

Е.М.ДЯТЛОВА, канд.техн.наук,  
Г.Я.МИНЕНКОВА, О.И.ЯРЕМЧУК (БТИ)

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ НЕФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ ФАСАДНОЙ КЕРАМИКИ

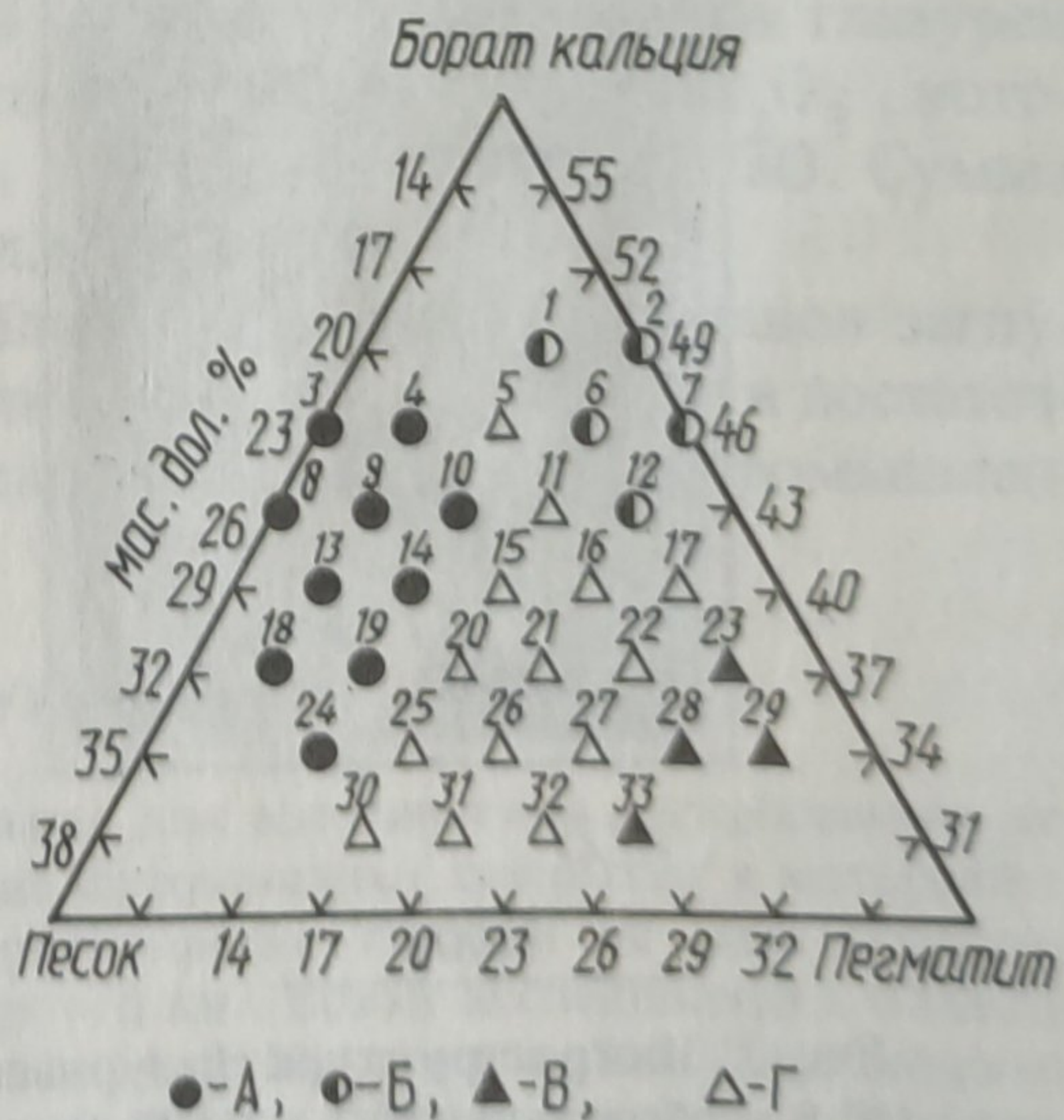
Вопрос разработки нефриттованных заглашенных глазурей с пониженной температурой обжига является весьма актуальным, ибо позволяет частично решать проблему экономии топливно-энергетических ресурсов, а также уменьшать трудозатраты при производстве фасадных керамических плиток.

На основе анализа литературных данных, с целью разработки легкоплавких заглашенных глазурей белого цвета выбрана система борат кальция — песок — пегматит с постоянной добавкой криолита и каолина и использованием в качестве глушителя цирконового концентрата. Перспективность применения синтетических боратов кальция, в частности бората кальция  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , как основного компонента глазурных шихт, показана исследователями Рижского политехнического института в работах [1, 2].

Содержание компонентов в опытных глазурях изменялось в следующих пределах (мас. дол. %): борат кальция — от 31 до 49, песок — от 11 до 29, пегматит — от 8 до 29. Постоянно вводимая добавка содержала (мас. дол. %): цирконового концентрата — 10, каолина — 8, криолита — 5. Области исследованных составов приведены на рис. 1.

Глазурные суспензии готовились мокрым помолом в шаровой мельнице при влажности 45—55 % до остатка на сите № 0056, равного 0,15—0,20 %. Плотность шликера составляла при этом 1400—1600 кг/м<sup>3</sup>. В качестве связующего использовался 10 %-ный раствор КМЦ, введенный в количестве 0,2—0,3 % по сухой массе. Полученный шликер тонким ровным слоем наносили поливом на керамические фасадные плитки из массы состава (мас.дол. %): глина ДН-3 — 52, песок — 10, перлит — 10, стеклобой — 28. Затем плитки высушивали и обжигали в электропечи типа СНОЛ при температуре 960—970 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 10 мин.

Рис. 1. Области составов исследованных глазурей:  
А — заглашенных; Б — полупрозрачных; В — заглашенных неоднородных; Г — промежуточных. Постоянная добавка (мас.дол. %) : цирконовый концентрат — 10; криолит — 5; каолин — 8.



Визуальная оценка технологически синтезированных глазурных покрытий позволила выделить в исследуемой системе четыре области составов глазурей, различающихся по внешнему виду покрытий. Это различие обусловлено разной микроструктурой покрытий, видом и содержанием глушащих фаз, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 2) и РФА. Рентгенофазовый анализ покрытий показал, что глушащими фазами глазурей исследованных областей являются остаточные циркон и  $\alpha$ -кварц.

Электронно-микроскопическое исследование глазурных покрытий позволило сделать вывод о сложном характере заглушенности, который обуславливается как кристаллическими образованиями, так и капельно-ликвационной структурой стеклофазы. На снимке покрытия состава № 9 из области оптимальных составов А видно, что на фоне стекловидной матрицы имеются скопления кристаллов размером порядка 1 мкм, а также ликвационные шарообразные капли 0,2–0,5 мкм. Составы покрытий этой области, обладающих наилучшими свойствами, характеризуются высоким содержанием  $B_2O_3$  (16,5–28,8 мас.дол. %). Борный ангидрид является одним из самых сильных плавней и, кроме того, способствует кристаллизации и снижает вязкость глазур-

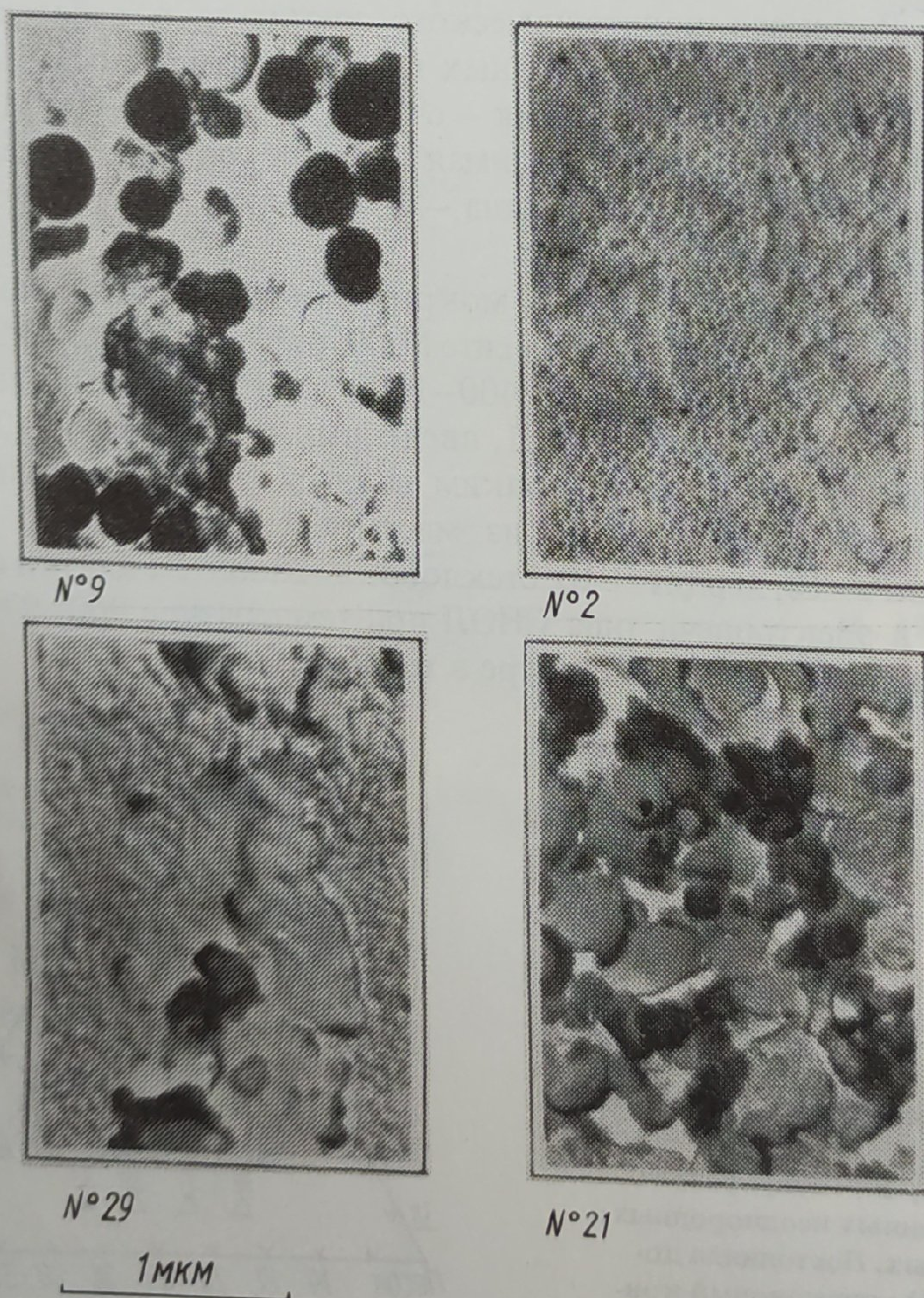


Рис. 2. Микроструктура глазурных покрытий в зависимости от состава: № 9 – область А; № 2 – Б; № 29 – В; № 21 – область Г.

ных расплавов. Это обеспечивает покрытиям хороший разлив, гладкую поверхность и шелковистый блеск [3–5]. Хорошие заглущенность и белизна (76 %) покрытий этой области составов обусловлены также высоким содержанием кремнезема (от 40,5 до 49,4 мас.дол. %) наряду с достаточным количеством оксида кальция (14,5–18,3 мас.дол. %) [3, 4, 6].

Снижение содержания оксида кремния (до 33,5 мас.дол. %) и увеличение содержания глинозема, гомогенизирующего стекловидные расплавы, сказывается на уменьшении степени заглущенности покрытий составов области Б. Покрытия составов № 2 и 7 из данной области полупрозрачны. РФА обнаруживает в этих глазурях лишь небольшие по интенсивности основные дифракционные максимумы циркона и  $\alpha$ -кварца. На электронно-микроскопическом снимке одного из этих покрытий (№ 2) заметны неярко выраженные ликвационные неоднородности на фоне стекловидной матрицы. Увеличение содержания в составах глазурей оксида алюминия (до 9 мас.дол. %) при снижении содержания борного ангидрида (до 15 мас.дол. %) повышает склонность глазурных расплавов к сборке [7]. По этой причине глазурные покрытия области В характеризуются неоднородной структурой, что выражается в разделении заглущенных участков полупрозрачными тонкими перемычками вытянутой формы и подтверждается электронно-микроскопическим снимком покрытия № 29. Такие муарообразные прожилки образуются при заплвлении образовавшихся разрывов глазурного слоя в процессе нагревания глазури высокой вязкости и в случае ее недостаточной смачивающей способности. Глазури области Г являются промежуточными по отношению к рассмотренным выше как по составу, так и по свойствам.

При изучении свойств стекол, покрытий на их основе, а также нефриттованных глазурей многими исследователями было установлено, что для получения качественных глазурей большое значение имеет соотношение содержания в них  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рекомендуется отношение  $\text{SiO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  в пределах (10–11,5):1 при общем содержании  $\text{R}_2\text{O}$  и  $\text{RO}$  20–25 мол.дол. %. Отмечается, что особое значение это соотношение приобретает для растекания высоковязких циркониевых глазурей и их смачивающей способности. Высокое содержание глинозема, особенно по отношению к кремнезему, вызывает сборку глазури [8].

Нами установлено, что в исследуемой системе нефриттованных глазурей качество покрытия определяется не только отношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ , которое должно составлять (11–15,5):1, но и содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ . Сумма  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$  должна быть не менее 32,5 мол.дол. %.

В исследованной системе получена область оптимальных составов заглущенных глазурей, обладающих хорошими покровными свойствами и достаточной белизной, которые могут служить основой для разработки промышленных составов глазурей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г о д е Г.К. Синтетические бораты кальция для изготовления легкоплавких нефриттованных глазурей. – В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 177–182.
2. Легкоплавкие нефриттованные глазури на базе боратов/В.К.Баумане, Ю.Я.Эйдук, Г.К.Годе и др. – В кн.: Новые исследования в области химии и химической технологии. Рига, 1973, с. 61–64.
3. Н о с о в а З.А. Циркониевые глазури с низким коэффициентом заглущения. – М., 1965. – 175 с.
4. Легкоплавкие циркониевые глазури с низким коэффициентом заглущения.

ентом линейного термического расширения/У.Я.Седмалис, Л.Ф.Линдинь, Э.Я.Донерблице и др. – В кн.: Стекла и стекловидные покрытия. Рига, 1970, с. 167–191.  
5. Аппен А.А. Химия стекла. – Л., 1974. – 351 с. 6. Носова З.А., Яковлева М.Е. Глушение глазури. – Доклады АН СССР, 1953, № 91, с. 137. 7. Блюмен Л.М. Глазури. – М., 1954. – 175 с. 8. Danielson R.R. The crawling of glazes – American Ceramic Society Bulletin, 1954, 33, p. 73–74.