

этой температуры — наличием тонкозернистого мусковита и каолинита. Отличительной особенностью поведения фарфорового камня при термической обработке является его расширение в области температур 680–905 °С и монотонный характер потерь влаги в интервале температур от 80 до 905 °С.

Анализ результатов проведенного исследования позволил высказать мнение, что фарфоровые камни Кыргызстана могут быть отнесены к мусковит-кварцевому биминеральному типу — виду сырья, еще не получившему промышленного применения. Благоприятный минеральный состав и низкое содержание

хромогенных примесей дают возможность рассматривать исследованные фарфоровые камни как нетрадиционный вид минерального сырья для производства фарфора. Сырье представлено такими ценными составляющими, как кварц, мусковит и некоторые другие минералы, образующие тонкозернистые гомогенные агрегаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финько В. И., Магидович В. И. Фарфоровые камни Гусевского месторождения Приморского края // Геология руд. месторождений. — 1962. — № 3. — С. 115–124.

2. Магидович В. И. Полевошпатовое сырье, его генетические типы и принципы оценки. — М.: Наука, 1964. — 144 с.

3. Финько В. И., Вачасв Б. И., Коренбаум В. С. Сергеевское месторождение фарфорового камня кварц-полевошпатового типа в Приморском крае // Каолины, минералогия и генезис. — М.: Наука, 1988. — С. 110–122.

4. Збарский М. И., Шмелев А. Г. Терсклисайское месторождение пиррофиллита // Геология, петрология эндогенных месторождений Средней Азии. — М.: Недра, 1972. — С. 25–28.

5. Никулина Л. Н., Тараева Т. И. Петрографические особенности китайского фарфорового камня // Стекло и керамика. — 1959. — № 8. — С. 40–44.

УДК 666.295.4

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, Л. Ф. ПАПКО

Белорусский технологический институт

Нефриттованные глазури с использованием гальванических шламов

Для изготовления художественной керамики повсеместно используются фриттованные прозрачные и цветные глазури. Следует отметить, что в производстве целого ряда изделий декоративного назначения — цветочных горшков, кашпо, ваз, панно, печных и архитектурных изразцов — они могут быть заменены более дешевыми нефриттованными глазуриями. Применение таких глазурей позволяет снизить трудовые и энергетические затраты.

Наличие большинства стеклообразующих и красящих оксидов в составе гальванических шламов предопределяет возможность их использования в комплексе с другими материалами для приготовления легкоплавких глазурей различного назначения [1].

Синтез глазурей проводили для керамики как на основе легкоплавких неспекающихся карбонатных глин, так и с добавками к этим глинам для снижения водопроницаемости нефелин-сиенитового концентрата и боя стекла. ТКЛР керамических масс в интервале температур 20–400 °С составил $(58...72) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Для приготовления глазурей использовали борат кальция, нефелин-сиенитовый концен-

трат, гальванический шлам с добавкой огнеупорной глины. Содержание компонентов в исследуемой системе находилось в следующих пределах (%; здесь

и далее массовое содержание): 25–40 бората кальция, 15–35 нефелин-сиенитового концентрата, 15–45 гальванического шлама, 10–15 огнеупорной глины.

Таблица 1

Материал	Массовое содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Борат кальция	1,44	0,14	36,54	0,46	0,70	0,50	44,75	—
Нефелиновый концентрат	44,79	24,08	1,40	1,44	9,30	9,07	—	4,20
Гальванический шлам	10,78	2,73	27,85	2,12	2,18	0,88	—	12,90
Огнеупорная глина ВГО-2	52,70	32,20	1,10	0,50	0,60	2,10	—	1,30

Продолжение табл. 1

Материал	Массовое содержание, %							
	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	NiO	CuO	ZnO	FeO	SO ₃	п. п. п.
Борат кальция	—	—	—	—	—	—	—	15,47
Нефелиновый концентрат	—	4,80	—	—	—	—	—	0,92
Гальванический шлам	1,08	0,21	0,46	7,09	1,42	0,33	1,75	28,22
Огнеупорная глина ВГО-2	—	0,20	—	—	—	—	—	9,30

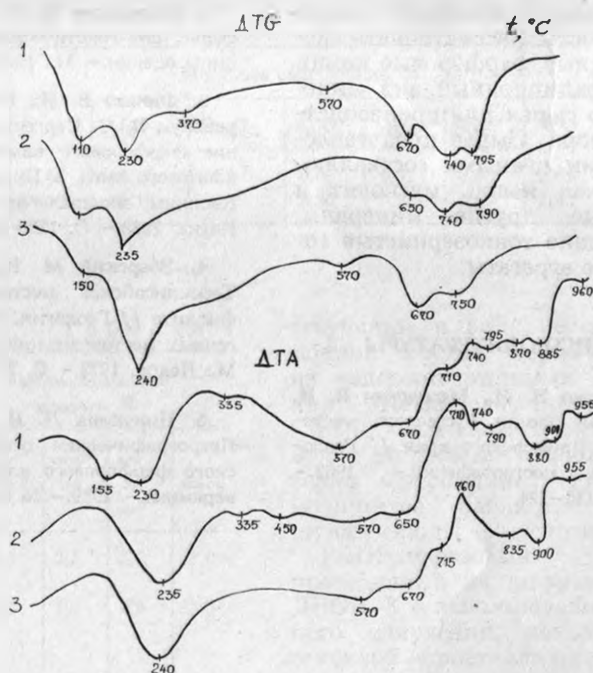


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ глазури
1 — СК-20; 2 — СК-23; 3 — СК-27

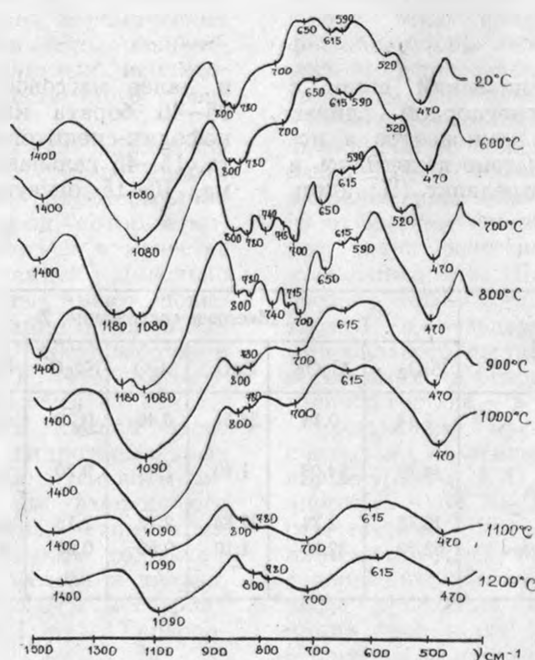


Рис. 2. Инфракрасные спектры глазури СК-23

Химический состав применяемых материалов приведен в табл. 1.

Сырые глазури готовили путем совместного мокрого помола всех компонентов в шаровой мельнице до остатка 0,05–0,3 % на сетке № 0056 К. Плотность глазурных суспензий 1470–1520 кг/м³. Суспензии наносили на поверхность обожженных кера-

мических изделий, водопоглощение которых составляло 19–21 %, методами окунания, полива и пульверизации. Покрытия высушивали на воздухе, а затем обжигали в щелевых электрических печах при температуре 920–1000 °C с выдержкой при максимальной температуре 1–1,5 ч. Подъем температуры до максимальной вели в те-

чение 4 ч. Общая продолжительность обжига 8 ч.

Внешний вид, качество и цвет глазурных покрытий существенно различались в зависимости от химического состава глазури. Были получены в основном блестящие цветные прозрачные и полупрозрачные покрытия с разной интенсивностью окраски, имелись покрытия с матовой фактурой, а также с эффектом сборки и скатывания.

Интересующие нас составы блестящих глазури находились в области, характеризующейся следующим соотношением оксидов: $\text{CaO}:(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - 4,0-7,5$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}):\text{B}_2\text{O}_3 - 0,3-0,5$.

Дифференциально-термический анализ глазури оптимальных составов (рис. 1) показал, что в интервале температур 155–240 °C отмечаются эндоэффекты, связанные с удалением остаточной влаги и потерей массы (8,4–10,1 %). При температуре 325–335 °C имеется эндоэффект, обусловленный удалением химически связанной влаги из бората кальция. Обезвоживание глинистого вещества, введенного огнеупорной глиной, происходит при температуре 570–660 °C и сопровождается потерей массы — 1,5–2,8 %. Экзоэффекты при температуре 740–760 °C соответствуют плавлению бората кальция. При последующем плавлении безводного бората кальция, образующегося с компонентами шихты легкоплавкие эвтектики, наблюдается эндоэффект при более низкой температуре (870–900 °C), чем отмечаемый у исходного бората кальция (950 °C). При температуре 955–960 °C наблюдается второй экзоэффект, обусловленный перестройкой кристаллической решетки остатка каолинита.

Для выявления структурных особенностей формируемого при термообработке глазурного слоя использовали метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры поглощения в области 400–1500 см⁻¹ исходной и обожженной в интервале температур 600–1200 °C глазури состава СК-23 снимали на спектрометре UR-20 с использованием призм KBr и NaCl (рис. 2).

Наличие на ИК-спектре исходной шихты широкой полосы поглощения с максимумом в области 1080 см⁻¹, а также максимумов поглощения при 800, 780 и 470 см⁻¹ свидетельствует о присутствии полимеризованных кремнекислородных группировок со связями Si—O—Si. Полоса поглощения в области 1400 см⁻¹ отвечает колебанию атомов в

связях $B_{(3)} - O$. Кроме того, на ИК-спектрах фиксируется наличие алюминия в двух его координационных состояниях: тетраэдрическом с максимумом поглощения в области 700 см^{-1} и октаэдрическом (полоса поглощения в области 590 и $615-670\text{ см}^{-1}$) [2, 3]. Присутствие шестикоординированного алюминия обусловлено наличием каолинита в глинистой составляющей глазурной шихты, структуру которого образуют чередующиеся слои тетраэдров $[SiO_4]$ в группах $[Si_2O_8]_{\infty}$ и октаэдров $[AlO_6]$.

Изменение структуры глазурной шихты, прошедшей термообработку, отмечается в интервале температур $700-800^\circ\text{C}$ и проявляется на ИК-спектрах следующим образом: усиление интенсивности основных полос поглощения, образование ряда полос в области $700-800\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о более четкой дифференциации основных структурных группировок и снижении доли аморфной фазы. Появление у основного максимума поглощения при 1080 см^{-1} плеча в высокочастотной области (1180 см^{-1}) говорит о каркасном строении высокополимеризованных группировок с почти ненарушенными связями $Si-O-Si$ и может быть связано с выделением в результате твердофазовых реакций структурных групп, обогащенных кремнеземом. Усиление полосы поглощения при 1400 см^{-1} , появление полос поглощения с максимумами при 715 и 740 см^{-1} , связанных с присутствием тригональных групп $[BO_3]$, обусловлено перестройкой кристаллической решетки исходного аморфного бората кальция [3].

Характер спектров исследуемой глазури существенно изменяется при образовании стекловидной фазы (температура термообработки 900°C и выше). Отсутствие максимумов поглощения, отвечающих шестикоординированному алюминию, свидетельствует об изменении его координационного состояния. Смещение основного максимума поглощения при 1080 см^{-1} в более высокочастотную область (1090 см^{-1}) обусловлено, очевидно, повышением степени полимеризации кремнекислородных группировок за счет встраивания групп $[AlO_4]$, находящихся в комплексах $[AlO_4]Na$ и $[AlO_4]_2Ca$.

Образование группировок каркасного типа возможно также вследствие вхождения в анионные комплексы групп $[BO_4]$. На превращение части борокис-

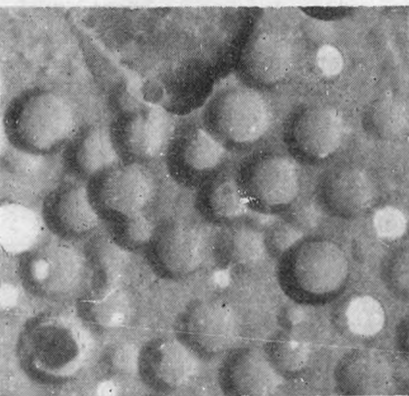
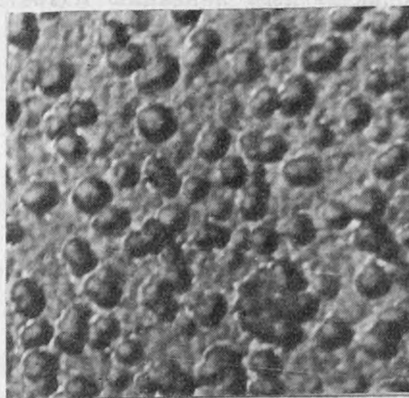
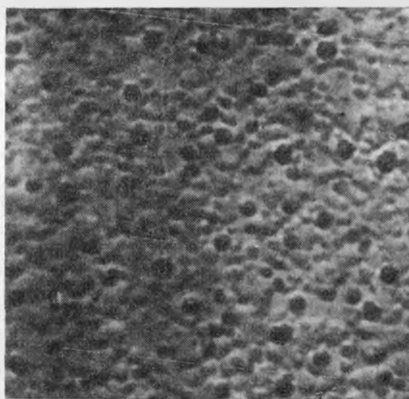


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки глазури СК-23, наплавленной при температурах (сверху вниз) 800 , 900 и 1000°C

лородных тригональных групп $[BO_3]$ в тетраэдрические группы $[BO_4]$ указывает снижение интенсивности полосы поглощения в области 1400 см^{-1} , отсутствие характеристических максимумов поглощения при 715 и 740 см^{-1} . Поскольку катион Ca^{2+} , преобладающий в составе глазури в ряду катионов групп R^+ и R^{2+} , имеет невысокую способность компенсировать заряды на группах $[BO_4]$, полного перехода бора в четверную координацию не происходит.

Глазурные покрытия, обработанные при повышенной темпе-

Показатель	Глазурь		
	СК-20	СК-23	СК-27
Шихтовой состав глазури, %:			
нефелиновый концентрат борат	20	15	25
кальция гальванический шлам	40	38	35
огнеупорная глина	30	35	25
на	10	12	15
Характеристика глазурных покрытий:			
цвет	Черный	Черно-зеленый	
ТКЛР, $10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$	75,2	72,8	71,7
блеск, %	84	73	68
микротвердость, МПа	6279	6683	6479
плавкость глазури, $^\circ\text{C}$:			
начало плавления	890	900	910
образование капли	910	920	930
растекание	950	960	980

ратуре (1100 и 1200°C), становятся более однородными вследствие менее выраженной дифференциации структурных групп, что проявляется в сглаженности спектра, снижении интенсивности основных полос поглощения. Размытость спектра в области $900-1100\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об отсутствии четких границ между группировками каркасного типа (с повышенной долей ковалентных связей) и островного типа с большей долей немоستيковых связей $Si-O...Me$, а также об образовании группировок со структурой, промежуточной между высокополимеризованными и изолированными комплексами.

Таким образом, в структуре глазурного покрытия имеются группировки с различной сте-

пенью полимеризации: от каркасных до островных. В присутствии значительного количества модифицирующих оксидов образование анионных группировок каркасного типа может быть связано с повышением степени полимеризации тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ за счет встраивания $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$. Наряду с борокислородными тетраэдрическими группами $[\text{BO}_4]$ в структуре глазурей имеются тригональные группы $[\text{BO}_3]$.

Исследование синтезированных глазурей методом рентгенофазового анализа показало наличие небольшого количества кристаллических образований гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, α -кварца и Cr_2O_3 , дифракционные максимумы которых отличаются не большой интенсивностью.

В результате изучения микроструктуры глазурей оптимальных составов методом электронной микроскопии установлено, что в интервале температур 900–1000 °С присутствует аморфная (стекловидная) фаза с признаками фазового разделения (рис. 3).

Для структуры глазури характерен капельно-ликвационный характер фазового разделения стекловидной фазы при наличии равномерно распределенных зерен кристаллических фаз (гематита, кварца, оксида хрома). При увеличении температу-

ры термообработки более 1000 °С капли укрупняются до 0,5 мкм.

Ликвация в системе вызывается, очевидно, несовместимостью борокислородных тригональных групп с кремнекислородными тетраэдрами, что обусловлено выделением обогащенной боратной составляющей капельной фазы.

Наиболее ярко выражена ликвационная структура у состава СК-20, характеризующегося повышенным содержанием B_2O_3 , наименее — при увеличении содержания Al_2O_3 (состав СК-27), подавляющего ликвацию и гомогенизирующего расплав.

Изучение физико-химических свойств глазурей (ТКЛР, блеска, микротвердости, плавкости) показало их взаимосвязь со структурными особенностями покрытий. Полученные результаты приведены в табл. 2.

ТКЛР глазурей находится в пределах $(71,7...75,2) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, покрытия имеют черный и черно-зеленый цвета; сильный блеск, увеличивающийся с повышением содержания шламов; высокую микротвердость (6279–6683 МПа).

В результате качественного химического анализа глазурных покрытий не обнаружено тяжелых металлов в водных, соляно-кислых и аммиачных вытяжках [4], что свидетельствует о

прочной связанности тяжелых металлов в структуре глазурных покрытий.

Глазури оптимальных составов прошли заводскую апробацию на Радошковичском заводе художественной керамики.

Использование предлагаемых глазурей по сравнению с применяемыми позволяет снизить трудовые и энергетические затраты, необходимые на фриттование глазурей, исключить использование пигментов, утилизировать отходы производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Е. М., Левицкий И. А., Тижовка В. В. Комплексная оценка отходов гальванического производства как источника вторичного сырья для силикатных материалов // Стекло и керамика. — 1992. — № 4. — С. 2–4.
2. Колесова В. А. Инфракрасные спектры поглощения силикатов, содержащих алюминий, и некоторых кристаллических алюминатов // Оптика и спектроскопия. — 1959. — Т. 6. — Вып. 1. — С. 38–44.
3. Плюснина И. И., Харитонов Ю. А. Кристаллохимические особенности и инфракрасные спектры поглощения боратов и боросиликатов // Журнал структурной химии. — 1963. — Т. 4. — № 4. — С. 555–568.
4. Левицкий И. А., Дятлова Е. М., Тижовка В. В. Использование гальванических шламов для получения цветных глазурей // Стекло и керамика. — 1992. — № 8. — С. 2–4.

УДК 666.762.64:666.046.51

В. С. ГВОЗДЬ

Сумской сельскохозяйственный институт

Особенности структуры и свойства периклазовой керамики, легированной оксидами редкоземельных элементов

Влияние различных добавок на спекание и структуру оксида магния широко изучалось при разработке технологии периклазовой керамики [1, 2]. Существенное воздействие на твердофазовое спекание оказывают те вещества, которые могут образовывать с периклазом твердые растворы с дефектами решетки и тем самым ускорять протекание диффузионных процессов. Отмечалось эффективное действие оксидов с большей, чем у оксида магния, валентностью

[3]. О взаимодействии оксида магния с CeO_2 и Nd_2O_3 имеются противоречивые сведения [4].

Фазовый состав обожженных образцов контролировали на установке ДРОН-1,5 в Cu-K_α излучении (Ni-фильтр). Параметры решеток рассчитывали по профилям линий, полученных методом сканирования на дифрактометре, с точностью 0,0002 Å. Микроструктуру изучали в отраженном и проходящем свете (показатель прелом-

ления иммерсионной жидкости составлял 1,7 для MgO , 2,09 — для Nd_2O_3 , 2,35 — для CeO_2) с помощью микроскопов МИМ-8М и МБИ-6. Состав и технология изготовления образцов рассмотрены в работе [5].

При рентгенографическом исследовании незакаленных образцов периклазовой керамики не было обнаружено какого-либо химического взаимодействия между оксидами магния и CeO_2 и Nd_2O_3 , на что указывает отсутствие дифракционных ли-