

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, канд. техн. наук,
Н. М. БОБКОВА, д-р техн. наук
Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова, Белорусский
конструкторско-технологический
институт местной промышленности

Взаимодействие перлитовых глазурей с керамической основой

В процессе обжига глазурованных изделий происходит взаимодействие между глазурью и керамической массой с образованием промежуточного слоя — контактной зоны, являющейся составной частью в системе глазурь — керамическая основа. Характер этого слоя влияет на свойства керамического изделия (термостойкость, механическую прочность, химическую устойчивость и др.).

Промежуточный слой состоит из диффузионной зоны или стекловидной части, где растворенная керамическая масса вследствие диффузии проникла в глазурь, а также из метаморфической зоны, представленной полностью или частично остеклованной керамической массой.

В данной работе приведены результаты исследований взаимодействия бессвинцовых перлитовых глазурей [1, 2], предназначенных для декорирования изделий бытовой керамики, с керамической основой. Состав прозрачной глазури № 164 (%): 67,93 SiO₂, 3,9 Al₂O₃, 17,79 B₂O₃, 0,03 CaO, 0,11 MgO, 1,26 K₂O, 8,88 Na₂O,

развитым этот слой был у массы № 1 на основе многокарбонатной легкоплавкой монтмориллонито-гидрослюдистой глины, а также у массы № 2 (а. с. 945139) на основе малокарбонатной тугоплавкой каолинито-гидрослюдистой глины, причем контактная зона у многокарбонатной глины отличалась значительным прониканием фазы глазурного покрытия в керамический черепок. Резко выраженная граница раздела наблюдалась у майоликовой беложгущей массы № 3 (а. с. 767068) на основе каолиновой огнеупорной глины и каолина. Ее реакционная контактная зона для обоих покрытий была незначительной, отмечалось только припекание глазури к керамической основе с обесцвечиванием приконтактной части керамического черепка.

При исследовании контактного слоя глушеной глазури вдоль границы глазурного покрытия видна тонкая (1—2 мкм), яркая, иногда прерывистая световая полоска. Ее проявление, очевидно, обусловлено отсутствием кристаллов рутила в непосредственной близости от керамической основы и оплавлением поверхности керамического черепка. В связи с этим можно предположить взаимодействие керамической массы с глазурью, при котором в пределах контактного слоя образуется свободный от кристаллов глушителя слой стекла. В массе № 1 на основе легкоплавкой глины интенсивность окраски массы меньше, что может быть результатом формирования повышенного количества жидкой фазы в керамической основе, вследствие чего оксиды железа растворяются в стекле, теряя способность выполнять роль хромофора. Полоса обесцвечивания прерывистая, толщина ее составляет 5—15 мкм.

Исследование промежуточного слоя образцов масс № 1—3, глазурованных обеими глазурями, показало, что толщина

Таблица 2

Масса	Содержание в шихте, %							
	легкоплавкой глины*	тугоплавкой глины**	боя стекла	нефелинового концентрата	кварцевого песка	шамота	оглинского бентонита (сверх 100%)	проснянского каолина
№1	75	—	15	5	—	5	5	—
№2	—	60	—	30	30	7	1,5	35
№3	—	—	—	—	—	—	—	28

* Месторождение «Гайдуковка» (Минская обл.).

** Месторождение «Городок» (Гомельская обл.).

Таблица 3

Показатель	Масса		
	№1	№2	№3
Водопоглощение, %:			
при 840—850°C	22	19	20
при 960—1000°C	14	12	16
ТКЛР $\alpha \cdot 10^3, ^\circ\text{C}^{-1}$	78,3	79,2	75,4

* В интервале 20—700°C.

контактной зоны находится в прямой зависимости от продолжительности выдержки при максимальной температуре.

Наиболее развитый промежуточный слой у масс № 1 и 2 наблюдается при температуре 920—960°C и выдержке в течение 2,5—3 ч. С повышением температуры до 960—1050°C выдержка уменьшается до 2—2,5 ч. Увеличение температуры обжига и продолжительности выдержки при максимальной температуре слабее влияет на степень развития реакционной зоны у массы № 3. Здесь отмечается дальнейшее обесцвечивание приконтактной части керамической основы, причем ее размеры не превышают 10—15 мкм.

Неразвитый промежуточный слой способствует неравномерному распределению напряжений в глазурном покрытии и черепке. Это, очевидно, объясняется анизотропией свойств обожженного черепка по плоскости, более спекшегося по периферии и менее плотного в центре, что приводит к концентрации напряжений на отдельных участках поверхности изделий и снижению термостойкости глазурного покрытия. Последнее позволило объяс-

Таблица 1

Масса	Массовое содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
№1	72,20	10,50	3,36	5,40	3,08	0,51	3,52	1,41	0,02
№2	84,01	9,88	3,51	0,72	0,81	0,02	0,75	0,30	—
№3	56,10	30,30	1,05	1,10	2,30	0,07	6,10	2,98	—

0,04 Fe₂O₃, 0,06 SO₃, (а. с. 893918). Состав глушеной глазури № 221 (%): 60,88 SiO₂, 3,9 Al₂O₃, 17,86 B₂O₃, 8,92 Na₂O, 1,26 K₂O, 0,03 CaO, 0,1 MgO, 0,04 Fe₂O₃, 7,01 TiO₂ (а. с. 923984).

Температура варки фритт 1300—1350°C; оптимальная температура наплавления 960—980°C; ТКЛР в интервале температур 20—400°C $57,11 \cdot 10^{-7}$ и $59,6 \cdot 10^{-7} ^\circ\text{C}^{-1}$, микротвердость 6700 и 6820 МПа для глазурей № 164 и 221 соответственно. Составы керамических масс и их свойства приведены в табл. 1—3.

Характер промежуточного слоя изучали на поперечных сколах глазурованных образцов, на которые наносили угольно-серебряные пленки. Исследования проводили с помощью сканирующего микроскопа.

Промежуточный слой образцов имел толщину 10—75 мкм и был различным для масс № 1—3 (рис. 1). Так, наиболее

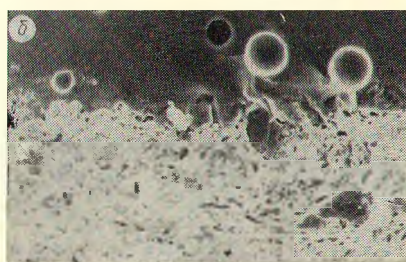
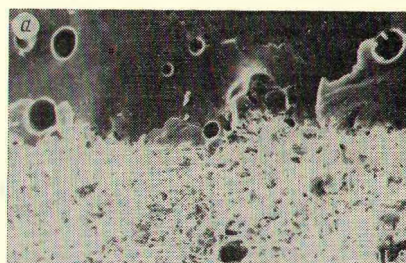


Рис. 1. Промежуточный слой в системе глазурь — керамическая основа (X720)
Температура обжига 980°C, выдержка при максимальной температуре 2 ч; а — масса № 1, глазурь № 221; б — масса № 2, глазурь № 221; в — масса № 3, глазурь № 164



* Здесь и далее массовое содержание.

В. А. КАЛИНЧЕВ, канд. техн. наук,
З. И. СВИРИДОВА, инж.,
Э. И. ВАЙНБЕРГ, канд. техн. наук
НИИПМ при МВТУ им. Баумана,
НПО «Спектр»

Исследование теплоизоляционных материалов методом рентгеновской вычислительной томографии

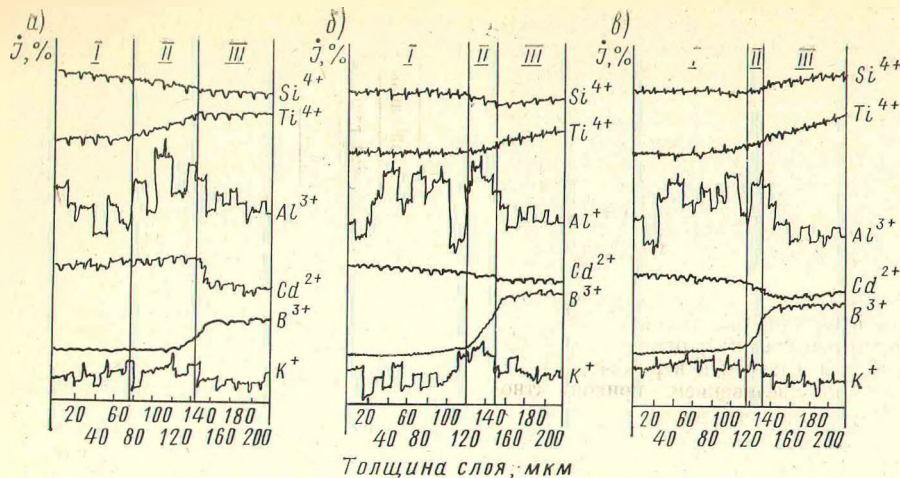


Рис. 2. Распределение i ионов (массовое содержание) в керамической основе (I), промежуточном слое (II) и глазурном покрытии (III)
а, б и в — массы № 1, 2 и 3 соответственно

пнить пониженную термостойкость глазурного покрытия на черепке из массы № 3, хотя значения ТКЛР глазури и массы отличались незначительно. Термостойкость покрытий у образцов из этой массы составила 210°C, а термостойкость изделий из масс № 1 и 2 находилась в пределах 300—350°C.

Следовательно, имеющиеся в литературе данные [3] о том, что термической устойчивостью обладают глазури, ТКЛР которых на 40% меньше или на 10% больше, чем ТКЛР керамики, справедливы только для хорошо развитого контактного слоя. Необходимо отметить, что при исследовании мельничные добавки, красители, диспергаторы и другие вещества в глазури не вводили.

Нами были изучены с помощью электронного зонда поперечные сколы глазурованных образцов в направлении, перпендикулярном глазурному слою.

Из спектрограмм, приведенных на рис. 2, следует, что распределение катионов Al^{3+} , K^{+} , Si^{4+} , B^{3+} , Ca^{2+} , Ti^{4+} в керамическом черепке, промежуточном слое и глушеном глазурном покрытии № 221 меняется. Так, по направлению от керамического черепка к глазури концентрация катионов Ca^{2+} , Al^{3+} снижается, а концентрация катионов Si^{4+} остается неизменной.

В области промежуточного слоя, расположенного ближе к керамическому черепку из масс № 1 и 2, наблюдается возрастание содержания ионов Ca^{2+} и Al^{3+} по сравнению с глазурным слоем. В контактной зоне их концентрация максимальна. Для майоликовой массы № 3 наблюдается лишь незначительное увеличение содержания ионов Ca^{2+} в контактной зоне, количество Al^{3+} сильно колеблется. Количество ионов K^{+} в керамических массах № 1 и 2 в промежуточном слое уменьшается незначительно, для массы № 3 характерно существенное увеличение количества ионов K^{+} .

Содержание ионов бора в промежуточном слое всех масс значительно, особенно в области, расположенной ближе к глазурному слою, и постепенно уменьшается к границе с керамической основой. Наличие ионов бора в керамическом черепке не фиксируется. Содержание ионов титана во всех случаях практически не изменяется, отмечается лишь снижение количественного роста ионов титана в

направлении от слоя глазури к черепку.

Для прозрачной глазури № 164, панесенной на массы № 1—3, распределение катионов аналогично. Отличительным является наличие ионов титана только в керамической основе, которые не фиксируются в контактном слое и глазурном покрытии.

Выполненные исследования позволяют установить влияние промежуточного слоя между керамическим черепком и глазурью на термическую устойчивость покрытия, а также судить о процессе взаимодействия глазури с керамическим черепком, отметить наличие процессов диффузии ионов Ca^{2+} и Al^{3+} в промежуточный слой из керамической основы, а ионов B^{3+} — из глазури в черепок.

Установлено, что перлитовые глазури отличаются сильным взаимодействием с керамическими массами на основе местной многокарбонатной легкоплавкой монтмориллонито-гидрослюдистой и малокарбонатной тугоплавкой каолинито-гидрослюдистой глин и адгезией, что обуславливает высокую термостойкость и химическую устойчивость покрытий.

У массы низкотемпературного обжига на основе каолининовой огнеупорной глины и каолина для этих же глазури характерен недостаточно развитый контактный слой и, как следствие, снижение термической устойчивости покрытий при близких значениях ТКЛР исследуемых масс и глазури.

Составы масс № 1—3 и глазури № 164 и 221 внедрены в производство в ПО Белхудожкерамика. Экономический эффект составил 35,4 тыс. руб. в год. При этом значительно повышены качество и эксплуатационные характеристики продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Н. М., Левицкий И. А., Милевская Р. Н. Прозрачные глазури повышенной химической и термической устойчивости // Стекло и керамика. 1983. № 5. С. 22—23.
2. Бобкова Н. М., Левицкий И. А., Милевская Р. Н. Влияние добавок диоксида титана на свойства глазурей // Стекло и керамика. 1983. № 10. С. 25—27.
3. Эйчук Ю. Я. Основные принципы изготовления и применения легкоплавких бесвинцовых глазури // Глазури, их производство и применение. Рига: изд. АН ЛатССР, 1964. С. 29—36.

Высокотемпературная теплоизоляция для ряда конструкций представляет собой панели, отформованные по так называемой бумажной технологии методом фильтрационного осаждения водной пульпы керамических волокон на перфорированной оснастке требуемых размеров и формы. Одновременное соосаждение гидроксидной керамической связки позволяет получить композиционный материал, который после сушки и обжига обладает удовлетворительным сопротивлением сжатию при 10%-ной деформации (0,5 МПа), малой плотностью (100—300 кг/м³) и высокой пористостью (90—96%).

Структурные особенности теплоизоляционных панелей были исследованы методом рентгеновской вычислительной томографии*. Рентгеновское просвечивание панелей осуществляли томографом, используемым для медицинской диагностики. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 120 кВ при среднем анодном токе 30 мА. Просвечивание проводили с 480 различных углов в плоскости изображения коллимированным пучком шириной 4 мм. Изображение получено с помощью ЭВМ на матрице из 256×256 элементов с линейными размерами 1×1 мм.

Исследовали два типа материала: на основе кварцевого и каолинового волокон. Для удобства контроля и сравнительной оценки этих материалов образцы были собраны в единый блок (рис. 1 и 2). Образцы 1—4 и 9—12 выполнены из кварцевого волокна и отличаются меньшей плотностью и большей однородностью, чем каолиноволокнистые образцы 5—8 и 14—17 (см. рис. 1). Большинство образцов в блоке представляет собой свободный волокнистый мат, за исключением образцов 1, 5, 9, 11—14, 16—18, в структуру которых введена дополнительно керамическая связка. Образцы 9—10 и 14—15 получены из волокон, подвергшихся интенсивному дроблению в процессе перемешивания пульпы при значительно увеличенной продолжительности по сравнению с обычными условиями.

Наложенные на томограммы графики линейного коэффициента ослабления

* Вайнберг Э. И. Контроль изделий из композиционных материалов методом рентгеновской вычислительной томографии // Дефектоскопия. 1984. № 10. С. 32—36.