

и температуры по мере уменьшения их разрушающего воздействия на цирконийсодержащее стекло и продукты его кристаллизации можно расположить в следующий ряд: $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH}$ (см. рис. 1).

Очевидно, ионы Li^+ обладают большей энергией гидратации, которая зависит от электронной структуры иона, его заряда и радиуса. Ионы лития и калия, например, имеющие одинаковый заряд, но различные радиусы, будут создавать около себя неодинаковые электрические поля. Поле, возникающее вблизи ионов лития небольших размеров, будет более сильным, чем поле вокруг крупных ионов калия. Отсюда вытекает, что ионы лития гидратируются с выделением большей энергии, чем ионы калия.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы. Интенсивность щелочной коррозии определяется не только концентрацией ионов гидроксила. Весьма существенно влияет природа катионов, а следовательно, и природа щелочи. Более разрушающее действие оказывают растворы щелочей при одинаковой концентрации и температуре, катионы которых обладают, очевидно, большей энергией гидратации. Гидроксиды одновалентных металлов в порядке уменьшения агрессивного действия на цирконийсодержащее стекло и продукты его термообработки располагаются в последовательности $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молчанов В.С., Прихидько Н.Е. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. — Изв. АН СССР. Сер. Неорг. хим., 1958, № 8. с. 801.
2. Кислотоустойчивость цирконийсодержащего пироксенового стекла ПЦ-10 и продуктов его кристаллизации/А.К. Бабосова, Л.А. Жунина, Г.Г. Скрипко, Н.П. Гришина. — Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат-лы. М., 1971, т. VII, № 11, с. 2053.
3. Б е з б о р о д о в М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. — Минск, 1972. — 304 с. 4. ГОСТ 10134 -62 Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения химической стойкости.

УДК 660.01

С.Е. БАРАНЦЕВА, канд. техн. наук,
А.Г. СМОЛОНСКАЯ,
О.Н. БЕСКАРАЕВА (БТИ)

РАЗРАБОТКА БЕЛОЙ БЕСФТОРИСТОЙ ГЛАЗУРИ ДЛЯ БЫТОВОЙ КЕРАМИКИ

Задачей, решаемой настоящим исследованием, являлось получение бесфтористой белой глушеной глазури в системе $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{R}_2\text{O}$ для бытовой керамики, имеющей пищевое назначение.

В настоящее время на ПО "Белхудожкерамика" используется

глазурь Н-23, содержащая (мас. дол., %): $\text{SiO}_2 - 63,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,93$; $\text{CaO} - 1,02$; $\text{MgO} - 2,9$; $\text{Na}_2\text{O} - 5,05$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 15,75$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,07$; $\text{TiO}_2 - 0,10$; $\text{ZrO}_2 - 4,75$; $\text{F}_2 - 1,26$; $\text{K}_2\text{O} - 2,67$ [1,2]. Этот состав применяется также в производстве стеновых плиток низкотемпературного форсированного обжига.

В глазури Н-23 для бытовой керамики отмечен ряд недостатков, и в частности неудовлетворительные белизна и блеск, внешние дефекты покрытия (наколы, сборка, цек), а также содержание фтора.

Пищевое назначение бытовой керамики требует отсутствия в глазурном покрытии токсичных соединений и элементов: оксидов цинка, свинца, бария, фтора.

Составы циркониевых фритт, применяемых в СССР и за рубежом, относятся к системе $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZrO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$. В зарубежных фриттах в ряде случаев используется PbO [1].

В качестве глушителей применяются анатаз, рутил, ZrO_2 , ZrSiO_4 , CeO_2 , ZnO , SnO_2 , Sb_2O_5 , CaF_2 . Большинство из перечисленных соединений, кроме фтористых, имеют более высокие, чем стекло, показатели преломления. Поэтому, чем больше эта разница, тем в большей степени заглушена глазурь [3].

Применение TiO_2 связано с рядом негативных факторов, влияющих на белизну и качество покрытия. Так, этот оксид, вводимый в виде анатаза, при дальнейшем повышении температуры обжига (начиная от 1000°C) может выделиться в форме рутила, в результате чего первоначально белое покрытие приобретает затем кремовый и даже желтый оттенок. Этому способствуют небольшие примеси железа и хрома, входящие в решетку рутила [4]. Помимо желтой, может появляться синяя или серая пятнистая окраска фритт и покрытий вследствие восстановления титана при варке фритты до Ti^{3+} .

В разрабатываемой нами глазури для глушения применялся диоксид циркония, который перекристаллизовывался либо в ZrO_2 , либо в ZrSiO_4 , либо в смесь этих соединений — в зависимости от химического состава фритты и глазури, температуры и продолжительности политого обжига [1].

Диоксид циркония снижает коэффициент линейного термического расширения глазурей, повышает их химическую и термическую устойчивость [5-7], вызывает высокую степень глушения. Циркониевые же глазури отличаются устойчивостью глушения, независимо от атмосферы печи.

М.Г. Козорогом [8] показано, что растворимость ZrO_2 в стеклах системы $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ возрастает пропорционально содержанию Na_2O и достигает 17,5 мол. дол., % в сечении с 12,5 мол. дол., % Na_2O . С учетом этой зависимости экспериментально изучен-

ные количества ZrO_2 в синтезируемых стеклах составляли 5–10 мас. дол., %.

Исследование проводилось в три этапа:

1. Изучение влияния SiO_2 на технологические свойства стекла и качество глазурного покрытия.

2. Определение роли добавок (ZnO , MgO , TiO_2), а также ($Na_2O + K_2O$) в процессе глушения стекла.

3. Выяснение основных структурных и фазовых превращений при глушении стекла оптимального состава.

Сырьевыми материалами являлись песок, глинозем, борная кислота и бура, поташ, оксид магния технический, мел, диоксид циркония. Количество исследуемых добавок составляли (мас. дол., %): ZnO — 1÷3; TiO_2 — 0,1 ÷ 2; MgO — 1÷3.

Образцы варились в газовой стекловаренной печи в фарфоровых тиглях при температуре 1420–1450 °С с выдержкой 1 ч. Провар и осветление хорошие. Гранулированное на воду стекло — бесцветное. Визуально отмечено, что диоксид циркония до 10 мас. дол., % полностью растворялся в стекольном расплаве.

Гранулят размалывался, готовился шликер и наносился на об-

Табл. 1. Технологические характеристики и свойства стекол и глазурей оптимальных составов

Свойства	Показатели свойств	
	№ 19	№ 19/11
Температура варки, °С	1450	1420–1440
Температура обжига глазури, °С	950	900–950
Температура начала размягчения, °С	550–560	540
Коэффициент линейного термического расширения $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	54–58	56–58
Химическая устойчивость: потери в весе при кипячении, %:		
H_2O	0,12–0,15	0,40–0,55
1 н HCl	0,55–0,80	0,78–0,81
1 н NaOH	1,65–1,68	1,70–1,73
4 % CH_3COOH	—	4,96–5,32
Оптимальная плотность шликера, г/см ³	1,56	
Цвет глазури	Белый	Белый
Характеристика покрытия	Поверхность ровная, сцепление хорошее, сборка, сколы и цек отсутствуют	Поверхность ровная, качество покрытия без внешних дефектов
Белизна, %	78	80
Блеск, %	80	85

разцы глиняных черепков. Затем при $t = 950$ °С в течение 1 ч проводился обжиг.

Изучение полученных образцов позволило выбрать в качестве оптимального состав 19, содержащий, помимо основных оксидов, ZrO_2 , R_2O ($Na_2O + K_2O$) и MgO . Применение ZnO и TiO_2 в наших экспериментальных составах положительного эффекта не дало. Глушение стекла в достаточной степени обеспечивается введением ZrO_2 .

Свойства стекла 19, качество глушения и покрытия, а также структура и фазовый состав глазури, полученной на его основе, отражены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Структурно-фазовое и термографическое исследования стекла и глазури показали следующее. Интервал температуры эндоэффекта 560–600 °С соответствует интервалу размягчения стекла. Выше 650 °С начинается формирование кристаллической фазы, которое заканчивается при 990 °С. Это связано с образованием $ZrSiO_4$ и

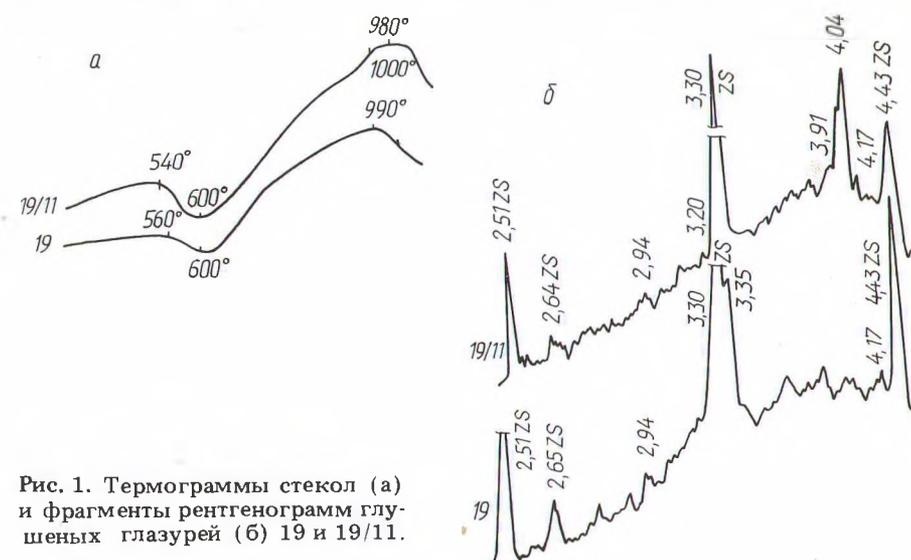


Рис. 1. Термограммы стекол (а) и фрагменты рентгенограмм глушенных глазурей (б) 19 и 19/11.

подтверждено данными рентгенофазового анализа (см. рис. 1, б) и электронной микроскопии (см. рис. 2).

Основные максимумы на рентгенограммах (3,30; 4,43 ; 2,52 Å) соответствуют межплоскостным расстояниям решетки $ZrSiO_4$. На основании данных электронно-микроскопического исследования можно сделать заключение, что процессу глушения стекла за счет образования $ZrSiO_4$ сопутствует ликвация стекла.

Испытание глазури 19 в условиях ПО "Белхудожкерамика" показало, что она имеет некоторые недостатки: просвечиваемость черепка под слоем глазури в некоторых местах, натеки. Поэтому на-

ми была проведена корректировка этого состава. Кроме того, ставилась задача снижения количества B_2O_3 , щелочей и ZrO_2 . Корректировка проводилась путем варьирования содержания оксидов в составе 19.

Для экспериментальных стекол изучались технологические свойства, температура начала размягчения, ТКЛР и химическая устойчивость, а также белизна и блеск. В результате проведенной корректировки получен состав стекла 19/11, в котором количество B_2O_3 снижено на 3, а суммарное содержание щелочей — на 5 мас. дол., %. Лабораторные образцы глазурного покрытия 19/11 хорошего качества, обладают достаточным блеском и белизной, высокой химической устойчивостью (см. табл. 1).

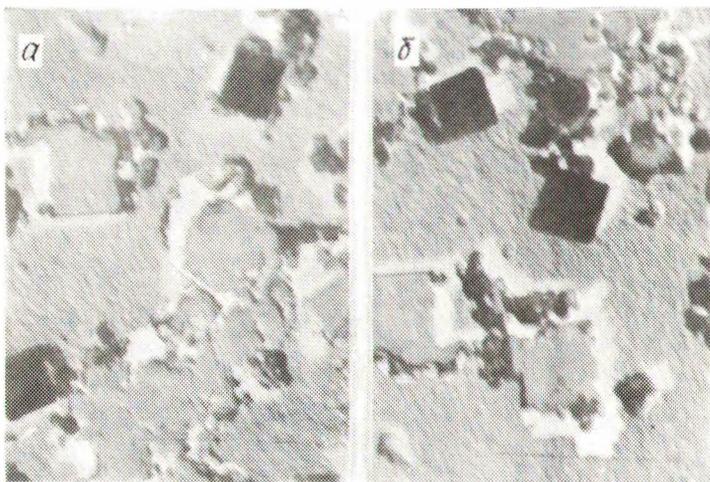


Рис. 2. Электронные микрофотографии глазури 19 (а) и 19/11 (б).

В состав щелочей входит 0,5 мас. дол., % Li_2O , введенного вместо CaO , что позволило увеличить степень белизны и блеск глазури.

Структурно-фазовое и термографическое исследования стекла 19/11 и глазури (см. рис. 1,2) показали, что процессы кристаллизации и глушения идентичны аналогичным процессам для стекла 19. Отмечается некоторое уменьшение температуры размягчения стекла 19/11. В процессе глушения формируется $ZrSiO_4$ (см. рис. 1, б).

Таким образом, проведенная корректировка состава 19 позволила синтезировать глазурь 19/11, которая благодаря технологическим параметрам, физико-химическим свойствам и качеству глазурного покрытия рекомендована для проведения укрупненных промышленных испытаний. Помимо качественных характеристик, новый состав обладает пониженным содержанием щелочей, отсутствием токсичного фтора.