УДК 666.295.001.5

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЗРАЧНОГО ГЛАЗУРНОГО СЛОЯ НА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПЛИТКАХ

И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, С. А. Гайлевич

Белорусский государственный технологический университет

Формирование прозрачного глазурного слоя на керамических облицовочных плитках при пониженных температурах и скоростных режимах обжига является достаточно сложной материаловедческой и технологической задачей. Известные составы прозрачных глазурей либо получены в многоборной области системы $R_2O - RO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ при содержании B_2O_3 25 – 35% (здесь и далее молярное содержание), либо требуют продолжительной выдержки при температурах обжига порядка 1000°С [1, 2].

Между тем для обеспечения конкурентоспособности продукции необходима разработка современных методов и приемов декорирования изделий строительной керамики, которые предполагают использование прозрачных глазурей.

Технологическая сложность формирования прозрачного глазурного слоя заключается в необходимости управления тонкими процессами фазового разделения, играющими определяющую роль в обеспечении визуальной прозрачности глазурного слоя. Это предопределило разработку состава глазури, позволяющего формировать качественное глазурное покрытие при относительно невысоких температурах обжига (порядка 900°С) в условиях скоростных режимов — продолжительность цикла второго обжига не более 50 мин.

Оптимальным в отношении прозрачности является формирование однофазного стекловидного покрытия. Однако этого трудно добиться, поскольку практически все технологически пригодные стеклообразующие системы, на основе которых возможно получение глазурных покрытий, имеют обширные области ликвации. Повторная термообработка порошкообразных стекловидных материалов в области температур метастабильной ликвации приводит к развитию ликвационных процессов, что и обусловливает глушение глазурного слоя. В связи с этим при синтезе прозрачных глазурей нами не ставилась задача формирования однофазной стекловидной структуры глазурного покрытия. Речь идет лишь о снижении тенденции к фазовому разделению, что должно выражаться в уменьшении размера неоднородностей ликвационного типа и объема капельной фазы.

По мнению авторов работы [2], прозрачность глазурного слоя может быть обеспечена при создании ликвационной структуры с размером капель 0,05 – 0,20 мкм. Поэтому при проектировании экспериментальных составов прозрачных глазурей мы исходили из необходимости введения компонентов, обладающих гомогенизирующим действием вследствие снижения температуры метастабильной ликвации и сужения области ликвации.

Основой для разработки прозрачной глазури служила высококремнеземистая область системы $Na_2O(K_2O) - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$. Содержание оксида бора в синтезированных стеклах не превышало 20%. Известна гомогенизирующая роль оксида алюминия, однако содержание его в опытных составах ограничивалось 5%, что объяснялось требованиями технологичности: температура варки стекла не более 1400 ± 20°С, качественный разлив глазурного слоя при максимальной температуре второго обжига 920 ± 20°С. С целью улучшения технологических свойств в составы опытных стекол вводили также оксиды-модификаторы — CaO, SrO, BaO, PbO.

В качестве керамической основы использовали многокомпонентную массу с водопоглощением черепка после первого обжига 18 – 20% и ТКЛР, составляющим $(73...76) \cdot 10^{-7}\ °C^{-1}$.

Исследование технологических свойств модифицированных стекол и покрытий на их основе показало, что по усиливающему воздействию на глушение покрытий оксиды двухвалентных металлов располагаются в ряду CaO, BaO, PbO. Влияние SrO сравнимо с воздействием CaO, однако последний компонент предпочтительнее, так как вводится более экономичным сырьевым материалом. Необходимо отметить, что характер влияния оксида свинца на качество глазурных покрытий существенно зависит от его содержания: если его количество не превышает 15%, то прозрачность и качественный разлив не обеспечиваются. При дальнейшем повышении содержания PbO формируется прозрачное глазурное покрытие с хорошими разливом и блеском. Тем не менее свинецсодержащие глазури непригодны для декорирования облицовочных плиток, поскольку не обеспечивают требуемый уровень термостойкости. Неоднозначность влияния оксида свинца связана со структурными особенностями свинецсодержащих стекол [3].

Количество оксида кальция в составе стекол для прозрачных глазурей ограничивается 5 – 8%, поскольку по мере повышения его содержания усиливается глушение формируемых покрытий. Это обусловлено развитием ликвационных, а при содержании CaO более 15% — и кристаллизационных процессов.

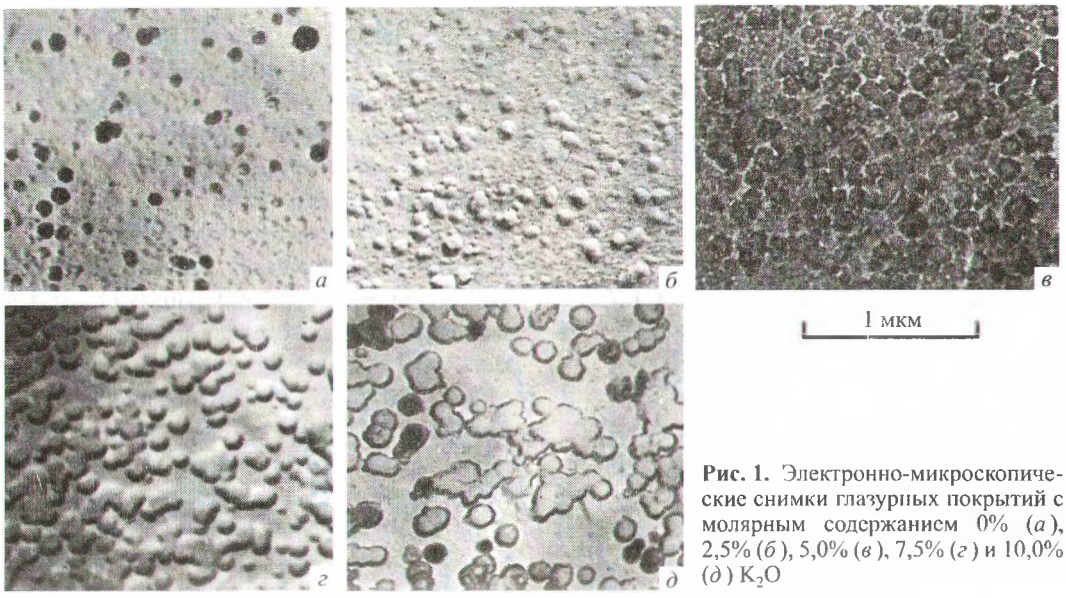

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки глазурных покрытий с молярным содержанием 0% (*а*), 2,5% (*б*), 5,0% (*в*), 7,5% (*г*) и 10,0% (*д*) K_2O

Для улучшения технологических свойств глазурей апробировали эквимолекулярную замену Na_2O на K_2O при постоянном суммарном содержании щелочных оксидов, равном 10%. При этом количество вводимого K_2O изменялось от 0 до 10% с шагом 2,5%. При наплавлении калийсодержащих покрытий были получены следующие результаты: по мере роста содержания K_2O за счет Na_2O усиливается степень глушения покрытий. Исследование методом электронной микроскопии показало, что натрийсодержащие покрытия имеют микронеоднородную структуру ликвационного типа с размером капель не более 0,1 мкм (рис. 1). При замене Na_2O на K_2O с ростом содержания последнего увеличиваются как размеры капель, так и их количество в единице объема, вплоть до слияния и образования двухкаркасной ликвационной структуры.

В соответствии с данными по областям ликвации в тройных системах $R_2O - B_2O_3 - SiO_2$, обобщенными в работе [4], склонность к фазовому разделению в щелочеборосиликатных системах непрерывно снижается в ряду Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O, с увеличением размера щелочного иона области ликвации сужаются.

Поскольку полученные результаты не могут быть однозначно объяснены с позиций известных представлений о влиянии щелочных оксидов на процессы фазового разделения, были проведены дополнительные исследования калийсодержащих глазурных стекол.

Градиентная термообработка стекол в области температур 500 – 1000°С в течение 1 ч показала, что по мере увеличения содержания K_2O усиливается степень опалесценции стекол вплоть до их глушения, причем граница визуально прозрачных стекол сдвигается в сторону более высоких температур. Наиболее существенное повышение максимальной температуры, при которой отмечается глушение образцов, характерно для стекол, в которых соотношение $K_2O : Al_2O_3$ больше 1. Так, у стекол, содержащих 7,5 – 10,0% K_2O, температурный интервал опалесценции составляет 650 – 920°С. Кроме того, при полной замене оксида натрия в составе стекла эквимолекулярным количеством оксида калия исходные образцы стекла, полученные методом отливки, отличались радужной опалесценцией. Соответственно глазурные покрытия на основе стекол, в которых преобладало содержание оксида калия, были заглушены и степень глушения возрастала с повышением его содержания. Необходимо отметить, что заглушенные образцы рентгеноаморфны, т.е. глушение стекол и покрытий связано с развитием ликвационных процессов, что подтверждается и данными электронно-микроскопических исследований.

Столь неожиданное влияние оксида калия на процессы фазового разделения проявляется лишь в многокомпонентных составах, содержащих наряду со щелочными оксидами в качестве модификатора и оксид из группы RO, в данном случае CaO. В отсутствие CaO обработанные по указанному режиму стекла визуально прозрачны. На технологические свойства опытных стекол влияет и содержание B_2O_3: снижение его количества устраняет глушение и опалесценцию обработанных образцов.

Столь же необычное с общепринятой точки зрения влияние оксида калия отмечалось авторами работы [5] при исследовании процессов ликвации в стеклах системы $R_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$: совместное добавление эквивалентных количеств Na_2O и Al_2O_3 к ликвирующим кальциево-силикатным стеклам приводит к их гомогенизации, в то время как при введении K_2O и Al_2O_3 наблюдается значительная ликвация. Авторы объясняют это явление изменением коэффициента распределения тетраэдрических алюминатных комплексов $[AlO_{4/2}]Na$ и $[AlO_{4/2}]K$ между сосуществующими стекловидными фазами: натрийалюминатных преимущественно в высококатионной фазе, а калийалюминатных — в высококремнеземистой.

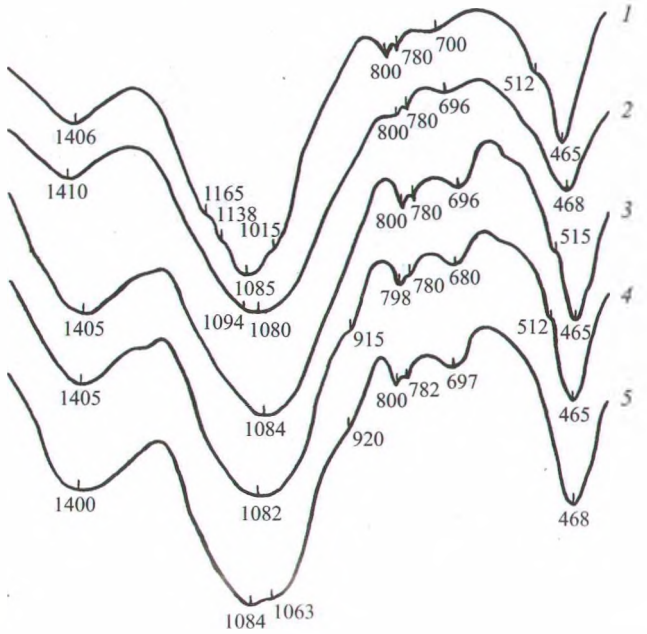

Рис. 2. ИК-спектры глазурных стекол с молярным содержанием 0% (*1*), 2,5% (*2*), 5,0% (*3*), 7,5% (*4*) и 10,0% (*5*) K_2O

В исследуемых стеклах оксид алюминия играет гомогенизирующую роль. Эта роль связана, очевидно, не только с образованием щелочеалюминатных комплексов и встраиванием их в кремнекислородный каркас, но и с влиянием Al_2O_3 на кинетику ликвационного разделения вследствие повышения низко- и высокотемпературной вязкости, что особенно значимо в условиях непродолжительной термообработки.

Идентификация структурных группировок по данным ИК-спектроскопии в алюмоборосиликатных стеклах затруднена вследствие наложения полос поглощения, отвечающих колебанию атомов в связях $Si^{IV} - O - Si^{IV}$ и $B^{IV} - O - B^{IV}$, $B^{III} - O - B^{III}$ и $B^{III} - O - B^{IV}$, $Al^{IV} - O$ [6, 7]. Тем не менее очевидное изменение ИК-спектров поглощения при замене Na_2O на K_2O в стеклах с постоянным содержанием оксидов-стеклообразователей (спектры *1* и *5* на рис. 2) позволяет сделать некоторые выводы о влиянии этой замены на координационное состояние активных в данной спектральной области элементов.

Отличительные особенности спектра калийсодержащего стекла — усиление интенсивности полос поглощения с максимумом при 1400 и 700 $см^{-1}$, отчетливое проявление плеча при 920 $см^{-1}$ и характерной для силикатных стекол широкой полосы поглощения — 1200 – 900 $см^{-1}$. Эти изменения спектров поглощения начинают проявляться при эквимолекулярной замене Na_2O на K_2O (спектры *2* – *4* на рис. 2). Поскольку содержание CaO и $Na_2O(K_2O)$ в исследуемых стеклах значительно превышает содержание Al_2O_3 , следует полагать, что алюминию отвечает тетраэдрическая координация и вклад группировок $[AlO_{4/2}]^-$ в характеристические полосы поглощения (720 – 780 $см^{-1}$) является величиной постоянной.

В соответствии с данными работы [6] в боратных стеклах максимум поглощения при 920 – 970 $см^{-1}$ относится к валентным асимметричным колебаниям атомов в связях $B^{IV} - O - B^{IV}$. Усиление полос поглощения с максимумами при 1400 и 700 $см^{-1}$, очевидно, обусловлено ростом количества атомов со связями $B^{III} - O - B^{IV}$. Отсюда следует, что замена Na_2O на K_2O в составе исследуемых стекол способствует увеличению доли структурных групп $[BO_{4/2}]^-$. Надо отметить, что в силикатных стеклах полосу поглощения при 920 $см^{-1}$ часто связывают с проявлением колебаний атомов в связях $Si^{IV} - O^-$. В исследуемых высококремнеземистых стеклах ионы-модификаторы в основном включены в алюминатные и боратные структурные группировки, устойчивость которых возрастает в ряду $Ca^{2+} - Na^+ - K^+$, поэтому нет предпосылок для увеличения доли немостиковых связей $Si^{IV} - O^-$.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии, структура калиевосодержащих стекол характеризуется большей долей четырехкоординированного бора за счет образования комплексов $[BO_{4/2}]K$, которые более устойчивы, чем комплексы $[BO_{4/2}]Na$, вследствие меньшей электроотрицательности иона K^+. Рост количества структурных группировок со связями $B^{III} - O - B^{IV}$ объясняется, очевидно, тем, что K_2O растворяется преимущественно в обогащенной бором фазе.

Автор работ [8, 9] при исследовании фазового разделения в натриевоборосиликатном стекле сделала предположение, что увеличение температуры ликвации и скорости зарождения ликвационных областей неоднородности с введением добавок V_2O_5 и CaO обусловлено их поверхностной активностью в силикатных расплавах.

В отношении поверхностной активности и влияния на поверхностное натяжение на границе раздела ликвирующих фаз компоненты Na_2O и K_2O неравнозначны. В соответствии с классификацией [10] Na_2O относится к поверхностно неактивным оксидам в силикатных расплавах, а K_2O входит в группу промежуточных оксидов, отличающихся низкими парциальными значениями поверхностного натяжения. Снижение поверхностного натяжения, а также низкотемпературной вязкости с введением K_2O, очевидно, повышает скорость зарождения ликвационных областей неоднородностей, что проявляется в увеличении количества ликвационных капель.

Сложность химического состава исследуемых стекол, относящихся к системе $Na_2O - K_2O - CaO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$, затрудняет структурную интерпретацию влияния отдельных оксидов на процессы ликвации. Можно предположить, что развитие ликвационных процессов при одновременном введении в борсодержащие стекла таких модификаторов, как K_2O и CaO, связано с изменением как состава сосуществующих фаз, так и кинетики фазового разделения.

Предпосылки к зарождению областей микронеоднородностей ликвационного типа в калийсодержащих стеклах получают развитие при повторной термообра-

ботке глазурных покрытий. При этом степень дисперсности капельной ликвационной структуры глазурного слоя зависит в значительной мере от скорости охлаждения: со снижением скорости охлаждения растут размеры капель, что вызывает частичное глушение и снижение блеска покрытий. В данном случае использование скоростных режимов обжига является положительным технологическим фактором.

К технологическим особенностям прозрачных глазурей относится необходимость тщательного подбора мельничных добавок. Частицы огнеупорной беложгущейся глины, добавляемой при помоле фритты глушеных глазурей, обусловливают развитие процессов фазового разделения в глазурном слое и ухудшение вследствие этого прозрачности и блеска глазури. Поэтому требуемые реологические свойства глазурного шликера, прочность сцепления сырого глазурного слоя обеспечиваются главным образом за счет введения повышенного количества растворимых в воде полимеров.

В результате проведенных исследований разработана прозрачная глазурь для облицовочной керамики с молярным содержанием оксида бора менее 20%, обжигаемая по скоростным режимам (продолжительность цикла обжига 40 мин) при максимальной температуре 900 ± 20°С. Полученная керамика отличается хорошим блеском (70 – 75 по блескомеру ФБ-2), повышенной твердостью (не менее 8 по шкале Мооса), достаточной термостойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устранение образования вторичных фаз в прозрачных алюмоборосиликатных глазурях / *А. П. Раман*, *У. Я. Седмалис*, *Ю. Я. Эйдук* и др. // Неорганические стекла, покрытия и материалы. — Рига, 1974. — Вып. 1. — С. 131 – 140.
2. *Штейнберг Ю. Г.*, *Тюрн Э. Ю.* Стекловидные покрытия. — Л.: Стройиздат, 1989. — 191 с.
3. *Петровская Т. С.* Влияние строения свинцовых боросиликатных стекол на их свойства // Стекло и керамика. — 1997. — № 11. — С. 13 – 17.
4. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / *О. В. Мазурин*, *Т. П. Раскова*, *В. И. Аверьянов* и др. — Л.: Наука, 1991. — 275 с.
5. Ликвационные явления в стеклах систем $R_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ / *К. Т. Бондарев*, *Б. Г. Варшал*, *В. А. Минаков* и др. // Физика и химия стекла. — 1977. — Т. 3. — № 1. — С. 9 – 13.
6. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. — М.: Изд. МГУ, 1976. — 192 с.
7. *Ефимов А. М.*, *Михайлов Б. А.*, *Аркатова Т. Т.* ИК-спектры боратных стекол и их структурная интерпретация // Физика и химия стекла. — 1979. — Т. 6. — № 6. — С. 692 – 701.
8. *Морозова Э. В.* Фазовое разделение в натриевоборосиликатном стекле с добавками оксидов ZrO_2 и CaO // Физика и химия стекла. — 1991. — Т. 17. — № 5. — С. 726 – 739.
9. *Morozova E. V.* Influence of TiO_2, ZrO_2 and V_2O_5 in Kinetics of Phase Separation in $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ Glass // Proc. XV Int. Congr. on Glass. — Leningrag, 1989. — V. 1b. — P. 228 – 321.
10. *Аппен А. А.* Химия стекла. — Л.: Химия, 1974. — 302 с.

ЭКСКЛЮЗИВ'98

третья выставка элитных товаров

- **Ювелирные изделия**
- **Изделия из меха и кожи, кожгалантерея, аксессуары**
- **Эксклюзивная одежда, обувь, белье**
- **Сувениры, подарки, предметы интерьера**
- **Элитная косметика и др.**

17 – 20 декабря

Ростов-на-Дону

Организатор — выставочный центр "БИЗНЕС АРТ" торгово-промышленной палаты Ростовской области

Телефоны: **(8632) 65-41-46, 65-43-54, 65-05-76**
Пейджеры: **(8632) 328-238, аб.: 3232, 3434, 32-54-56, аб. 30000**