

УДК 666.295

Н. М. Бобкова, Г. Я. Миненкова,  
В. Н. Станишевский, Е. М. Дятлова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
МАТОВЫХ НЕФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ  
С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

С целью синтеза матовых нефриттованных глазурей с небольшой температурой плавления изучалась высококальциевая область системы датолитовый концентрат — кварцевый песок — перлит с постоянно вводимыми добавками каолина и стеклобоя, в которой возможно получение глазурных покрытий такого типа [1, 2]. Исследованная область ограничена массовой долей датолитового концентрата 44—71, песка — 2—29, перлита — 11—38 %. Доля вводимых каолина и стеклобоя составляла 7 и 9 % соответственно.

Использование математического метода планирования эксперимента по симплекс-решетчатым планам Г. Шеффе позволяет с помощью небольшого числа опытов и несложных формул установить зависимость свойств глазурных покрытий от их состава [3—5]. При этом экспериментальные точки представляют собой  $\{q, n\}$  решетку на  $(q-1)$ -мерном симплексе, где  $q$  — число компонентов смеси с переменным содержанием,  $n$  — степень полинома.

Записав координаты точек симплексной решетки, получили матрицу планирования (см. таблицу). В таблице  $X_1, X_2, X_3$  — массовая доля  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  перлита, датолитового концентрата, песка соответственно,  $Y$  — обозначение свойств смесей соответствующих составов. Индексы у показателей свойств смесей указывают на относительное содержание компонентов в смеси. Средние значения  $\bar{Y}_1$  и  $\bar{Y}_2$  выходных параметров  $Y_1$  (температурный коэффициент линейного расширения — ТКЛР, град<sup>-1</sup>) и  $Y_2$  (тем-

Матрица планирования и значения выходных параметров

Номер состава смеси	Массовая доля компонентов, доли единицы			Обозначение и средние значения выходных параметров		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y$	$\bar{Y}_1$	$\bar{Y}_2$
1	1	0	0	$Y_1$	59,75	970
2	0	1	0	$Y_2$	60,79	978
3	0	0	1	$Y_3$	88,83	1000
4	0,67	0,33	0	$Y_{112}$	57,96	968
5	0,33	0,67	0	$Y_{122}$	59,77	980
6	0	0,67	0,33	$Y_{223}$	73,79	990
7	0	0,33	0,67	$Y_{233}$	82,20	1012
8	0,67	0	0,33	$Y_{113}$	59,79	985
9	0,33	0	0,67	$Y_{133}$	73,28	995
10	0,33	0,33	0,33	$Y_{123}$	64,69	973
11	0,59	0,30	0,11	$Y_{11}$	58,20	952,5
12	0,41	0,30	0,29	$Y_{12}$	60,54	968,5
13	0,27	0,30	0,43	$Y_{13}$	65,40	981,5
14	0,20	0,30	0,50	$Y_{14}$	70,30	989
15	0,08	0,30	0,62	$Y_{15}$	78,80	996,5
16	0	0,30	0,70	$Y_{16}$	84,00	1012,5

пература начала растекания, °С) получены экспериментально для 10 основных и 6 контрольных составов смесей.

Симметричная решетка {3, 3} позволяет получить математическую модель в виде приведенного полинома третьего порядка вида

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \\ + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \gamma_{12} X_1 X_2 (X_1 - X_2) + \gamma_{13} X_1 X_3 (X_1 - X_3) + \\ + \gamma_{23} X_2 X_3 (X_2 - X_3).$$

На основании найденных экспериментально значений выбранных параметров рассчитали коэффициенты полинома. Подставив значения коэффициентов в приведенный полином, получили исходные уравнения для определения  $Y_1$  и  $Y_2$ :

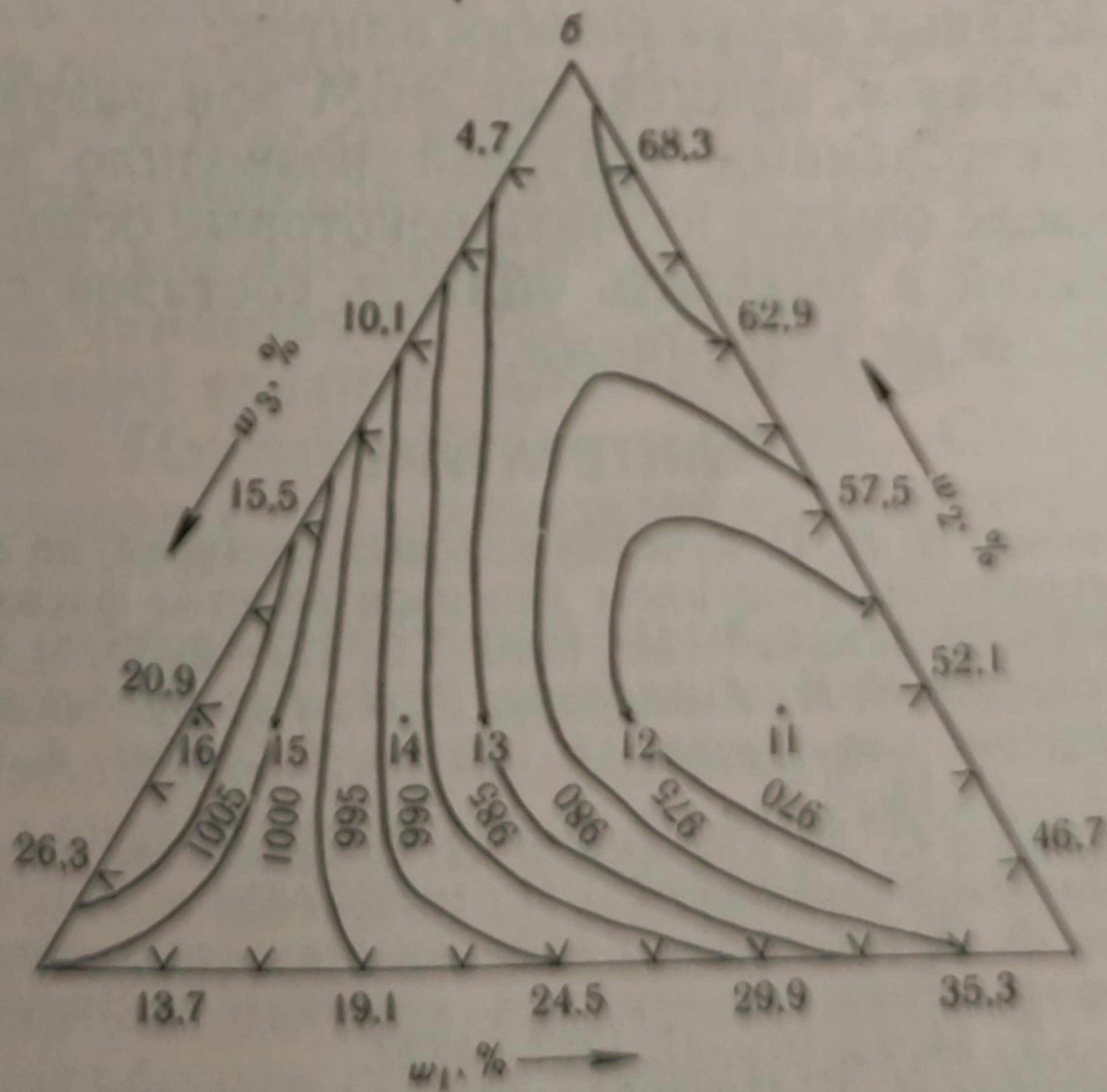
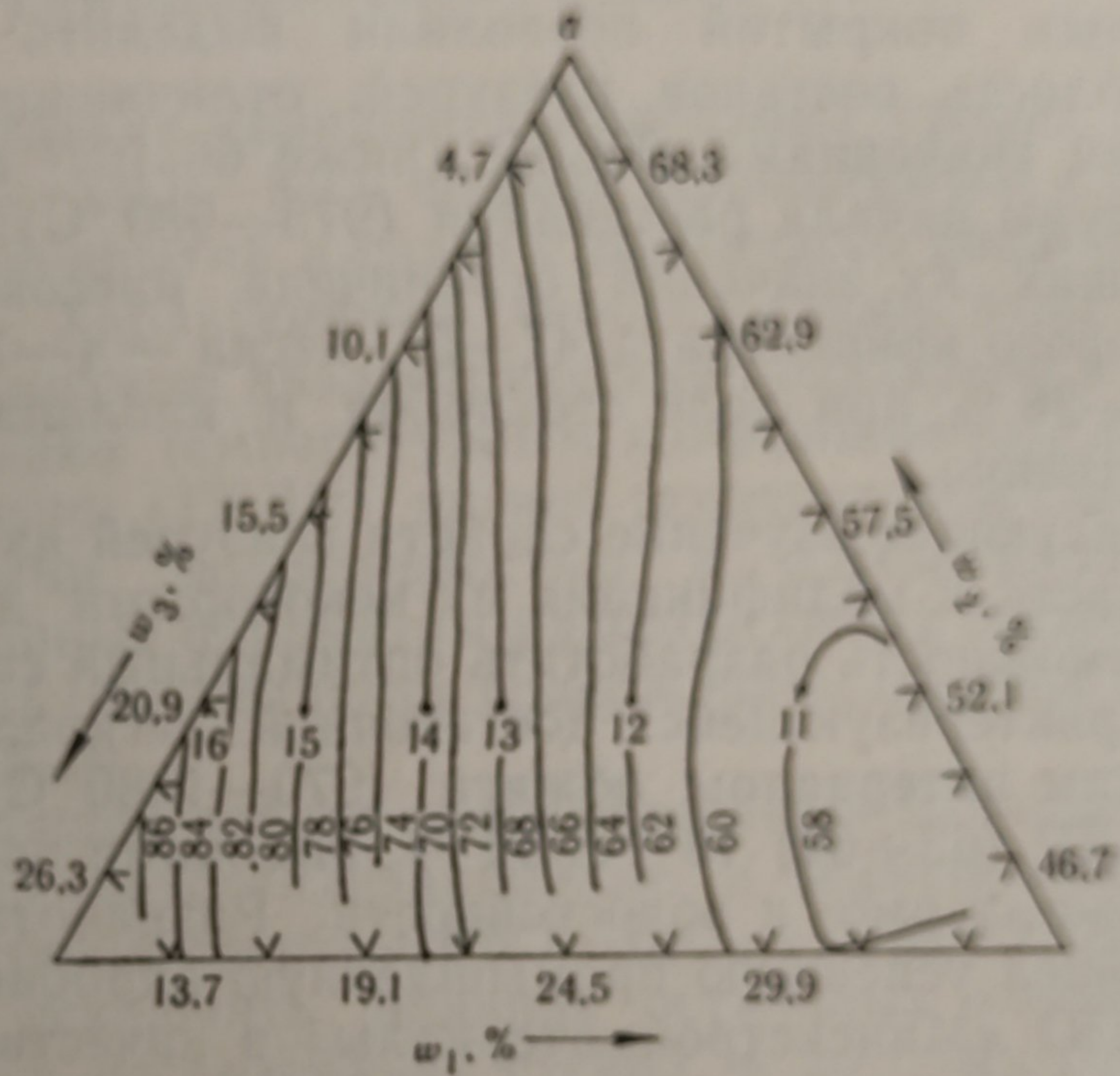
$$\begin{aligned}
Y_1 &= 59,75X_1 + 60,79X_2 + 88,83X_3 - 6,32X_1X_2 - \\
&- 34,89X_1X_3 + 14,32X_2X_3 - 57,04X_1X_2X_3 - 9,88X_1X_2(X_1 - \\
&- X_2) - 25,63X_1X_3(X_1 - X_3) + 6,32X_2X_3(X_2 - X_3); \\
Y_2 &= 970X_1 + 978X_2 + 1000X_3 + 22,5X_1X_3 + 54X_2X_3 - \\
&- 99X_2X_3(X_2 - X_3) - 63X_1X_2(X_1 - X_2) - 490,5X_1X_2X_3.
\end{aligned}$$

По данным уравнениям составили программу на языке Фортран-4 и, реализовав план на ЭВМ ЕС-1020, произвели статистическую обработку результатов. Проверка воспроизводимости процесса по критерию Кохрена ( $G$ ) на шести контрольных составах ( $G_1=0,35$  (при  $n=6$ ,  $m=6$ ,  $f=5$ )  $< G_{\text{табл}}=0,45$  и  $G_2=0,54$  (при  $n=5$ ,  $m=2$ ,  $f=1$ )  $< G_{\text{табл}}=0,84$ ) показала, что для выбранного уровня значимости  $p=0,05$  дисперсии однородны, а процесс воспроизводим. Математическая модель адекватно описывает результаты эксперимента, так как  $t_{\text{эксп}}$ , распределенная по закону Стьюдента, для всех контрольных составов меньше  $t_{\text{табл}}=2,57$  для  $Y_1$  и  $12,71$  для  $Y_2$  [3, 6].

По полученным положительным корням уравнений (более 100 для каждого уравнения) были построены кривые постоянных значений ТКЛР и температуры начала растекания в исследуемой системе (см. рисунок). Как видно из рисунка, по мере удаления состава глазури из области, обогащенной перлитом (плавнем), в область с повышенной массовой долей песка температура начала растекания глазури повышается, что вполне закономерно. Подобная зависимость от состава наблюдается и для ТКЛР покрытий, значения которого практически не зависят от массовой доли датолитового концентрата. Последнее объясняется, очевидно, тем, что влияние на ТКЛР входящих в состав датолита оксидов бора и кальция, которые в отдельности активно воздействуют на ТКЛР в противоположных направлениях, в данном случае взаимно компенсируется.

В то же время наблюдается значительное повышение ТКЛР глазури при увеличении в их составе доли песка за счет перлита. Проведение дополнительных опытов с составами 11—16 с постоянной долей датолитового концентрата, равной 52 %, показало следующее. При переходе от состава 11 к составу 16 повышается матовость покрытий (в 3 раза снижается блеск), что может быть обусловлено либо увеличением содержания кристаллической фазы, либо ростом кристаллов. Рентгенофазовый

анализ покрытий данных составов позволил установить, что помимо кристаллов волластонита ( $d=0,297; 0,352; 0,383$  нм) в покрытиях большинства составов присутствуют остаточный кварц и кристобалит ( $d=0,405; 0,248; 0,284$  нм). Количество последнего, обладающего более высокими значениями ТКЛР по сравнению с кварцем и



Зависимость ТКЛР (а) и температуры начала растекания (б) глазурей от их состава

волластонитом, растет с повышением молярной доли в глазурях  $\text{SiO}_2$  (более 60 %). Это и вызывает увеличение ТКЛР покрытий кристаллического и полукристаллического типа, к которым относятся разработанные глазури [6].

Сопоставление и анализ полученных данных с учетом результатов визуального контроля образцов всех синтезированных покрытий позволили выделить довольно узкую область составов глазурей, отличающихся наименьшими значениями ТКЛР (ниже  $66 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ) и температуры начала растекания (975—980 °С). Область наименьших их значений ограничена массовой долей датолитового концентрата 47—57, песка — 4—11, перлита — 20—28 % при доле стеклобоя и каолина 9 и 7 % соответственно.

Последующее изучение свойств глазурей из выделенной области и модификация их некоторыми добавками дали возможность разработать оптимальный состав глазури, характеризующейся достаточной легкоплавкостью и широким интервалом обжига (970—1080 °С), требуемым ТКЛР ( $63 \div 64 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ), высокими показателями морозо-, термо- и водостойкости. Разработанный состав прошел успешную промышленную апробацию в условиях ПО «Минскстройматериалы» в качестве покрытия для фасадных керамических плиток.

Таким образом, применение ЭВМ при разработке матовых нефритованных глазурей позволило при минимальном числе опытов изучить некоторые основные свойства покрытий и выделить область составов глазурей с оптимальными их значениями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белюсенко Н. И. Получение матовых глазурей, не содержащих циркон, с глушителем диоксидом для производства фасадных плиток // Тр. НИИСтройкерамика.— М., 1980.— С. 197—203.
2. Квятковская К. К., Аникушина В. Н., Косорукова и др. Сырые матовые глазури для фасадных плиток // Стекло и керамика.— 1980.— № 12.— С. 12—13.
3. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М., 1978.— 352 с.
4. Новик Ф. С. К вопросу о возможностях использования метода симплексных решеток для изучения диаграмм состояний // Завод. лаб.— 1968.— Т. 34, № 10.— С. 1223—1227.
5. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем.— М., 1976.— 390 с.
6. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов.— М., 1979.— 356 с.