

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 666.295.7:666.642/.647

КОЛОНТАЕВА ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА

**ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГЛУШЕНЫЕ ГЛАЗУРИ С ПониЖЕННЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ V_2O_5 , ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ
И ХУДОЖЕСТВЕННОЙ КЕРАМИКИ**

Специальность 05.17.11- Технология керамических, силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А ВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1998

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете

| | |
|--------------------------|---|
| Научные руководители: | заслуженный деятель науки и техники РБ, доктор технических наук, профессор Бобкова Нинель Мироновна; кандидат технических наук, доцент Левцкий Иван Адамович |
| Официальные оппоненты: | доктор технических наук, профессор Ковчур Сергей Григорьевич; кандидат технических наук Тавгень Вячеслав Владимирович |
| Оппонирующая организация | Государственное предприятие "Научно-исследовательский институт строительных материалов" |

Защита состоится 19 января 1998 г. в 14 часов в аудитории 240 на заседании совета по защите диссертаций при Белорусском государственном технологическом университете: 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

Телефон ученого секретаря совета 227-43-08.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета
Автореферат разослан "17" декабря 1998 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
кандидат технических наук

Гайлевич С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Разработка новых покрытий для строительных материалов и художественной керамики остается по-прежнему актуальной задачей. Вопрос перехода на внутренние ресурсы, сырье и его экономный расход стал особенно остро в последние годы в связи с обострившимся экономическим положением РБ. Предприятия республики заинтересованы в надежных, недорогостоящих материалах, для которых не потребуются ввозить дефицитное сырье из-за рубежа. Глазурование изделий является важной составной частью керамического производства. Разработка глазурей для строительной и художественной керамики включает в себя обеспечение требуемых физико-химических свойств, эксплуатационных характеристик, а также согласованности с керамической основой, и как следствие, отсутствия дефектов глазурованного изделия.

Цирконийсодержащие глазури нашли широкое применение для декорирования облицовочных плиток, майоликовых и других изделий. Однако в состав таких глазурей обычно входит более 15–20 % оксида бора. Несмотря на благоприятное влияние бора на свойства глазурных стекол, высокая стоимость и дефицитность борсодержащего сырья вынуждает разрабатывать составы глазурей с пониженным содержанием B_2O_3 . Кроме того, органы здравоохранения Республики Беларусь ужесточили требования по миграции бора для бытовой керамики, контактирующей с пищевыми продуктами.

Разработка глазурных покрытий с пониженным содержанием B_2O_3 , использование местного сырья, уменьшение температуры обжига позволяют выпускать недорогие изделия строительной и художественной керамики.

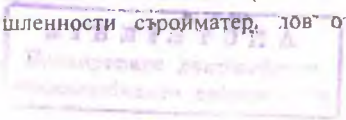
Связь работы с крупными научными программами, темами

1. НИР “Совершенствование составов керамических масс и глазурей” (х/д N 94–064). Утверждена ген.дир.ПО «Минскстройматериалы» Тютюновым А.Д. от 01.08.94. № гос.рег. 19942642. Сроки выполнения: 01.08.94–31.12.94. Основание- заказ ПО «Минскстройматериалы».

2. НИР “Разработка составов глушеной глазури для изделий бытовой керамики” (х/д N 001–94). Утверждено директором Радошковичского керамического завода Кладовым Н.А. от 01.01.94. № гос.рег. 1994778. Сроки выполнения: 01.01.94–31.03.95. Основание- внедрение новой техники на предприятии.

3. НИР “Комплексное исследование сырьевых ресурсов РБ (каолины, тугоплавкие и огнеупорные глины, бентониты и др.) с целью использования для производства строительных материалов различного назначения” (х/д N 94-036). Утверждена Министерством промышленности стройматериалов от

24 ар



01.02.94. № гос.рег. 19941103 Сроки выполнения: 01.02.94- 31.12.96. Основание- решение техн.совещ. Мин. прмостройматериалов РБ от 4.01.94.

4. НИР "Изучение особенностей формирования структуры и фазового состава керамической основы и глазурного покрытия при однократном обжиге майоликовых изделий"(х/д N96-024). Утверждена генеральным директором НПО «Прогресс» Афанасьевым Е.Г. от 15.07.96. № гос.рег. 19963134. Сроки выполнения 15.07.96- 31.12.96. Основание- решение кабинета министров РБ №05/9-303 от 9.05.96.

Цели и задачи исследования

Целью настоящей работы является синтез стекол в малоборной области системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ и получение на основе стекол указанной системы легкоплавких глушеных (циркониевых) глазурных покрытий с пониженным содержанием B_2O_3 для строительной и бытовой керамики.

Задачи исследования

Для достижения основной цели при выполнении диссертационной работы были поставлены следующие задачи:

проведение аналитического обзора зарубежной и отечественной литературы, обоснование выбора составов для исследования;

изучение стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы;

установление основных закономерностей изменения физико-химических свойств стекол системы от химического состава;

изучение структуры исследуемых стекол;

синтез глазурных покрытий на основе стекол изучаемой системы;

установление механизма глушения циркониевых глазурей ;

изучение взаимосвязи химического состава и физико-химических свойств глазурей;

исследование особенностей формирования структуры, фазового состава, фактуры и контактной зоны в системе "глазурь-керамика" циркониевых глазурных покрытий в зависимости от температурно-временных факторов термообработки;

разработка составов и технологических параметров получения глушеных легкоплавких глазурей с пониженным содержанием B_2O_3 для облицовочной плитки и художественной керамики;

апробация разработанных материалов в производственных условиях.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются стекла и стекловидные глушеные покрытия с пониженным содержанием B_2O_3 . Предмет исследования касается синтеза малоборных циркониевых глазурей с пониженной температурой

наплавления для скоростных режимов обжига облицовочных плиток и длительных режимов обжига майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, с улучшенными физико-химическими свойствами.

Методология и методы проведенного исследования

Изучение синтезируемых стекол и глазурных покрытий проведено с помощью современных методов рентгено-фазового, электронно-микроскопического, спектроскопического, дифференциально-термического анализов. Характер распределения химических элементов в контактной зоне керамики и глазури и ликвационных фазах определялся с помощью электронного зонда "Самеса" (Франция). В работе используется математический метод планирования эксперимента.

Научная новизна полученных результатов

На основе систематического исследования стекол части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ с пониженным содержанием B_2O_3 установлены закономерности изменения свойств и структуры стекол в зависимости от химического состава.

Впервые отмечено повышение степени полимеризации основных структурных групп кремнекислородной сетки в процессе термической обработки стекол, что связано с локализацией ионов бора в капельной фазе и формированием вследствие этого более высокополимеризованной алюмосиликатной матрицы.

Доказано присутствие бора в тройной и четверной координации, несмотря на достаточное содержание оксидов щелочных металлов в исходных стеклах, что обусловлено миграцией ионов натрия в матричную фазу ликвирующего стекла.

Систематически исследовано влияние температурно-временных факторов в широких пределах на структуру, фактуру и свойства глазурных покрытий. Установлены общие закономерности механизма формирования покрытий. В отличие от ранее известных исследований в подобных системах установлено первоначальное выделение не цирконийсодержащей, а аортитоподобной фазы- олигоклаза. Особенностью фазового состава исследованных глазурей является кристаллизация ортосиликата натрия в составах с небольшим содержанием Al_2O_3 (5-7,5 мол.%).

Определено влияние температурно-временных факторов термообработки на структуру контактного слоя в системе "глазурь - керамика". Установлено, что диффузионные процессы в промежуточной зоне при исследованных режимах происходят в основном за счет вязкого течения глазурного стекла и дефектов керамического материала.

Практическая значимость полученных результатов

Разработаны блестящие и матовые циркониевые глазурные покрытия для облицовочной и художественной керамики с пониженным содержанием оксида бора, которые характеризуются хорошими физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

Полученные результаты диссертационной работы имеют практическую значимость для предприятий строительных материалов РФ.

Оптимальные составы глазурных покрытий прошли промышленные испытания в условиях ОАО "Белхудожкерамика" и ОАО "Керамин".

Экономическая значимость полученных результатов

Внедрение разработанных материалов обеспечит получение экономического эффекта за счет более низкой стоимости отечественного сырья, снижения количества дорогостоящего и дефицитного сырья, понижения температуры наплавления. Экономический эффект при использовании разработанных глазурей составит 170 тыс. у.е. при объеме внедрения 1 млн. кв.м. облицовочных плиток.

Теоретические и практические положения настоящей работы могут служить основой для решения задач по повышению эффективности производства керамических изделий за счет снижения энергетических затрат и повышения их качества.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Закономерности изменения свойств и структуры ст-кол на основе малоборной части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$.
2. Структурная роль составляющих оксидов в стекле и ее влияние на физико-химические свойства стекол.
3. Особенности координационного состояния бора и алюминия и влияние их на физико-химические свойства.
4. Закономерности физико-химических свойств глазурей различного состава.
5. Оптимизация взаимосвязи температурно-временных факторов и свойств, фазового состава, контактного слоя в системе "глазурь-керамика" и фактуры покрытий.
6. Особенности механизма фазообразования в глазурях различной фактуры и назначения.
7. Оптимальные составы разработанных глазурных покрытий с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками, прошедшие промышленную апробацию.

Вклад соискателя и соавторов

Автором выполнены экспериментальные работы по синтезу, исследованию свойств и структуры стекол и глазурных покрытий на их основе, обработке экспериментальных данных и трактовке полученных результатов.

Вклад соавторов совместных публикаций состоял в обобщенном научном руководстве и обсуждении результатов исследования.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, включенные в диссертационную работу, докладывались на:

всероссийском совещании “Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики”, г.Москва, 1995 г.

научно-технической конференции “Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии”, г.Гродно, 1996 г.

конференции профессорско-преподавательского состава БГТУ, г.Минск, 1996 г.

международной научно-технической конференции “Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе” 1997 г.

научно-техническом семинаре “О роли научно-технических достижений в снижении себестоимости производства строительных материалов РБ” ГП НИИСМ, 1997 г.

научно-техническом семинаре “Пути энергосбережения при производстве строительных материалов и конструкций” ГП НИИСМ, 1998 г.

VII международной конференции “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов”. 1998 г. –Санкт-Петербург

международной научно-технической конференции “Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов”. Константиновка. 1997 г.

the 18 th International Congress on Glass in San Francisco, California, USA, July 5-10, 1998.

the World Congress on Ceramics, Bologna, Italy, October, 6, 1998.

Опубликованность результатов

По основным результатам диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе 2 статьи в международном научно-техническом журнале, 1 статья в сборниках трудов институтов, 8 материалов и тезисов докладов на международных конференциях. Получено положительное решение по выдаче патента по заявке № 950790 от 25.08.98 “Глушенная глазурь”.

Общее количество печатных страниц- 30.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, обзора литературы, методической части, четырех глав экспериментальной работы, заключения, списка литературных источников и приложений.

Объем диссертации - 106 листов машинописного текста. Работа содержит 78 рисунков, 6 таблиц и 7 приложений. Список литературных источников включает 145 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертационной работы дан критический анализ состояния вопроса в области разработки циркониевых стекловидных покрытий. Рассмотрены вопросы зависимости процессов глушения и физико-химических свойств от химического состава глазурных стекол, влияния координационного состояния оксида бора на свойства покрытий, а также особенности разработки глазури с пониженным содержанием V_2O_5 .

Обзор литературных данных в области получения легкоплавких циркониевых глазури показал, что для их синтеза используются алюмосиликатные системы, содержащие, кроме SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O , K_2O , MgO , CaO), глушители (ZrO_2 , ZnO , F'), а также различные добавки.

Анализ литературных данных позволяет отметить, что исследования в области синтеза циркониевых глазури резко сократились. В настоящее время в связи с обострением экономической ситуации и потерей источников некоторых ресурсов, ставших для РБ дефицитными и дорогостоящими, остро встал вопрос разработки надежных легкоплавких глушеных покрытий с использованием недефицитного сырья.

Во второй главе описаны методики, использованные при выполнении настоящих исследований. Изучение синтезируемых стекол и глазурных покрытий проведено с помощью методов рентгено-фазового, электронно-микроскопического, спектроскопического, дифференциально-термического анализов. Характер распределения химических элементов в контактной зоне керамики и глазури и ликвационных фазах определялся с помощью электронного зонда "Cameca" (Франция).

В третьей главе приведены обоснование выбора пределов содержания компонентов и результаты исследования стеклообразующей и кристаллизационной способности, а также физико-химических свойств и структуры синтезированных стекол.

При синтезе получены стекла трех видов: глушеные, стекла с частичным глушением и прозрачные. Исходные стекла характеризовались наличием ликвационных явлений как в заглушенных, так и визуально прозрачных стеклах. В исследуемой области системы имеются стекла, устойчивые к кристаллизации, а также кристаллизующиеся и опалесцирующие стекла. Установлено влияние CaO и Na_2O на кристаллизационную способность исходных стекол. Термограммы фиксируют наличие экзоэффектов, свидетельствующих о протекании кристаллизационных процессов, а также эндоэффекты сложной структуры, обусловленные изменением теплоемкости стекла при размягчении, а также ликвационными явлениями.

В качестве определяющих свойств глазурных стекол выбраны температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура начала размягчения, плотность и микротвердость. Нелинейность свойств стекол обусловлено как присутствием Al_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , которые оказывают взаимное влияние на структурное состояние катионов, так и процессами ликвационного разделения. По данным изучения состава фаз с помощью электронного зонда "Cameca" (Франция), ликвация обусловлена формированием капельной низкокремнеземистой составляющей, обогащенной бором, цирконием и кальцием, и высокополимеризованной матричной фазы с преобладающим количеством кремния, алюминия и натрия, ионы которого локализируются на тетраэдрах $[\text{AlO}_4]$.

ИК-спектроскопическое исследование показало наличие следующих основных структурных групп: $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$. Установлено увеличение степени полимеризации основных структурных группировок при термообработке исходных стекол в интервале температур 850-1050 °С. При содержании SiO_2 50-60 мол. % повышение степени полимеризации может происходить за счет дополнительного встраивания в структуру стекла тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$ и приводить к изменению структуры стекол при предкристаллизационной термообработке.

Исследовалась также структура стекла с закономерно изменяющимся составом при систематическом увеличении одного компонента за счет другого. Установлено увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом 1400 см^{-1} по мере повышения содержания V_2O_5 за счет Al_2O_3 , что связано с ростом количества группировок $[\text{BO}_3]$. При увеличении количества оксида алюминия наблюдается более заметное раздвоение основной полосы поглощения ($1000\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о дифференцированной структуре стекла.

На основании изучения физико-химических свойств и структуры стекол исследуемой системы в зависимости от химического состава сделал вывод о реальной возможности синтеза легкоплавких глушеных глазурных покрытий.

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты по синтезу глазурных покрытий на основе стекол исследуемой части системы, а также влиянию температурно-временных факторов термообработки на изменение механизма глушения, физико-химических свойств, структуры, фазового состава и фактуры глазурей.

Термообработку глазурных покрытий производили в температурном интервале 850-1050 °С с выдержкой при максимальной температуре от 15 до 60 мин. В результате эксперимента определена возможность синтеза стекловидных покрытий различной степени заглушенности (глушенные и полузаглушенные) и фактуры (блестящие, матовые и полуматовые) различного назначения. Режимы термообработки, наряду с химическим составом, являются решающими факторами, определяющими микроструктуру, а следовательно, фактуру разрабатываемых покрытий.

Фазовый состав исследуемых глазурей представлен в основном цирконом, руффитом и олигоклазом в зависимости от химического состава и режимов обжига (рис.1). Однако выделяется область составов, в которых, кроме указанных выше фаз, фиксируется выделение ортосиликата натрия Na_4SiO_4 . Идентификация указанной фазы наблюдается у составов с минимальным содержанием Al_2O_3 (5-7,5 мол.%). Присутствие Na_4SiO_4 является отличительной особенностью синтезируемых глазурей. Для ряда составов глушенных покрытий отмечается первоначальное выделение кристаллической фазы анортитоподобного типа- олигоклаза, что обычно нехарактерно для процессов фазообразования в глазурях этого типа (рис.2).

Количество и соотношение выделяющихся фаз зависит от температуры и времени выдержки. Преобладание цирконийсодержащих фаз способствует образованию блестящих заглушенных покрытий. Если же преобладающей является олигоклаз, то покрытия характеризуются матовой фактурой. Составы с незначительным количеством кристаллической фазы циркона недостаточно заглушены. При изменении температуры и времени термообработки качество покрытий существенно изменяется по степени глушения и фактуре поверхности. Длительные режимы обжига вызывают изменение процесса формирования глазурного покрытия по сравнению со скоростными режимами термообработки.

Условия термообработки оказывают значительное влияние на показатели белизны и блеска. Для скоростных режимов характерна пониженная белизна покрытий по сравнению с длительным обжигом. При повышении температуры обжига до 1000 °С белизна увеличивается, т.к. в этом интервале выделяются две цирконийсодержащих фазы: руффит и циркон, что способствует увеличению белизны.

Показатели блеска снижаются с повышением температуры и

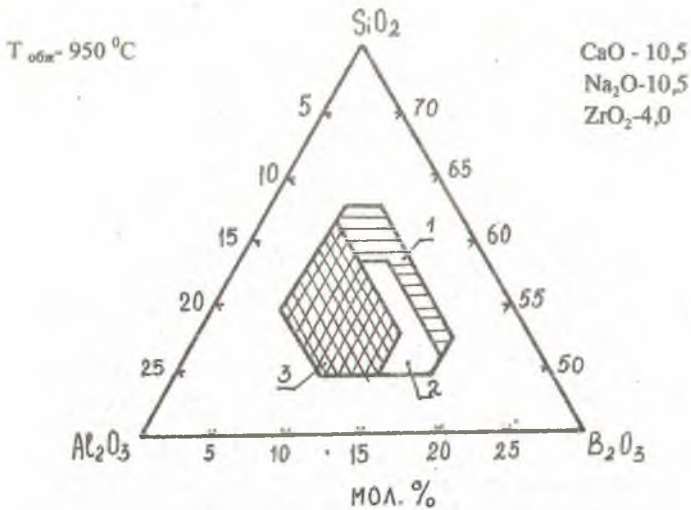


Рис.1. Области формирования кристаллических фаз в глазурных покрытиях в зависимости от химического состава

1 - циркон, руффит, олигоклаз, ортосиликат натрия

2 - циркон, руффит; 3 - циркон, руффит, олигоклаз

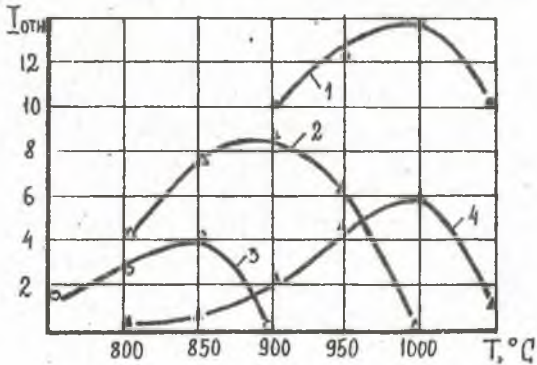


Рис.2. Зависимость газового состава глазурного покрытия от температуры обжига

1- циркон, 2-руффит, 3-олигоклаз, 4- ортосиликат натрия

продолжительности термообработки. Блеск наиболее существенно снижается в интервале температур 1000–1050 °С, т.к. повышение температуры выше 1000 °С способствует образованию дефектов поверхности и наколов, которые понижают показатели блеска.

Однако глазурованное изделие нельзя рассматривать только в аспекте стекловидного покрытия. Большое значение имеет также керамическая основа, на которую наносится покрытие. При контакте в условиях повышенных температур между глазурью и керамикой происходит определенное взаимодействие. Это может быть самодиффузия катионов, перераспределение катионов Si^{4+} , Al^{3+} , Zr^{4+} и Ca^{2+} в керамической основе, глазурном покрытии и в контактной зоне системы. Распределение концентраций катионов кремния и алюминия в глазурном слое более равномерное по сравнению с керамической подложкой, что объясняется более однородной структурой стекловидной глазури. Распределение катионов Zr^{4+} и Ca^{2+} в глазури менее равномерно, что связано с ограниченной растворимостью циркония в расплаве, наличием ликвационных явлений, а также с образованием кристаллических фаз, содержащих эти элементы, при этом происходит обеднение стеклофазы и на концентрационных кривых наблюдаются впадины.

Исследование показало, что степень взаимодействия керамики и глазури зависит от температурно-временных факторов. В то время как при скоростных режимах контактной зоны практически не образуется, и происходит только припекание глазури к керамической основе, при длительной выдержке область взаимодействия становится более заметной. Температура термообработки более ощутимо влияет на ширину контактной зоны, т.к. известно, что диффузия является термически активированным процессом.

Следует отметить, что диффузия катионов в контактной зоне “глазурь-керамика” при исследуемых температурно-временных режимах происходит в основном за счет вязкого течения глазурного расплава и интенсифицируется при наличии дефектов керамической подложки. Для более значительного взаимодействия необходима более высокая температура обжига и время выдержки.

Принимая во внимание результаты изучения физико-химических свойств и структуры исходных стекол, характеристик керамической основы, особенностей формирования качественной поверхности и фазового состава глазурных покрытий, влияния температурно-временных факторов термообработки, и, исходя из задачи данного исследования, для дальнейшей разработки покрытий выбраны два состава стекол с целью разработки глазурных покрытий для облицовочной плитки и художественной керамики.

В пятой главе представлены результаты исследований по модификации составов глазурей с целью улучшения физико-химических свойств оптимальных составов и достижения требуемой легкоплавкости.

При разработке глазурей с невысоким содержанием оксида циркония существенно важна полнота перехода циркония в кристаллическое состояние. Для этого рекомендуется использовать в качестве модификаторов следующие компоненты: фтор, оксиды магния и цинка. Оксид магния и оксид цинка вводились в количестве 1-6 мол.% взамен CaO. Фтор вводили в количестве 2, 4, 6 и 8 мол. % сверх 100 %. Введение указанных добавок улучшило варочные и выработочные свойства фритта.

ЭМ-исследование показало, что введение MgO, CaO и F⁻ способствует усилению ликвационных явлений, что является положительным моментом, т.к. глазурные покрытия, в которых глушение обеспечивается совместным влиянием процессов кристаллизации и ликвации, характеризуются улучшенным разливом и отсутствием наколов. Это происходит благодаря повышенной степени дисперсности кристаллической фазы при ее выделении из каплевидной.

Исследовано влияние модифицирующих добавок на блеск и белизну глазурных покрытий. Увеличение количества оксида магния и цинка способствуют повышению белизны, причем влияние магния более ощутимо. Повышение блеска глазурных покрытий происходит до определенных пределов при замене CaO на MgO (ZnO). При содержании этих добавок свыше 4 мол. % активизируются процессы кристаллизации, которые резко снижают блеск глазурей. Повышение блеска при введении фтора объясняется значительным снижением вязкости и его действием как осветлителя и гомогенизатора.

Введение ионов-модификаторов оказывает большое влияние на ход кристаллизационных процессов в глазурных покрытиях. Повышение содержания оксидов магния и цинка обеспечивает смещение температурных границ максимального количества выделения цирконийсодержащих фаз в сторону более низких температур. Наиболее эффективными добавками являются до 3 мол. % MgO и ZnO.

Положительное влияние K₂O на качество глазурных покрытия явилось определяющим при частичной замене оксида натрия на оксид калия, вводимого в количестве 1-2 мол.% при общем количестве щелочных оксидов 10,0 мол.%.

В шестой главе приведены результаты исследования свойств, структуры и фазового состава оптимальных составов глазурей. В табл. приведены основные физико-химические свойства разработанных глазурей в сравнении с промышленной глазурью ЛГ-19.

Таблица

Физико-химические свойства оптимальных составов глазурей

| Наименование свойства | 16 МБ | 24 Б | 16 М | ЛГ-19 |
|--|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|---------|
| Блеск, % | 75 | 76 | 45 | 67 |
| Белизна, % | 84 | 82 | 83 | 82,4 |
| ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ град}^{-1}$ | 68,5 | 57,4 | 64,3 | 57,5 |
| Термостойкость | 150 °С | 7 циклов | 8 циклов | 150 °С |
| Температура наплавления, °С | 890-930 | 960-980 | 960-980 | 880-900 |
| Микротвердость, МПа | 6800 | 7460 | 7500 | 6700 |
| Фазовый состав | Руффит, циркон, анортит | Руффит, циркон | Руффит, циркон, анортит | Циркон |
| Миграция бора в уксусную кислоту, мг/л | - | 3,4 | 3,9 | - |
| Содержание В ₂ О ₃ , мол.% | 12,28 | 14,6 | 12,28 | 18,0 |

Методом РФА установлено, что количество кристаллической фазы на поверхности покрытия скоростного обжига значительно выше, чем в глубинных слоях. Это обусловлено более интенсивной диффузией нуклеационных комплексов кристаллических фаз к огневой поверхности для уменьшения имеющегося здесь избытка свободной энергии, а также более длительным существованием границы раздела фаз по сравнению с глубинными слоями, где поверхности раздела внутри фаз исчезают еще до конца обжига из-за процессов спекания, плавления фритты и удаления газовой фазы. Такая же зависимость определена и для длительных режимов обжига, однако она имеет менее выраженный характер. При более длительной выдержке, очевидно, достаточно времени, чтобы по мере накопления нуклеационных комплексов на огневом зеркале покрытия происходил дальнейший рост кристаллов, что обуславливает их распределение по слою глазурного покрытия более равномерно. Процесс глушения в оптимальных составах обеспечивается совместным действием мелкодисперсной ликвиции и процессами кристаллизации цирконийсодержащих фаз.

Разработанные составы фритт прошли промышленные испытания на предприятиях РБ ОАО "Керамин" и ОАО "Белхудожкерамика" и рекомендованы к внедрению. Даны рекомендации по использованию недефицитного местного сырья при производстве разработанных

стекловидных глушенных покрытий. В качестве оксидов RO вводились мел и доломит месторождений республики. Основная доля SiO_2 вводилась песком кварцевым Гомельского ГОКа, а Al_2O_3 – обогащенным каолином месторождения “Ситница” Брестской области. Экономический эффект при использовании разработанных глазурей составит 170 тыс. у.е. при объеме внедрения 1 млн. кв.м. облицовочных плиток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования свойств и структуры стекол изучаемой системы и закономерностей глазурных покрытий на их основе позволяет сделать следующие научные выводы:

1. На основе систематического исследования стекол части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ с пониженным содержанием B_2O_3 установлены закономерности изменения свойств и структуры стекол в зависимости от химического состава. Нелинейность изменения свойств обусловлена как взаимным влиянием Al_2O_3 , B_2O_3 и ZrO_2 на структурное состояние катионов, так и развитием ликвационных явлений. В большинстве случаев ликвация отвечает бинадальному механизму [2, 4].

2. На основании анализа ИК-спектроскопических исследований установлено присутствие следующих структурных группировок $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$. В соответствии с представлениями о строении стекол в случае $\Psi > 1$ следует ожидать присутствие бора только в четырехкоординированном состоянии. Однако бор в тройной координации присутствует во всех исследованных стеклах, что является особенностью стекол исследуемой части системы.

Впервые отмечена вероятность повышения степени полимеризации основных структурных групп кремнекислородной сетки в процессе термической обработки стекол. Возможным механизмом такого изменения структуры может быть миграция ионов бора в капельную кальциево-боросиликатную фазу и формирование вследствие этого более высокополимеризованной алюмосиликатной матрицы [4, 9].

3. Исследование составов ликвационных фаз с помощью метода сканирования на “Самеса” после специальной термической обработки исходных стекол позволило установить, что капельная фаза обогащена ионами бора, кальция и циркония, а матрица – ионами кремния, алюминия и натрия, представляя собой высокополимеризованную высоковязкую составляющую. Практически отсутствие ионов натрия в капельной фазе и обуславливает неполный переход бора в четырехкоординированное состояние. Эти данные подтверждены результатами ИК-спектроскопического исследования изменения

структуры стекол в процессе термообработки [4, 9].

4. Установлено, что изучение взаимосвязи структуры, фазового состава и свойств глазурей на основе стекол исследуемой части системы с температурно-временными параметрами термообработки имеет большое значение для установления общих закономерностей механизма формирования покрытий с заданным комплексом свойств. Варьируя температуру и время обжига, а следовательно, и фазовый состав глазурных покрытий, можно получить стекловидные покрытия блестящей, полуматовой и матовой фактуры с различной степенью заглушенности.

Установлено, что фазовый состав глазурных покрытий в основном представлен цирконом: руффитом и олигоклазом. Установлено первоначальное выделение анортитоподобной фазы - олигоклаза, а не цирконийсодержащих фаз, что обычно характерно для глазурей этого типа. Особенностью фазового состава исследованных глазурей является кристаллизация ортосиликата натрия Na_4SiO_4 в составах с небольшим содержанием Al_2O_3 (5-7,5 мол.%). Установлено, что процесс глушения глазурных покрытий обеспечивается совместным действием процессов кристаллизации и ликвации [2, 5, 6, 7, 11].

5. При исследовании процессов, происходящих в контактной зоне системы "глазурь-керамика", установлено, что степень взаимодействия контактирующих материалов и структура контактной зоны зависит от температурно-временных режимов. Более заметное влияние оказывает температура термообработки. Установлено, что диффузионные процессы в контактной зоне происходят в основном за счет вязкого течения глазурного расплава и интенсифицируется при наличии дефектов керамической подложки [3].

6. В результате исследования разработаны оптимальные составы легкоплавких глазурных покрытий для облицовочной плитки, а также художественной керамики, контактирующей с пищевыми продуктами. Пониженное содержание V_2O_5 (13-15 мол.%) обеспечивает требуемые значения миграции бора, установленные стандартом РБ. Разработанные составы содержат до 70 мол. % недефицитного минерального сырья республики Беларусь. Глазури оптимальных составов опытно-промышленную апробацию на ОАО "Керамин" (г.Минск) и ОАО "Белхудожкерамика" (г.п.Радосховичи) [1, 8, 10, 12].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Левицкий И.А., Гайлевич С.А., Колонтаева Т.В. Легкоплавкие глушеные глазури для бытовой керамики// Стекло и керамика.-1995.-№7.-С.22-25.
2. Колонтаева Т.В., Бобкова Н.М., Левицкий И.А. Формирование фактуры покрытий малоборных циркониевых глазурей //Стекло и керамика.-1997.-№9.-С.19-23.
3. Левицкий И.А., Колонтаева Т.В. Матовые легкоплавкие циркониевые глазури// Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов: Тр./ Укр.ГИС: -Константиновка.-N4.-1998.- С.25-27.
4. Levitsky I., Kolontaeva T. Glassy Coating on Basis of Low-Borozirconia Glasses //Proceedings of the XVIII International Congress on Glass. Paper 245 in section C4 on the CD-ROM.- San Francisco.- July 1998.
5. Колонтаева Т.В. Легкоплавкие глазури со сниженным содержанием дефицитного сырья// Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе; Материалы науч.-техн. конференции. Мн.-27-28 октября 1997/Белорусский госулар. технолог. универс.-Минск.-1997.- С.147-149.
6. Levitsky I., Kolontaeva T. Aspetti particolari nella di smalti alla ziconia, in funzione della temperatura e della durata del trattamento termico// Ceramica acta.-1998.-N 2/3.-P.108.
7. Левицкий И.А., Гайлевич С.А., Колонтаева Т.В. Легкоплавкие глазури с пониженным содержанием B_2O_3 для бытовой керамики//Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики: Тезисы докл. Всерос. совещ., Москва, 6-9 июня 1995 г./ Российской химико-технолог. универс.- М, 1995.- С.100.
8. Легкоплавкие малоборные глазури для керамики с использованием минерального сырья РБ/ Н.М. Бобкова, И.А. Левицкий, С.А. Гайлевич, Т.В.Колонтаева // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Материалы 2 науч.-техн. конф., Гродно/ Академия наук РБ, Министерство образования и науки.- Гродно, 1997.-С.42-47.
9. Исследование в области синтеза малоборных глазурей для строительной керамики/ Н.М. Бобкова, И.А. Левицкий, С.А. Гайлевич, Т.В.Колонтаева //О роли научно-технических достижений в снижении себестоимости производства строительных материалов в РБ: Тезисы докл. научно-техн. семинара./ НИИСМ.-1997.-С.41-42.
10. Легкоплавкие глазури для облицовочной керамики с пониженной

температурой наплавления/ И.А. Левицкий, Л.Ф.Папко, С.А. Гайлевич, Т.В.Колонтаева / Пути энергосбережения при производстве строительных материалов и конструкций: Тезисы докл. и сообщений научно-техн. семинара/ НИИСМ.-1998.-С.70-71.

11. Левицкий И.А. , Колонтаева Т.В. Процессы фазообразования в малоборных циркониевых глазурях// Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тезисы докл. VII междунар. конф. 18–21 марта 1998 г./ Институт химии силикатов. –Санкт-Петербург –1998.– С.216.

12. Заявка N 950790 Глушеная глазурь/ Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий , С.А.Гайлевич, Т.В.Колонтаева. Положительное решение на выдачу патента от 25.08.98.

Колонтаева

РЭЗЮМЭ

Калантаева Таццяна Уладзіміраўна

Лёгкаплаўкія глушоныя палівы з паніжанай колькасцю V_2O_5 для будаўнічай і мастацкай керамікі

ШКЛОЎТВАРЭННЕ, КРЫШТАЛІЗАЦЫЙНАЯ ЗДОЛЬНАСЦЬ,
АПАЛЕСЦЭНЦЫЯ, МІКРАЦВЕРДАСЦЬ, ШЧЫЛЬНАСЦЬ,
ШКЛОПАДОБНАЕ ПАКРЫЦЦЕ, ГЛУШЭННЕ, ФАЗАВЫ САСТАЎ,
ЛІКВАЦЫЯ, КРЫШТАЛІЗАЦЫЯ, МАДЫФАКАТАРЫ, ТЭМПЕРАТУРНА-
ЧАСАВЫЯ ФАКАТАРЫ, ТЭРМАЎСТОЙЛІВАСЦЬ, МІГРАЦЫЯ БОРУ

Аб'ектам даследавання з'яўляецца шкло малаборнай вобласці сістэмы Na_2O - CaO - Al_2O_3 - V_2O_5 - SiO_2 - ZrO_2 і палівы на яго аснове.

Мэта дысертацыйнай работы - распрацоўка лёгкаплаўкіх глушонах паліваў з паніжанай колькасцю V_2O_5 для абліцовачых плітак і мастацкай керамікі з палепшанымі фізіка-хімічнымі ўласцівасцямі.

У працы выкарыстаны сучасныя метады даследаванняў (метады дыферэнцыяльна-тэрмічнага, рэнтгенафазавага, спектральнага, электронна-мікраскапічнага аналізу, матэматычнага планавання эксперыменту) і наступнае абсталяванне: дэрыватограф сістэмы Ф.Паулік, П.Паулік і Эрдзі, электронны і металаграфічны мікраскопы (ЭМ-14 і MeF 3 ROTOSCOPE), ІК-спектрометр "Specord-IR-75", дыфрактометр ДРОН-3, мікрааналізатар "Сатеса" (Францыя).

Устаноўлены асаблівасці змянення ўласцівасцей і структуры сінтэзаванага шкла ў працэсе тэрмапрацоўкі. Нелінейнасць змянення ўласцівасцей абумоўлена ўзаемным уплывам Al_2O_3 , V_2O_5 і ZrO_2 на структурны стан катыёнаў і развіццём ліквядцыйных з'яў. Даследаванне саставаў кропельнай і матрычнай фаз дазволіла ўстанавіць, што адсутнасць іонаў натрыю ў кропельнай фазе абумоўлівае няпоўны пераход бору ў чатырохкаардынацыйны стан.

На аснове даследаванага шкла распрацаваны лёгкаплаўкія глушоныя пакрыцці. Праведзена комплекснае вывучэнне ўласцівасцей і структуры пакрыццяў. Сістэматычна даследаваны ўплыў тэмпературна-часавых фактараў тэрмаапрацоўкі на фізіка-хімічныя ўласцівасці, фазавы састаў, структуру, якасць пакрыццяў і фарміраванне кантактнай зоны ў сістэме “паліва-кераміка”.

Распрацаваны аптымальныя саставы паліваных пакрыццяў з колькасцю B_2O_3 13,5 - 15,8 мал.% і тэмпературай наплаўлення 890-920 °С для абліцовачнай пліткі і 960-980 °С для маёлікавых вырабаў, якія кантактуюць з харчовымі прадуктамі. Міграцыя бору ў воцатную кіслату не перавышае нормы, якія ўстаноўлены стандартам РБ. Распрацаваныя палівы прайшлі прамысловыя выпрабаванні на прадпрыемствах РБ. Дадзены рэкамендацыі па выкарыстанню неадэфіцытных матэрыялаў РБ пры сінтэзе паліваў.

РЕЗЮМЕ

Колонтаева Татьяна Владимировна

Легкоплавкие глушеные глазури с пониженным содержанием B_2O_3 для строительной и художественной керамики

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ, МИКРОТВЕРДОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ, СТЕКЛОВИДНОЕ ПОКРЫТИЕ, ГЛУШЕНИЕ, , ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ЛИКВАЦИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, МОДИФИКАТОРЫ, ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ФАКТОРЫ, ТЕРМОСТОЙКОСТЬ, МИГРАЦИЯ БОРА

Объектом исследования являются стекла малоборной области системы $Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ и глазурные покрытия на их основе.

Цель диссертационной работы - разработка легкоплавких глушеных глазурей с пониженным содержанием B_2O_3 для облицовочных плиток и художественной керамики с улучшенными физико-химическими свойствами.

В работе использованы современные методы исследования (методы дифференциально-термического, рентгенофазового, спектрального, электронно-микроскопического анализа, метод планирования эксперимента) и следующая аппаратура: дериватограф системы Ф.Паулик, П.Паулик и Л.Эрдеи, электронный и металлографический микроскопы (ЭМ-14 и MeF 3 ROTOSCOPE), ИК-спектрометр “Specord-IR-75”, дифрактометр ДРОН-3, микроанализатор “Сатеса” (Франция).

Установлены особенности изменения свойств и структуры синтезированных стекол в процессе термообработки. Нелинейность изменения свойств обусловлена взаимным влиянием Al_2O_3 , B_2O_3 и ZrO_2 на структурное состояние катионов и развитием ликвационных явлений. Исследование состава капельной и матричной фаз позволило установить, что отсутствие ионов натрия в

капельной фазе обуславливает неполный переход бора в четырехкоординированное состояние.

На основе изученных стекол разработаны легкоплавкие глазурные глушенные покрытия. Проведено комплексное изучение свойств и структуры покрытий. Систематически исследовано влияние температурно-временных факторов термообработки на физико-химические свойства, фазовый состав, структуру, качество глазурных покрытий и формирование контактной зоны в системе «глазурь-керамика».

Разработаны оптимальные составы глазурных покрытий с содержанием B_2O_3 13,5-15,0 мол.% и температурой наплавления 890-920 °С для облицовочной плитки и 960-980 °С для майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. Миграция бора в уксусную кислоту не превышает нормы, установленные стандартом РБ. Разработанные глазури прошли промышленные испытания на предприятиях РБ. Даны рекомендации по использованию недефицитных материалов РБ при производстве глазурных покрытий.

SUMMARY

Tatiana Kolontaeva.

Low-melting opaque glazes with low content B_2O_3 for building and household ceramics

GLASS FORMATION, DEVITRIFICATION, OPALESCENCE, MICROHARDNESS, DENSITY, GLASS COATING, OPACIFICATION, PHASE COMPOSITION, LIQUID SEPARATION, CRYSTALLIZATION, MODIFIATORS, TEMPERATURE-TIME FACTORS, SPALLING RESISTANCE, BORON MIGRATION

The objects of this investigation are glasses of lowboron region of system Na_2O - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 and glaze coatings on their base.

The aim of dissertation work is the development low-melting opaque glazes with low content B_2O_3 for building and household ceramics with improved physico-chemical properties.

Most advanced methods and up-to-date equipment have been applied: derivatograph Paulic- Paulic-Erdei, electronic and metallographic microscopes (EM-14, MeF3 ROTOSCOPE), IR-spectrometer "Specord-IR-75", microanalyzer "Cameca" and etc.

The peculiarities of changing the properties and structure of glasses in heat curing process have been established. Mutual influence of Al_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 on structural state of cation and development of liquid separation explains online changing of properties. The investigation of composition of liquid phases showed that absence of sodium ions in drop phase caused incomplete transition of boron ion to four coordinate state.

Low melting opaque glazes have been developed. Complex investigation of properties and structure of glazes have been realized. The effect of temperature-temporary factors on properties, structure, quality of glazes and formation of contact zone in system 'glaze-ceramics' has been shown.

Optimal compositions of glazes (content of B_2O_3 -13,3-15 mol.%, firing temperature of wall tile glaze-890-920 °C, and of dinnerware glaze- 960-980 °C) have been developed. Boron migration in vinegar acid corresponded demansion to republic standart. Developed glazes went off industrial tests on plants of RB. The recommendations on employment of shortage local materials at production of glazes have been adduced.

Колонтаева Татьяна Владимировна

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГЛУШЕНЫЕ ГЛАЗУРИ С Пониженным
СОДЕРЖАНИЕМ B_2O_3 ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ И ХУДОЖЕСТВЕННОЙ
КЕРАМИКИ

Подписано в печать 16.12.98. Формат 60 84 1/16. Печать офсетная.

Усл.печ.л. 1,4. Усл.кр.-отт. 1,4. Уч.-изд. л.1,2.

Тираж 80 экз. Заказ 515.

Белорусский государственный технологический университет.

220050, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного
технологического университета.

220050, Минск, Свердлова, 13