

Нефриттованные глазурные покрытия для санитарных керамических изделий

Студент гр. 5–9 Лагойкин В.И.
Научный руководитель – Левицкий И.А.
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Целью работы является синтез нефриттованной цирконийсодержащей глазури улучшенных характеристик, предназначенной для декорирования санитарных керамических изделий, получаемых однократным обжигом из полуфарфоровых масс, изготавливаемых ОАО «Керамин» (г. Минск).

Синтез нефриттованной глазури осуществлялся на основе поликомпонентной сырьевой композиции, включающей, мас. %: пегматит чупинский (Россия) 6–4; кварцевый песок новоселковский молотый пылевидный (Россия) 20–28; волластонитовый концентрат (Россия) 8–12, циркобит (Италия) 10–12. В качестве постоянных компонентов использовался колеманит (Турция), тальк онотский (Россия), каолин глуховецкий (Украина), глина Гранитик-Веско (Украина) и мел щебекинский (Россия) в примерно одинаковых количествах при общем содержании, составляющем 18%.

Сырьевые компоненты подвергались мокрому помолу в микрошаровой мельнице в течение 30 мин до остатка на сите №0065K в количестве не более 0,5% при влажности 40–42%. Высушенные образцы фарфоровых изделий покрывались методом полива и обжигались в промышленной туннельной печи открытого пламени при температуре 1200°C в течение 18 часов.

Все покрытия характеризовались качественными показателями белизны, блеска и разлива глазурного слоя.

Блеск и белизна покрытий определялись на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2 с использованием в качестве эталона при определении блеска черного увиолевого стекла, белизны – баритовой пластинки. Значения белизны покрытий составляли 77–88%, блеска – 61–75%.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–400°C при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5°C/мин (ГОСТ 27180–86). ТКЛР синтезированных покрытий находился в интервале значений $(57,64–59,56) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Микротвердость глазурей определялась на приборе ПТМ-3М (ЛОМО, Россия) при нагрузке на индентор 100 г с обработкой данных с помощью фотоэлектронного микрометра (ОСБ «Спектр», Россия), осуществляющего автоматический расчет значений микротвердости по размерам диагонали отпечатка, полученного при вдавливании в образец квадратной алмазной пирамидки с углом между гранями 136°. Среднее значение выводилось из десяти параллельных измерений. Микротвердость покрытий составляла 4040–5138 МПа.

Изделия обладали требуемой химической и термической устойчивостью.

Косвенная оценка вязкости глазурей осуществлялась путем определения длины растекания глазурного расплава при нагревании до 1200°C. Эталонном служила глазурь промышленного состава, используемая на ОАО «Керамин», для которой эта длина составляет 35–45 мм. Результаты измерений свидетельствуют о соответствии синтезированных составов требованиям, предъявляемым по этому показателю к покрытиям для санитарных керамических изделий.

Рентгенограммы синтезированных материалов снимались на рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение – $\text{CuK}\alpha$, детектор – сцинтиляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ и накоплением импульсов в шаге в течение 2 с. Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comite on Powder Diffraction Standarts, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker». Установлено, что достаточная степень глушения обусловлена присутствием циркона (ZrSiO_4), а также псевдоволластонита ($\alpha\text{-CaSiO}_3$).

Микроструктура покрытий исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Япония). Изображения получены с реальной поверхности скола образца при увеличении в 100–1000 раз.

Электронно-микроскопическими исследованиями покрытия подтверждено наличие развитой мелкокристаллической структуры с максимальными размерами зерен 6–8 мкм преимущественно неизометричной формы.

Электронно-микроскопическое исследование опытных образцов покрытий, выполненное с помощью сканирующего электронного микроскопа, позволило выявить структурные особенности глазури, ее поверхности, распределение глушащих фаз, степень однородности, морфологию и габитус кристаллов, предположительное количество кристаллической и стекловидной фаз, наличие газовых пузырей, а при исследовании при электронном просвечивающем микроскопе – выявить наличие микронеоднородностей различной природы в стекловидной фазе.

Так, при 100-кратном увеличении на снимке отчетливо видно, что кристаллы глушащей фазы распределены равномерно, группируясь в кольцевидные агрегаты, практически соединяющиеся друг с другом. Визуально определенное относительное содержание кристаллической фазы составляет около 40 %. При 1000-кратном увеличении в агрегатах четко дифференцированы отдельные кристаллы ZrSiO_4 . Газовая фаза также равномерно распределена во всем объеме покрытия, четко видны игольчатые кристаллы волластонита.

Следует отметить, что по сравнению с ранее изученными нами глазурными покрытиями всех систем в данном случае наблюдается более равномерное распределение кристаллов на поверхности, что и способствует обеспечению высокой степени заглушенности и блеска покрытий, что иллюстрирует приведенный рисунок 1.

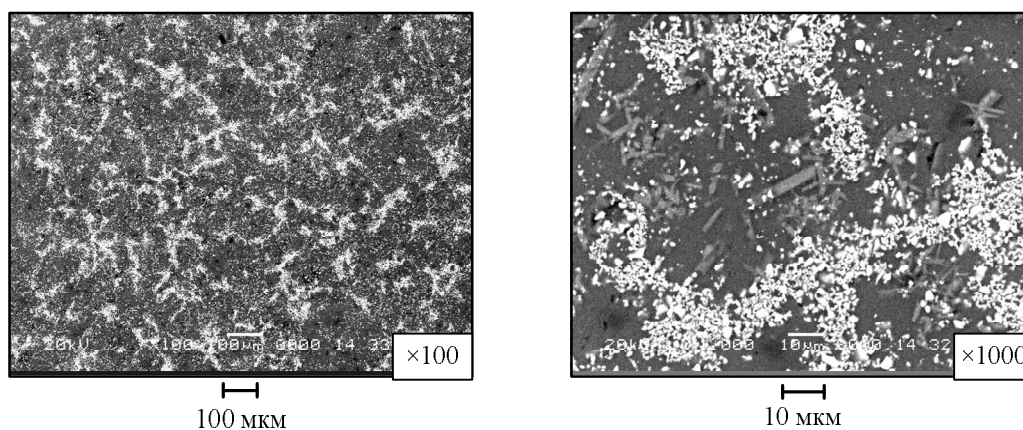


Рисунок 1 – Микрофотографии участка поверхности синтезированной глазури оптимального состава

Разработанное покрытие по сравнению с производственным обладает более высокими показателями: белизна повышена на 3–5%, блеск – на 2–6%, увеличены показатели термостойкости и химической устойчивости.

Повышение качественных характеристик обеспечено за счет введения колеманита и волластонитового концентрата, а также рациональным соотношением компонентов сырьевой глазурной композиции.

Сравнение декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств разработанных покрытий и производственного аналога показало, что по значениям показателя белизны, термостойкости и химической устойчивости разработанная глазурь не отличается, а по блеску и микротвердости превосходит производственную, выгодно отличаясь от них отсутствием в шихтовых композициях чрезвычайно и высоко опасных компонентов (углекислый барий, цинковые белила), без использования которых в составе сырьевых композиций качественные глазурные покрытия в настоящее время не производятся.

УДК 541.182:546.7

Исследование процесса дегидратации полигидратов оксида хрома

Студентка 5 к. гр. 6 ф-та ХТиТ Махрова Е. В.

Научный руководитель – Ещенко Л. С.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Полигидраты оксидов металлов – широко распространенный класс соединений, физические и химические характеристики которых допускают использование их для гибкого управления течения электрочувствительных сред в широком диапазоне изменения внешних параметров (температуры, влажности и т. п.), в качестве сорбентов, неорганических ионитов и т.д. Согласно [1] частицы полигидратов оксидов металлов имеют нанометровые размеры, различаются фазовым составом, формой частиц и обладают специфическими свойствами, отличными от других соединений, способны адсорбировать на поверхности ионы с высокой диэлектрической проницаемостью. В связи с этим особый интерес представляют полигидраты оксида хрома, характеризующиеся разнообразием состава, свойств и содержанием различных форм воды. Согласно [2], применительно к полигидратам оксида хрома различают два типа воды – структурную в форме ОН-групп и неструктурную в виде молекул H_2O , адсорбированных на поверхности, а также межслоевых, локализованных в межслоевом пространстве. Отмечено [3], что неструктурная вода может являться активатором электрореологического эффекта в суспензиях, в которых дисперсной фазой являются полигидраты оксидов металлов. Это позволяет сделать предположение о возможности использования полигидратов оксида хрома в качестве дисперсной фазы электрореологических суспензий (ЭРС).

Исходя из вышесказанного, целью данной работы явилось исследование процесса дегидратации полигидратов оксида хрома, полученных осаждением из раствора сульфата хрома аммиаком. Осаждение проводили из 1 М раствора $Cr_2(SO_4)_3$ 25,5 мас. % раствором NH_3 при рН 9,3 и комнатной температуре. Полученную суспензию подвергали старению при температуре 100°C в течение 16–18 часов. Осадки отделяли на вакуум-фильтре от жидкой фазы, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на SO_4^- и сушили сначала на воздухе, а затем при температуре 70°C до постоянной массы. Термические свойства образца изучали с помощью дифференциально-термического анализа на приборе «Paulik-Paulik-Erdey Q-1500».

Показано, что в результате гидролиза соли хрома в системе соль металла – основание – вода образуются рентгенаморфные осадки, которые остаются аморфными даже после старения при температуре 100 °С в течение 16 – 18 часов. Согласно химическому анализу продукта, высушенного при 70°C до постоянной массы в образце