

## ПРОЗРАЧНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ФАРФОРА

Д-р техн. наук И. А. ЛЕВИЦКИЙ (e-mail: keramika@belstu.by), канд. техн. наук А. И. ПОЗНЯК, А. А. НАДУДИК

Белорусский государственный технологический университет (Беларусь, г. Минск)

*Приведены результаты разработки составов сырьевых композиций прозрачных блестящих глазурных покрытий, используемых для производства керамических высоковольтных фарфоровых изоляторов. Установлена область содержания сырьевых компонентов, обеспечивающих формирование бездефектных покрытий с требуемым комплексом диэлектрических характеристик*

**Ключевые слова:** глазурное прозрачное покрытие, высоковольтный изолятор, фактура поверхности, наколы, кристаллизация, диоксид, микротвердость, блеск, структура, объемное электрическое сопротивление

Для строительства мощных электростанций и линий электропередач напряжением до 1000 кВт необходимы изоляторы с повышенной электро-механической прочностью. Помимо рабочих характеристик высокие требования предъявляются к поверхности изоляторов, поскольку гладкое покрытие препятствует ее загрязнению в процессе эксплуатации, улучшает электрические и механические свойства фарфора и является одним из основных условий качества готовой продукции [1].

Цель работы – разработка составов сырьевых композиций прозрачных блестящих глазурных покрытий, используемых для производства керамических высоковольтных изоляторов на напряжение свыше 1000 В, обжигаемых в современных печах (например, TS-TERM, Польша, Siti, Италия), обеспечивающих снижение длительности термообработки до 90 мин.

Анализ литературных данных показал, что при разработке сырьевых композиций для глазури высоковольтных изоляторов содержание оксида калия должно более чем в 2 раза преобладать над содержанием оксида натрия, что предопределяет повышенные диэлектрические характеристики покрытия. Кроме того, необходимо обеспечить присутствие в составе композиций плавней (помимо полевошпатного сырья) для снижения максимальной температуры обжига изделий и регулирования плавкости глазури [2].

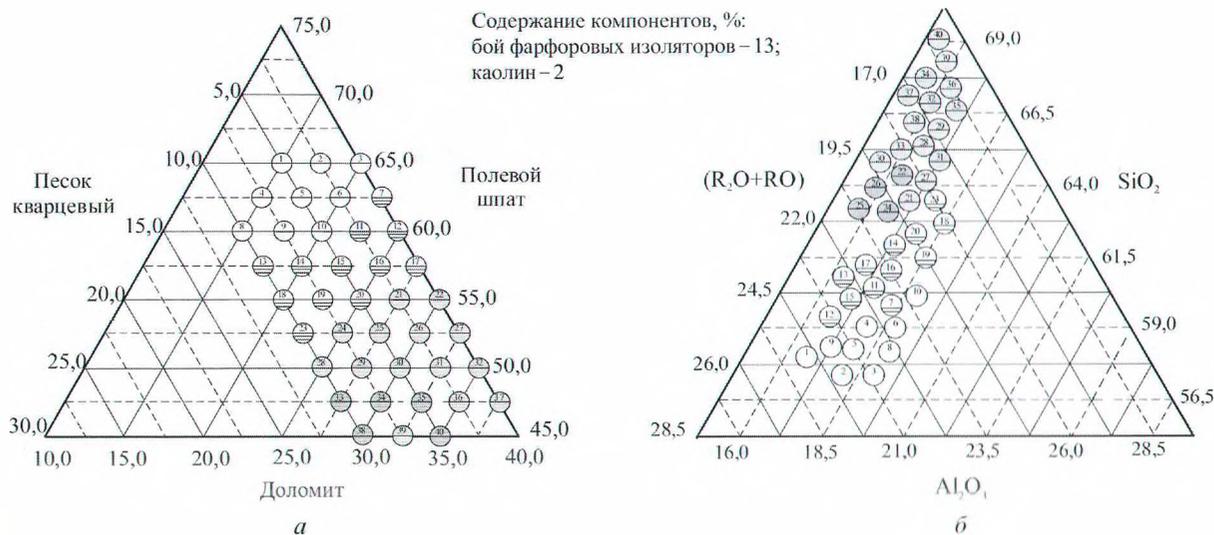
Разработаны сырьевые композиции, шихтовой и химический состав которых варьируются в пределах, приведенных на рис. 1.

Для синтеза покрытий использовали: полевой шпат марки FFF K8 200M (Финляндия); доломит кусковой для керамической промышленности марки ДК-19-0,05 (Россия); кварцевый песок марки ПК-95 Гомельского ГОКа (Беларусь). Кроме указанных минералов в шихте содержится 2 %\* каолина Просняновского месторождения марки КС-1 (Украина) и 13 % боя фарфоровых изоляторов.

Синтез покрытий осуществляли совместным мокрым помолом предварительно взвешенных сырьевых компонентов в шаровой мельнице при соотношении материал : мелющие тела = 1 : 1,3. Влажность глазурной суспензии составляла 35 – 42 %. Продолжительность помола определяли по остатку на сите № 0056, который не превышал 0,5 %. Полученный глазурный шликер наносили методом полива на высушенные фарфоровые образцы. Сушку покрытий проводили при температуре  $100 \pm 5$  °С, обжиг – при максимальной температуре 1250 – 1300 °С в электрической печи марки LH 15/14 фирмы Nabertherm (Германия) с выдержкой при максимальной температуре 60 мин.

Визуальная оценка качества полученных покрытий свидетельствует о различной фактуре и, соответственно, их микроструктуре: наряду с прозрачными гладкими глазурями встречаются матовые, а также покрытия с многочисленными дефектами в виде наколов.

\* Здесь и далее приведено массовое содержание, %.



**Рис. 1. Область исследованных составов (шихтового (а) и химического (б)) глазурных покрытий**  
 фактура поверхности: ○ – закристаллизованная, матовая; ⊕ – блестящая, с многочисленными наколами; ○ – прозрачная, гладкая

Микроскопические исследования выполняли с помощью оптического микроскопа со встроенной аналоговой-цифровой фотокамерой Leica (Германия) и электронного сканирующего микроскопа марки JSM-5610 LV (Япония).

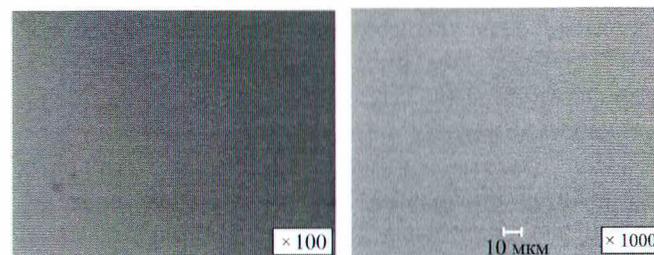
Анализ взаимосвязи шихтового состава сырьевых композиций с фактурой полученных изделий позволил выявить в ряду исследованных составов три области: стеклообразную, кристаллическую и область, характеризующуюся многочисленными пузырьками. Более затруднительно было провести разграничения указанных областей в зависимости от химического состава покрытий.

Выявлено, что гладкое блестящее покрытие формируется в области, ограниченной содержанием сырьевых компонентов в следующих пределах, %: полевой шпат 60,0 – 65,0; доломит 15,0 – 20,0; кварцевый песок 0 – 10 при содержании каолина и фарфорового боя в количестве 15 % (область 1). Глазури данной области представляют собой стекло без признаков фазового разделения, что подтверждается снимками, приведенными на рис. 2. Покрытия имеют бездефектную гладкую блестящую (показатели блеска составляют 68 – 70 %) поверхность.

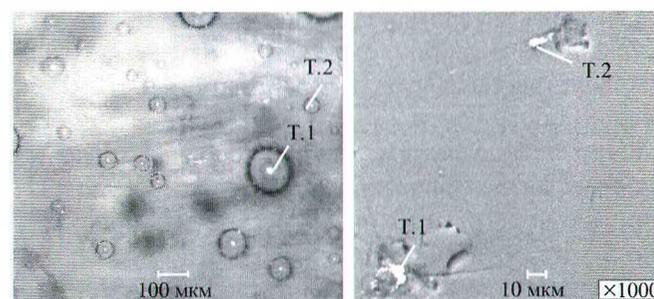
Сырьевые композиции, формирующие при термообработке глазурные покрытия с многочисленными мелкими пузырьками (область 2), ограничиваются содержанием компонентов в следующих пределах, %: полевой шпат 55,0 – 60,0; доломит 20,0 – 25,0; кварцевый песок 0 – 10. На рис. 3 приведены снимки глазурей области 2.

Анализ данных, приведенных на рис. 3, позволил установить, что размер пузырьков подвержен

значительным колебаниям: среди мелких пузырей наблюдаются и довольно крупные; их средний диаметр находится в интервале от 2,5 до 60 мкм. Следует отметить, что пузырьки в глазури распределены неравномерно; встречаются также отдельные образования диаметром до 100 мкм.



**Рис. 2. Снимки глазури составов области 1, полученные с микроскопов**  
 а – оптического при увеличении ×100; б – электронного



**Рис. 3. Снимки глазури составов области 2, полученные с микроскопов**  
 а – оптического (×100); б – электронного; Т. 1, Т. 2 – исследованные дефекты поверхности

Природа и условия возникновения пузырьков однозначно не выяснены: они могут возникать в результате газовыделений из самой глазури, а также попадать в глазурь из нерасплавленных частиц боя фарфоровых изоляторов.

Известно [3], что пузырьки могут возникать из-за незавершенности процессов дегидратации гидрослюд (800 – 1200 °С), которые входят в состав полевошпатового сырья. Однако микроскопическими исследованиями установлено, что в используемом финском полевом шпате не обнаруживаются характеристические прозрачные или полупрозрачные чешуйки, идентифицирующие минералы этой группы. Кроме этого результаты дифференциально-сканирующей калориметрии, выполненной на приборе DSC 404 F1 Pegasus фирмы Netzsch (Германия), свидетельствуют, что процессы разложения в сырьевых композициях глазури завершаются до температуры 850 °С. При этом масса остается практически термоинертной до температуры начала плавления (порядка 1100 °С), что создает благоприятные условия для формирования покрытия в интервале 1280 – 1300 °С (рис. 4).

Появление пузырьков может быть связано также с незавершенностью процессов размягчения фарфорового черепа до температурного интервала, соответствующего наплавлению глазурного покрытия. Анализ результатов электронно-микроскопического исследования показал, что пузырьки представлены мелко рассеянными включениями

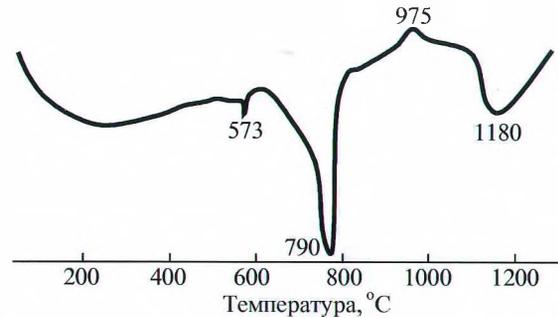


Рис. 4. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии сырьевой композиции глазури состава области 2

(рис. 3, а), что, очевидно, не обеспечивает полного протекания процессов плавления частиц боя фарфоровых изоляторов, происходящих при термообработке покрытия. Указанное предположение подтверждается результатами локального химического анализа в месте образования дефекта (точки Т. 1 и Т. 2, рис. 3, б), который показал полную аналогию его химического состава с химическим составом фарфора.

В целях выявления влияния степени помола боя фарфоровых изоляторов на качество формирующегося покрытия изучен гранулометрический состав глазурных суспензий различной продолжительности помола с помощью лазерного микроанализатора частиц Analizette 22 фирмы FRITCH (Германия), который приведен на рис. 5.

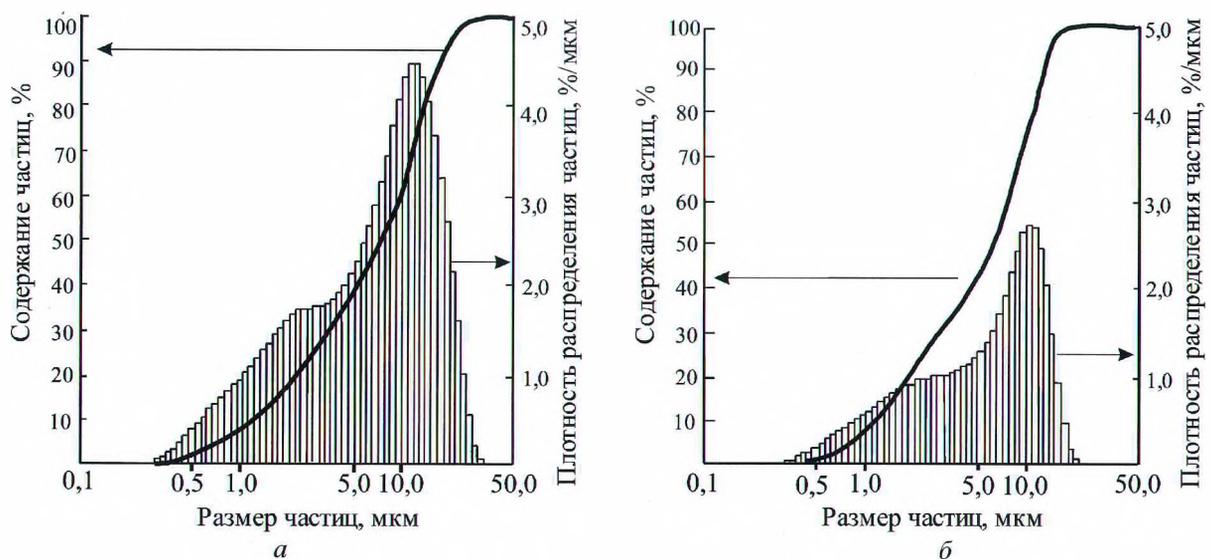


Рис. 5. Гранулометрический состав глазурного шликера, полученного при помоле 40 мин (а) и 80 мин (б)



Рис. 6. Снимки поверхности покрытий составов области 3, полученные с оптического микроскопа ( $\times 100$ )

Установлено, что при помоле продолжительностью 40 мин глазурный шликер характеризуется неравномерным распределением частиц, размер которых достигает 40 мкм, при этом преобладают частицы крупной фракции со средним диаметром 14 мкм. При увеличении длительности помола до 80 мин наблюдается рост содержания средней фракции при одновременном уменьшении количества крупной; максимальный размер частиц уменьшается до 24 мкм.

Значительное содержание частиц крупной фракции при меньшей продолжительности помола, вероятно, является одной из причин появления наколов на поверхности глазури. Это обусловлено тем, что для полного растворения частиц крупной фракции требуется более высокая температура обжига или продолжительность выдержки при максимальной температуре.

Проведены также исследования по изучению влияния продолжительности выдержки глазурных покрытий при максимальной температуре обжига на фактуру поверхности изоляторов. Установлено, что увеличение времени выдержки при максимальной температуре  $1250 \pm 20$  °C до 90 мин приводит к уменьшению размеров газовых пузырьков, однако не исключает их полного исчезновения. Это позволяет сделать вывод, что определяющим технологическим фактором качества формирования глазурного покрытия является гранулометрический состав суспензии.

Микроскопическими исследованиями установлено, что кристаллизация глазурей обнаруживается в области, ограниченной следующим содержанием сырьевых компонентов в следующих пределах, %: полевой шпат 45,0 – 57,5; доломит 27,5 – 37,5; кварцевый песок 0 – 10 (область 3). На рис. 6 приведены снимки закристаллизованных участков глазури этой области.

Анализ приведенных данных показал, что на поверхности покрытий обнаруживаются довольно крупные новообразования в виде звездчатых крупных сферолитов, причем кристаллическое вещество включено в стекловидную фазу, что указывает на возможность образования твердых растворов.

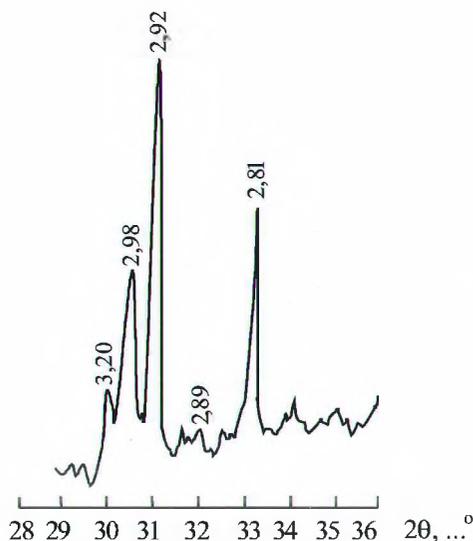


Рис. 7. Фрагмент дифрактограммы закристаллизованного глазурного покрытия

Для идентификации природы кристаллической фазы глазурных покрытий, отличающихся наиболее интенсивной кристаллизацией, проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия). Для расшифровки кристаллических фаз использовали международную картотеку Joint Comittie on Powder Diffraction Standarts 2003 и программное обеспечение DIFFRACT PLUS фирмы Bruker. Фрагмент дифрактограммы исследованных покрытий приведен на рис. 7.

Следует отметить, что глазурь является практически рентгеноаморфной, наблюдаются характеристические дифракционные максимумы при значениях углов  $29 - 33$  Å, которые идентифицируются как твердые растворы на основе диопсида. Этот факт подтверждается тем, что химический состав глазурей данной области отвечает расчетному соотношению  $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{MgO}$  для диопсида. Выраженный волнистый характер фона на дифрактометрической кривой позволяет судить, что глазури преимущественно представлены стекловидной фазой, при этом содержание кристаллической фазы является невысоким.

Кристаллизация диопсида – силиката класса пироксенов обуславливает повышенные показатели микротвердости глазурей области 3, которые находятся в пределах 7200 – 7500 МПа, по сравнению со значениями 4700 – 5150 МПа, характеризующими микротвердость покрытий 1-й и 2-й областей.

Установлено, что фактура синтезированных глазурей зависит главным образом от содержания в сырьевых композициях оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Следует отметить, что содержание щелочных металлов менялось незначи-

тельно (7 – 8,5 %), в то время как содержание щелочно-земельных оксидов кальция и магния варьировалось в широких пределах – от 8,6 до 20,0 %. Отмечено, что активная кристаллизация глазури наблюдается при содержании суммы оксидов  $RO + R_2O$  свыше 25 % (где  $RO - CaO + MgO$ ;  $R_2O - K_2O + Na_2O$ ), что соответствует концентрационным условиям кристаллизации диопсида. Это приводит к матовости поверхности и снижению показателей блеска покрытий до 18 – 25 %. Если сопоставить данную диаграмму с диаграммой сырьевых компонентов, можно сделать вывод, что этой области составов отвечает область с повышенным (больше 25 %) содержанием доломита.

Формирование дефектной поверхности глазури, характеризующейся повышенным количеством пузырей, наблюдается при содержании 62,8 – 67,0 %  $SiO_2$  и одновременно высоком содержании оксидов щелочно-земельных и щелочных металлов, что, вероятно, вызывает повышение вязкости глазури и затрудняет удаление газов при обжиге фарфоровых изоляторов.

Установлено, что соотношение оксидов 65,25 – 62,75 %  $SiO_2$ ; 19,75 – 22,4 %  $Al_2O_3$ ; 19,5 – 22,0 %  $RO + R_2O$  обеспечивает получение глазури с требуемыми технологическими характеристиками, что обуславливает формирование бездефектного гладкого блестящего покрытия.

Для глазурных покрытий оптимальной области составов изучен комплекс физико-химических свойств, позволяющих установить их соответствие требованиям нормативно-технической документации.

Диэлектрические свойства образцов измеряли по стандартной методике при промышленной частоте 50 Гц. Покрытия из разработанных сырьевых композиций характеризуются значениями удельного объемного электрического сопротивления, составляющими  $(3,2...5,6) \cdot 10^{12}$  Ом·м, при этом отмечено лишь незначительное повышение показателей указанной характеристики с ростом содержания оксидов щелочно-земельных металлов. Это связано с тем, что в сырьевых композициях преобладает содержание ионов щелочно-земельных металлов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , характеризующихся большим размером ионного радиуса, которые тормозят движение носителей заряда  $Na^+$  и  $K^+$ , понижая электропроводность системы и обеспечивая более высокие значения электрического сопротивления.

При производстве изделий из фарфора большое значение имеет согласованность температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) глазури и фарфора, определяющая повышение механической прочности изоляторов и их высокое качество. Значения ТКЛР покрытий находятся в пределах  $(6,05...6,65) \cdot 10^{-6}$   $K^{-1}$ , что обуславливает высокую термостойкость готовой продукции.

Таким образом, исследования по разработке составов глазурных покрытий, используемых для производства керамических высоковольтных фарфоровых изоляторов, позволили подтвердить, что фактура поверхности является главным образом функцией химического состава и определяется количественным соотношением оксидов. Высокое суммарное содержание (свыше 25 %) оксидов щелочно-земельных и щелочных металлов в исследованных составах композиций вызывает кристаллизацию покрытий, обусловленную образованием твердых растворов на основе диопсида.

Показано, что гранулометрический состав глазурной суспензии и температурно-временные режимы обжига покрытий определяют характер дефектов в виде наколов на их поверхности, вызванных в основном незавершенностью процессов плавления боя фарфоровых изоляторов. Размер частиц глазурного шликера оказывает большое влияние на фактуру покрытия: длительность помола сырьевых компонентов глазури должна обеспечить отсутствие частиц крупнее 20 мкм; это приводит к полному исчезновению наколов и получению гладкой блестящей поверхности глазури.

Проведенные исследования позволили выделить область сырьевых композиций, ограниченную содержанием компонентов в следующих пределах, %: полевой шпат 60,0 – 65,0; доломит 15,0 – 20,0; кварцевый песок 0 – 10 при содержании 2 % каолина и 13 % фарфорового боя. При термообработке такой композиции формируются гладкие блестящие бездефектные покрытия с требуемым комплексом диэлектрических характеристик.

Гладкая поверхность керамических изоляторов предопределяет также более высокую способность самоочищения в условиях высокой степени загрязнения. Изоляторы даже в такой среде имеют стабильные результаты при разрядах и коротких замыканиях и высокую стойкость к коррозии как в кислой, так и в щелочной среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хизанишвили И. Г., Гаприндашвили Г. Г.* Андезитовая глазурь для высоковольтных фарфоровых изоляторов // Стекло и керамика. 1966. № 4. С. 32 – 33.  
*Khizanishvili I. G. Gaprindashvili G. G.* Andesite glaze for high voltage insulators // Glass and Ceram. 1966. V. 23. N. 4. P. 202 – 203.
2. *Барзаковский В. П., Дуброво С. К.* Физико-химические свойства глазури высоковольтного фарфора. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 276 с.
3. *Неклюдова Т. Л., Акеentieв С. А.* Уменьшение вероятности образования дефекта «наколы» на кобальтовых полевошпатовых глазуриях для производства фарфора // Стекло и керамика. 2011. № 3. С. 16 – 17.  
*Neklyudova T. L., Akent'ev S. A.* Decreasing pinhole defect formation probability on cobalt feldspar glazes for porcelain production // Glass and Ceram. 2011. V. 68. N 3 – 4. P. 85 – 86.