ции углекислого лития. При температуре 1050 °С наблюдается экзотермический эффект, связанный, очевидно, с образованием β-сподуменовой кристаллической фазы. Суммарная потеря массы при эндотермических эффектах составляет 16,5 %.

Термостойкая посуда должна иметь покрытие, обладающее близким к материалу изделий термическим расширением, и обеспечивать водонепроницаемость посуды. В настоящее время отсутствуют качественные покрытия (глазури, ангобы и т. д.), которые имели бы такие же невысокие значения ТКЛР. В силу этого при нанесении их на керамическую термостойкую посуду и в процессе эксплуатации наблюдаются дефекты в виде микротрещин – цека.

Кроме того, выпускаемая керамическая посуда, используемая для приготовления пищи, имеет еще один недостаток – пригорание пищи к глазурованным поверхностям.

Указанные недостатки могут быть устранены при декорировании керамической посуды фторопластовыми антипригарными композициями. Благодаря пористости керамических изделий обеспечивается высокая адгезия таких антипригарных покрытий поверхностью керамического черепка посуды.

Разработанные керамические массы для получения термостойкой посуды апробированы на ОАО «Белхудожкерамика». Изделия прошли необходимые испытания, получено положительное заключение Минздрава Республики Беларусь о возможности использования нового вида керамической посуды для приготовления и хранения пищи.

Литература

1. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. – М.: Металлургия, 1982. – 208 с.
2. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник /Под ред. В.П. Барзаковского. – Л.: Наука, 1972. – 448 с.
3. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я. Электрокерамика, стойкая к термоударам. – М.: Энергия, 1977. – 192 с.
4. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЦЕПТУРЫ НЕФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Н.В. Мазура

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск

Научный руководитель И.А. Левицкий

К санитарным керамическим изделиям относятся умывальники, унитазы, смывные бачки, бидэ, писсуары, раковины и другие изделия, устанавливаемые в санитарных узлах бытовых и производственных помещений зданий и сооружений различного назначения.

Для увеличения атмосферной стойкости, водонепронецаемости, предохранения от загрязнений, улучшения декоративных качеств изделия покрываются глазурями.

Декорирование санитарных керамических изделий в основном осуществляется нефриттованными глазурями, что обусловлено высокой температурой и большой продолжительностью обжига в сравнении с режимами обжига многих других традиционных керамических материалов.

Следует отметить, что при всем многообразии применяемых глазурей актуальной задачей является синтез глушеных глазурных покрытий, обладающих повышен-

ной белизной, так как данные изделия, выпускаемые отечественными керамическими предприятиями, по этому показателю значительно уступают зарубежным.

Объектом исследований являлись нефриттованные глазури для санитарных керамических изделий. Синтез глазурей осуществлялся в оксидной системе R_2O – RO – Al_2O_3 – ZrO_2 – SiO_2 с добавками SnO_2, где R_2O – K_2O и Na_2O, а RO – CaO, MgO. В качестве сырья использовались пегматит, кварцевый песок, доломит, глинозем, циркосил, каолин, оксид олова, глина огнеупорная.

Для получения белых глушеных глазурей в настоящее время в основном используются в качестве глушителей соединения циркония. Цирконаты оказывают благоприятное влияние на химическую и термическую устойчивость, механическую прочность, блеск и другие свойства глазури. Глушеные глазури, имея хороший блеск и белизну, скрывают некоторые дефекты изделий, повышая качество изделий, покрытых ими [1, 2].

Глазурь готовилась совместным мокрым помолом всех компонентов в шаровой мельнице. Соотношение материал: мелющие тела: вода составляло 1:1:1,3. Качество глазурной суспензии определялось остатком на сите № 0056 К, который не должен превышать 1,0–1,5 %. Влажность глазурной суспензии находилась в пределах 35–42 %. Для регулирования реологических свойств шликера применялся триполифосфат натрия. Для получения чисто белого цвета при искусственном освещении в состав глазури вводились малые количества сернокислого кобальта.

Вследствие того, что в производстве санитарных керамических изделий применяется однократный обжиг, глазурь в виде тонкодисперсной водной суспензии наносилась на хорошо высушенный полуфабрикат изделий. Изделие впитывало влагу, и твердое вещество глазури откладывалось на поверхности изделий плотным слоем, который при обжиге расплавлялся на ней в виде тонкой стекловидной пленки.

Обжиг заглазурованных изделий осуществлялся в туннельной печи конструкции фирмы «Sacmi» (Италия), установленной на ОАО «Керамин». Температура обжига составляла 1200 °С, продолжительность – 21 ч при окислительной среде процесса.

Синтезированные глазури характеризовались высокими показателями белизны и блеска, отсутствием дефектов поверхности. Белизна покрытий составляла 80–82 %, блеск 66–76 %. Несмотря на то, что белизна не регламентируется требованиями стандарта, ее высокие значения обеспечивают улучшение эстетических характеристик изделий.

Анализ химического состава глазурей свидетельствовал о том, что рост показателя блеска может быть связан с повышением содержания оксидов щелочных металлов в составе глазурей за счет увеличения количества пегматита в составе шихты.

Белизна покрытий возрастала с увеличением содержания SnO_2. Оптимальным следует считать сумму глушащих компонентов (циркосил и SnO_2) в количестве 15,4 % (здесь и далее по тексту приведено массовое содержание) при их соотношении 1,66.

Данные, полученные при исследовании с помощью электронного микроскопа, показали, что глушение синтезированных глазурей вызывается очень мелкими кристалликами циркона $ZrSiO_4$ и касситерита SnO_2, равномерно распределенными в стекле по всей его толще.

Установлено, что блеск поверхности глазурей в значительной мере зависит от количества оксида алюминия Al_2O_3 в их составе. Увеличение содержания Al_2O_3 свыше 6 % приводило к формированию наряду с цирконом и касситеритом некоторого количества γ – Al_2O_3 и приводит к формированию покрытия матовой фактуры.

Синтезированные глазури характеризовались высокими значениями микротвердости, находящимися в пределах 4500–7300 МПа, закономерно повышающимися с увеличением содержания кристаллических новообразований в глазурном слое. Термостойкость и химическая стойкость, определенные по стандартным методикам ГОСТ 13449 – 82, показали соответствие опытных глазурей требованиям нормативной документации.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) глазурей составлял $(47{,}4–55{,}4)\cdot10^{-7}$ K^{-1}, что на 8–12 % меньше, чем у черепка. Благодаря этому увеличивалась прочность сцепления глазури и уменьшалось количество дефектов, повышалась термостойкость покрытия.

Исследование влияния кристаллизующихся фаз на свойства покрытий, показало, что с увеличением кристаллизационной способности глазурей существенно повышается их микротвердость и белизна.

Дифференциально-термический анализ показал, что при термообработке глазурей наблюдаются следующие эффекты: 310 °С – очевидно, связан с выделением межслойной молекулярной воды из гидрослюд; 495–520 °С – полиморфное превращение кварца; 710 °С – разложение карбоната магния в доломите $MgCO_3 \rightarrow MgO+CO_2$; 760–770 °С – разложение карбоната кальция $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$; 835–890 °С – начало образования циркона $ZrSiO_4$.

Образование циркона согласно литературным данным [3] происходит в интервале 800–900 °С. В исследованных составах кристаллизация циркона при сравнительно низкой температуре (835 °С) обусловлена, очевидно, содержанием SnO_2, нерасплавившиеся зерна которого являются инициаторами кристаллизации. При отсутствии диоксида олова в составе образование циркона отмечалось при более высокой температуре, составлявшей 890–910 °С.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что основными кристаллическими фазами в синтезированных глазурях являются циркон $ZrSiO_4$ и касситерит SnO_2.

Исходя из данных, полученных при помощи РФА, можно сделать вывод, что интенсивность пиков, а, следовательно, и количество кристаллической фазы уменьшается по мере снижения в составах содержания циркосила и диоксида олова. Доля кристаллических новообразований (циркона и касситерита) пропорциональна количеству введенного циркосила в состав глазури и во многом определяется ее химическим составом.

Установлено, что в процессе формирования белой глушеной глазури происходит рекристаллизация циркона в присутствии жидкой фазы, то есть значительные температурные и изотермические выдержки приводят к переходу в расплав составляющих сырьевых материалов, включая циркосил. Целиком нерасплавившиеся зерна диоксида олова являлись инициаторами кристаллизации.

При помощи электронной микроскопии установлено, что образуются две фазы: циркон, характеризующийся кристаллами призматической формы размерами до 13 мкм, и касситерит – мелкими изометрическими кристаллами диаметром около 1 мкм. Кристаллы распределены по поверхности стекла неравномерно в виде отдельных скоплений мелкозернистых образований.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что количество кристаллической фазы зависит от состава шихты (содержания циркосила и диоксида олова), условий обжига, качества сырьевых материалов и определяет белизну и микротвердость глазури, которые повышаются с увеличением количества кристаллической фазы.

Анализ цветовых характеристик покрытий показывает, что в результате обжига получены глазури белого цвета. С поверхности исследуемых глазурованных образцов были сняты спектры отражения. Из полученных данных следует, что доминирующая длина волны для исследуемых составов лежит в пределах 575–584 нм, что соответствует белому (570–590 нм) цвету видимой части спектра.

Разработанные нефриттованные глушеные глазури удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ним действующими стандартами.

Оптимальные составы прошли апробацию в производственных условиях на ОАО «Керамин», в результате чего было установлено, что по блеску и белизне опытные глазури не уступают заводским, а по микротвердости превосходят последние на 12–18 %.

Кроме того, в состав используемых в настоящее время на предприятии глазурей входят токсичные вещества: чрезвычайно опасный компонент – углекислый барий, относящийся к I классу опасности, и высокоопасный – цинковые белила – II класс опасности.

В разработанных составах отсутствуют эти вещества, что значительно улучшает условия труда работающих и снижает вредное воздействие на окружающую среду. Соотношение концентрации веществ однонаправленного действия к предельно допустимым концентрациям этих веществ для разработанного состава составляет 0,05 против 0,22 для применяемого в настоящее время.

Внедрение разработанных составов позволит также снизить себестоимость продукции вследствие того, что углекислый барий и цинковые белила импортируются из-за рубежа, а ежегодное их потребление на 1000 штук изделий составляет в среднем 97 кг/год. Соответственно исключение данных токсичных материалов и замена их местным минеральным сырьем приведет к уменьшению материальных затрат на приготовление глазури на единицу продукции на 35 %, повышению рентабельности с 25,5 % до 27,3 %.

Литература

1. Носова З.А. Циркониевые глазури. – М.: Стройиздат, 1965. – 192 с.
2. Воеводин В.И. Нефриттованная глухая глазурь для санитарных керамических изделий //Стекло и керамика. – 2000. – № 7. – С. 14-16.
3. Технология фарфорового и фаянсового производства /И.А. Булавин, А.С. Жуков, А.И. Августиник и др.; Под ред. И.А. Булавина. – М.: Легкая индустрия, 1975. – 447 с.