

В настоящее время бесфтористая, глушенная глазурь 19/11 проходит испытания на ПО "Белхудожкерамика" для дальнейшего использования в производстве бытовой керамики пищевого назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. — Л., 1978.
2. Квятковская К.К., Грум-Гржимайло О.С., Митрохин В.С. Процесс кристаллизации циркона в глазурях. — Стекло и керамика, 1974, № 12, с. 24.
3. Носова З.А. Циркониевые глазури. — М., 1965.
4. Tinboon Jee, Andrew A.I. — J. Amer. Ceram. Soc., 1956, V. 39, N 5, с. 188.
5. Кукушева М., Радкова А. Зависимость между составом, микроструктурой и свойствами циркониевых глазури. — Стройматериалы и силиката промышленности, 1973, № 11, с. 11.
6. Линдинь Л.Ф., Душаускас-Дуж С.К., Семалис У.Я. Распределение циркония и других элементов в легкоплавких циркониевых глазурях. — Стекло и керамика, 1976, № 11, с. 23.
7. Новый состав глазури для облицовочных плиток/К.К. Квятковская, Л.М. Савватеева, Ю.Л. Гребенюк. — Стекло и керамика, 1974, № 10, с. 18.
8. Козорог М.Г. Синтез и исследование стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ с целью получения термостойких глазури для фасадной керамики: Автореф. дис. ... канд.техн.наук. — Минск, 1980. —24 с.

УДК 666.295

З.В. АПАНОВИЧ,
С.А. ГАЙЛЕВИЧ, канд.техн.наук (БТИ)

МЕХАНИЗМ ГЛУШЕНИЯ ГЛАЗУРЕЙ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ

Под механизмом глушения понимается последовательность процессов, в результате которых возникают кристаллические или иные образования, обуславливающие светорассеивающую способность материалов, зависящую от размера частиц [1]. В большинстве исследований, проводимых в последнее время в области легкоплавких циркониевых глазури, указывается, что циркон является единственной светорассеивающей фазой. Однако проведенный нами эксперимент показал, что легкоплавкие борно-циркониевые глазури для плиток, изготовленных методом скоростного обжига, могут также содержать капельную фазу, которая усиливает эффект глушения. Для изучения механизма глушения синтезированных глазури были взяты оптимальные модифицированные составы 13/1, 18/1, фритта которых содержит следующие оксиды: Na_2O , CaO , BaO , ZnO , B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 . Исследование исходных прозрачных стекол, в которые диоксид циркония вводился в количестве 5 мол. дол., % и полностью растворялся в них, показало, что все стекла не обнаруживают кристаллических фаз, они рентгеноаморфны (об этом свидетельствуют данные РФА).

Термообработка стекол в интервале 600–950 °С в течение 2 ч с последующим резким охлаждением на воздухе не вносит видимых изменений в стекла. Хотя при температурах выше 750 °С стекла поверхностно глушатся, однако они остаются рентгеноаморфными. Это свидетельствует об их глушении за счет расщепления в жидкой фазе. В интервале температур 700–900 °С стекла опалесцируют, что является также признаком структурных перестроек в стекле [2] (рис. 1). Отсутствие кристаллизации соединений циркония в этих стеклах свидетельствует о достаточно прочном вхождении циркония в их структуру.

Номер стекла	Температура, °С								
	исх.	600	650	700	750	800	850	900	950
13/1									
17/2									
18/1									

	1		2		3		4
--	---	--	---	--	---	--	---

Рис. 1. Результаты изучения степени глушения стекол 13/1, 17/2, 18/1 в зависимости от температуры термообработки: 1 — прозрачное стекло; 2 — стекло опалесцирует; 3 — поверхностное глушение; 4 — полное глушение.

Структурные изменения прослеживались как в исходных стеклах, так и в глазурных покрытиях на их основе. На рис. 2 представлены микрофотографии стекол 13/1 и 18/1, по которым можно получить сведения о наличии или отсутствии микронеоднородностей, об их размерах и взаимном расположении. На снимках видно, что термическая обработка существенно изменяет структуру стекол. Так, с увеличением температуры от 600 до 700 °С происходит уменьшение числа микронеоднородностей, что в свою очередь гомогенизирует стекла. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению количества ликвационных неоднородностей. Если в стеклах, не подвергшихся термообработке, наблюдается ликвация капельного типа, то в термообработанных при 750–800 °С — четко выраженная ликвация двухкаркасного типа. Размер ликвационных неоднородностей колеблется от 0,01 до 1 мкм.

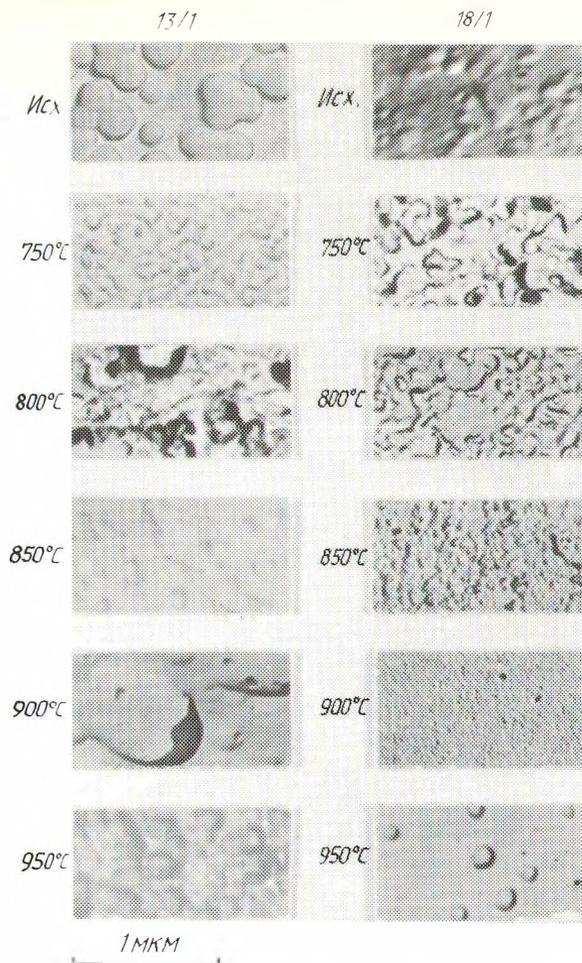


Рис. 2. Изменение структуры стекол 13/1 и 18/1 в зависимости от термообработки в интервале от 600 до 950 °С.

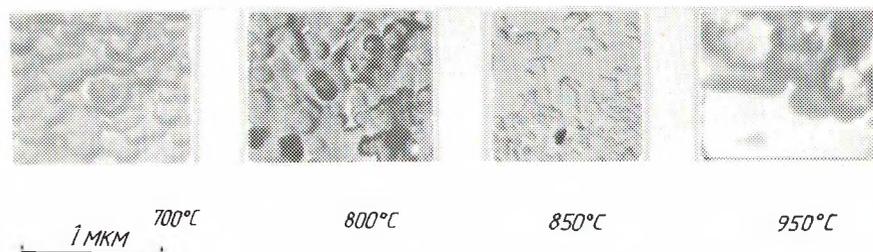


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки порошков стекла 13/1 после термообработки.

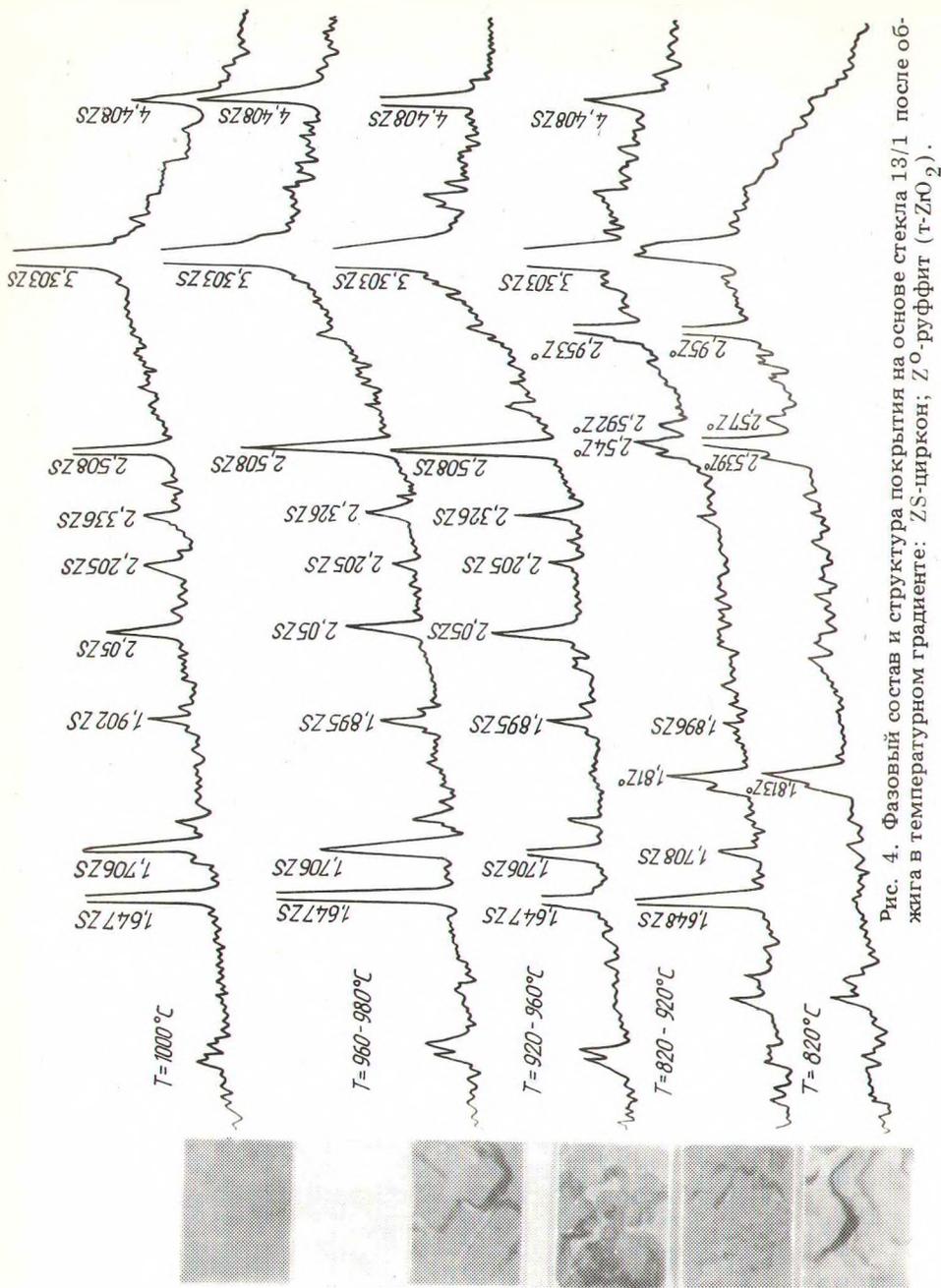


Рис. 4. Фазовый состав и структура покрытия на основе стекла 13/1 после обжига в температурном градиенте: $\overset{\circ}{Z}S$ -циркон; $\overset{\circ}{Z}O$ -руффит ($t-ZrO_2$).

Наряду с исходными стеклами термообрабатывались порошки этих стекол с целью приближения к условиям обжига глазури на черепке. Данные электронно-микроскопических снимков свидетельствуют о том, что термообработка порошков стекла приводит к интенсификации ликвации; при температурах 700 и 800 °C наблюдается сплошная ликвация с выпуклыми каплями размером около 0,1–0,3 мкм. При 850 °C имеет место совместное присутствие ликвационных капель и кристаллических образований в виде дипирамид, что соответствует форме кристаллов циркона, а также призматических кристаллов размером до 1 мкм, которые образуют крестообразные двойники и звездочки, характерные для кристаллов руффита ($t-ZrO_2$). С повышением температуры кристаллические образования исчезают (рис. 3).

Однако в результате наплавления глазури на основе исследованных стекол получены хорошо заглушенные покрытия. Примесь глины в глазури (вводимая в шликер в качестве добавки) изменяет ее состав, увеличивая содержание Al_2O_3 и SiO_2 , улучшая кристаллизационную способность. Значительное влияние оказывают также тонкое измельчение и действие керамической подложки. На аналогичное влияние этих факторов указывается в литературе [3,4].

Электронно-микроскопическим исследованием глазурных покрытий, прошедших термообработку в температурном градиенте, установлено совместное присутствие как кристаллических, так и ликвационных неоднородностей (рис. 4). Рентгенофазовый анализ показал наличие кристаллических фаз соединений циркония, в частности циркона и тетрагональной модификации двуокиси циркония ($t-ZrO_2$). Так, в глазури 13/1 ниже 800 °C кристаллизуется руффит ($t-ZrO_2$); от 800 до 900 °C наряду с руффитом появляются кристаллы циркона. При более высоких температурах циркон является единственной кристаллической фазой. Высота и интенсивность основных пиков на рентгенограммах свидетельствует о значительной кристаллизации покрытий.

Таким образом, интенсивное глушение борно-циркониевых глазурей при небольшом содержании циркона ZrO_2 (2,5–5,0 мол. дол., %), обусловлено совместным влиянием тонкодисперсной кристаллизации и ликвации глазурного стекла. Ликвирующие глазурные покрытия особенно пригодны для низкотемпературного скоростного обжига изделий, так как в этом случае в наибольшей степени сохраняется ликвационная структура без слияния капель [5]. Кроме того, использование совместного влияния процессов ликвации и кристаллизации для глушения глазурей позволяет сократить количество дорогостоящих материалов, используемых для глушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Механизм формирования глушителя в легкоплавких борно-циркониевых глазуриях/О.С. Грум-Гржимайло, К.К. Квятковская, Л.М. Савватеева и

др. — В кн.: Исследования по созданию и внедрению в производство высококачественных керамических изделий для промышленного и массового жилищного строительства. М., 1979, с. 127—145. 2. О л о б и к я н Ж.А. Исследование процессов ликвации и кристаллизации в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{RO}$: Автореф. дис. канд. техн. наук. — М., 1970.— 24 с. Исследование процессов кристаллизации и ликвации циркониевых стекол в связи с разработкой термостойкой глазури для облицовочных плиток Целиноградского керамического комбината. — В кн.: Научные исследования по повышению качества продукции строительной керамики. М., 1979, с. 108—124. 4. Тонкая микроструктура и свойства ликвирующих глазурей для майолики/Ю.Г. Штейнберг, Э.Ю. Тюрн, В.А. Березовская, Г.И. Ковалев. — Стекло и керамика, 1974, № 7, с. 25—27. 5. Изучение ликвационных явлений в стекловидных покрытиях по керамике/ Ю.Г. Штейнберг, Э.Ю. Тюрн, В.А. Березовская, Г.И. Ковалев. — В кн.: Труды НИИ керам. пром. (ГИКИ), 1974, вып. 1 (52), с. 37—46.

УДК 666.29

Ю.И. БАКАЛИН,
В.М. ДОБРУНОВА (Отрасл. науч.-исслед. лаб. БИСИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭМАЛЕВЫХ ФРИТТ И ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Согласно литературным источникам [1, 2], выщелачивание стекол и стеклоэмалей определяется титрованием горячих водных растворов после выдержки в них образцов 0,01 н раствором HCl в присутствии метилрота. Результаты выражают в мл 0,01 н HCl , прошедшего на титрование, или в мг извлеченной из образца Na_2O . При изучении коррозионной стойкости стеклоэмалей, в состав которых входит большее число оксидов, чем в состав стекол, возможно выщелачивание не только вышеуказанного оксида, но и других, таких, как Me^{2+} , Me^{3+} . Это подтверждается результатами изучения кондуктометрического метода титрования кислых растворов до и после выдержки в них образцов.

Растворы кислот при определении образцов на кислотостойкость отличаются высокой электропроводностью ввиду большой ионной проводимости или подвижности ионов водорода (в щелочных растворах — подвижности OH^-) [3]. При выдержке в таком растворе стеклоэмали происходит выход ионов с поверхности образца в раствор, где образуется в результате выхода смесь кислоты и ее соли, т.е. часть кислоты прореагировала и на месте ионов в растворе появились новые ионы.

При кондуктометрическом титровании исходного раствора кислоты наблюдается точка перелома (рис. 1, а), т.е. эквивалентная точка титрования. После связывания всех ионов H^+ при дальнейшем титровании электропроводность раствора возрастает вследствие избытка добавляемых ионов OH^- [4, 5]. Титрование же раствора кислоты после выдержки в ней образца, в случае выщелачива-