

анализ выявил наличие только β -сподумена при 1225–1250 °С.

Микроструктура материала имеет вид спекшегося стеклокристаллического массива без четко выраженных границ зерен и характеризуется присутствием значительного количества пор различной конфигурации, размер которых составляет от 10 до 50 мкм. Установлено, что при введении добавок диоксидов церия и титана, а также оксида хрома (III) наблюдается уменьшение размера пор в синтезированных материалах. Таким образом, в проведенных экспериментальных исследованиях показана эффективность применения добавки диоксида титана в количестве 3,0 мас. % сверх 100 % для получения термостойкого материала со стабильными значениями ТКЛР.

Литература

1. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – Минск: Выш. шк., 2007. – 301 с.
2. Суздальцев Е.И., Ермолаев А.С. Литийалюмосиликатная система. Формирование кристаллических соединений и их свойства. Часть II // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 11–12. – С. 19–22.

НЕФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Левицкий И.А., д.т.н., профессор; Подгорнов Д.С.

Белорусский государственный технологический университет

Целью исследований является разработка ресурсосберегающих составов цирконсодержащих нефриттованных глазурей для санитарных керамических изделий однократного обжига.

Для синтеза глазурей выбрана композиция исходных материалов, в которой переменными компонентами являлись следующие составляющие, %¹: кварцевый песок марки ВС-030-1 (Республика Беларусь), вводимый в количестве 5,0–17,5; мел марки ММС-2 (Россия) – 15–25; пегматит FS-700 (Россия) – 32,5–45,0 с шагом варьирования 2 %. Постоянными составляющими композиций являлись глина огнеупорная «Веско-Гранитик», тальк марки МТ 10-99К МИТОЛ, волластонитовый концентрат KRMP 605982, циркобит марки МО и каолин просяновский марки КН-83. Постоянные составляющие вводились в количестве 30 %.

Глазурные суспензии готовились мокрым помолом составляющих до остатка на сите №0056 в количестве не более 0,5–0,7 % при влагосодержании 45 – 47 %. Плотность глазурной суспензии составляла $(1,2–1,4) \cdot 10^3$ кг/м³. Глазурные суспензии наносились на поверхность высушенного до влажности не более 2% полуфабриката изделий методом полива. Обжиг образцов производился в туннельной газопламенной производственной туннельной печи «SACMI» (Италия) при температуре 1200 ± 10 °С в течение 24 ч.

Покрyтия синтезированных глазурей характеризовались равномерным слоем с высоким качеством разлива, растекания, блеска и белизны. Дефекты глазури отсутствовали.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), исследованный с применением электронного dilatометра типа DIL 402PC фирмы «NETZCH» (Германия), составил $(58,4–63,7) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ при значении ТКЛР керамической основы $57,6 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. Значения ТКЛР покрытий закономерно возрастали с повышением содержания глазурной шихте пегматита, введенного взамен кварцевого песка и мела, что обусловлено повышением содержания оксидов щелочных металлов (K₂O и Na₂O), вносимых данным сырьевым материалом.

¹ - здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, (мас.%)

Микротвердость покрытий исследовалась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Для исследованных покрытий ее значения составили 4180–5450 МПа и возрастали при повышении содержания мела в составе сырьевых смесей. Причиной данного обстоятельства, по нашему мнению, явилось повышение степени кристаллизации глазурного покрытия и снижение доли стекловидной составляющей, значения микротвердости которой обычно ниже кристаллической.

Блеск и белизна покрытий определялась с помощью блеско-белизномера ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталонов черного увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Значения блеска покрытий находились в интервале 64–73 %, а белизны – 87–94 %. Показатели блеска закономерно возрастали с повышением содержания пегматита, введенного взамен как кварцевого песка, так и мела. Причиной этого является образование большого количества стекловидной составляющей в покрытии.

Белизна глазури возрастала с ростом содержания мела, введенного взамен кварцевого песка и пегматита. Причиной этого, является повышение доли кристаллической составляющей глазури, что может быть вызвано ростом содержания цирконийсодержащей и других кристаллических глушащих фаз покрытия.

Термостойкость образцов определялась в соответствии с методикой ГОСТ 13449 двукратным кипячением в течение 3 ч при температуре $110 \pm 3^\circ\text{C}$ в 50 % растворе хлорида кальция с последующим резким охлаждением до $3 \pm 1^\circ\text{C}$ в растворе фуксина и выдержкой в нем 1 ч после первого кипячения и 2 ч – после второго. Все покрытия являлись термически стойкими.

Химическая устойчивость глазурных покрытий исследовалась также по ГОСТ 13449 путем выдержки образцов в течение 1 ч параллельно в 3-х растворах: в 20 % растворе серной кислоты, 20 % растворе соляной кислоты и 5 % растворе КОН. Все синтезированные покрытия оказались химически стойкими.

Рентгенофазовый анализ покрытий исследовался путем снятия рентгенограмм на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия) при CuK_α – излучении. Для идентификации кристаллических фаз использовалась программное обеспечение DIF-FRAC PLUS фирмы «Bruker».

Установлено, что преобладающими кристаллическими фазами покрытий являются циркон (ZrSiO_4) и анортит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$). Причем дифракционные максимумы циркона уменьшаются с повышением количества введенного мела в составы глазурных композиций. Это позволяет предположить, что с повышением содержания мела, понижающего вязкость глазурного расплава, происходит увеличение его количества. Это приводит к более интенсивному плавлению циркобита, что снижает степень заглушенности покрытий. Аналогичное действие оказывает и пегматит, который снижает степень глушения покрытий.

Исследования структуры синтезированных глазурей с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Япония) позволило установить, что высокое качества покрытий достигается рациональным сочетанием стекловидной и кристаллической фаз, составляющих 60–70 и 30–40 % соответственно, причем последняя присутствует в тонкодисперсном состоянии. Интенсификация процесса глушения происходит также вследствие микрогетерогенного строения стекловидной фазы за счет присутствия в ней газовых пузырьков размером 2–12 мкм. Глазурные покрытия характеризуются реликтовыми изометричными зернами циркона диаметром 1,0–1,5 мкм и удлиненными кристаллами анортита, длина которых составляет 20–25 мкм; ширина 3–4 мкм. Микрогетерогенность структуры обуславливает релаксацию напряжений, обеспечивая высокую термостойкость покрытий.

Дифференциально-сканирующей калориметрией с помощью прибора DSC 404 F3 Regasus фирмы Netzch (Германия) изучены фазовые переходы, наблюдаемые в глазурной шихте оптимального состава. При 494,2°C наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением структурной воды из глинистых минералов. При 572,6°C также наблюдается эндотермический эффект, обусловленный выделением конституционной воды и частичной перестройкой структуры каолинита. Разложение мела вызвало эндотермический эффект при 741,2°C. Частичная кристаллизация покрытия с формированием анортита связана с экзоэффектом при температуре 937,2°C. Эндотермический эффект при 1666,6 °C обусловлен процессом правления глазурной шихты.

В результате исследований синтезированы глазурные нефриттованные ресурсосберегающие покрытия для санитарных керамических изделий, которые по сравнению с производственным составом имеют на 3–5 % более высокие показатели белизны, на 2–6 % – выше значения блеска. Улучшена растекаемость покрытий, исключены из состава экологически опасные вещества – углекислый барий и цинковые белила.

Апробация лабораторных составов в промышленных условиях подтвердило высокое качество синтезированных покрытий.

ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Шиманская А.Н. к.т.н., ассистент, Грук Д.А.

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск

Целью настоящей работы являлось разработка составов керамических масс для получения материалов медицинского назначения, обладающих требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик.

На основании проведенного обзора литературы на первом этапе исследований в качестве сырьевых материалов исследований выбраны следующие: диоксид циркония ZrO_2 марка ЦрО 1-й сорт (ГОСТ 21907–76), гидрофосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$ (чда, ГОСТ 3772–74) и мука доломитовая класса 4 марки А группы 1 ((ГОСТ 14050–93, ОАО «Доломит», Республика Беларусь). Их содержание варьировало в пределах, %: ZrO_2 – 60–80, $(NH_4)_2HPO_4$ – 10–30 и мука доломитовая – 10–30.

Образцы биокерамических материалов изготавливались по технологии полусухого прессования. Предварительно подготовленные и взвешенные согласно рецепта компоненты подвергались совместному сухому помолу в планетарной шаровой мельнице PM 100 Retsch (Ritsch, Германия) в течение 20 мин до остатка на контрольном сите № 0063 в количестве не более 1–2 %. Пресс-порошок готовился путем перемешивания полученной смеси сырьевых компонентов со связующим. Образцы формовались методом полусухого прессования в виде цилиндров диаметром 12 мм на лабораторном прессе при давлении 8–12 МПа. Сушка полуфабриката проводилась в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °C. Обжиг образцов производился в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 при температурах $(1250–1350) \pm 10$ °C с выдержкой при максимальной температуре – 1 ч. Скорость подъема температуры составляла 250 °C/ч.

Для определения кажущейся плотности, открытой пористости и во-допоглощения использовали метод насыщения и гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–2014); исследование механической прочности при сжатии проводилось в соответствии с ГОСТ 40711–94. Для изучения фазового состава материалов применялся рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker (Германия), а микроструктуры полученных образцов – сканирующий электронный микроскоп JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония).