

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

З. А. НОСОВА и М. Е. ЯКОВЛЕВА

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГЛУХИЕ ГЛАЗУРИ

(Представлено академиком |Д. С. Белянкиным| 30 IV 1953)

При использовании в фаянсовой промышленности сырья, дающего при обжиге окрашенный черепок, применяются глухие глазури, позволяющие скрыть окраску черепка и придающие ему приятный белый цвет. При разработке рецептуры таких глазурей нами были использованы в качестве глушителей цирконовый концентрат и двуокись титана. Состав фритт рекомендуемых глазурей в окислах приведен в табл. 1. К глазурю, кроме того, добавлялось 6% часов-ярской глины.

В процессе исследования циркониевых глазурей установлено:

1. Глушение глазурей определяется наличием в стекле равномерно распределенной тонкокристаллической фазы.

2. Состав кристаллической фазы зависит от химического состава глазури. При содержании SiO_2 54% и выше, а $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ не более 20% из перешедшего в расплав циркона вновь кристаллизуется также циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$; примером таких глазурей являются глазури 41 и 52. При содержании SiO_2 52,3% и менее, а $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в пределах 13—24% кристаллизуется бадделейт ZrO_2 ; примером бадделейтовой глазури является глазурь 48.

С увеличением содержания щелочных окислов до 20% и более, при содержании SiO_2 54% и более, циркон, введенный в шихту в количестве 20%, удерживается в стекле и не выкристаллизовывается при охлаждении как фритты, так и глазури.

3. Состав кристаллической фазы определен рентгенографическим и микроскопическим методами.

Данные рентгенографического исследования глазурей приведены в табл. 2.

Под микроскопом установлено, что и для циркона и для бадделейта характерна в основном изометрическая форма зерен, но, кроме того, при температуре обжига 1200—1250° встречаются идиоморфные кристаллы; при этом циркон представлен бипирамидами и призмами с пирамидальными окончаниями с прямым погасанием и положительным удлинением, а бадделейт — квадратными призмами с прямым погасанием и отрицательным удлинением. Размер идиоморфных кристаллов до 10—15 м. В глазури 41 кристаллическая фаза представлена цирконом, но, кроме

Таблица 1

Состав фритт в окислах

Окислы	№№ глазурей			
	48	41	52	98
SiO_2	52,3	54,9	57,2	62,9
TiO_2	—	—	—	5,6
ZrO_2	11,0	11,5	9,5	—
Al_2O_3	11,9	6,7	6,8	9,85
MgO	0,9	0,9	1,5	1,3
CaO	3,0	3,2	3,0	4,1
ZnO	2,4	2,5	2,6	—
SrO	—	—	3,2	5,5
BaO	1,6	1,7	1,7	—
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	14,9	15,5	11,3	10,45
F_2	3,0	3,1	3,2	0,3

того, присутствуют редкие зерна бадделейта, что подтверждается как микроскопическими наблюдениями, так и наличием на рентгенограмме слабых линий 3,18 и 2,80 Å.

4. Степень заглушенности циркониевых глазурей находится в прямой зависимости от количества циркона, перешедшего в расплав и выкристаллизовавшегося из последнего в виде очень мелких, равномерно распределенных в стекле зерен. Остаточные зерна циркона, не перешедшего

Таблица 2

Рентгенограммы глазурей
(медный антикатод, напряжение 40 кв,
ток 18 ма, камера $d = 86$ мм)

№№ глазурей					
48		52		98	
d	l	d	l	d	l
3,62	о. сл.	4,44	ср.	3,95	о. сл.
3,12	сильн.	3,25	сильн.	3,48	"
2,80	"	2,48	"	3,19	сильн.
2,60	сл.	2,31	сл.	2,95	ср.
2,20	"	2,18	о. сл.	2,52	сильн.
2,00	"	2,04	ср.	2,25	сл.
1,84	ср.	1,89	сл.	2,04	"
1,80	"	1,73	"	1,79	о. сл.
1,66	сл.	1,70	ср.	1,70	"
1,53	"	1,63	сл.	1,63	ср.
1,46	"	1,46	"	1,55	сл.
		1,36	"	1,48	ср.
				1,41	сл.

в расплав, заметного глушения не вызывают. По этому признаку глазури могут быть распределены в следующий ряд: глазури высокой степени заглушенности, в которых весь циркон шихты перешел в расплав — кристаллическая фаза представлена бадделейтом; глазури хорошо заглушенные, в которых незначительная часть циркона находится в виде остаточных зерен, основная же часть перешла в расплав — кристаллическая фаза представлена цирконом (содержание щелочных окислов 11—16%); глазури менее заглушенные, чем в предыдущей группе, в которых значительная часть циркона находится в виде остаточных зерен — кристаллическая фаза представлена цирконом (глазури тугоплавкие с содержанием щелочей около 6% (1)).

5. Структура легкоплавких глухих циркониевых глазурей, независимо от температуры обжига, харак-

теризуется неравномерным распределением кристаллической фазы на поверхности слоя, что выражается в образовании участков, состоящих преимущественно из стекла, содержащего незначительное количество не соприкасающихся друг с другом кристаллов, а также участков, представляющих собой скопления кристаллов («сгустки») с незначительным количеством стекла. В толще глазурей кристаллическая фаза распределена в стекле значительно равномернее, чем на поверхности, но при 1050—1150° наблюдается фестончатая поточность в верхней половине толщи; при 1200—1250° поточность или отсутствует или выражена очень слабо. Зависимость характера распределения кристаллической фазы от температуры, повидимому, связана с изменением вязкости стекла. В нижней части глазурного слоя образуется очень тонкокристаллическая уплотненная зона, которая при 1250° сохраняется лишь в отдельных участках, и плотность ее уменьшается.

6. Величина зерен кристаллической фазы глазурей одинакова в толще слоя и на поверхности в участках с преобладанием стекла; зерна всегда крупнее на поверхности слоя в участках скоплений кристаллов. С увеличением температуры обжига от 1100 до 1250° размеры кристаллов увеличиваются как на поверхности, так и в толще глазури.

В табл. 3 приведены преобладающие размеры кристаллов в толще слоя при различных температурах обжига.

В «сгустках» на поверхности слоя (при 1200—1250°) преобладают в глазури 48 зерен размером 3—4 μ и в глазури 52 зерна размером 5—10 μ ; размеры единичных зерен в глазури 48 достигают 12 μ и реже 24 μ , а в глазури 52 — до 40 μ .

Из приведенных цифр следует, что бадделейт в данных условиях более склонен к образованию мелких кристаллов, чем циркон, что и

является главной причиной того, что бадделеит обладает большей заглушающей способностью, чем циркон, несмотря на то, что максимально возможное количество его в глазури 48 не превышает 11,2%, а количество циркона в глазурях 41 и 52 составляло 14,3—17,6%. Таким образом, заглушенность глазурей определяется не столько высоким содержанием кристаллической фазы, сколько общей ее поверхностью.

Таблица 3

	Температура обжига в °			
	1100	1150	1200	1250
Размеры кристаллов в μ				
Глазурь 48	1—1,5	1—1,5	1,5—2	1,5—3
Глазурь 52	1—2	2	2—3	3—5

Большая величина светопреломления бадделеита (2,20), чем циркона (1,9—2,0), также, по видимому, имеет значение, но не является решающей.

7. Подглазурный слой представлен в основном стеклом, в котором иногда различимы редкие призмочки плагиоклаза. Ширина подглазурного слоя увеличивается с температурой и, кроме того, чем выше содержание щелочей в глазури, тем интенсивнее развивается подглазурный слой. В черепках по контакту с подглазурным слоем развиваются пластинки β - Al_2O_3 .

При исследовании титановой глазури установлено, что глушение глазури определяется следующими факторами:

1) При 1100° — наличием в стекле равномерно распределенной тонкокристаллической фазы, представленной титанитом $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$, что установлено рентгенографическим исследованием (табл. 2); преобладающий размер кристаллов от < 1 до 1 μ и редко 2—3 μ ; распределение кристаллов в толще слоя и на поверхности очень равномерное.

2) При 1150—1200° глазурь состоит только из стекла, и никаких кристаллов в ней не обнаружено, однако глазурь заглушена и имеет кремоватый цвет. Как показали исследования поверхности под электронным микроскопом, после 25 сек. травления 40% раствором HF глазурь состоит из мелких капель стекла диаметром 0,2—0,4 μ , имеющих состав, отличный от состава окружающего их стекла (рис. 1 на вклейке к стр. 31) *.

Температура равновесия между твердой и жидкой фазами титанита 1127—1142°, и поэтому в глазурях, обожженных при 1150°, кристаллическая фаза отсутствует и глушение определяется образующейся при плавлении титанита эмульсией.

Как циркониевые глазури, так и титановые глазури хорошо заглушены и могут быть использованы для покрытия облицовочных и санитарно-строительных изделий с окрашенным черепком при обжиге в интервале температур 1050—1200°.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
строительной керамики

Поступило
25 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. А. Носова, М. Е. Яковлева, Стекло и керамика, № 3 (1953).

* Снимок сделан в Московском энергетическом институте.