



Снимки поверхности пропантов, выполненные при помощи электронного микроскопа

Полученные стеклокерамические сферические частицы обладают высокой сферичностью и округлостью, химической устойчивостью к воздействию кислот и сопротивлением раздавливанию, что делает их перспективными для использования в качестве пропантов.

УДК 666.642.3

И.А. Левицкий, Е.А. Костик

Белорусский государственный технологический университет

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Целью исследования является синтез металлизированных глазурных покрытий низкотемпературного обжига (980–1020 °С), для майоликовых изделий, полученных с использованием местных полиминеральных глин.

Получение металлизированных покрытий велось на основе фритты прозрачной глазури алюмоборосиликатной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, содержащий оксиды в следующих пределах, мас. %: Na_2O – 7,2–8,6; K_2O – 1,1–1,3; Al_2O_3 – 5,4–6,6; B_2O_3 – 11,4–14,1; SiO_2 – 71,3–73,00.

К фритте прозрачной глазури в качестве добавки, обеспечивающей эффект металлизации, использовался CuO , вводимый в количестве 7,5–25,0 мас. % с интервалом содержания 2,5 мас. %. В качестве мельничной добавки использовалась глина огнеупорная «Веско-Гранитик» (Украина) в количестве 10 мас. % и калий азотнокислый – 0,8 мас. %. Оба компонента вводились сверх 100 мас. % составляющих смеси.

Приготовление глазурной суспензии велось путем совместного помола фритты, огнеупорной глины и селитры калиевой в микрошаровой мельнице Speedy-1 (Италия) до остатка на сетке № 0056 (10858 отв./см²) в количестве 0,5–1,0 мас. %. Влажность глазурной суспензии составляла 43–45 мас. %, плотность по ареометру – 1450–1470 кг/м³. Глазурная суспензия наносилась на керамическую основу, прошедшую утильный обжиг и имеющую водопоглощение 16–18 %, ТКЛР – $50,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Покрытия наносились методом окунания. Политой обжиг проводили в камерной электрической печи со скоростью нагрева 150 °С/ч при температуре 980–1000 °С с выдержкой при максимальной температуре 1,5 ч.

Исследование свойств глазурных суспензий вели в соответствии с требованиями СТБ 841-2003 «Изделия керамические народных художественных промыслов. Общие технические условия».

Цвет покрытий определяли по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева. Определение цветовых характеристик образцов осуществляли с использованием спектрофотометра PROSCAN 122 (Германия – Республика Беларусь). Относительные спектры отражения снимали в диапазоне длин волн 380–780 нм при источнике излучения «В». По спектрам отражения, снятым с поверхности исследуемых образцов, рассчитывали координаты цвета. Затем по графику МКО определяли доминирующую длину волны λ_D и насыщенность (чистота) цвета S. Цветовой тон покрытий находился в интервале 486–597 нм. Чистота цвета составила 18–28 %, яркость цвета – 31–48 %.

Цветовые характеристики глазурного покрытия обеспечивались от зеленого при содержании CuO в составе глазурной суспензии 7,5–10,0 мас. %. Дальнейшее повышение содержания CuO приводило к металлизированной черной окраске, которая обеспечивалась при содержании 12,5–20,0 мас. % CuO. Дальнейшее повышение содержания CuO обеспечивало черно-серую окраску. Изменение блеска происходило от зеркального (7,5–15,0 мас. % CuO) до полуматового (12,5–17,5 мас. % CuO) и матового (20,0 мас. % CuO и более). Значения блеска соответственно составляли 68–100 % (блестящие), 55–45 % (полуматовые) и 5–28 % (матовые).

Дифференциально-сканирующей калориметрией шихты синтезированных глазурей установлено наличие 2-х эндотермических эффектов: при 620–715 °С, обусловленных изменением теплоемкости образцов вследствие из размягчения и при 920–985 °С – за счет плавления CuO. Следует отметить, что с ростом содержания CuO оба эндотермического эффекта смещаются в сторону более низких температур.

ТКЛР глазурной фритты, используемой в исследованиях, составляет $56,9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Введение CuO приводит к повышению значений

термического расширения до $61 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в исследованном интервале содержания CuO , что иллюстрирует рисунок 1а.

Глазурные медьсодержащие покрытия обладают высокой химической устойчивостью к миграции бора и алюминия в модельные среды, имитирующие пищевые жидкости. Миграция бора 1 % раствор уксусной кислоты как при комнатной температуре, так и при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ не обнаружена для всех покрытий. Не обнаружена также миграция алюминия в водную вытяжку при $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Что касается миграции меди в водную вытяжку при $80 \text{ }^\circ\text{C}$, нормативным требованиям отвечают покрытия, содержащие CuO в количестве 7,5–15,0 мас. %.

Известно, что в воздушной среде при нормальном давлении оксид меди – тенорит [1], диссоциирует при температуре около $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ по реакции $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$, а затем, в случае медленного охлаждения, возможно образование эвтектической смеси, состава 32 мас. % CuO и 68 мас. % Cu_2O с температурой плавления $1080 \text{ }^\circ\text{C}$ [2]. В нашем случае при формировании глазурного расплава, очевидно, происходит плавление смеси CuO и Cu_2O с образованием меньшего или большего количества эвтектической жидкости в зависимости от того, какое количество CuO успевает перейти в Cu_2O . Кроме того, необходимо учитывать, что в расплаве может происходить диссоциация Cu_2O по реакции $2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{O}_2$ с последующим плавлением меди [2].

Термостойкость исследованных покрытий находится в интервале $240\text{--}280 \text{ }^\circ\text{C}$ и закономерно снижается с повышением значением ТКЛР.

Изменение цветовых характеристик и блеска глазурных стекол вполне объясняется причиной валентных переходов иона меди.

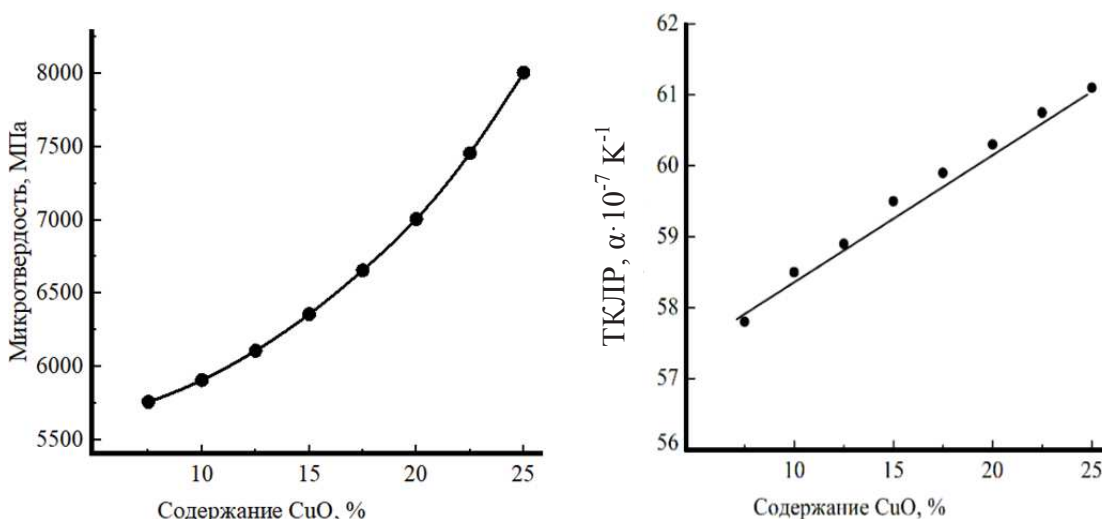


Рис. 1 – Зависимости микротвердости (а) и ТКЛР (б) медьсодержащих глазурей от количественного содержания CuO

Значения микротвердости покрытий (рисунок 1, б) медьсодержащих глазурей возрастает с повышением содержания CuO в составах и находится в интервале 5896–8122 МПа.

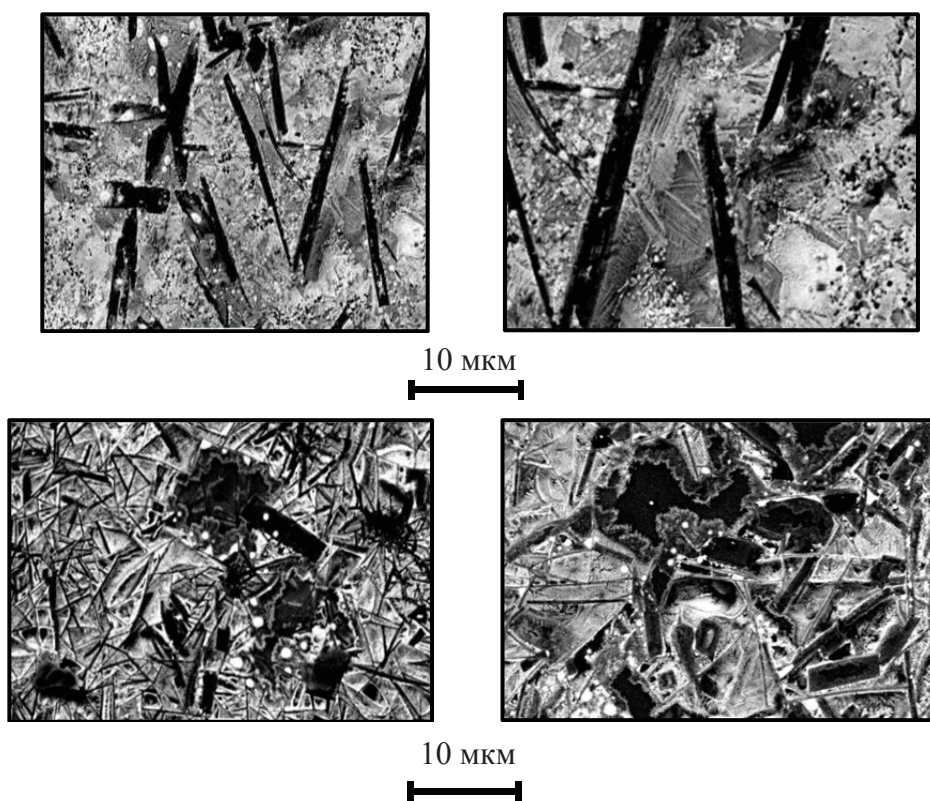


Рис. 2 – Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий, содержащих CuO , мас. %:

a – 7,5; *б* – 10,0; *в* – 15,0; *г* – 20,0

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в медьсодержащих глазурях процесс термической обработки обеспечивает формирование на поверхности глазурного стекла кристаллической фазы куприта Cu_2O в составах, содержащих CuO в количестве 7,5–10,0 мас. %. Более высокое содержание CuO приводит к кристаллизации тенорита CuO .

Электронно-микроскопическими исследованиями поверхности глазурных покрытий (рисунок 2) установлено наличие преимущественно таблитчатых кристаллов. Длина их составляет от 22 до 120 мкм, ширина – 6–10 мкм.

Крупные кристаллы ориентированы равномерно по поверхности, промежутки между ними заполнены кристаллическими образованиями преимущественно дендритового и скелетного габитусов.

Ступенчатая термическая обработка покрытий с резким охлаждением в интервале температур 850–1000 °С покрытий позволила уста-

новить, что рост кристаллов тенорита обеспечивается преимущественно из сформированного расплава.

Проведенные заводские испытания синтезированных глазурей в условиях ОАО «Белхудожкерамика» подтвердили высокое качество и обеспечение соответствия покрытий требованиям нормативно-технической документации.

Список использованных источников

1. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М. Госхимиздат, 1961. 973 с.
2. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина В.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра. 1974. С. 182–187.

УДК 666.76

И.А. Левицкий, О.В. Кичкайло, А.И. Тригубович
Белорусский государственный технологический университет

ИТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Близкие к нулю показатели термического расширения в широком температурном интервале и способность выдерживать без разрушения резкие изменения температуры являются определяющими для литий-содержащей керамики.

Ранее проведенными исследованиями [1] нами получены керамические материалы в сечении литийалюмосиликатной системы, расположенные на диаграмме состояния в границах полей кристаллизации эвкриптита и сподумена, которые при температуре обжига 1200 °С обеспечивают водопоглощение 18,7–22,4 %; механическую прочность при изгибе, которая составляет 50–55 МПа; температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) находящийся в интервале от минус $0,72 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ до $0,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$. Составы включают, мас. %: 7,5 Li₂O; 32,5–42,5 Al₂O₃ и 50,0–65,0 SiO₂. Термостойкость керамических образцов указанной области составляют 100 термоциклов (350–20 °С).

Недостатком указанной массы являются высокие значения водопоглощения образцов, что не позволяет их использовать при изготовлении технической керамики, к которой предъявляются повышенные требования по водонепроницаемости и механической прочности.