

Г.В. ЛІСАЧУК, К.В. ПОДЧАСОВА, Л.О. БЛОСТОЦЬКА, Ю.Д. ТРУСОВА, Л.В. ПАВЛОВА

ЕФЕКТИВНІСТЬ МОДИФІКУЮЧИХ ДОМІШОК В ЕНЕРГОЕКОНОМІЧНИХ НЕФРИТОВАНИХ ПОКРИТТЯХ

Розроблено енергоефективний метод створення нефритованих покриттів шляхом застосування модифікуючих оксидних композицій. Нові високоресурсні покриття володіють підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками. Покриття, які розроблені, є перспективними для фарфорової промисловості та також для виробів технічної кераміки

Ключові слова: модифікуючі оксидні композиції, високоресурсні покриття, фізико-механічні та експлуатаційні характеристики, технічна кераміка.

Разработан энергоэффективный метод создания нефритованных покрытий путем использования модифицирующих оксидных композиций. Новые високоресурсные покрытия обладают повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Разработанные покрытия, перспективны для фарфоровой промышленности, а также для изделий технической керамики.

Ключевые слова: модифицирующие оксидные композиции, високоресурсные покрытия, физико-механические и эксплуатационные характеристики, техническая керамика.

An energy-efficient method of creation of non-frit coating, by using a modified oxide composition has been developed. New coatings have high physico-mechanical and exploitation characteristics. Developed coatings are perspective for porcelain industry and also for manufacturing of technical ceramics.

Keywords: modified oxide composition, coatings have high, physico-mechanical and exploitation characteristics, technical ceramics.

Вступ. Найбільш економічним видом поливних покриттів є нефритовані покриття, у виробництві яких відсутні затрати на попереднє виготовлення фрити.

Традиційно, нефритовані покриття застосовуються для нанесення на фарфорові, напівфарфорові вироби, а також вироби технічної кераміки, технологія одержання яких передбачає високі (1250–1350 °C) температури формування та подовжені режими випалу (більше 18–36 годин). Останнім часом є актуальним використання нефритованих складів покриттів, що призначені для кераміки, які виробляються за низькотемпературними (1150–1200 °C) швидкісними режимами випалу (9–18 год.).

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Відомо, що покриття по кераміці, які отримані на основі нефритованих полив, представляють собою склоподібний шар та до них можна застосовувати відомі положення склоподібного стану [1]. Так, при випалюванні сирі поливи безпосередньо на поверхні керамічного черепка протікають наступні процеси:

- термічне розкладання;
- поліморфні або модифікаційні перетворення;
- процеси розчинення твердих часток в розплаві, які утворюються в процесі термообробки;
- хімічна взаємодія між компонентами суміші;
- процеси, що відбуваються на межі розділу твердої і рідкої фази;
- утворення нових кристалічних сполук.

Необхідно відмітити, що перелічені стадії в повній мірі реалізуються в умовах тривалої (більш 24 годин) і високотемпературній (більш 1300 °C) термообробки із сталим тепловим потоком.

Для низькотемпературних полив утворення склокристалічної структури нефритованих покриттів є досить проблематичною. В роботі [2] показано, що на перший план виступають процеси взаємодії наповнювачів з матричним розплавом, з подальшою можливістю фазоутворення.

Абсолютною більшістю досліджень [3,4] встановлено, що факторами, які визначають умови

отримання склокристалічних полив є: оптимальні режими випалювання, наявність попереднього ліквідаційного розподілу склофази, а також присутність модифікаторів (інтенсифікаторів кристалізації).

Механізм утворення склокристалічних полив, складається з трьох послідовних стадій. Перша стадія – ліквідаційний фазовий розподіл скла, коли поливне скло розподіляється на області, збагачені фазоутворюючими оксидами, та області з підвищеним вмістом оксидів-склоутворювачів. На другій стадії відбувається утворення сиботаксичних груп в областях, які за хімічним складом відповідають складу кристалічної фази. На третій стадії синтезуються центри кристалізації та відбувається зростання новоутворених кристалів [5].

Більшість дослідників відзначає, що перспективним є синтез полив, оснований на принципі перенасичення складу поливи оксидами TiO_2 , ZrO_2 , MgO , SnO_2 та інших, які в залежності від температури випалювання та ступеню перенасичення забезпечують виділення на поверхні покриття кристалів різних розмірів та форм. В роботі [6] відзначається, що оптимальний розмір кристалів у покриттях не повинен перевищувати 2 мкм. Це забезпечується великою здатністю їх до спонтанної кристалізації і малою швидкістю росту кристалів.

Авторами [7] розглянута можливість застосування оксидів TiO_2 при розробці складів мас тілітової кераміки зі зниженою температурою синтезу. Вироби володіють високими експлуатаційними показниками.

В статті [8] застосовують оксиди стануму та титану для отримання плівок, які надають керамічним матеріалам напівпровідникові властивості. В роботі [9], були розглянуті плівки оксидів стануму та титану, які забезпечують високу фотокаталітичну активність.

Мета та задачі дослідження. Мета даної роботи полягає у дослідженні процесу фазоутворення при випалі низькотемпературного нефритованого покриття, до складу якого входять модифікуючі оксидні композиції $TiO_2 - SnO_2$.

Задачею досліджень є:

– дослідити вплив взаємозаміни компонентів оксидних композицій на показники експлуатаційних властивостей покриттів;

– із залученням повного факторного експерименту розбити хімічний склад покриттів та встановити температурні умови їх одержання;

– дослідити структуру та фазовий склад новітніх покриттів.

Експериментальна частина. Склокристалічні покриття по кераміці частіше за все представлені поліфазними структурами з розміром часток, які досягають 100 мкм [10].

Для одержання тонкокристалічних покриттів нами була обрана оксидна композиція $TiO_2 - SnO_2$, дослідження якої ґрунтуються на таких передумовах:

– обрані оксиди мають однакову кристалічну структуру тетрагональної сингонії, близькі значення радіусів іонів (за Полінгом, $TiO_2 - 0,068$ нм, $SnO_2 - 0,071$ нм) та молярних об'ємів;

– обидва оксиди здатні протистояти твердо- і рідкофазній дифузійним реакціям корозії та окисненню при високих температурах;

– система $TiO_2 - SnO_2$ є майже повністю змішуваною і в ній не спостерігається утворення сполук, що зумовлено кристалохімічною будовою оксидів та координаційним числом (4 і 3 для TiO_2 та 4 і 2 для SnO_2).

Для визначення впливу хімічного складу та температури випалу на властивості покриттів нами проведений повний факторний експеримент. Були розглянуті два головних змінних фактори, які чинять найбільший вплив на мікрокристалізацію – вміст компонентів (фактор хімічного складу X_1) та температура термообробки (фактор температури X_2). Було використано взаємозаміну каситериту SnO_2 на оксид титану. Така взаємозаміна розглядалася, виходячи з припущення, що SnO_2 не впливатиме на синтез кристалічних фаз в покриттях. Вміст змінювався в межах від 0 до 15 мас. % із кроком 5%, а температура термообробки – 1150 °С до 1200 °С із кроком 50 °С. При цьому були взяті до уваги склади, які містили максимальну кількість взаємозамінних оксидів (15 мас. %) і мінімальну їх кількість (5 мас. %).

Факторний простір спланованого експерименту наведений на рис. 1.

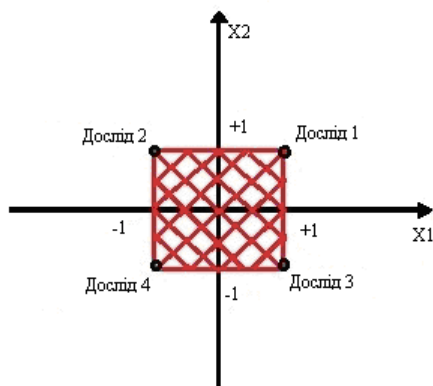


Рис. 1 – Область факторного простору повного факторного експерименту

Відгуками в даному експерименті служили такі властивості покриттів, як мікротвердість, кислотостійкість і термічна стійкість.

План-матриця експерименту з факторами в кодованому та натуральному вигляді наведений в табл. 1.

Таблиця 1 – План-матриця експерименту

№ досліду	Фактори в кодованому вигляді		Фактори в натуральному вигляді	
	x_1	x_2	X_1 вміст TiO_2 , мас. %	X_2 температура випалу, °С
1	+	+	15	1200
2	-	+	5	1200
3	+	-	15	1150
4	-	-	5	1150

В даному експерименті отримано лінійну модель у вигляді рівняння регресії такого загального вигляду:

$$y = b_0 + \sum_{i=0}^n b_i x_i, \quad (1)$$

де y – відгук (властивість покриттів);

x – коефіцієнти рівняння регресії;

n – фактори.

Рівняння регресії для властивостей покриттів становить:

Мікротвердість, МПа. $y = 96,8 - 2,9x_1 + 2,85x_2 + 2,9x_1x_2$

Кислотостійкість, %. $y = 7125 - 75x_1 - 925x_2$

Хімічний склад і комплекс прогнозованих властивостей покриття може бути оцінений за значеннями розрахованих показників приведені у табл. 2.

Сумісний розгляд отриманих залежностей показало, що оптимальною областю значень вище вказаних факторів є межі вмісту оксиду титану в 10–15 %, а SnO_2 15 %, при температурі випалу 1150–1170 °С.

На основі розрахованого хімічного складу був сформований шихтовий склад нефритованих полив, в якому використані, як природні сировинні матеріали – граніт Долінський, пісок кварцовий, каолін Проснянівський, так і модифікуючі оксидні композиції – TiO_2 та SnO_2 .

Даний склад забезпечує розвиток метастабільної ліквіції та низькотемпературне утворення кристалічних фаз з великою швидкістю зародження, в результаті чого формується дрібнокристалічна структура покриття.

На покриттях, які випалені при занижених (1150–1200 °С) температурах, було проведено вивчення їх властивостей згідно з ГОСТ 27180–2001:

Мікротвердість, МПа	
1150 °С.....	6000 – 7800
1200 °С.....	6500 – 8000
Кислотостійкість, %	
1150 °С.....	88,1
1200 °С.....	99,8
Термостійкість, цикл.....	>10

Таблиця 2 – Хімічний склад та властивості скло матриць

Шифр	Вміст, мас. %										Показники властивостей				Структурні коефіцієнти	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SnO ₂	TiO ₂	ПКЛР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	Логарифм в'язкості, lg η	Поверхневий натяг, σ · 10 ³ Н/м	Модуль пружності, МПа	f _{Si}	K _{кр}	
1	51	15	4,5	2,5	1,5	2	3,5	5	15	5,77	2,28	305,38	95,6	0,30	7,28	
2	51	15	4,5	2,5	1,5	2	3,5	15	5	5,41	2,99	310,90	95,6	0,32	6,74	
3	51	15	4,5	2,5	1,5	2	3,5	15	15	5,88	1,54	309,57	95,6	0,28	7,08	
4	51	15	4,5	2,5	1,5	2	3,5	5	5	5,32	3,64	306,70	95,6	0,34	6,94	

За допомогою методу РФА отримані відомості про фазовий склад покриття, наведений на рис. 2. Дослідження фазового складу показало наявність кристалізації касітериту, рутилу та твердих розчинів аносівіту [5].

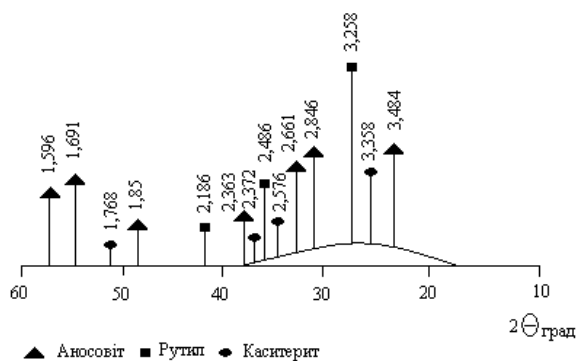


Рис. 2 – Штрих-рентгенограма покриття №3

Петрографічні дослідження показали, що різниця структур склокристалічних покриттів в залежності від вмісту оксидів титану та стануму чітко виявлялася у фазовому складі покриттів, випалених у температурному інтервалі 1150 – 1200 °С.

При термообробці покриттів при 1150 °С в інтервалі концентрацій кожного з оксидів TiO₂ і SnO₂ 5 мас. % характер покриттів є грубокристалічним. Покриття складається з безбарвної прозорої ізотропної речовини з показником світлозаломлення $N_{\text{сум}} = 1,525 \pm 0,003$, в якому спостерігаються відносно рівномірно розподілені вclusions з розмірами окремих елементів від крапкових до 20 мкм. Найяскравішою фазою за показником світлозаломлення є касітерит, поряд із зернами кварцу та рутилу.

Результати дослідження закристалізованих при 1150 °С покриттів із вмістом як TiO₂ так і SnO₂ 10–15 мас.% показують радикальну зміну характеру кристалізації покриттів. Вони відрізняються однорідністю тонкої «ситальної» кристалізації з рівномірним розподілом елементів по всьому об'єму. Показник світлозаломлення дещо підвищується – $N_{\text{сум}} = 1,540 \pm 0,003$, розмір включень не перевищує 2 мкм.

Фазовий склад зразків вміщує:

Склофаза..... 60–65%
Касітерит..... 15 %

Рутил..... 15 %
Аносівіт..... 2–3 %

В наявності у фазовому складі нефритованих покриттів висотемпературного аносівіту, підвищує їх експлуатаційні властивості, а саме здатність вистояти термічні, хімічні та механічні навантаження в процесі експлуатації, згідно вимогам ДСТУ Б В.2.5–12–98.

Висновки.

- В ході проведених досліджень встановлено ефективність застосування, в якості фазоутворюючих та модифікуючих компонентів, оксидних композицій TiO₂–SnO₂.
- За результатами повного факторного експерименту визначен хімічний склад, оптимальна кількість модифікуючих домішок та встановлено температурні вимоги отримання (1150–1200 °С) енергоекономічного нефритованого покриття.
- Встановлено, що стимулятором тонкої (менше 2 мкм) рівномірної кристалізації є оксид стануму, який забезпечує вимоги отримання покриття заданого фазового складу.
- Рентгенофазовим методом ідентифіцирована фаза висотемпературного аносівіту, який забезпечує покриттям додатковий ресурс.

Список літератури

- Лисачук Г.В. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая [и др.] // ред. Г.В. Лисачука. – НТУ «ХПИ». – 2008. – 480 с.
- Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / П.Д. Саркисов. – М.: РХТУ, 1997. – 218 с.
- Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И.А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
- Левицкий И.А. Оптимизация состава фритованного компонента сырьевой композиции износостойких покрытий / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, В.Г. Лугин [и др.] // Стекло и керамика. – 2010. – №9. – С. 29–32.
- Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCDPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). – 1985. – 1856 p.
- Шиманская А.Н. Особенности формирования титансодержащих глазурных покрытий плиток для полов / А.Н. Шиманская, И.А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2016. – №3. – С. 24–30.
- Рыщенко М.И. Перспективность использования титановой керамики при изготовлении химической аппаратуры / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, М.Ю. Лисюткина [и др.] // Будівельні матеріали і виробн. – 2015. – №4. – С. 70–73
- Берсирова О.Л. Тонкие пленки оксидов титана и олова и полупроводниковые структуры на их основе, полученные

- пиролитической пульверизацией: изготовление, характеристика и коррозионные свойства / *О.Л. Берсирова, Л.И. Брук, А.И. Дуксар [и др.]* // Электронная обработка материалов. – 2007. – №6. – С. 40–49.
- Jing Shang Structure and photocatalytic performances of glass/SnO₂/TiO₂ interface composite film / *Jing Shang, Wenqing Yao, Yongfa Zhu, Nianzu Wu* // Applied Catalysis A: General 257. – 2004. – P. 25–32.
 - Саркисов П.Д. Стеклокристаллические материалы в структуре современного материаловедения / *П.Д. Саркисов, Н.Ю. Михайленко, Л.А. Орлова* // Стекло и керамика. – 2003. – №9. – С. 8–13.
 - Lisachuk, G., Rishchenko M.I., Bilostotska L.A. Steklokristalicheskie pokritija po keramike: monografija [Glass-ceramic coatings on ceramics: monograph] Kharkov, NTU "KhPI", 2008, 480 p.
 - Sarkisov P.D. Napravlenaja kristalizacija ctekla – osnova poluchenija mnogofunkcionalnih syeklokristalicheskikh materialov [Directional crystallization of glass - the basis for production of multifunctional glass-ceramic materials] Moscow: RChTU, 1997, 218 p.
 - Levizkiy I.A. Legkoplavkie glazuri dlja oblizovochnoy i bitovoy keramiki [Fusible glazes for ceramic tiles and household]. Minsk, BNTU, 1999, 396 p.
 - Levizkiy I.A., Baranzeva S.E., Lugin V.G. Optimizacija sostava fritovanogo komponenta sirevoy kompozicii iznosostoykih pokritiy [Optimization of fritted component feedstock composition wear-resistant coatings] Glass and ceramics, 2010, no.9, pp. 29–32.
 - Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCDPDS (Intern. Centr. Diff. Data), 1985, 1856 p.
 - Shimanskaja A.N., Levizkiy I.A. Osobennosty formirovanija titansodergzashchih pokritiy plitok dlja polov [Features of formation of titanium glaze coating floor tiles] Steklo i keramika [Glass and ceramics], 2016, no.3, pp. 24–30.
 - Rishchenko M.I., Fedorenko E.Y., Lisutkina M.Y. Perspektivnost ispolzovania tialitvoi keramiki pri izgotovlenii himicheskoi apparaturi [The prospect of using violet ceramic in the manufacture of chemical apparatus] Budivelni materiali i virobi [Building materials and products], 2015, no.4, pp. 70–73.
 - Bersirova O.L., Bрук L.I., Dikusar A.I. Tonkie plenki oksidov titana i olova i poluprovodnikovie strukturi na ih osnove, poluchenie piroliticheskoy pulverizaziey: izgotovlenie, harakterizacija i korozionie svoystva [Thin films of titanium oxide and tin and semiconducting structures based on their received pyrolytic spraying: fabrication, characterization and corrosion properties] Elektronnaja obrabotka materialov [Electronic processing of materials], 2007, no.6, pp. 40–49.
 - Shang J., Wenqing Y., Nianzu W. Structure and photocatalytic performances of glass/SnO₂/TiO₂ interface composite film Applied Catalysis A: General 257, 2004, pp. 25–32.
 - Sarkisov P.D., Mihaylenko N.Y., Orlova L.A. Steklokristalicheskie materiali v strukture sovremennogo materialovedenija [Glass-ceramic materials in the structure of modern materials] Steklo i keramika [Glass and ceramics], 2003, no.9, pp. 8–13.

Надійшла (received) 20.06.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Ефективність модифікуючих домішок в енергоекономічних нефритованих покриттях / Г.В. Лісачук, К.В. Подчасова, Л.О. Білостоцька, Ю.Д. Трусова, Л.В. Павлова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 117-121. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Эффективность модифицирующих добавок в энергоэкономичных нефритованных покрытиях / Г.В. Лисачук, К.В. Подчасова, Л.О. Белостоцкая, Ю.Д. Трусова, Л.В. Павлова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 117-121. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Efficiency of modifying additives in energy efficient non-fritting coatings / G.V. Lisachuk, K.V. Podchasova, L.O. Belostozkaya, Yu.D. Trusova, L.V. Pavlova // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov : NTU "KhPI", 2016.– № 22 (1194)– P. 117-121. – Bibliogr.: 10. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Лісачук Георгій Вікторович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; керівник науково-дослідною частиною; тел. 050-301-21-93; e-mail: lisachuk@khpі.kharkov.ua.

Лісачук Георгій Вікторович – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; руководитель научно-исследовательской части; тел. 050-301-21-93; e-mail: lisachuk@khpі.kharkov.ua.

Lisachuk Georgy Viktorovich – Doctor of technical sciences, professor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», professor the department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, Head of the research part, tel.: 050-301-21-93, e-mail: lisachuk@khpі.kharkov.ua.

Подчасова Катерина Володимирівна – молодший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел. 050-943-90-67, e-mail: tripodkat@ukr.net.

Подчасова Екатерина Владимировна – младший научный сотрудник, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел. 050-943-90-67, e-mail: tripodkat@ukr.net.

Podchasova Katerina Volodimirovna – Junior Researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», The department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, tel.: 050-943-90-67, e-mail:

tripodkat@ukr.net.

Білостоцька Любов Олександрівна – старший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел. 068-892-23-86, e-mail: tyud48@ukr.net.

Белостоцкая Любовь Александровна – старший научный сотрудник, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел. 068-892-23-86, e-mail: tyud48@ukr.net.

Bilostotska Lubov Oleksandrivna – Senior Researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», The department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, tel.: 068-892-23-86, e-mail: tyud48@ukr.net.

Трусова Юлія Дмитрівна – старший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел. 050-300-02-76, e-mail: trusova-y@ukr.net.

Трусова Юлия Дмитриевна – старший научный сотрудник, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел. 050-300-02-76, e-mail: trusova-y@ukr.net.

Trusova Yulia Dmitrivna – Senior Researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», The department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, tel.: 050-300-02-76, e-mail: trusova-y@ukr.net.

Павлова Людмила Василівна – науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел. 095-883-62-47.

Павлова Людмила Васильевна – научный сотрудник, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел. 095-883-62-47.

Pavlova Ludmila Vasilivna – Senior Researcher, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», The department of engineering ceramics, refractories, glass and enamel, tel.: 095-883-62-47.