

Термостойкость и химическая устойчивость, определенные по стандартным методикам ГОСТ 13449–82, показывают соответствие всех исследованных глазурей требованиям нормативной документации.

Таким образом, на основании проведенных исследований очевидна перспективность использования волластонита в качестве компонента шихты, обеспечивающего повышения качества глазурных покрытий и расширяющего сырьевую базу при производстве глазурей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волластонит в силикатных матрицах / Н.С. Никонова, И.П. Тихомирова, А.В. Беляков, А. И. Захаров // Стекло и керамика. – 2003. – №10. – С. 38 – 40.
2. Мазура Н. В. Глушеные глазури для санитарных керамических изделий // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: Материалы республиканской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Могилев, 27 января 2005. – С. 186.
3. Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. – Мн.: БГТУ, 1999 – 396 с.

УДК 666.295: 666.64

Левицкий И.А., д-р техн. наук, проф., Битель И.С., асп. (Белорусский государственный технологический университет)

СТРУКТУРА ГЛАЗУРНЫХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Разработка составов глазурей с пониженным содержанием B_2O_3 чрезвычайно важна. Это обусловлено дефицитностью и высокой стоимостью борного сырья. Вместе с тем, обязательным компонентом глазурных стекол является борный ангидрид B_2O_3 – активный стеклообразующий оксид, сильный плавень, повышающий блеск, твердость и термическую стойкость глазури. Вводится B_2O_3 в состав шихты в виде борной кислоты и буры.

Цель нашей работы – попытаться установить взаимосвязь между изменениями в структуре алюмоборосиликатного стекла и миграцией ионов алюминия в уксуснокислые вытяжки.

Поскольку легкоплавкость стекол в основном зависит от природы модифицирующих составляющих, от степени сшитости полимерного каркаса, а, следовательно, и от структурного состояния бора в стекле, нами проведено ИК-спектроскопическое исследование. При этом во внимание принимался тот факт, что существует взаимное влияние ионов бора и алюминия на их структурное состояние в алюмоборосиликатных стеклах. И хотя в алюмоборосиликатных стеклах интерпретация спектров затруднена ввиду наложения максимумов поглощения кремнекислородных и борокислородных группировок, тем не менее, данный метод является весьма информативным.

Нами проведены исследования по синтезу прозрачных легкоплавких глазурей с пониженной миграцией ионов алюминия. Данные глазури предназначены для декорирования изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. Содержание B_2O_3 составляло 12,8; Al_2O_3 – 3,9% (здесь и далее массовое содержание). Количество других оксидов составляло (%): SiO_2 – (68–73), (Na_2O+K_2O) – 10, RO – 5 (CaO , MgO , SrO).

Варку стекол осуществляли в фарфоровых тиглях в газопламенной печи при температуре 1400–1450°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1–1,5 ч. Стекла характеризовались хорошими варочными и выработочными свойствами, составы сохраняли прозрачность.

Глазурные суспензии готовили мокрым помолом с введением огнеупорной гли-

ны веселовского месторождения (Украина) в количестве 7%. Глазури наносили на изделия методом полива и окунания. Обжиг проводили при температурах 980 и 1000°C в заводских условиях с выдержкой при максимальной температуре в течение 2,5–3 ч.

Миграция ионов алюминия определялась в соответствии с требованием стандарта. Образцы выдерживали в 4%-ой уксусной кислоте в течение 24 ч.

ИК-спектры получены на спектрофотометре NEXUS компании NICOLET (США). Образцы готовились методом прессования смеси порошкообразного KBr и исследуемого вещества (300:1). Данные спектры представлены на рисунке 1 для стекол с постоянным содержанием B_2O_3 , Al_2O_3 с различными катионами-модификаторами типа RO (CaO , MgO , SrO).

Характерной особенностью исследуемой системы является то, что три ее катиона B^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} способны принимать участие в образовании структурной сетки стекла. Причем катионы B^{3+} и Al^{3+} могут изменять свое координационное число по кислороду в зависимости от соотношения отдельных оксидов в составе стекла и, следовательно, существенно влиять на структуру и свойства стекла.

На спектрах исходных стекол прослеживается наличие полос поглощения в области 1400, 1055–1070, 800, 700 и 450 cm^{-1} . Основная полоса поглощения наблюдается в области 1055–1070 cm^{-1} , что позволяет предположить наличие областей с практически ненарушенными связями Si–O–Si. Некоторое смещение максимума основной полосы в низкочастотную область на спектрах стекол может быть результатом изоморфного замещения части ионов кремния в кремнекислородных тетраэдрах ионами алюминия. Колебаниям атомов в связях Si–O–Si отвечают также полосы поглощения при 680–720 cm^{-1} и 400–500 cm^{-1} . Полоса поглощения в области 800 cm^{-1} указывает на возможность существования в каркасе стекла шестерных колец из тетраэдров $[SiO_4]$.

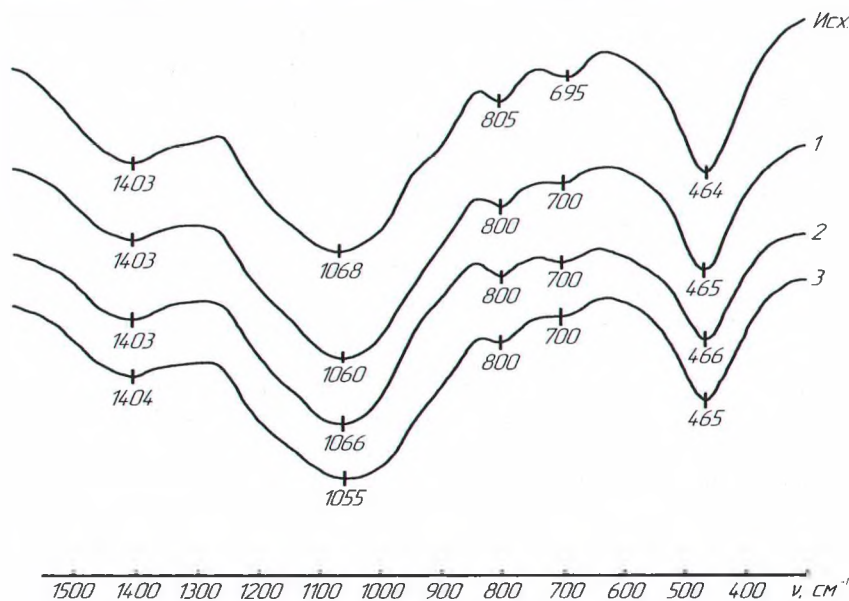


Рис. 1. ИК-спектры стекол состава $73SiO_2-12,8B_2O_3-3,9Al_2O_3-10R_2O$ (исх.); $68SiO_2-12,8B_2O_3-3,9Al_2O_3-5RO-10R_2O$: RO—CaO (1), MgO (2), SrO (3)

Полосы поглощения с максимумами при 720, 790 и 810 cm^{-1} могут быть вызваны расщеплением трижды вырожденных колебаний атомов в группах $[AlO_4]$.

Согласно данным А.А. Аппена [1] при соотношении $((R_2O+RO)-Al_2O_3)/B_2O_3$ от 1/3 до 1 ионы бора находятся в двух координационных состояниях $[BO_3]$ и $[BO_4]$. Полоса поглощения с максимумом при 1400 cm^{-1} связана с колебаниями атомов в комплексах с полимеризованными группами $[BO_3]$. Она относится к валентному асимметричному

дважды вырожденному колебанию атомов в связях В–О в треугольнике $[\text{BO}_3]$ [2]. В спектрах исследуемых стекол интенсивность полосы поглощения с максимумом около 1400 см^{-1} снижается при переходе от магний-, кальцийсодержащих стекол к стронцийсодержащим.

Очевидно, это происходит оттого, что не весь кислород, вносимый RO, влияет на координационное состояние бора в стекле, а лишь его активная часть. Оксиды типа RO (CaO , MgO , SrO) не одинаково легко „отдают” бору свой кислород. Катионы малого радиуса, обладающие интенсивным силовым полем, кислород удерживают более прочно, чем катионы большого радиуса. В стекле, содержащем оксид магния ($r=0,074 \text{ нм}$), частичный переход бора в кремнекислородный скелет происходит только за счет кислорода, вносимого оксидами щелочных металлов. Что касается CaO ($r=0,104 \text{ нм}$), SrO ($r=0,120 \text{ нм}$), то они способны более или менее активно воздействовать на состояние B_2O_3 в стекле.

Поскольку содержание B_2O_3 постоянно, то это однозначно свидетельствует об изменении соотношения групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ за счет перехода бора из тройной координации в четверную. Это же подтверждается уменьшением интенсивности полосы поглощения в области 700 см^{-1} . Полоса поглощения в области $600\text{--}780 \text{ см}^{-1}$ отвечает трехкоординированному бору и отражает внеплоскостные деформационные колебания связей $\text{B}^{\text{III}}\text{--O--B}^{\text{III}}$ [2].

Таким образом, в соответствии с данными ИК-спектроскопии катионы-модификаторы влияют на координационные перестройки $[\text{BO}_3] > [\text{BO}_4]$. При этом, чем больше ионный радиус катиона, тем меньше полоса поглощения, соответствующая трехкоординированному бору.

Максимум основной полосы при этом смещается с 1055 до 1080 см^{-1} . Это обусловлено увеличением степени полимеризации алюмокремнекислородных группировок и переходом от слоистых и цепочечных групп к каркасным. Сужение полос поглощения во всех остальных областях спектра позволяет предположить, что в алюмоборосиликатном каркасе происходит упорядочение структурных групп.

Анализируя результаты миграции ионов алюминия можно отметить, что состав, не содержащий двухвалентных катионов, при температурах наплавления 980 и $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет значение миграции $0,5 \text{ мг/л}$. Снижение миграции до $0,2\text{--}0,3 \text{ мг/л}$ при введении оксидов кальция, магния, стронция, вероятно, объясняется тем, что данные оксиды способствуют переходу алюминия в четырехкоординированное состояние.

Микротвердость стекол зависит от прочности связей в структуре стекла. С увеличением степени ковалентности связей при повышении содержания SiO_2 микротвердость стекол увеличивается. Так для исходного состава, не содержащего двухзарядных оксидов, она составляет 6850 МПа . При введении двухзарядных катионов значения микротвердости снижаются и составляют $5860\text{--}6350 \text{ МПа}$. Такое изменение значений микротвердости вполне закономерно, ибо в высококремнеземистой фазе ионы связаны более прочными связями, чем в фазе, обогащенной катионами-модификаторами.

Для ориентировочной оценки температурного коэффициента линейного расширения произведен расчет по методу А.А. Аппена [1] с использованием парциальных коэффициентов. Для опытных стекол значения ТКЛР составляют $(59,8\text{--}68,5) \cdot 10^{-7}$. Отличия расчетных и экспериментальных данных невелики $\text{--}1\text{--}2\%$, что свидетельствует о подчиненности свойств синтезированных стекол правилу аддитивности.

Таким образом, изучение ИК-спектров стекол подтверждает наличие высокополимеризованных структурных областей, образованных группами $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{SiO}_4]$. Регулируя координационное состояние бора можно получать требуемые физико-химические свойства стекол, а также глазурей на их основе. Бор, находясь в тройной координации является химически нестойкой частью и легко вымывается кислотами из стекла. Переход к более высокому координационному числу приводит к росту прочности кристаллической решетки. Регулирование структурного состояния бора производится за счет количества вводимых ионов-модификаторов, вносящих слабосвязанный кислород, а также наличием конкурентноспособных ионов по использованию этого кислорода.

Полученные результаты хорошо согласуются с выводами А.А. Аппена [1] о том, что главным фактором, определяющим координационное состояние катионов, является степень кислотности – основности стекла. Ионы Si^{4+} , могут замещаться кристаллохимически подобными ионами Al^{3+} , B^{3+} и при этом в структуре стекол, богатых щелочами, может возникать единый «смешанный» скелет. Согласно А.А. Аппену, структурное состояние катионов Al^{3+} , B^{3+} при совместном содержании их в стекле в первую очередь определяется соотношением $\Psi_v = ((R_2O + RO) - Al_2O_3) / B_2O_3$. Расчет Ψ_v показал, что в структуре стекол должны присутствовать группы $[AlO_4]$, $[BO_4]$, $[BO_3]$. Расчетные данные согласуются с экспериментальными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен А.А. Химия стекла. – 2 изд., испр. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
2. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 189 с.

УДК 62.192.001.24

Лозовая С.Ю., канд. техн. наук, доц. (Белгородский инженерно-экономический институт)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ДЕФОРМИРУЕМОЙ КАМЕРЫ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ТОНКОГО ПОМОЛА

В мельнице с деформируемой рабочей камерой наиболее слабый элемент конструкции – помольная камера, изготовленная из износостойкой кордированной резины. Взаимодействие мелющих тел, материала и внутренней поверхности рабочей камеры можно рассматривать как работу пар трения. Отказы при работе устройства могут наступить из-за износа поверхности рабочей камеры до предельного состояния, как в местах крепления к цапфам, так и по всей внутренней поверхности.

Трение и износ в данной системе зависят от следующих факторов: состояния контактирующих поверхностей, нагрузки, характера взаимных перемещений, допустимых пределов износа. Причем, основными факторами являются: давление сопряженных поверхностей и скорость перемещения мелющих тел и материала относительно внутренней поверхности помольной камеры и относительно друг друга. На распределение давления оказывает влияние характер нагрузки, зависящей от скорости скольжения трущихся поверхностей. При деформировании рабочей камеры происходит неравномерное распределение давления, которое компенсируется неодинаковостью окружных скоростей в различных точках контакта всех элементов рабочей среды и корпуса.

Анализ взаимных перемещений показал, что в рассматриваемой системе их характер это – трение качения с проскальзыванием, происходящее из-за разности размеров мелющих тел и частиц измельчаемого материала. При этом проскальзывание в зоне контакта определяется деформацией (раздавливанием и истиранием) измельчаемого материала. В системе происходят три типа изнашивания: абразивное, усталостное, износ при заедании, который определяется одновременным механическим и молекулярным взаимодействием контактирующих поверхностей [1].

Зная закономерности естественного изнашивания, можно прогнозировать моменты наступления постепенного отказа. Для исследования надежности рабочей камеры изготовлено приспособление (рис. 1, а-б) в котором имитировался характер перемещения загрузки по внутренней поверхности рабочей камеры.

Приспособление состоит из лотка 1, на дне которого закрепляется исследуемый образец 2. На образце располагается слой мелющих тел 3 и абразивный материал 4. Сверху загрузка прижимается пластиной 5, с возможностью перемещения вдоль лотка. Привод данной установки позволяет изменять ход, усилие прижатия и число двойных