

Тиалит, полученный при оптимальных условиях, имеет ТКЛР $\sim 6 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и обеспечивает выход тиалита в количестве не менее 70 – 80%. Прочность керамики при изгибе составляет 15 – 18 МПа.

Синтезированная керамика может быть использована в качестве наполнителя компаундов для снижения ТКЛР, термостойких защитных экранов для индукционных печей, высокотемпературного конструкционного материала, а также для технических целей (изготовление тиглей трубок и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власов А. С. Разработка технологии порошков и керамических материалов с использованием новых методов // Российский химический ж-л. — 1998. — Т. XLII. — № 6. — С. 152 – 156.
2. Тарасовский В. П., Лукин Е. С. Титанат алюминия — методы получения, микроструктура, свойства // Огнеупоры. — 1985. — № 6. — С. 24 – 31.
3. Ohya Y., Nakagawa Z. J. Grain-Boundary Microcracking Due to Thermal Expansion Anisotropy in Aluminum Titanate Ceramics // Amer. Ceram. Soc. — 1988. — V. 71. — № 5. — P. 232 – 233.
4. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. — М.: Высш. шк., 1981. — 335 с.
5. Мальков М. А., Андрианов Н. Т., Шильдер Т. Влияние вида исходных веществ на синтез муллита // Тр. ин-та / МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1987. — Вып. 146. — С. 58 – 67.
6. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. — М.: Химия, 1978. — 360 с.
7. Бережной А. С., Гулько Н. В. Титанат алюминия как огнеупорный материал // Сборник научных работ по химии и технологии силикатов. — М.: Промстройиздат, 1956. — С. 217 – 233.
8. Брон В. А. О реакции образования Al_2TiO_5 в твердой фазе // ДАН СССР. — 1953. — Т. 91. — № 4. — С. 825 – 827.
9. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 289 с.
10. Силич Л. М., Бобкова Н. М., Курпан Е. М. Исследование условий получения тиалита, его структуры и свойств // Стекло, ситаллы и силикаты. — 1978. — Вып. 7. — С. 112 – 117.

УДК 666.295.4:666.3.015

СИНТЕЗ ЦВЕТНЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАДИАБАЗОВ

Ю. С. Радченко, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

Цветные глазури нашли широкое применение в керамической промышленности для декорирования облицовочных плиток, майоликовых и других изделий. Для придания таким глазурям необходимого цвета в основном применяются дорогостоящие красители и пигменты.

Проведенные ранее комплексные исследования метадиабазов — магматических горных пород основного состава [1, 2] — показали возможность их использования для получения цветных глазурей без применения дополнительных красителей, что позволяет не только решить вопросы расширения сырьевой базы керамической промышленности, но и снизить потребность в дорогостоящих и дефицитных пигментах.

Цель настоящего исследования — синтезировать цветные беспигментные легкоплавкие глазури для керамических изделий на основе метадиабазов, установить общие закономерности механизма формирования цвета и фактуры покрытий, оценить их основные свойства и структуру в зависимости от характера выделения кристаллических фаз при различных параметрах тепловой обработки.

Исходной для синтеза фриттованных глазурных покрытий была выбрана система $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO}) - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (где $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$). Содержание основных оксидов в составах глазурей изменяли в пределах (здесь и далее массовое содержание, %): 28,25 – 59,84 SiO_2 , 4,42 – 8,28 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), 5,00 – 40,00 V_2O_5 . Основную часть

оксидов, составляющих исследуемую систему, вводили метадиабазами, содержание которых изменялось от 45 до 75%. Недостающую часть SiO_2 вводили кварцевым песком, Na_2O — кальцинированной содой, а V_2O_5 — борной кислотой. Модификация исходной системы 1 состояла в замене 5% V_2O_5 на 5% CaO и повышении содержания Na_2O на 2,5% (система 2). Таким образом было обеспечено варьирование суммы ($\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$) и соотношения $\text{R}_2\text{O} : \text{RO}$. Так, эти значения для системы 1 соответственно составили 15,6 – 21,0% и 1,2 – 1,7, для системы 2 — 23,1 – 28,4% и 0,95 – 1,20.

Глазурные стекла варили в фарфоровых тиглях вместимостью 0,3 л в газовой пламенной печи при температуре 1350 – 1400 $^\circ\text{C}$ с выдержкой при максимальной температуре 1,5 ч до получения однородной стекломассы без видимых включений в пробе на нить. Стекла имели однородную степень провара, хорошие варочные и выработочные свойства, характеризовались черно-зеленым цветом, прозрачностью и рентгеноаморфностью. При исследовании всех стекол методом электронной микроскопии установлено наличие фазового разделения в виде развитой мелкокапельной ликвиации. Размер капель составлял 0,2 – 0,3 мкм.

Изучение кристаллизационных свойств монолитных образцов глазурных стекол показало, что в интервале температур 600 – 1000 $^\circ\text{C}$ объемной кристаллизации стекол не происходит, характерны лишь опалес-

ценция и появление поверхностной кристаллизационной пленки, состав которой представлен в основном шпинелями — $MgFe_2O_4$ и $FeFe_2O_4$. Следует отметить, что опалесценция характерна для составов с содержанием V_2O_3 более 25%.

Согласно данным ДТА, в интервале температур 515–570°C происходит размягчение стекол, при 830–900°C фиксируется экзоэффект, связанный, очевидно, с процессами кристаллизации.

В результате исследования основных физико-химических свойств глазурных стекол установлено, что плотность стекол зависит от их химического состава и изменяется для систем 1 и 2 соответственно в интервале 2430–2620 и 2520–2720 кг/м³. Микротвердость стекол определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды в поверхность стекла. Микротвердость глазурных стекол исследуемых систем зависит от состава стекла и изменяется в диапазоне 5790–7460 МПа. Увеличение содержания V_2O_3 приводит к снижению микротвердости вследствие перехода большей части ионов бора в тройную координацию, которые формируют собственную структуру, ухудшающую прочностные и химические свойства стекол, так как асимметричные треугольники $[BO_3]$ имеют между собой очень слабые связи. С увеличением содержания SiO_2 микротвердость стекол возрастает, поскольку оксид кремния, обладая высокой степенью ковалентности связи, повышает прочность структуры стекла.

Исследование качества глазурных покрытий в зависимости от температурно-временных условий процесса обжига проводили путем термообработки нанесенных на керамическую подложку глазурных суспензий влажностью 50–55% с последующей сушкой на воздухе и обжигом в электрической печи. Термообработку вели при температуре 750–950°C с интервалом 50°C и выдержкой при максимальной температуре 15 мин и 1 ч. Подъем температуры до максимальной осуществляли в течение 1 ч с последующим естественным охлаждением в закрытой печи.

Испытания показали, что до температуры 680°C разлив и остекловывание покрытия отсутствуют, происходит лишь прилипание слоя глазури к керамической основе.

Формирование качественных глазурных покрытий в исследованных системах отмечается в интервале температур 850–950°C, причем фактура покрытий изменяется от блестящей (блеск 60–73%) до полуматовой и матовой (блеск 43–55 и менее 35% соответственно). Цветовая гамма глазурных покрытий, оцениваемая визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д. И. Менделеева, представлена различными оттенками — от желто-зеленого до красно-коричневого и вишневого. Оптимальная температура обжига составляет 900°C. Установлено, что при продолжительности выдержки 15 мин достигается формирование качественного глазурного покрытия, а увеличение выдержки до 1 ч приводит к незначительному по-

вышению качества покрытий ряда составов, для которых наблюдаются улучшение растекаемости и повышение блеска покрытий на 2–3%.

В системе 1 при температуре термообработки 850°C отмечается образование качественных блестящих покрытий при содержании V_2O_3 более 20%. При меньшем содержании V_2O_3 происходит формирование участков матовых и полуматовых покрытий, что связано с меньшей растекаемостью данных составов. В системе 2 область формирования блестящих покрытий при указанной температуре незначительна и ограничивается содержанием V_2O_3 более 25% и метадиабазов менее 50%. Кроме того, в системе 2 выделена область покрытий с камнеподобной матовой фактурой.

При температуре 850°C цвет покрытий системы 1 изменяется от красно-коричневого (матовые и полуматовые покрытия) до темно-коричневого (блестящие покрытия), за исключением области, ограниченной содержанием SiO_2 более 30% и V_2O_3 менее 15%, где формируются полуматовые покрытия зеленого цвета. В системе 2 изменение цвета имеет более сложный характер. Так, при содержании SiO_2 более 15% цвет покрытий изменяется от коричневатого-желтого и желто-зеленого до зеленого, а при содержании V_2O_3 свыше 22,5% — до темно-коричневого, что связано с формированием кристаллических фаз во время обжига.

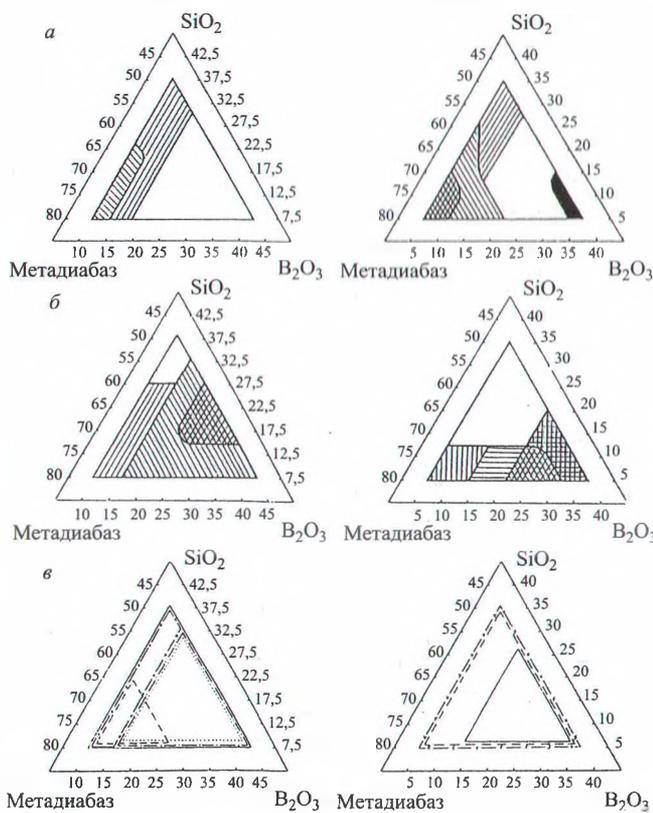
На рисунке приведены области формирования фактуры, цвета и фазового состава покрытий исследуемых систем при оптимальной температуре обжига 900°C и выдержке 15 мин.

В системе 1 при повышении температуры до 900°C характер формирующихся покрытий изменяется. Так, уменьшаются области покрытий матовой и полуматовой фактуры, а область блестящих покрытий увеличивается и ограничивается при данной температуре содержанием V_2O_3 более 17,5%. Подъем температуры приводит к изменению цветовых характеристик: наблюдается усиление интенсивности цвета глазури и, как следствие, расширение области темно-коричневых покрытий. Кроме того, при данной температуре выделена область глазури вишневого цвета, ограниченная содержанием 20,0–35,0% V_2O_3 и 15,0–27,5% SiO_2 . Область покрытий зеленого цвета при температуре 900°C ограничивается содержанием V_2O_3 менее 15% и SiO_2 более 27,5%. Дальнейшее повышение температуры до 950°C способствует усилению интенсивности коричневого цвета и расширению области блестящих покрытий.

В системе 2 такое повышение температуры приводит к преобладанию покрытий зеленого цвета и изменению цвета от темно-коричневого до вишневых тонов. Подъем температуры способствует улучшению растекаемости глазури и, как следствие, расширению области блестящих покрытий, которая при 900°C ограничивается содержанием 12,5% V_2O_3 и менее 60% метадиабазов. Среди матовых покрытий при данной температуре выделяется область с камнеподобной фактурой желто-зеленого цвета. В области составов, ограни-

Система 1
(7,5% Na₂O)

Система 2
(10% Na₂O, 5% CaO)



Фактура (а), цвет (б) и фазовый состав (в) глазурных покрытий на основе метадиабазов при температуре наплавления 900°C и выдержке 15 мин

Фактура покрытий: — камнеподобная матовая, — матовая, — полуматовая, — блестящая, — пережог; цвет покрытий: — зеленый, — желто-зеленый, — коричневато-желтый, — темно-зеленый, — вишневый, — красно-коричневый, — темно-коричневый; фазовый состав: — — — гематит, -x-x- — диопсидовая фаза, --- — олигоклаз, -.-.-.- — маггемит, — натриево-магниевый силикат

ченным содержанием менее 47,5% метадиабазов и 25 – 35% В₂О₃, наблюдается пережог глазури, и покрытия приобретают черно-зеленые тона. С повышением температуры до 950°C отмечается расширение области вскипания покрытий, которая ограничивается содержанием В₂О₃ более 20%. В области вскипания преобладают черные оттенки. Кроме того, увеличение температуры вызывает усиление интенсивности зеленого цвета и приводит к расширению области блестящих покрытий.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить области формирования глазурных покрытий с различными фактурой и цветом. Формирование фактуры покрытий определяется как химическим составом глазурного стекла, так и температурой наплавления глазури, повышение которой уменьшает вязкость и улучшает их растекаемость. Формирование цвета носит более сложный характер и, кроме перечисленных факторов, определяется характером выделения кристаллических фаз.

Согласно данным РФА, процессы кристаллизации начинаются при температуре около 750°C. В глазурях системы 1, содержащих в составе глазурного стекла более 15% В₂О₃, при 750°C происходит кристаллизация железистой фазы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и натриево-магниевый силикат $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, количество которого увеличивается до 900°C с последующим его расплавлением. Маггемит выделяется в небольшом количестве, и температурный интервал существования данной фазы составляет 750 – 900°C. Начиная с 800°C происходит выделение гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, количество которого с повышением температуры увеличивается, и максимум выделения приходится на 900 – 950°C. В составах, содержащих менее 15% В₂О₃, кристаллизация начинается с выделения гематита, количество которого с повышением температуры также постепенно возрастает. Затем при 800°C выделяется диопсидоподобная фаза, состав которой соответствует фассаиту $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,42}\text{Fe}_{0,31}\text{Al}_{0,28})(\text{Si}_{1,46}\text{Al}_{0,54})\text{O}_6$. С увеличением содержания в составах SiO₂ диопсидоподобная фаза становится преобладающей, что приводит к формированию в области, ограниченной содержанием SiO₂ более 27,5% и В₂О₃ менее 15%, зеленых покрытий. Кроме того, при содержании метадиабазов в глазурном стекле более 60% в области матовых покрытий выделяется плагиоклазовая фаза в виде олигоклаза, максимум выделения которого приходится на 800 – 900°C. Состав кристаллизующегося олигоклаза колеблется от $0,7\text{NaAlSi}_2\text{O}_8 \cdot 0,3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ до $0,83\text{NaAlSi}_2\text{O}_8 \cdot 0,16\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Таким образом, при оптимальной температуре обжига 900°C во всех составах системы 1 имеется гематит. При содержании в составах В₂О₃ более 15% наряду с гематитом присутствуют маггемит и натриево-магниевый силикат. В составах, содержащих менее 15% В₂О₃, наблюдается фассаит. Кристаллизация именно железистых фаз обусловила формирование коричневого цвета покрытий. При содержании в глазурном стекле метадиабазов более 60% фазовый состав глазури представлен олигоклазом.

Фазовый состав системы 2 при температуре 900°C представлен диопсидоподобной фазой, олигоклазом и гематитом, причем диопсидоподобная фаза и олигоклаз выделяются во всей исследуемой системе. Вследствие увеличения в составах содержания СаО, обеспечивающего образование диопсидоподобной фазы, эта фаза является доминирующей, что и обуславливает преобладание в данной системе зеленого цвета. При содержании В₂О₃ более 12,5% присутствует также гематит. Область выделения гематита практически совпадает с областью формирования блестящих покрытий, причем количество выделяющегося гематита незначительно, за исключением области красно-коричневых покрытий, где гематит является основной фазой.

Процессы кристаллизации в системе 2 начинаются при температуре 750°C с выделения геленита $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$ — соединения с изолированными груп-

пами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Затем наблюдается интенсивное выделение плагиоклаза, состав которого обогащен анортитовой составляющей, и диопсидоподобной фазы состава $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$. Плагиоклазовая фаза существует до температуры 900°C . Выше данной температуры в незначительном количестве выделяется гематит. Максимум выделения диопсидоподобной фазы приходится на температурный интервал $800 - 950^\circ\text{C}$. При увеличении температуры происходит растворение кристаллических фаз, и при $980 - 1000^\circ\text{C}$ на рентгенограммах фиксируются лишь следы диопсидоподобной фазы. Кристаллизация первичной промежуточной фазы геленита обусловлена, очевидно, возникновением трудностей кинетического порядка на пути кристаллизации анортита вследствие различий в энергиях кристаллической решетки, которая для геленита меньше, чем для анортита [3]. Первичной кристаллизации геленита соответствует меньшая доля кислорода в энергии его решетки, чем анортита, так как эта доля нарастает при переходе от силикатов с изолированными группами тетраэдров (геленит) к силикатам с цепочечной (диопсид) и каркасной структурами (анортит).

Сопоставительный анализ химического состава синтезированных глазурей и данных РФА показал, что выделение плагиоклазовой фазы наблюдается при содержании $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ более 18% и соотношении $\text{R}_2\text{O} : \text{RO}$ менее 1,4. Выделение гематита, маггемита, диопсида и натриево-магниевого силиката определяется соотношением $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O}) : (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$. При указанном соотношении менее 0,5 кристаллизуется диопсидоподобная фаза, а при соотношении более 0,5 выделяются маггемит и натриево-магнийевый силикат. Гематит кристаллизуется при соотношении более 0,8.

Таким образом, выделение в глазурях диопсидоподобной фазы и олигоклаза приводит к формированию покрытий в основном матовой и полуматовой фактуры и вызывает желто-зеленое окрашивание. Кристаллизация гематита обеспечивает окрашивание глазурей в коричневые тона и приводит к формированию покрытий с повышенным блеском.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлена кристаллизация диопсидоподобной фазы и олигоклаза в желто-зеленых покрытиях в виде призматических таблитчатых кристаллов размером от 0,3 до 0,7 мкм. В красно-коричневых покрытиях выделяется гематит в виде гексагональных пластинок размером от 0,2 до 0,4 мкм.

Исследования основных физико-химических свойств покрытий показали, что ТКЛР глазурей зависит от химического состава стекла и изменяется для систем 1 и 2 соответственно в интервале $(57...72) \cdot 10^{-7}$ и $(62...83) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, при этом блестящие покрытия имеют наименьшие ТКЛР. Микротвердость глазурей исследуемых систем изменяется в интервале 5730 – 6760 МПа.

Определение цветовых характеристик глазурных покрытий осуществляли на спектрофотометре СФ-18. Были получены спектральные характеристики синтезированных покрытий. Последующая обработка спектров по методике [4] путем расчета координат X и Y цветового треугольника (цветовой график МКО) позволила установить, что для покрытий коричневой гаммы доминирующая длина волны (цветовой тон) находится в пределах 588 – 594 нм и чистота тона (насыщенность) составляет 38 – 52%, а для покрытий зеленого тона соответственно — 580 – 584 нм и 43 – 62%.

Проведенные исследования позволили установить общие закономерности механизма формирования цвета и фактуры цветных беспигментных глазурей на основе метадиабазов в зависимости от характера выделения кристаллических фаз при различных параметрах тепловой обработки. Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности применения метадиабазов при синтезе цветных беспигментных глазурей и возможности получения на их основе качественных глазурных покрытий различной фактуры — от блестящих до матовых, от желто-зеленого до красно-коричневого цветов, которые могут использоваться для декорирования облицовочной керамики и майоликовых изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективы использования горных пород основного состава юга Беларуси для производства минеральных волокон / Н. В. Аксаментова, Н. А. Кожемякина, С. Е. Баранцева и др. // Литосфера. — 1998. — № 8. — С. 97 – 107.
2. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья для керамической промышленности / Ю. Г. Павлюкевич, И. А. Левицкий, Н. В. Аксаментова, Ю. С. Радченко // Стекло и керамика. — 1998. — № 11. — С. 6 – 9.
3. Эйтель В. Термохимия силикатов. — М.: Промстройиздат, 1957. — 149 с.
4. Азаров В. Ю. Новые методы обработки сырья и глазури для керамических изделий // Тр. ин-та / НИИстройкерамика. — 1985. — С. 67 – 70.



**Подписка на журнал "Стекло и керамика"
принимается во всех отделениях связи
Индекс 70881**

Телефон редакции: (095) 495-39-76