обнаруживает кристаллические образования размером 0,1–0,4 мкм призматического очертания и равномерно распределенные по поверхности на расстоянии 0,2–0,9 мкм. Малый размер кристаллов циркона и равномерное их распределение обуславливают хорошее глушение глазурного покрытия. Микроструктура матовой поверхности глазурного покрытия обнаруживает большое количество четко оформленных, примыкающих друг к другу кристаллов в виде брусков и таблитчатых образований, имеющих в длину около 1,4–1,8 и в поперечнике около 0,3–0,4 мкм. Кристаллы равномерно распределены и намного превышают размер кристаллов циркона в блестящей глазури. Согласно данным дифрактограмм, кристаллы являются аноритом. На-

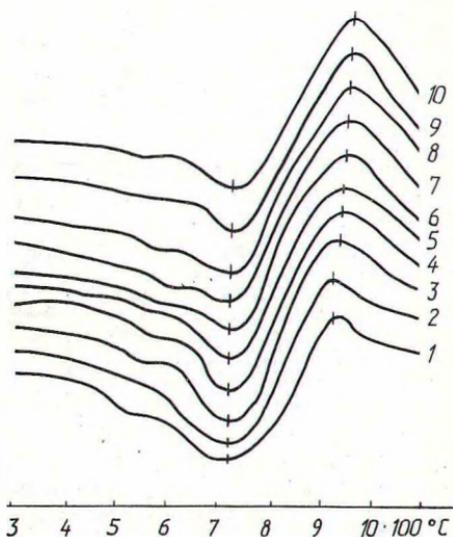


Рис. 1. Термограммы шликеров опытных глазурей:  
1–10 – номера опытных стекол.

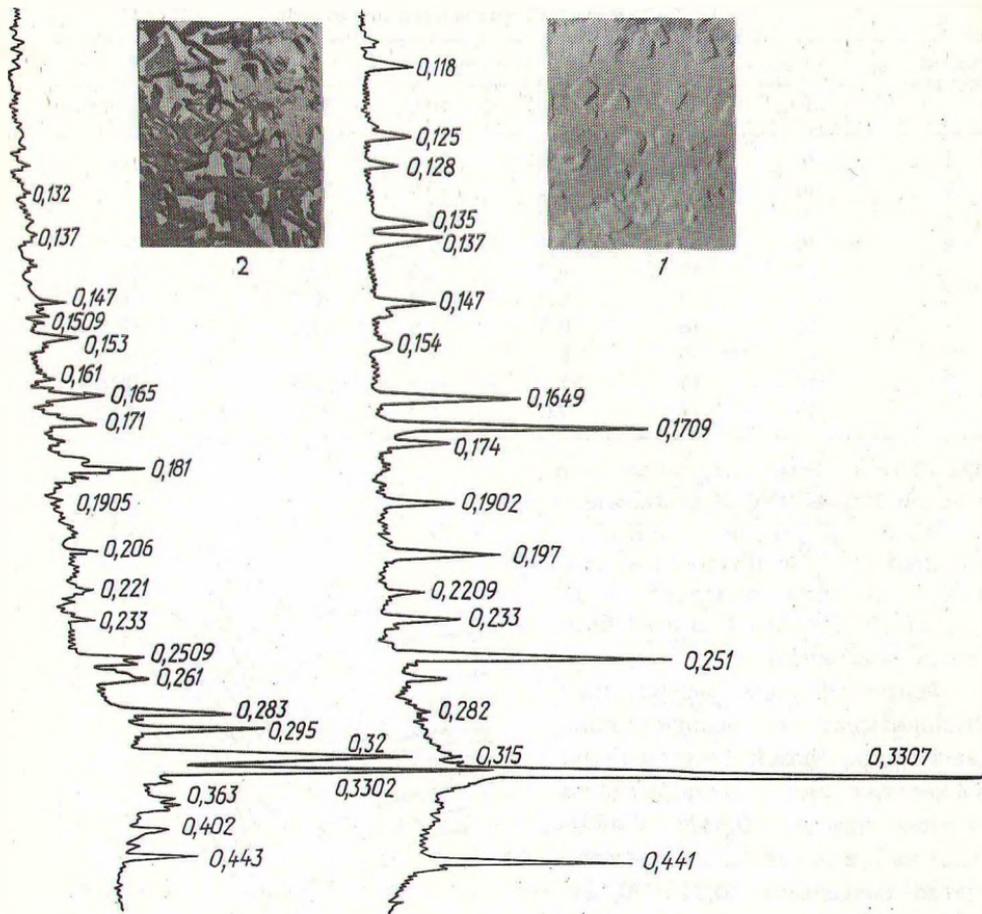


Рис. 2. Дифрактограммы и электронно-микроскопические снимки блестящей (№ 1) и матовой (№ 8) поверхности глазури (см. табл. 1). Усл. обозначения: 1 — состав № 1; 2 — состав № 8.

ряду с аноритом на микрофотографиях видны мелкие кристаллы  $ZrSiO_4$ . Кристаллы анорита больше длины волны света и равномерно распределены в глазури. Их грани выступают над поверхностью глазурного покрытия и создают диффузно-зеркальное отражение света, что обуславливает матовость поверхности.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что в системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  возможно получение глазури с матовой поверхностью вследствие образования анорита. Увеличение количества  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и снижение  $B_2O_3$  способствует в процессе утильного обжига выделению анорита. Мелкокристаллическая структура получается, вероятно, в результате высокой скорости образования кристаллических центров анорита и относительно малой линейной скорости кристаллизации, которые обеспечивают равномерное распределение кристаллов по всей массе.

Разработанные составы глазурей с матовой поверхностью № 7 и 8 (см. табл. 1) защищены авторским свидетельством [3]. Глазури имеют хороший разлив, обладают высокими кроющей способностью и термостойкостью. Потери при истирании глазури составляют  $0,05 \text{ г/см}^2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э й д у к Ю.Я. Скоростные методы контроля качества глазури и глазурных покрытий. — Стекло и керамика, 1962, № 3, с. 32–35. 2. Са х а р о в Н.А., Го - л и к Е.М. Матовые и блестящие цветные покрытия для шлакоситаллов. — В кн.: Неор - ганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 191–195. 3. А.с. № 626057 (СССР). Глазури/Н.М. Б о б к о в а, Ж.С. Т и ж о в к а, О.Г. Г о р о д е ц - к а я и др. — Оpubл. в Б.И., 1978, № 36.

УДК.666.11.01:541.6 :666.295.2

И.А. ЛЕВИЦКИЙ (БелКТИМП),  
В.И. РУСАК, канд.техн.наук (БТИ),  
Р.Н. МИЛЕВСКАЯ (БелКТИМП)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИ И ХИМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ БЫТОВОЙ КЕРАМИКИ\*

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в зависимости от их составов. Данные литературы [1–4] свидетельствуют о возможности получения таких глазурей в выбранной системе.

Как показали выполненные нами исследования стеклообразования и расчет термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при содержании 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , в области концентрации  $\text{SiO}_2$  75–30 мол. % получены устойчивые к кристаллизации в интервале температур  $950-1100^\circ\text{C}$  стекла, обладающие низкой температурой начала размягчения ( $640-420^\circ\text{C}$ ) и относительно небольшими значениями ТКЛР  $(46,6-62,2) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ . Эти составы представляют интерес с точки зрения разработки на их основе покрытий для бытовой керамики, отвечающих указанным выше требованиям.

В указанной области были изучены ТКЛР, температура начала размягчения, плотность, микротвердость, химическая устойчивость стекол в зависимости от их химического состава.

Значение ТКЛР исследуемой области, как видно из рис. 1, уменьшается от  $62,2$  до  $46,6 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$  с повышением содержания в составах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от  $2,5$  до  $17,5$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  вызывает также существенное снижение ТКЛР.

\* Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.М. Бобковой.