



УДК 691.629:667.646.25

О.В. Спирина, В.И. Ремизникова

ПОДБОР ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС С УЧЕТОМ СОГЛАСОВАНИЯ ИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Керамический кирпич эксплуатируется на протяжении многих десятилетий, поэтому с течением времени происходит частичное разрушение его лицевой поверхности из-за действия атмосферной среды. Используя глазурованный кирпич и глазурованную плитку, можно не только продлить срок службы зданий, но и придать им неповторимый архитектурный облик.

Основные вопросы при разработке составов глазурей и температурных режимов их нанесения связаны с обеспечением технологической и эксплуатационной «совместимости» их с керамическим черепком. Поэтому необходимо выполнить следующие исследования:

1. Подбор компонентов, снижающих температуру разлива сырых глазурей.
2. Согласование коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР) керамического черепка и полученной глазури.
3. Подбор красителей для получения цветовой гаммы покрытий.
4. Определение смачивающей способности разлива глазурей.

Кроме того, необходимо учитывать, что технологический процесс приготовления и нанесения нефритованных глазурей имеет существенные отличия от технологии приготовления фриттованных глазурей. Большое влияние на качество глазурного покрытия, полученного на основе нефритованной глазури, оказывает тонкость помола сырьевых компонентов и правильно подобранный режим обжига покрытия.

При низкой температуре обжига глазурь не успевает расплавиться. При высокой температуре обжига возможно «выгорание» глазури. Поэтому для каждого состава глазури необходимо определять температуры разлива.

Что касается тонкости помола сырья, то она является основной в технологии приготовления нефритованных глазурей. Величина частиц сырьевых компонентов значительно влияет на температуру разлива глазури. Недостаточное измельчение материалов вызывает замедленный ход реакции оплавления и, как следствие, плохой разлив, волнистость глазури и слабый блеск.

С другой стороны, чрезмерное измельчение также излишне, так как частицы глазури взаимодействуют слишком быстро при незначительных температурах

обжига, и глазурь может либо стянуться в капельки, складки, либо местами впитаться в изделие. Такие виды недостатков имели место при проведении лабораторных испытаний.

Поскольку в литературе недостаточно информации о технологии приготовления нефритованных глазурей, появилась необходимость обработки технологического процесса производства таких глазурей применительно к глинам месторождений Татарстана.

Из всего многообразия известных глазурных покрытий для декорирования керамического кирпича была выбрана легкоплавкая нефритованная глазурь на основе аморфного кремнезема и буры. Был проведен подбор рецептурного состава глазури для керамической массы, приготовленной из глины Алексеевского месторождения, определены коэффициенты термического расширения керамики и глазури с целью их согласования, а также подобраны красящие пигменты для получения цветных глазурных покрытий.

В качестве сырьевых материалов для производства легкоплавких глазурей на основе патента РФ использовали диатомит (природный аморфный кремнезем), широко распространенный на территории Поволжья, и техническую бурю.

Диатомит представляет собой опаловую породу, содержащую глинистое вещество от 20 до 40%, а активный кремнезем от 25 до 50%. Он обладает большей свободной поверхностной энергией и поэтому значительно активнее вступает в реакции с добавками, чем кристаллический кварц. Его применение для глазурей позволяет исключить из технологического процесса такие энергоемкие операции, как высокотемпературную варку глазурей, а также длительный помол сырья, поскольку природный аморфный кремнезем, как правило, является тонкодисперсным материалом.

Основным недостатком аморфного кремнезема, как основного сырьевого материала в производстве «сырых» легкоплавких глазурей, является высокая температура обжига (1200 - 1300°C), в то время как температура обжига традиционного керамического материала 900 - 1050°C. Поэтому в качестве плавня вводилась техническая буря, снижающая температуру разлива глазури.

Диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области представляет собой легкий, пористый, местами рыхлый глинистый материал, обладающий



следующими свойствами: формовочной влажностью 48,1 – 50,6; огнеупорностью 1300°С; водопоглощением 44,3 – 66,7%.

Одним из достоинств использования диатомита является возможность его однородного смешения с бурой, при котором происходит обволакивание её частиц аморфным кремнеземом, что позволяет получать качественную глазурь, не прибегая к методу фриттования. Технология приготовления таких глазури упрощается, происходит значительная экономия энергосатрат.

Для исследования взаимодействия глазури с керамическим черепком применялись глины Алексеевского месторождения, химический состав которых соответствует среднему химическому составу легкоплавких глин Татарстана.

Глины Алексеевского месторождения малочувствительны к сушке, с числом пластичности 9,48 и водопоглощением 14,14%. Химический состав глины и сырьевых компонентов глазури представлены в таблице 1.

Расчет коэффициента линейного термического расширения глазури и керамического черепка

Качественное глазурное покрытие получается тогда, когда коэффициент термического расширения глазури соответствует КЛТР керамического черепка, на который наносится глазурь. Если КЛТР глазури больше КЛТР черепка, то после обжига при охлаждении изделия глазурь растрескивается и на глазурной поверхности появляются микротрещины в виде “цека”. Если КЛТР глазури меньше КЛТР черепка, то глазурь отскакивает от поверхности (поэтому допускается разница в коэффициентах не более 10 %).

За базовое соотношение сырьевых компонентов при подборе состава было принято: 50 масс. % диатомита и 50 масс. % буры.

Для более точного согласования коэффициентов термического расширения глазури и керамического черепка были использованы два метода определения КЛТР: расчетный и экспериментальный.

Расчет КЛТР выполнен по методу Винкельмана и Шотта, основанному на аддитивной зависимости коэффициента термического расширения глазури и

черепка от их химического состава в масс. %.

$$\alpha = \sum P_i x_i$$

где P_i – содержание оксидов в глазури и массе, масс. %; x_i – эмпирические числовые факторы, характеризующие расширение оксидов глазури.

Пересчитаем состав глины на прокаленную массу:

SiO ₂ 68,46:0,9367 = 73,08	MgO 2,22:0,9367 = 2,37
Al ₂ O ₃ 10,5:0,9367 = 11,21	Na ₂ O 1,31:0,9367 = 1,40
TiO ₂ 0,72:0,9367 = 0,77	K ₂ O 1,0:0,9376 = 1,06
CaO 4,81:0,9367 = 5,13	SO ₃ 0,14:0,9376 = 0,15
Fe ₂ O ₃ 4,51:0,9367 = 4,81	

Эмпирические числовые факторы, характеризующие расширение оксидов глазури по Винкельману и Шотту, следующие:

SiO ₂ - 0,027×10 ⁻⁶	MgO - 0,003×10 ⁻⁶
Al ₂ O ₃ - 0,167×10 ⁻⁶	Na ₂ O - 0,333×10 ⁻⁶
Fe ₂ O ₃ - 0,039×10 ⁻⁶	K ₂ O - 0,283×10 ⁻⁶
CaO - 0,167×10 ⁻⁶	TiO ₂ ---

$$\alpha_{\text{керамики}} = 73,08 \cdot 0,027 \cdot 10^{-6} + 11,21 \cdot 0,167 \cdot 10^{-6} + 0,77 + 5,13 \cdot 0,167 \cdot 10^{-6} + 4,81 \cdot 0,039 \cdot 10^{-6} + 2,37 \cdot 0,003 \cdot 10^{-6} + 1,4 \cdot 0,333 \cdot 10^{-6} + 1,06 \cdot 0,283 \cdot 10^{-6} = 1,97 + 1,87 + 0,85 + 0,19 + 0,007 + 0,466 + 0,3 = 5,65 \cdot 10^{-6}$$

Итак, КЛТР керамического черепка составляет 5,65 · 10⁻⁶ град.⁻¹.

Прежде чем приступить к расчету коэффициента термического расширения глазури, необходимо определить ее химический состав по методу Аппена, зная химический состав исходных компонентов, т.к. КЛТР является линейной функцией процентного содержания отдельных компонентов, входящих в состав глазури.

Химический состав глазури следующий (масс. %): SiO₂ - 40,1; Al₂O₃ - 3,03; Fe₂O₃ - 1,69; CaO - 0,56; B₂O₃ - 18,5; MgO - 0,42; Na₂O - 9,25; П.п.п. - 26,7. Пересчитаем на прокаленную массу (масс. %): SiO₂ - 54,5; Al₂O₃ - 4,12; Fe₂O₃ - 2,3; CaO - 0,76; MgO - 0,576; B₂O₃ - 25,17; Na₂O - 12,58.

$\alpha_{\text{глазури}}$, рассчитанный по формуле Винкельмана и Шотта, равен 6,5 · 10⁻⁶ град.⁻¹. Разница коэффициентов термического расширения глазури и керамического

Таблица 1

Химический состав глины и сырьевых материалов глазури

Наименование материалов	Содержание оксидов в масс. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п.
Глина Алексеевского месторождения	68,46	-	10,5	4,51	4,81	2,22	2,0	0,31	6,27
Диатомит	80,2	-	2,1	-	6,10	0,84	1,13	3,38	6,41
Бура	-	36,51	-	16,26	-	-	-	-	47,23



черепка составляет около 13%, что выходит за допустимое значение. Поэтому следует изменить соотношение сырьевых компонентов в сторону увеличения аморфного кремнезема для снижения коэффициента термического расширения глазури. Расчетные данные показывают, что согласование коэффициентов термического расширения керамического черепка и глазури происходит при следующих соотношениях сырьевых компонентов глазури: диатомит – 60 масс. %, бура – 40 масс. %.

Экспериментальное определение КЛТР материалов проводили на кварцевом dilatометре ДКВ-5А. Действие прибора основано на измерении разности изменения длины образца и кварцевого стекла, значение КЛТР которого весьма мало и хорошо изучено в различных интервалах температур. Измерения вели с постоянной скоростью нагрева, образцы глазурных стекол для испытания на приборе (штабики диаметром 4 мм и длиной 50 мм) получали методом вытягивания из расплава. Dilатометрия дает возможность получить кривую расширения глазурного стекла во всем интервале температур до точки начала размягчения. По кривой линейного расширения глазури можно определить температуру ее разлива, при которой глазурное стекло из хрупкого, стеклообразного переходит в вязкое, пластическое состояние. КЛТР определяется как относительное удлинение образца при нагревании его на 1°С.

$$\alpha = l_t - l_0 / l_0 (t - t_0)$$

где l_0 – длина образца при нормальной температуре $t_0 = 25^\circ\text{C}$;

l_t – длина образца, нагретого до температуры t .

Обработка экспериментальных данных показала, что коэффициенты термического расширения керамического черепка и глазури состава: 60% диатомита и 40% буры - хорошо согласуются.

$$\alpha_{\text{керамики}} = 5,65 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{глазури}} = 5,8 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$$

Для подтверждения экспериментальных результатов был использован метод определения согласованности материалов на специально изготовленных стержнях размером 100 x 10 x 5 мм путем выпиливания их из керамики [60]. Глазуровали одну поверхность образца и обжигали в муфельной печи по установленному режиму. В результате действия внутренних напряжений, возникающих после охлаждения из-за разницы КЛТР массы и глазури, образцы могут деформироваться. По виду и величине деформации визуально определяли правильность подбора глазури. После охлаждения на поверхности глазурного покрытия мелкие трещины не образуются, следовательно, данный состав глазури хорошо согласуется с керамическим черепком.

Подбор составов глазури в зависимости от температуры разлива

Приготовление нефритованных глазури осуществляется путем совместного помола в шаровой мельнице сырьевых компонентов до прохождения через сито 10000 отв./см². Затем готовится водная суспензия плотностью 1,6 г/см³ и наносится на керамическую поверхность либо путем распыления с помощью форсунок, либо методом полива. Глазурь в идеальном случае должна наноситься на уже обожженный кирпич, однако в последние годы преобладает тенденция нанесения глазури на сырец, которая в процессе обжига, благодаря высокой текучести, закрывает все погрешности поверхности кирпича.

Нефритованная глазурь также может наноситься либо на поверхность сырца, либо на поверхность обожженного черепка. Если глазурь наносится на поверхность сырца, то температура разлива должна соответствовать температуре обжига керамического изделия. Поэтому нанесение глазури на поверхность сырца гораздо экономичнее.

Были изучены температуры разлива глазури при разном процентном содержании компонентов. Установлены оптимальные температуры обжига глазури и подобраны оптимальные составы для данной керамики. Результаты испытаний приведены на диаграмме в таблице 2. Из диаграммы видно, что оптимальная температура обжига составляет 950 - 1000°С.

При соотношении компонентов буры и диатомита 40:60 оптимальным температурным интервалом разлива является 900 - 950°С. При соотношении компонентов 50:50 оптимальная температура разлива составляет 950 - 1000°С. При этих составах и температурах глазурь имеет гладкую блестящую поверхность без признаков «цека». При остальных соотношениях глазурь либо имеет матовую поверхность, либо, разливаясь, имеет пониженную вязкость, при которой на поверхности образцов образуются плешины и частично «чек».

Подбор красителей и их действие на свойства глазури

Для получения цветовой гаммы глазурных покрытий в состав глазури вводили различные красящие вещества сверх 100%. В качестве красителей были использованы пиритные огарки, перманганат калия, оксид меди, оксид хрома и выявлено их влияние на свойства глазурных покрытий. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Из нее следует, что лучший разлив глазури придает перманганат калия в количестве от 2,5 до 10%, при этом цвет глазури меняется от сиреневого до коричневого. Глазурь имеет хороший блеск и ровный разлив.

Хорошую цветовую гамму дают добавки оксида



Таблица 2

Диаграмма оптимальных составов глазурей в зависимости от температуры разлива

№	Бура/Диатомит	925 – 950°C	950 – 975°C	975 – 1000°C	1000 – 1050°C	1050 – 1100°C
1	25/75					
2	30/70					
3	35/65					
4	40/60					
5	45/55					
6	50/50					

- глазурь матовая
 - глазурь блестящая, имеются плешины (впитывание в черепок)
 - глазурь блестящая, поверхность ровная.

меди в количестве от 5 до 10% и оксида хрома в количестве до 5%. Увеличение Cr_2O_3 свыше 5% повышает температуру разлива глазури, и поверхность становится матовой.

Таким образом, рекомендуется в качестве красящих добавок к глазурям для грубой строительной керамики, содержащим диатомит и буру в соотношении 60:40, вводить следующие материалы: $KMnO_4$ от 2,5 до 10%; CuO до 10%; Cr_2O_3 до 5%.

Технология приготовления и нанесения нефритованных глазурей

В результате проведенных исследований были выявлены недостатки в приготовлении глазурной суспензии и получении на ее основе качественного покрытия.

С целью выявления оптимальной степени помола глазури был произведен помол глазурной шихты в шаровой мельнице в течение различного времени – 30, 60, 90, 180, 270 минут. Из полученных масс готовили глазурный шликер и наносили на поверхность образцов – плиток размером 50 x 50 x 5 мм. Использовались обожженные и сухие необожженные плитки. Обжиг осуществлялся при температуре 950°C. Результаты исследования показали, что при нанесении глазури на обожженные плитки лучше всего разлилась глазурь, измельченная в течение 30 и 60 минут. Глазурь, подвергавшаяся измельчению более длительное время, местами впитывается в изделие. Таким образом, можно рекомендовать время помола глазурной шихты 30 – 60 минут. Оптимальная густота глазурного шликера составляет 40 – 45% воды, толщина слоя сырой глазури на поверхности – 0,5 мм.

Технология глазурования состоит из следующих

основных стадий:

- Составление сырьевой шихты и приготовление глазурной суспензии;
- Нанесение глазурной суспензии на поверхность изделия;
- Обжиг покрытия.

При выборе сырьевых материалов очень важно учитывать их чистоту, состав материалов должен быть постоянным с отклонениями в очень небольших пределах, чтобы можно было осуществлять контроль за составом глазури. Сырьевые материалы тщательно взвешивают, измельчают и готовят водную суспензию.

Следующий этап приготовления глазурной суспензии – это измельчение и перемешивание (смешение) водной суспензии в тарельчатом или барабанном смесителе. Продолжительность перемешивания 6 часов, после чего глазурный шликер необходимо процедить через вибросито 10000 отв./см².

Шликерный способ подготовки глазурной шихты обеспечивает большую однородность и хорошее качество покрытия. Нанесение глазурной тонкодисперсной суспензии на обожженный керамический черепок можно проводить либо методом распыления с помощью форсунок, либо поливом или окунанием. После покрытия глазурью изделия подсушивают в сушильных устройствах до влажности 0,5%, а затем обжигают в печи при температуре разлива глазури.

Обжиг – это один из ответственных этапов технологии глазурования. В общем виде процессы, протекающие при обжиге нефритованных глазурей, можно представить следующим образом. На ранних стадиях нагревания между компонентами шихты начинаются реакции в твердой фазе, приводящие к появлению новых образований и слабому спеканию зерен шихты. С повышением температуры в зонах



Таблица 3

Действие красителей на свойства глазурей

Вид красителей	Содержание в масс. %	Цвет	Блеск	Примечание
Пиритные огарки	10	Коричневый	Матовый	
	5	Коричневый с вкраплениями	Матовый	Блеск хуже, чем при 10%
Перманганат калия $KMnO_4$	2,5	Нежно-сиреневый	Прозрачный	Во всех составах, содержащих $KMnO_4$, глазурь разлилась хорошо
	5,0	Сиреневый		
	7,5	Темно-сиреневый		
	10,0	Коричневый		
Оксид меди CuO	5,0	Сине-зеленый	Яркий	Блеск хороший
	10,0	Зеленый	Яркий	
Оксид хрома Cr_2O_3	2,5	Темно-зеленый	Хороший	
	8,0	Зеленый	Тусклый	
	10,0	Зеленый	Матовый	

контакта зерен появляется эвтектическая жидкость, идет термическая диссоциация компонентов, начинается силикатообразование и возрастает степень спекания зерен.

При дальнейшем повышении температуры количество жидкости увеличивается за счет легкоплавких компонентов, идут прямые реакции силикатообразования, жидкая фаза становится преобладающей. Наступает разлив глазури.

Учитывая процессы, происходящие при обжиге глазурных покрытий, следует выбрать правильный режим подъема температуры печи.

Первая стадия – медленный подъем температуры до 400 - 450°C со скоростью 1,5 – 2,0 град./мин.

Вторая стадия – резкий подъем температуры до температуры разлива глазури 950 - 980°C со скоростью 5 град./мин.

Третья стадия – выдержка при максимальной температуре в течение 20 – 30 мин.

Четвертая стадия – охлаждение до 50°C.

Данную технологию глазурования можно рекомендовать для получения облицовочных плиток и глазурованного гравия в качестве облицовки бетонных изделий.

Литература

1. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1970. – 352 с.
2. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – М., 1970. – 363 с.
3. Левицкий И.А., Миненкова Г.Я. Нефритованные легкоплавкие прозрачные глазури. // Стекло и керамика, №8, 1998. – С. 34-37
4. Спирина О.В., Ремизникова В.И. Нефритованная глазурь / Патент №2070185. БИ, №34, 1996. – С. 191.
5. Салахов А.М., Спирина О.В., Ремизникова В.И., Хозин В.Г. Легкоплавкая глазурь для строительной керамики // Стекло и керамика, №5, 2001. – С. 19-20.
6. Макаров И.А., Луценко В.А. Повышение качества глазурных покрытий для керамики // Стекло и керамика, 1996.
7. Химическая технология керамики / Под редакцией И.Я.Гузмана. – М: ООО РИФ “Стройматериалы”, 2003. – 496 с.