

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Ломоносов, Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синев, Кинетические закономерности процесса окислительной конденсации метана в присутствии модельных катализаторов, *Кинетика и катализ* 54(4) (2013) 474-486.
2. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, I.P. Prosvirin, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, G. Gerritsen, E. Abbenhuis, Z.R. Ismagilov, Design of highly efficient catalyst for rational way of direct conversion of methane, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 17 (2015) 105-118.
3. A.G. Anshits, N.P. Kirik, V.G. Roguleva, A.N. Shigapov, G.E. Selutin, Oxidative dimerization of methane over CaO doped with chlorides of alkaline metals, *Catalysis Today* 4 (1989) 399-407.
4. A.G. Anshits, E.N. Voskresenskaya, A.N. Shigapov, Prediction of the oxide systems catalytic properties in methane oxidative coupling, in: *Natural Gas Conversion* 61 (1991) 49-55, A. Holmen, K.-J. Jens, S. Kolboe (Editors), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 569 pages.
5. И.З. Исмагилов, Е.В. Матус, С.Д. Васильев, В.В. Кузнецов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов, Окислительная конденсация метана в присутствии модифицированных MnNaW/SiO₂-катализаторов, *Кинетика и катализ* 56(4) (2015) 459-469.

УДК 666.295.3

Д.С. Подгорнов, И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

НЕФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Для декорирования санитарных керамических изделий применяются полуфриттованные и сырые глазури [1–3].

Целью работы является синтез нефриттованной цирконийсодержащей глазури улучшенных характеристик, предназначенной для декорирования санитарных керамических изделий, получаемых однократным обжигом из полуфарфоровых масс, изготавливаемых ОАО «Керамин» (г.Минск). Синтез нефриттованной глазури осуществлялся на основе поликомпонентной сырьевой композиции включающей, мас. %: кварцевый песок (ВС–050–1) 15–25, мел (ММС–2) 5–17,5, пегматит (FS–700) 32,5–45. В качестве постоянных компонентов использовались: глина огнеупорная «Веско-Гранитик», тальк онотский (Россия), циркобит МО, волластонитовый концентрат (Россия) и каолин КН–83 в примерно одинаковых количествах при общем содержании, составляющем 30 %.

Сырьевые компоненты подвергались мокрому помолу в микрошаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0045 в количестве не более 0,5 % при влажности 35–40 %. Высушенные образцы фарфоровых изделий покрывались методом полива и обжигались в промышленной туннельной печи открытого пламени с автоматическим регулированием на печных вагонетках с канализованным подом при температуре 1200 ± 10 °С в течении 24 ч. Все покрытия характеризовались качественным равномерным блестящим покрытием с высокой растекаемостью, блеском, белизной, разливом и заглушенностью глазурного слоя.

Полученные глазурные покрытия характеризуются отсутствием поверхностных дефектов, в особенности наколов, вызванных процессами дегидратации и декарбонизации компонентов сырьевой композиции глазурного слоя и керамического черепка.

Блеск и белизна покрытий определялись на фотоэлектрическом блескомере ФБ–2 с использованием в качестве эталона при определении блеска черного увиолевого стекла, белизны – баритовой пластинки. Значения белизны покрытий составляли 87–94 %, блеска – 64–73 %.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–400 °С при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5 °С/мин. ТКЛР синтезированных покрытий находился в интервале значений $(58,43 - 63,76) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Микротвердость глазурей определялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия) при нагрузке на индентор 200 г с обработкой данных с помощью фотоэлектронного микрометра, осуществляющего автоматический расчет значений микротвердости по размерам диагонали отпечатка, полученного при вдавливании в образец квадратной алмазной пирамидки с углом между гранями 136 градусов. Среднее значение выводилось из десяти параллельных измерений. Микротвердость покрытий составляла 4177–5945 МПа.

Термостойкость образцов определялась двукратным кипячением в течение 3 ч при температуре 110 ± 3 °С в 50 % растворе хлорида кальция с последующим охлаждением изделий до (3 ± 1) °С. После остывания образцы вынимались и погружались на 1 ч в сосуд с раствором фуксина, затем вынимались, протирались мягкой тканью и осматривались. Если в результате осмотра на глазурованных поверхностях всех трех образцов не обнаруживалось трещин, посечек и прочих повреждений, то проверка повторялась путем погружения образцов после их кипячения и охлаждения на 2 ч в раствор фуксина. Все покрытия оказались термически стойкими.

Химическая устойчивость глазурных покрытий определялась путем выдержки образцов в течение 1 ч параллельно в трех растворах: в

20 % растворе серной кислоты (H_2SO_4), 20 % растворе соляной кислоты (HCl) и 5 % растворе щелочи (KOH). Затем образцы вынимались из растворов, промывались водопроводной водой и осматривались без применения увеличительных приборов. Все глазурные покрытия оказались химически стойкими.

Рентгенограммы синтезированных материалов снимались на рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучения – CuK_{α} , детектор – сцинтиляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов 2θ – $5-80^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ и накоплением импульсов в шаге в течении 2 с. Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker».

Рентгенофазовым анализом установлено, что достаточная степень глушения обусловлена преобладающим присутствием циркона ($ZrSiO_4$). Также кристаллизуются в незначительном количестве анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Разработанные глазурные покрытия по сравнению с производственными обладают более высокими показателями: белизна повышена на 3–5 %, блеск на 2–6 %.

Сравнение декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств синтезированных покрытий и производственного аналога показало, что по значениям показателя белизны, термостойкости и химической устойчивости разработанная глазурь не отличается, а по блеску и микротвердости превосходит производственную, выгодно отличаясь от них отсутствием в шихтовых композициях чрезвычайно и высоко опасных компонентов (углекислый барий, цинковые белила).

На рисунке 1 приведена кривая ДСК, снятая в интервале температур 20–1200 °С.

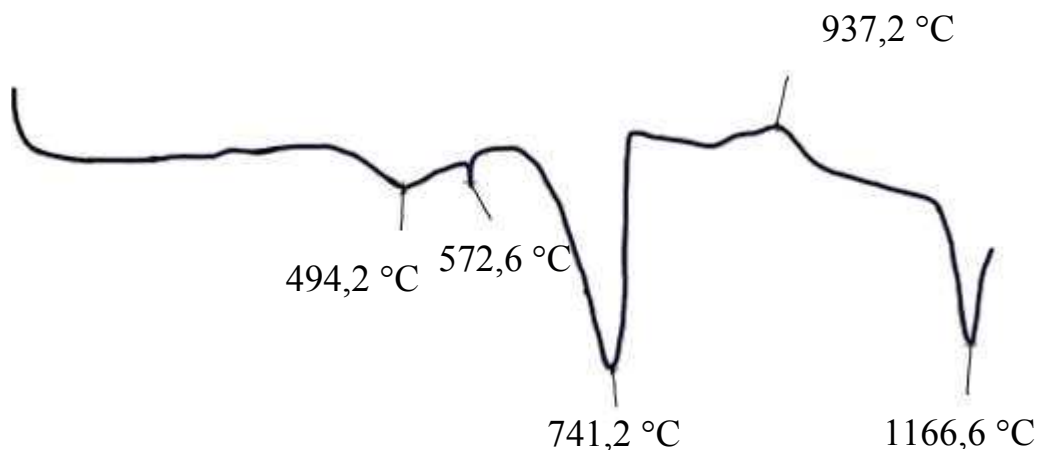


Рисунок 1 - Кривая ДСК исследуемого глазурного покрытия

Эндотермический эффект с минимумом при 494,2 °С связан с удалением структурной воды в глинистых минералах. С повышением температуры, на кривой ДСК можно отметить эндотермический эффект при 572,6 °С связанный с выделением конституционной воды и частичной перестройкой структуры [28], а также наложением эндоэффекта, обусловленного модификационным переходом из β -кварца в α -кварц.

При минимуме с температурой 741,2 °С отмечаются эндотермические эффекты, обусловленные разложением карбонатов, в частности мела, присутствующего в составах глазурных шихт.

Экзотермический эффект при температуре 937,2 °С показывает, что при данной температуре может происходить частичная кристаллизация покрытия.

Эндотермический эффект при температуре 1166,6 °С связан с процессом плавления глазурной шихты.

Применение разработанных составов нефритованных глазурных покрытий позволит исключить из состава сырьевые материалы I и II класса опасности, что обеспечит повышение экологической безопасности производства при сохранении требуемых физико-химических свойств изделий.

Косвенная оценка вязкости глазури осуществлялась путем определения длины растекания глазурного расплава при нагревании до 1200 °С. Эталоном служила глазурь промышленного состава, используемая на ОАО «Керамин», для которой эта длина составляет 35–45 мм. Результаты измерений свидетельствуют о соответствии синтезированных составов требованиям, предъявляемым по этому показателю к покрытиям для санитарных керамических изделий.

Установлено, что полученные глазури представляют собой гетерофазные стеклокристаллические системы, интенсивная заглуженность которых в процессе однократного обжига обеспечивается реликтовыми изометричными зернами циркона с размером 1,0–1,5 мкм и игольчатыми кристаллами волластонита длиной до 20 мкм, наличием в стекловидной фазе участков ликвационного характера, а также присутствием газовой фазы. Микрогетерогенность структуры обуславливает высокую термическую стойкость покрытий за счет релаксации возникающих напряжений, а значения микротвердости возрастают вследствие наличия кристаллической фазы [4].

Следует сделать вывод, что повышению блеска глазурных покрытий способствует увеличение содержания оксидов щелочных металлов, которые вводятся пегматитом. Это обусловлено тем, что пегматит способствует лучшему растеканию и плавлению глазури, а, следовательно, и образованию блестящей поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]; под общ. ред. В.П. Иванова. – «Недра», 1974. – 399 с.
2. Носова, З.А. Циркониевые глазури / З.А. Носова. – М.: Стройиздат, 1972. – 172 с.
3. Блюмен, Л.М. Глазури / Л.М. Блюмен. – М: Гос.из-во литер. по строит. матер., 1954. – 171 с.
4. Кривоносова, Н.Т. Совершенствование производства санитарных керамических изделий / Н.Т. Кривоносова, А.И. Чеберко. – Запорожье: Дикое поле, 2008. – 325 с.

УДК 549.5:537.31/.32:666.654

А.В. Кришук, студ.;
И.Д. Сидорик, студ.;
Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук;
С.В. Шевченко, асс., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, а также устойчив к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах, что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки новых высокотемпературных термоэлектриков [1, 2]. Функциональные характеристики (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности) керамики на основе этого сложного оксида могут быть улучшены путем легирования его оксидами других металлов или путем получения более плотной керамики, в том числе композиционной. Получить более плотную керамику возможно путем изменения метода синтеза (растворные методы), а также подвергая керамику, полученную традиционным керамическим методом, горячему прессованию или плазменно-искровому спеканию [3]. Эти методы либо сложны в исполнении, либо требуют специального оборудования.

В настоящей работе проведена попытка улучшения фактора мощности керамики на основе кобальтита кальция путем модификации режимов спекания при получении образцов.

Образцы кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали керамическим методом из карбоната кальция, оксида кобальта (II, III) и оксида диспрозия, взятых в соответствующих