

**Т.О. ШЕВЧЕНКО**, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.,  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ, Україна

**О.С. МИХАЙЛЮТА**, канд. техн. наук, наук. співроб.,  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ, Україна

**В.В. КОЛЄДА**, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.,  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ, Україна

**В. КИСЛИЧНИЙ**, студент, ДВНЗ «Український державний хіміко-  
технологічний університет», м. Дніпропетровськ, Україна

## **ВПЛИВ РЕЖИМУ ВИПАЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ ГЛАЗУРНИХ ПОКРИТТІВ**

В статті приведені дослідження впливу режимів випалу на структуру та основні технологічні і експлуатаційні властивості глазурей, які використовуються у виробництві санітарної кераміки. Встановлено, що температурно-часові режими випалу дослідних глазурних покриттів з тривалістю перебування в зоні розплавленого стану глазурі 2,5 – 3 години є оптимальними, тому що забезпечують формування щільної структури без пухирців та дефектів, високий блиск, білизну та хімічну стійкість покриттів, що навіть перевищують характеристики глазурованих виробів, випалених в умовах заводу.

В статье приведенные исследования влияния режимов обжига на структуру и основные технологические и эксплуатационные свойства глазурей, которые используются в производстве санитарной керамики. Установлено что температурно-часовые режимы обжига опытных глазурных покрытий с длительностью пребывания в зоне расплавленного состояния глазури 2,5 – 3 часа является оптимальными, потому что обеспечивают формирование плотной структуры без пузырьков и дефектов, высокий блеск бѣлье и химическую стойкость покрытий, которые даже превышают характеристики глазурованных изделий, выжженных в условиях завода.

In the paper are presented investigations of influence burning conditions on the structure and main properties glazes for sanitary wares productions. It has been established that temperature-time burning conditions experimental glaze covers at the smelting state zone 2,2 – 3 hour are optimal, because are provided the formation of the dense structure without defects, high shine, whiteness and chemical resistance covers.

**Постановка задачі досліджень.** Тонкокерамічні вироби покривають глазур'ю з метою підвищення технічних, експлуатаційних та декоративних

властивостей. Використання цінних якостей глазури можливе тільки в тому випадку, коли вона підбирається до конкретних властивостей черепка, на який наноситься. Але навіть при ретельно підбраному складі глазури, може спостерігатися погіршення зовнішнього вигляду виробів та виникнення дефектів. Вказане свідчить про те, що для кожного складу існує оптимальний температурно-часовий режим, якого необхідно дотримуватись для отримання виробів високої якості.

Метою даної роботи явилось визначення оптимального режиму випалу глазурованих санітарних виробів, а в якості об'єкту дослідження було обрано сиру цирконвміщуючу поливу, яка характеризувалась наступними властивостями: залишок на ситі № 0063 – 0,03 %; густина – 1770 кг/м<sup>3</sup>; ТКЛР –  $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

**Описання експерименту та аналіз результатів.** Глазурний шлікер вологістю 40% наносили на висушені керамічні зразки методом пульверизації і випалювали в електричній камерній печі за різними температурно-часовими режимами.

Відомо [1 – 3], що при формуванні склоподібного глазурного покриття на висушеному керамічному виробі відбуваються різні фізико-хімічні процеси як в черепку і глазурному покритті, так і в контактному шарі. Ці процеси дуже складні, але від їх правильного проведення залежить якість глазурного покриття і виробів, що особливо проявляється при однократному випалі санітарної кераміки.

Для вивчення процесів, що відбуваються в дослідній глазури при нагріванні, був проведений її диференціально-термічний аналіз (рис. 1).

Результати аналізу показали наявність ендоефекту при температурах 520 – 575 °С, який може бути пов'язаний з дегідратацією каоліну та модифікаційним перетворенням β-кварцу в α-кварц.

Більш значний ендоефект з максимумом при температурі 780 °С супроводжується значною втратою маси 7,2 % і, вірогідно, обумовлений розкладанням карбонатів кальцію, магнію, барію та тальку, кількість яких в складі поливи більше 20 %.

При подальшому нагріванні до температури 1070 °С проходить поступове розплавлення глазури, а екзоефект при 1130 °С – може характеризувати кристалізацію циркону.

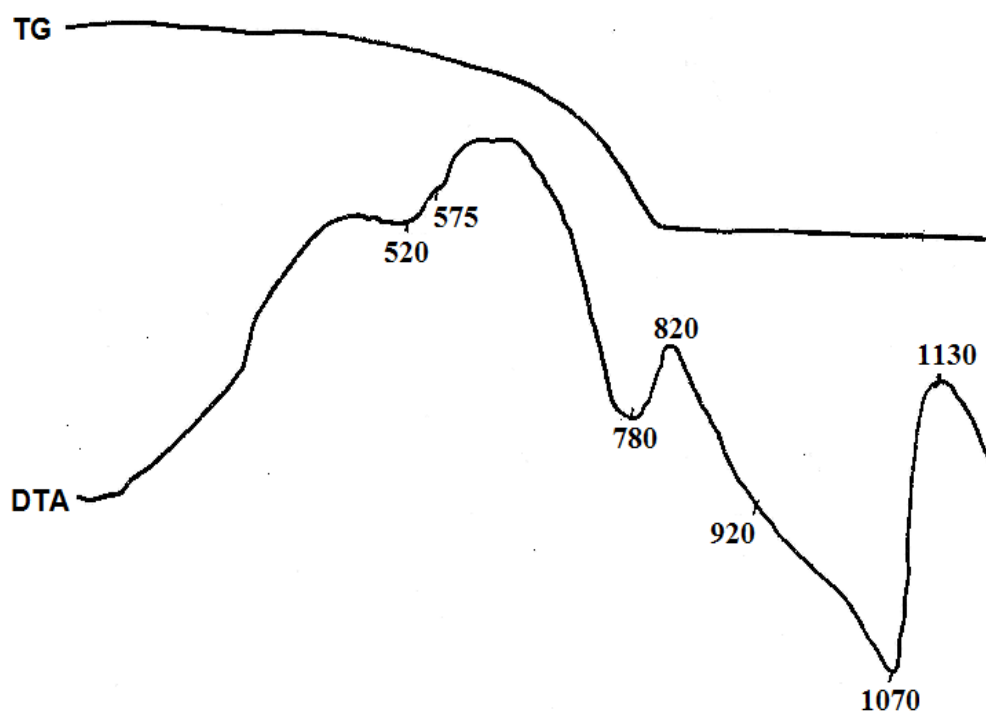


Рис. 1. Криві DTA та TG дослідної сирової цирконової глазурі

Літературні дані [4, 5] свідчать, що заглушеність сирих цирконових полив забезпечується відбиттям світла від кристаликів циркону, які не встигають розчинитися в склоподібному розплаві глазурі під час випалу.

Але їх кількість залежить не тільки від тонкості помелу циркону, його вмісту в складі глазурі та концентрації лужних оксидів, які сприяють утворенню розчинних в розплаві лужних цирконатів, але й тривалості нагріву глазурі від температури появи легкоплавких евтектик ( $\sim 800$  °C) до максимальної температури випалу з урахуванням витримки.

Причому, недовге перебування глазурі при максимальних температурах випалу може не забезпечити проходження всіх необхідних реакцій в глазурному шарі (розкладання компонентів, силікатоутворення, склоутворення, освітлення та ін.), що не дозволить отримати покриття з добрим розливом, без наявності пухирців, наколів.

Дуже довга витримка глазурного покриття в високотемпературному інтервалі випалу сприятиме зниженню в'язкості склорозплаву та підвищенню розчинності в ньому циркону. Це може привести до зменшення заглушеності та білизни покриття.

З метою визначення впливу режиму випалу на властивості глазурі, дослідні зразки випалювали при різних температурно-часових умовах (рис. 2).

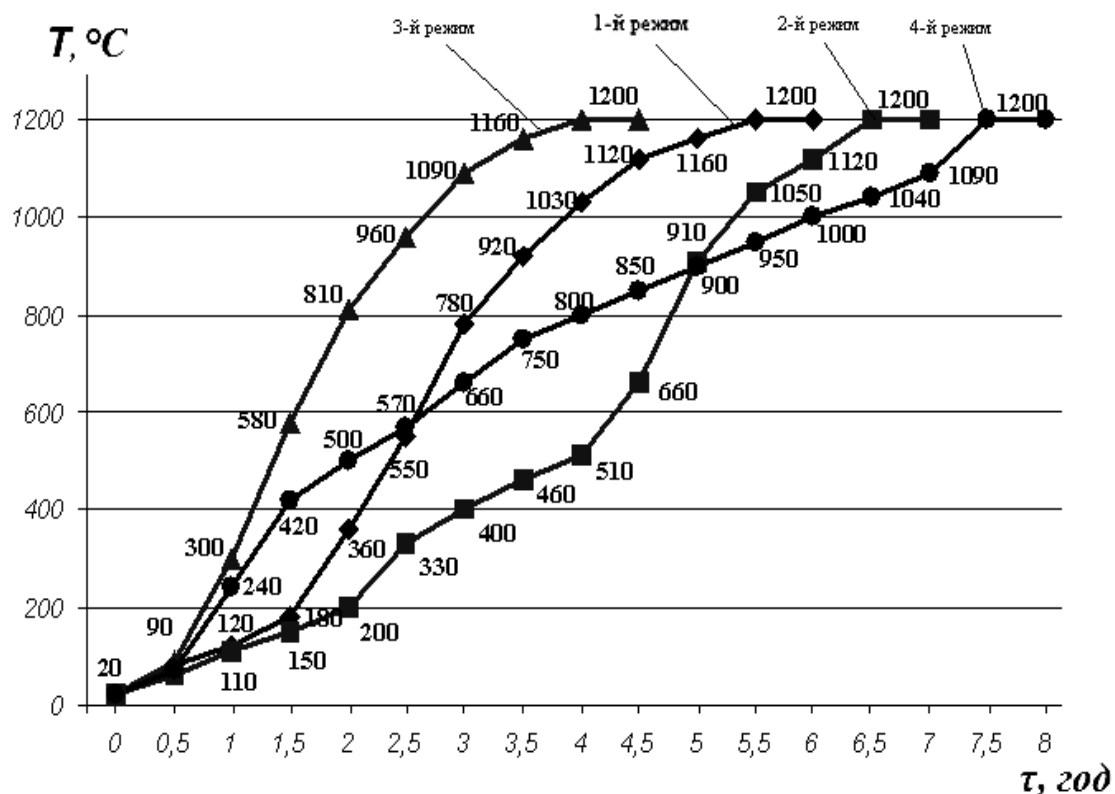


Рис. 2. Температурно-часові режими випалу глазурованих дослідних зразків

Як видно з рис. 2, найбільш швидкий випал характерний для другого (2,25 години перебування від температури 800 до 1200 °C), а найбільш тривалий (4,0 години) – для четвертого режимів.

Для визначення інтенсивності глушіння та наявності в термооброблених глазурях циркону, був зроблений рентгенофазовий аналіз (рис. 3), який показав, що найбільшою інтенсивністю кристалізації циркону характеризується глазур, яка пройшла термообробку за першим і третім режимами тривалістю 3 – 2,5 години.

Найменша інтенсивність ліній, характерних для циркону, відмічена після термообробки за четвертим режимом.

Останнє можна пояснити більшою розчинністю  $ZrSiO_4$  в глазурному розплаві на протязі 4,0 годин, що зменшує кількість кристалічної фази.

Найбільш важливими властивостями глазурних покриттів є в'язкість та поверхневий натяг склорозплаву при температурі випалу, а також білизна, блиск та хімічна стійкість покриттів.

В'язкість розплаву оцінювали довжиною розтікання глазурних кульок по нахиленим під кутом 45° керамічним зразкам (рис. 4).

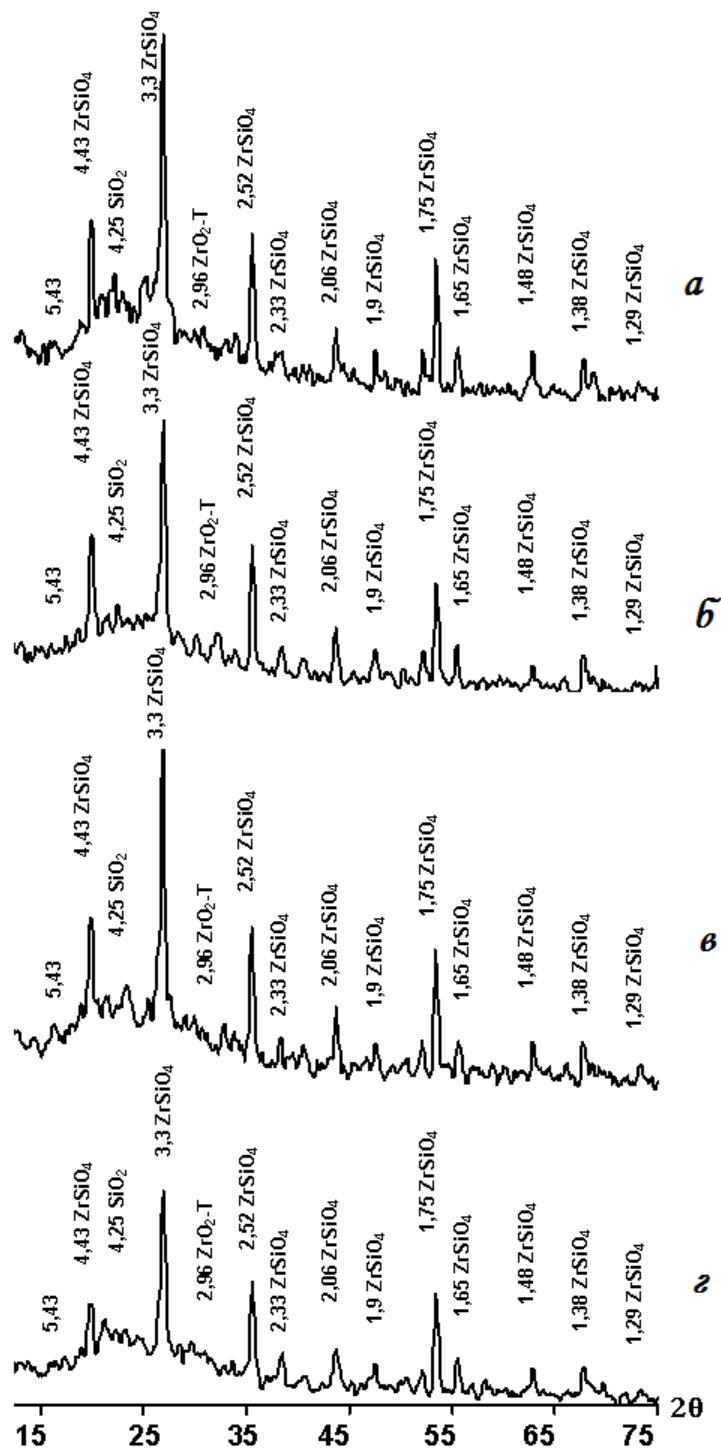


Рис. 3. Рентгенограми цирконової глазурі після випалу за I (а), II (б), III (в) та IV(г) режимами

Як свідчать отримані результати, найбільшу текучість глазурей відмічено для режимів I та III, при реалізації яких термін перебування в зоні температур розплавленого стану глазурі складає 2,5 – 3 години.

Менший термін перебування не забезпечує такої текучості.

При більш тривалому перебуванні глазури в зоні високих температур підвищується розчинність в розплаві циркону і, відповідно, знижується текучість глазури.

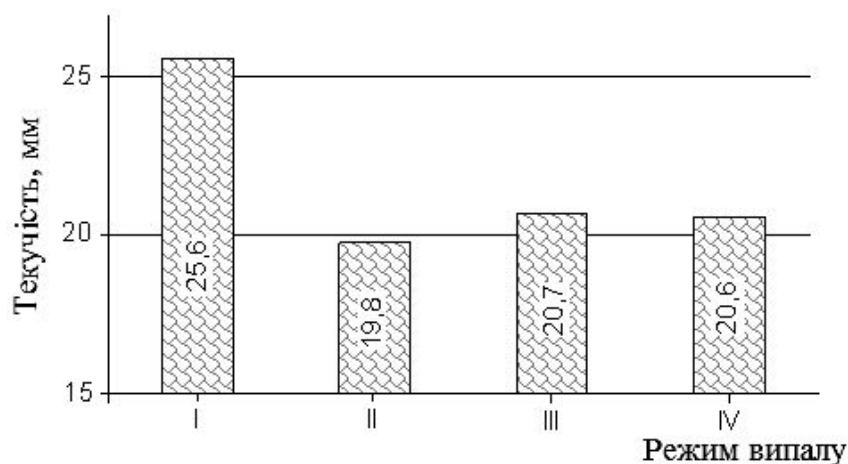


Рис. 4. Текучість глазури при різних режимах випалу

Зміна текучості, в'язкості і поверхневого натягу розплавлених глазурей значною мірою обумовлює формування покриттів та їх якість.

Відомо [6], що в поверхневому шарі склопокриття має більш рівномірну будову, яка змінюється по мірі наближення до поверхні черепка внаслідок проростання глазури кристалами муліту, наявності новоутворень від взаємодії розплаву з матеріалом черепка і проникнення в його пори.

Структуру глибинних шарів глазурей, випалених за різними режимами, було досліджено на оптичному мікроскопі NU-2 у відбитому світлі (рис. 5).

Встановлено, що найбільша однорідність без помітних пухирців, характерна для глазурей, випалених за I та III режимами.

Режим II не забезпечує повного видалення газів, які сприяють утворенню округлих пухирців, наявність котрих після найбільш тривалого випалу можна пояснити перевипалом і частковим скипанням розплаву глазури.

Ці процеси впливають також на оптичні властивості глазурних покриттів, які наведені на рис. 6.

Якщо порівняти оптичні характеристики зразків з тривалістю знаходження їх в межах розплавленого стану глазури при 800 – 1000 °С, то можна зробити висновок, що для дослідної поливи оптимальний час знаходження в визначеній області складає 2,5 – 3,0 години, що підтверджується всіма проведеними дослідженнями (рис. 7).

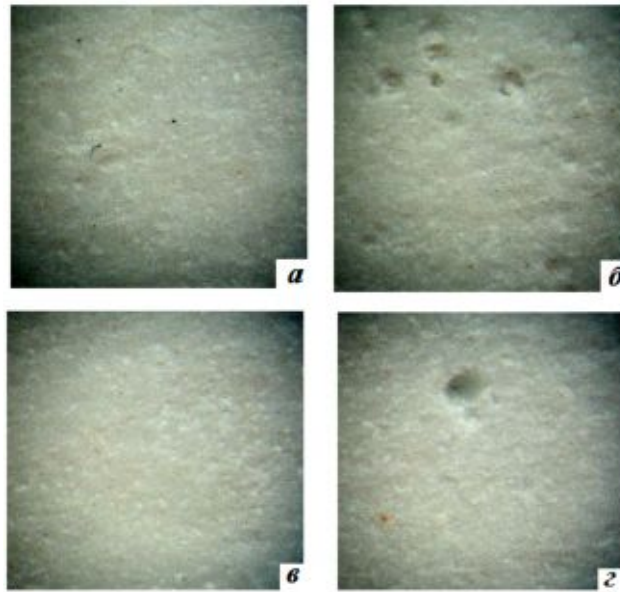
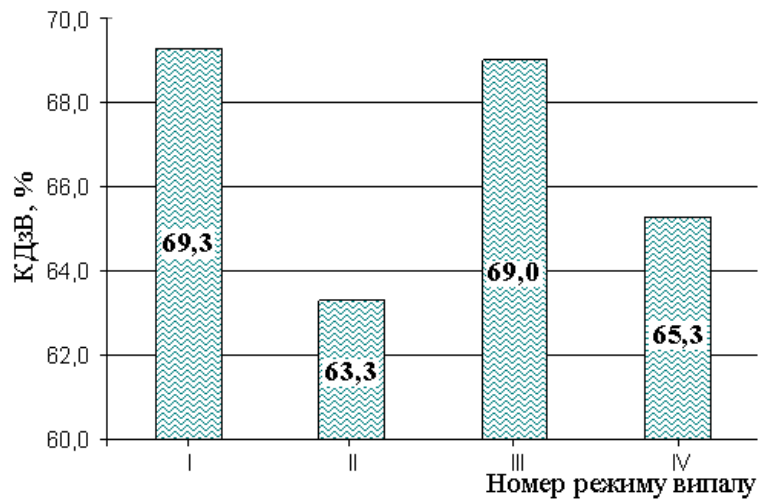
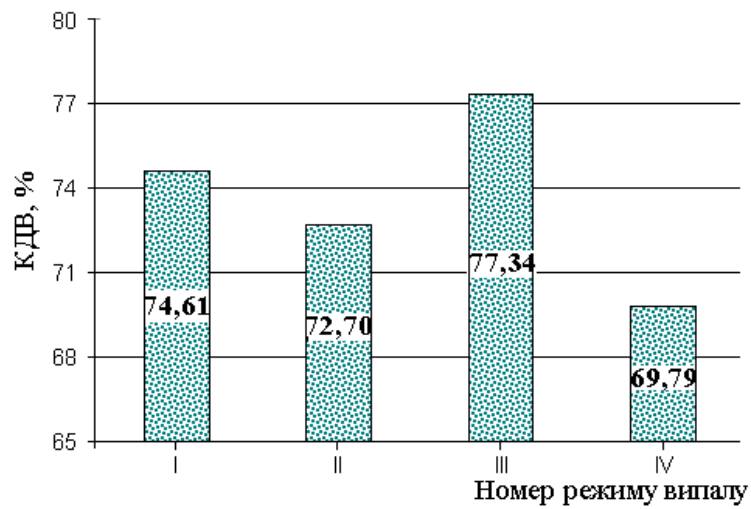


Рис. 5. Мікроструктура дослідних глазурей, випалених за режимами:  
а – I, б – II, в – III, г – IV, збільшення  $\times 80$



а



б

Рис. 6. Залежність блиску (а) та білизни (б) глазурованих зразків від режиму випалу

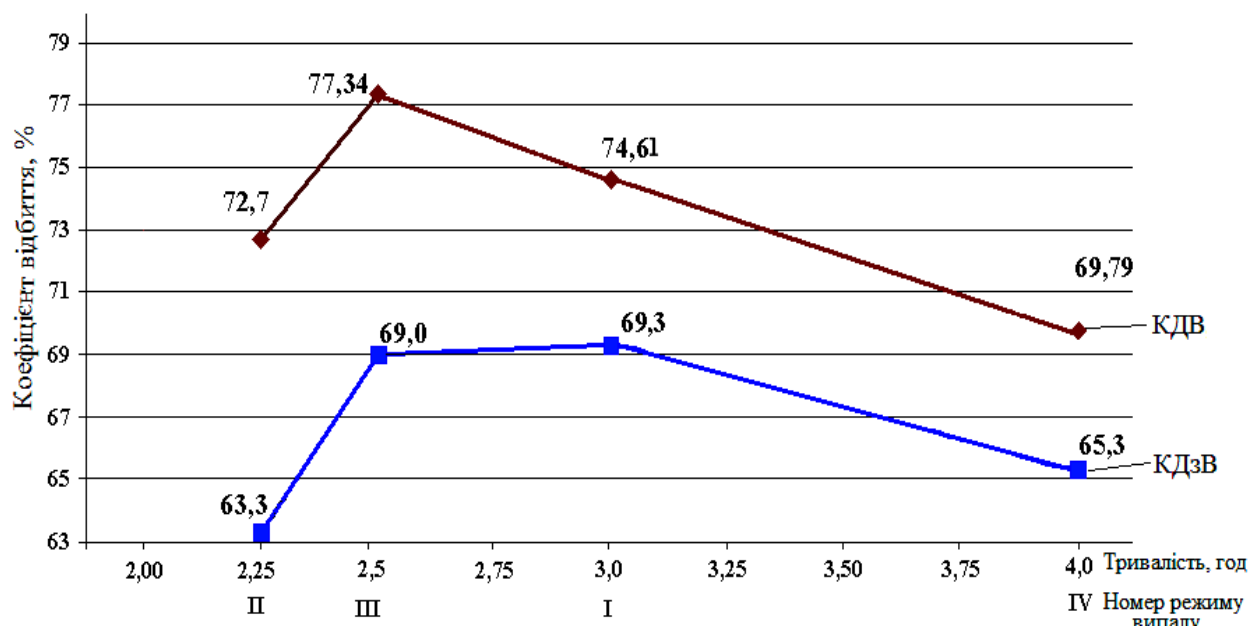


Рис. 7. Вплив режимів випалу на оптичні властивості глазурних покриттів

Зменшення або продовження тривалості витримки знижує оптичні характеристики глазурного шару.

Важливою характеристикою санітарних виробів є їх хімічна стійкість [7], обумовлена умовами експлуатації. Результати визначення кислото-стійкості глазурних покриттів на підставі порівняння значень блиску до і після добової обробки 4 %-ою оцтовою кислотою показали, що найбільші втрати блиску за коефіцієнтом дзеркального відбиття характерні для покриттів, випалених за II (0,9 %) і IV (0,6 %) режимами.

Це співпадає з отриманими раніше результатами визначення структури глазурей та їх властивостей.

### Висновки та рекомендації.

В результаті проведених досліджень можна зробити висновок, що температурно-часові режими випалу дослідних глазурних покриттів з тривалістю перебування в зоні розплавленого стану глазурі 2,5 – 3 години є оптимальними, тому що забезпечують формування щільної структури без пухирців та дефектів, високий блиск, білизну та хімічну стійкість покриттів, що навіть перевищують характеристики глазурованих виробів, випалених в умовах заводу.

Використання цих режимів дозволить зменшити на 2 – 3 години тривалість нагрівання та знизити енергетичні витрати і собівартість санітарних виробів.



**Перелік літератури:** 1. Мороз, И.И. Совершенствование производства фарфоро-фаянсовых изделий / И.И. Мороз, А.И. Сидоренко, Б.И. Мороз. – К.: Техника, 1988. – 272 с. 2. Носова З.А. Глухие циркониевые глазури для санитарно-технических изделий / З.А. Носова, М.Е. Яковлева // Стекло и керамика. – 1953. – № 3. – С. 17 – 18. 3. Носова З.А. Циркониевые глазури / З.А. Носова. – М.: Стройиздат, 1973. – 192 с. 4. Квятковская К.К. Процесс кристаллизации циркона в глазурях / К.К. Квятковская, О.С. Грум-Гржимайло, В.С. Митрохин // Стекло и керамика. – 1974. – № 14. – С. 24 – 25. 5. Крупкин Ю.С. Глушение фарфоровой глазури тонкодисперсным цирконом / Ю.С. Крупкин, Е.Л. Морозова // Исследование керамического сырья и совершенствование технологических процессов в производстве фарфоровых изделий: Рос. конф. 1990 г.: тезисы докл. – М.: 1990. – С. 21 – 27. 6. Тарабина И.В. Структурные особенности легкоплавких нефритованных глазурей / [И.В.Тарабина, А.П.Зубехин, Н.Д.Яценко, В.П.Ратькова] // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: 7 Междунар. конф., 18-21 марта 1998 г.: тезисы докл. – С-Пб., 1998. – С. 280. 7. Воеводин, В.И. Нефритованные глухие глазури для санитарных керамических изделий / В.И. Воеводин // Стекло и керамика. – 2000. – № 7. – С. 23 – 24.

*Надійшла до редколегії 16.09.10*

УДК 546.824-31:66.046.51

**Я.І. ВАХУЛА**, докт. техн. наук, проф., НУ «Львівська політехніка»,  
**Х.С. БЕСАГА**, аспірант, НУ «Львівська політехніка»

## **ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ РОЗЧИНЕННЯ ТА ГІДРОЛІЗУ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ СТАБІЛЬНИХ ТИТАНОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ**

В статті пропонується оптимальний режим розчинення і гідролізу компонентів для одержання високоякісного нанодисперсного порошку титан (IV) оксиду, допованого сіркою (S-TiO<sub>2</sub>). Встановлено оптимальний склад однорідного титановмісного розчину, стабільного в часі.

В статье предлагается оптимальный режим растворения и гидролиза компонентов для получения высококачественного нанодисперсного порошка титан (IV) оксида, допованого серой (S-TiO<sub>2</sub>). Установлен оптимальный состав однородного титансодержащего раствора, стабильного во времени.

The optimal sequence of dissolution and hydrolysis of components for the receipt of high-quality sulphur-doped titanium dioxide nanopowder (S - TiO<sub>2</sub>) has been offered in the article. The optimal composition of stable in time homogeneous titan-containing solution has been set.