

вытягивают из нее шнур. После выработки пористого слоя формы его выбивают из наружного металлического слоя, а наружный слой используют при изготовлении новой формы.

При выполнении канализированных пористых форм из полимерных материалов, например поливинилхлорида, изготавливаемых нетрадиционными методами, можно использовать способ, предложенный в а. с. СССР 1724472. Выполнение по этому способу в форме спиралевидного канала позволяет отделять отформованную из валушки заготовку от форм импульсом сжатого воздуха в любое заданное время, что резко сокращает продолжительность сушки изделий в формах.

Новые конструкции пористых форм для шликерного литья и пластического формования керамических изделий приведены в работах [3, 7].

Продолжаются разработки беспористых форм для пластического формования керамических изделий. Так, вместо полиуретановых форм предложены композиционные формы на основе отштампованного листового алюминия (а. с. СССР 1560416) с пористым наружным слоем из оксида алюминия толщиной 250 – 500 мкм, полученным электролитическим анодированием в сульфосалицилово-щавелево-серно-кислотном электролите в течение 40 – 90 мин при плотности тока 300 – 400 А/см<sup>2</sup>. Формы имеют низкую материалоемкость и высокую теплопроводность.

Таким образом, рассмотренные пути совершенствования конструкции и технологии изготовления форм для керамических изделий позволяют снизить их себестоимость и оптимизировать процессы шликерного литья и пластического формования керамических изделий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богуславский В. Д., Крючков Ю. Н. Новые виды форм для формования тонкокерамических изделий / ЦНИИТЭИлегпром. — 1985. — Вып. 1. — 35 с.
2. Белопольский М. С. Структурно-механические и массопроводные свойства гипсовых образцов в зависимости от водогипсового отношения // Совершенствование технологических процессов производства составов масс и глазурей: Сб. науч. трудов. — М., 1990. — С. 93 – 102.
3. Крючков Ю. Н. Моделирование тепломассообменных процессов в производстве керамических и гипсовых материалов и изделий. — Киев: Наукова думка, 1994. — 251 с.
4. Хорьков А. П., Марчевский В. Н., Хорьков П. Н. Гидродинамические характеристики пористых форм для шликерного литья // Стекло и керамика. — 1980. — № 9. — С. 13 – 14.
5. Казачинская Н. В., Марчевский В. Н., Хорьков А. П. Влияние состава и температуры обжига на сорбционные свойства пористого шамота / Вестник КПИ: Химическое машиностроение и технология. — 1976. — № 13. — С. 18 – 20.
6. Курбанов А. М., Хайдаров У. Х., Кадыров Н. Вторичное использование формовочного гипса // Физико-химические исследования синтетических и природных соединений. — Самарканд, 1984. — С. 26 – 30.
7. Крючков Ю. Н. Оптимизация процесса изготовления керамических изделий методом шликерного литья // Стекло и керамика. — 1992. — № 2. — С. 14 – 15.

УДК 666.295.7

## ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГЛУШЕННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ БЫТОВОЙ КЕРАМИКИ

И. А. Левицкий, С. А. Гайлевич, Т. В. Колонтаева

Белорусский государственный технологический университет

Несмотря на значительное количество применяемых в производстве керамических изделий глушеных глазурей задача синтеза новых покрытий остается по-прежнему актуальной. Остро эта проблема стоит в производстве майоликовых изделий бытового назначения, изготавливаемых из красножгущихся полиминеральных глин. Особенностью синтеза данных покрытий является обеспечение высоких показателей термостойкости при сниженном содержании щелочных оксидов, исключение из состава токсичных свинец-, фтор-, цинк- и барийсодержащих компонентов, сохранение необходимой химической стойкости составов.

Органы здравоохранения Республики Беларусь ужесточили требования по миграции бора в уксуснокислые вытяжки для изделий, предназначенных для приготовления и хранения пищи, распространив на эту группу керамической посуды требования, предъявляемые к эмалированной посуде. И хотя, на наш

взгляд, условия эксплуатации указанных изделий значительно разнятся, тем не менее задача синтеза заключалась в обеспечении миграции бора в количествах, не превышающих 4 мг/л при кипячении в 4%-ном растворе уксусной кислоты в соответствии с требованиями республиканского стандарта.

Исходной для синтеза глазурей служила система  $R_2O - RO - B_2O_3 - Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ . Количество щелочных оксидов ( $Na_2O + K_2O$ ) в оптимальных составах составляло 9 – 10% (здесь и далее массовое содержание),  $ZrO_2$  — 7,0 – 7,5%,  $SiO_2$  — 47 – 50%, щелочно-земельных оксидов ( $CaO + MgO$ ) — 9 – 10%,  $B_2O_3$  — 14 – 18%.

Стекла варили в шамотных тиглях вместимостью 0,5 л в газовой печи с открытым пламенем при температуре 1350 – 1400°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1,0 – 1,5 ч до получения однородной стекломассы без видимых включений непровара и пузырьков. Гранулят фритты имел одно-



родный провар и небольшую заглуженность по прогам на нить и проплав в тигле.

Глазурные суспензии готовили мокрым способом с введением огнеупорной веселовской глины ВГО-2 в количестве 7%, просеянной до остатка 0,5 – 0,7% на сетке № 0063 К. Плотность суспензии составляла 1450 – 1520 кг/м<sup>3</sup>.

Для глазурования использовали полуфабрикат майоликовых изделий на основе карбонатных легкоплавких глин месторождения “Гайдуковка” (Минская обл.), прошедших первый обжиг при температуре 850 – 900°C и имеющих водопоглощение 18 – 21%. Изделия глазуровали методами пульверизации, полива и окунания. Глазурный слой подсушивали в естественных условиях, затем изделия обжигали в электрических печах при температуре 950 – 1050°C. После обжига покрытия имели равномерный зеркальный блеск и разлив, хорошую заглуженность и укывистость черепка, высокую белизну покрытия.

#### Свойства глазурей оптимальных составов

Температура варки фритты, °C	1350 – 1400
ТКЛР покрытия, 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup>	47 – 52
Белизна покрытия, %, при температуре обжига, °C:	
950	68 – 75
1000	65 – 71
Блеск глазури, %	70 – 72
Микротвердость, МПа	6700 – 6780
Температурный интервал обжига, °C	960 – 980
Термостойкость, циклы	8 – 10
Миграция бора в 4%-ный раствор уксусной кислоты после кипячения в течение 30 мин, мг/л, при температуре обжига, °C:	
960 – 980	0,45 – 3,5
1000 – 1020	0,25 – 0,6
Плавокость глазури, °C:	
начало плавления	720 – 740
образование полусферы	770 – 790
растекание	880 – 890

Как видно, глазурь технологична и отличается высокими эксплуатационными и декоративными показателями.

Исследование фазового состава и структуры фритты и покрытий, термообработанных при различных температурах, проводили с целью установления закономерностей формирования глазури. Согласно рентгенофазовому анализу фритта глазури имеет небольшое количество кристаллической фазы в виде ZrSiO<sub>4</sub> и α-кварца, на что указывают дифракционные максимумы небольшой интенсивности. В результате термообработки при 650, 750, 850, 950 и 1050°C установлено, что фазовый состав и структура покрытия имеют различия. Так, при термообработке в интервале 650 – 750°C идентифицируется кристаллическая фаза ZrSiO<sub>4</sub>, количество которой незначительно и практически не увеличивается по сравнению с дифрактограммой, снятой для фритты глазури.

Заметный рост дифракционных максимумов ZrSiO<sub>4</sub> наблюдается в температурном интервале от 750 до 850°C, а затем до 950°C количество ZrSiO<sub>4</sub> практически остается постоянным (рис. 1). При тем-

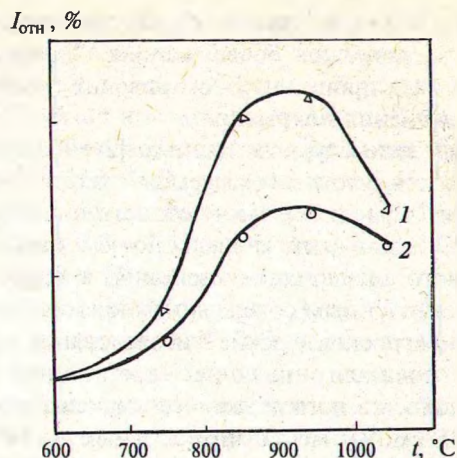


Рис. 1. Относительные интенсивности дифракционного максимума ( $d = 0,3297$  нм) ZrSiO<sub>4</sub> в зависимости от температуры термообработки на поверхности покрытия (1) и в глубинном слое (2)

пературе термообработки более 1000°C количество кристаллического ZrSiO<sub>4</sub> снижается. Методом РФА установлено, что количество кристаллической фазы на поверхности покрытия значительно выше, чем в глубинных слоях, однако закономерность роста содержания ZrSiO<sub>4</sub> в зависимости от температурных режимов обработки для поверхностных и глубинных слоев сохраняется. При повышении температуры термообработки от более 950 до 1050°C количество ZrSiO<sub>4</sub> на поверхности покрытия снижается гораздо заметнее, чем в глубинном слое.

Рентгенограммы фиксируют также кристаллизацию метастабильного *m*-ZrO<sub>2</sub> (руффита), который образуется в интервале температур 800 – 950°C, а затем не наблюдается, очевидно, в связи с переходом ZrSiO<sub>4</sub> в стабильную фазу [1].

Удовлетворительное образование глазури при сравнительно небольшой степени кристаллизации покрытия обеспечивается наряду с процессом кристаллизации процессом ликвационного характера, что подтверждают данные электронно-микроскопических исследований (рис. 2). Установлено, что кристаллические образования глазурных покрытий имеют небольшие размеры (порядка 0,1 – 0,6 мкм), по форме они ближе к призматическим, иногда изометрическим, в связи с оплавленными границами зерен.

При термообработке в области 650 – 850°C наблюдается каплевая структура ликвации с четко оформленными границами раздела, а при температуре термообработки более 850°C каплевая ликвация переходит в двухкаркасную. Это повышение температуры термообработки изменяет также и характер кристаллической фазы. Кристаллы приобретают более отчетливую таблитчатую и призматическую формы. Кристаллы сильно развиты в одном направлении и достигают размеров 0,8 мкм. Встречаются конгломераты и сростки кристаллов, размеры которых достигают 1 – 2 мкм. При увеличении температуры от более 950 до 1050°C количество кристаллов



снижается, очевидно, за счет их укрупнения или частичного растворения более мелких. Уменьшаются ликвационные процессы. Это приводит к снижению степени глушения покрытия.

Анализ литературных данных [2 – 4] позволяет предположить, что в исследуемой глазури ликвация происходит с разделением на области с высоким содержанием щелочных и щелочно-земельных оксидов, борного ангидрида и циркония, а также на область с повышенным содержанием кремния.

ИК-спектроскопические исследования (рис. 3) фритты показали наличие достаточно интенсивной полосы поглощения с максимумом при  $980 - 1075 \text{ см}^{-1}$  и менее интенсивных —  $1400$ ,  $785$ ,  $690$  и  $575 \text{ см}^{-1}$ . Эти же полосы поглощения имеются также в спектрах термообработанной глазури. Положение основной полосы поглощения в области  $980 - 1075 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии в структуре стекла группировок, близких к каркасным. Наличие добавочной полосы в области  $980 \text{ см}^{-1}$  можно связать с образованием немостиковых связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Me}$  в группировках типа мета- и ортосиликатов [5].

Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра при  $1400 \text{ см}^{-1}$  обусловлена [6] коле-

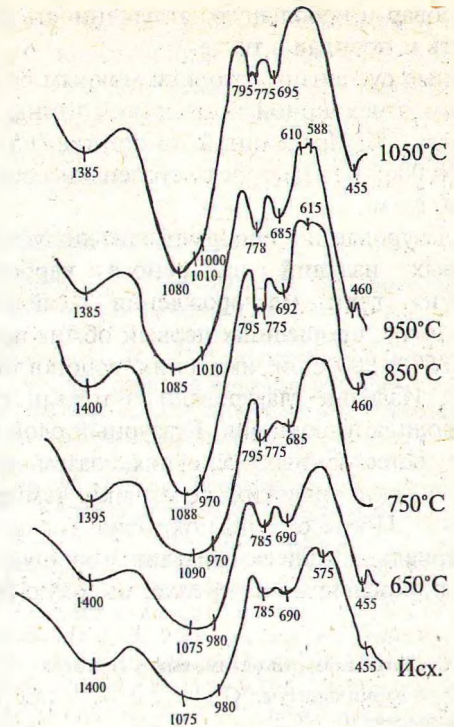


Рис. 3. Инфракрасные спектры глазури Л-24

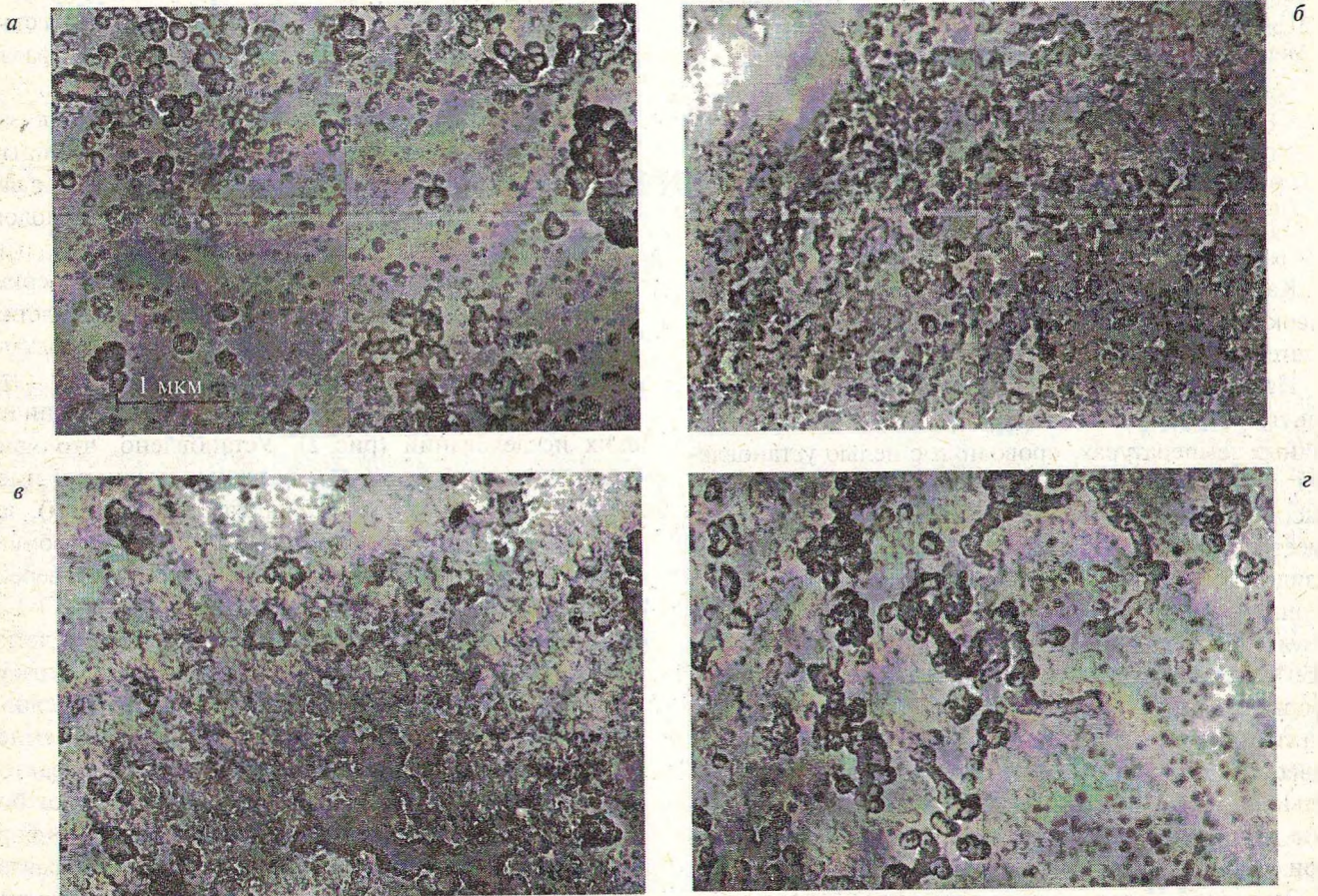


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки глазурного покрытия Л-24 при температуре обжига  $850^\circ\text{C}$  (а),  $900^\circ\text{C}$  (б),  $950^\circ\text{C}$  (в) и  $1050^\circ\text{C}$  (г)



баниями связей трехкоординированных атомов бора в комплексе с полимеризованными группами  $[BO_3]$ . Как известно, в силикатах, содержащих бор в тетраэдрической координации, область интенсивного поглощения смещена к более низким частотам и совпадает с колебаниями групп  $[SiO_4]$ , что затрудняет их идентификацию.

Согласно литературным данным [6] поглощение в области частот  $720 - 780 \text{ см}^{-1}$  связано с присутствием алюмоокислородных тетраэдров. Наличие полосы поглощения при  $680 \text{ см}^{-1}$ , характерного для тетраэдров  $[AlO_4]$ , дает основание утверждать, что алюминий в исследуемых составах находится как в четверной координации, изоморфно замещая кремний с образованием смешанного алюмокремнекислородного каркаса, так и в шестикоординированном состоянии, не принимая участия в построении структурной сетки стекла, играя роль модификатора и разрыхляя ее.

По данным работы [7], полоса поглощения в области  $575 - 580 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, принадлежит колебаниям групп  $[ZrO_8]$ . Начальный этап термообработки ( $650 - 750^\circ\text{C}$ ) не приводит к ощутимым структурным изменениям в алюмоборосиликатном стекле глазури. Увеличение температуры термообработки до  $950^\circ\text{C}$  вызывает лишь большую дифференциацию полос поглощения на низких частотах. Основная полоса поглощения при  $1075 \text{ см}^{-1}$  практически не изменяет своего положения, но заметно меняется ее интенсивность, т.е. спектры становятся более вытянутыми, а также сглаживается максимум при  $980 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о сохранении достаточно высокой степени полимеризации кремнекислородных группировок. В целом спектры приобретают вид, присущий закристаллизованному веществу. Возрастание степени кристаллизации глазури и увеличение количества кристаллических фаз до температуры  $950^\circ\text{C}$  подтверждены данными РФА.

Известно, что цирконий на ИК-спектрах проявляется слабо. Однако появление добавочных полос поглощения в области  $590 - 610 \text{ см}^{-1}$  при температуре термообработки  $950^\circ\text{C}$ , вероятно, можно отнести к колебаниям групп  $[ZrO_8]$  в катионной части структуры глазури, обеспечивающих ее глушение.

Появление дуплета в области  $780 - 800 \text{ см}^{-1}$  можно объяснить наличием кварца в глазурях [5].

Исследования по миграции бора в вытяжку 4%-ной уксусной кислоты показывают, что минимум миграции наблюдается при содержании в составе глазури  $13 - 15\% \text{ B}_2\text{O}_3$  и составляет  $0,45 - 0,6 \text{ мг/л}$ . При увеличении содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  до  $17\%$  миграция возрастает до  $2,8 - 3,5$ , а при содержании  $20$  и  $23\% \text{ B}_2\text{O}_3$  — до  $7,0$  и  $11 \text{ мг/л}$  соответственно. Значительно снижается миграция бора (до  $0,3 - 0,4 \text{ мг/л}$ ) при содержании во фритте  $12\% \text{ B}_2\text{O}_3$ , однако варка таких глазурей затруднена. Как известно, количество бора, мигрирующего в уксусно-кислую среду, обусловлено трехкоординированным бором, что и подтверждается результатами исследования покрытий методом ИК-спектроскопии.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения легкоплавких глазурей на основе системы  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ , отличающихся хорошими эстетическими свойствами и физико-химическими показателями при содержании  $14 - 17\% \text{ B}_2\text{O}_3$  и соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ , равном  $1 : 5$ .

Оптимальные составы глазури прошли промышленные испытания в условиях Радошковичского завода художественной керамики. Состав Л-24 находится в стадии внедрения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Взаимосвязь процессов ликвации и кристаллизации в стекловидной фазе циркониевой глазури / А. М. Калинина, И. Я. Тузучева, Э. В. Морозова, В. Н. Филиппович // Физика и химия стекла. — 1979. — Т. 5. — № 3. — С. 291 — 295.
2. Жданов С. П. О структурных превращениях в стеклах // Стеклообразное состояние. — М.; Л.: Наука, 1960. — С. 502 — 507.
3. Порай-Кошиц Е. А. О структуре натриевоборосиликатных стекол // Стеклообразное состояние. — Л.: Наука, 1971. — С. 145 — 161.
4. Варшал Б. П. К вопросу о составах сосуществующих фаз ликвирующих натриевоборосиликатных стекол // Ликвационные явления в стеклах. — Л.: Наука, 1969. — С. 68 — 70.
5. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 46 с.
6. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л.: Наука, 1968. — 217 с.
7. Бобкова Н. М., Тижовка Ж. С., Тижовка В. В. Изучение структуры стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  // Стекло, ситаллы и силикаты. — Минск, 1979. — С. 3 — 8.

## Международная выставка “Стройиндустрия. Архитектура-95”

проводится в Москве с 12 по 18 сентября 1995 года  
в выставочном комплексе на Красной Пресне в павильоне № 1

ТОО “ЭКСО” — постоянный партнер АО “Экспоцентр” в организации выставок и ярмарок — приглашает Вас принять участие в этой Международной выставке

Контактный телефон / факс: (095) 254-11-95