

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ И СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Лещицкий Иван Адамович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Вираничева Светлана Евгеньевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Мазура Наталья Владимировна, ассистент кафедры технологии стекла и керамики, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Наличие в Республике Беларусь развитой сети промышленных производств и постоянное возрастание требований к качеству изделий из керамики требует создания новых и совершенствования действующих технологий производства керамических материалов, в том числе и санитарных керамических изделий.

В настоящее время для декорирования большинства керамических изделий происходит большее распространение в связи с возрастающей необходимостью экономии энергоресурсов используются нефритованные глазурные покрытия. Отказ от процесса фриттования – предварительного получения расплава, обеспечивает снижение количества выбросов вредных веществ, образующихся при сжигании газообразного топлива: CO, NO₂, бенз(а)пирена, тем самым улучшая экологическую обстановку в регионе.

Для санитарной строительной керамики особенностью использования выщелачиваемого вида глазури является сравнительно высокая температура (1200-1220 °С) и значительная продолжительность термообработки (22-24 ч) в сравнении с режимами обжига многих других видов традиционной керамики. Следует отметить, что при всем многообразии известных и используемых в производстве санитарной керамики глазури, практически все они содержат чрезвычайно опасный компонент – углекислый барий BaCO₃ (I класс опасности), и высокоопасное вещество – цинковые белила ZnO (II класс опасности), в связи с чем актуальной задачей современного керамического производства является синтез глушенок покрытий, не содержащих в составе указанных компонентов. Решение экологических проблем при производстве санитарной керамики непосредственно касается и производства, имеющегося на заводе «Стройфарфор» ОАО «Керамин», расположенного в жилом массиве столицы республики.

Настоящий этап работы (01.01.2006 – 31.12.2007 г.г.) посвящен разработке новых составов нефритованных цирконийсодержащих глазури для санитарных керамических изделий, не содержащих вредных веществ и соответствующих требованиям, предъявляемым нормативной документацией.

Выполнение исследований в этом направлении позволит расширить класс глазурных покрытий, особенно стеклокристаллических, с высокими показателями физико-химических свойств и эстетических характеристик, что соответствует современным тенденциям развития одной из важнейших отраслей керамического производства – изготовления санитарных керамических изделий и позволит обеспечить конкурентоспособность выпускаемой продукции на мировом рынке.

Проведение работ финансируется из средств республиканского бюджета и выполняется согласно заданию 22 государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Строительство и архитектура».

В производстве санитарных керамических изделий используются глины и каолины со сравнительно высоким содержанием железистых и титановых соединений, вследствие чего обожженные изделия имеют желтый или серооливчатый оттенки. Применение глушеных глазурей, имеющих высокую степень белизны позволяет скрыть многие дефекты черепка, значительно улучшая внешний вид готовых изделий, и способствует широкому применению глин и каолинов на счет снижения уровня требований по содержанию красящих оксидов.

При получении глушеных стеклокристаллических покрытий основными факторами являются размер кристаллических образований, относительный показатель преломления и соотношение стекловидной и кристаллической фаз.

Анализ данных литературы в области синтеза нефриттованных глазурей для санитарных керамических изделий показал, что практически все разработанные промышленные составы глушеных глазурных покрытий имеют ряд недостатков, обуславливающих их ограниченное применение, а именно: имеют либо высокую (1230–1280°C), либо низкую (850–1050°C) температуру нанесения, причем последние чаще всего предназначены для скоростных режимов обжига; присутствие дефицитных и токсичных оксидов цинка, свинца, церия, соединения бария и др.; повышенное содержание оксидов двухвалентных металлов, резко повышающих ТКЛР глазурей [1–4]. Поэтому разработка глушеных цирконийсодержащих стеклокристаллических покрытий высокотемпературного обжига с высокими физико-химическими и соответствующими декоративными свойствами, а также эстетическими характеристиками, предназначенных для длительных режимов обжига, остается актуальной задачей технологии производства санитарных керамических изделий.

Физико-химические свойства глазурей являются весьма сложной функцией состава ввиду большого количества вариаций соотношений отдельных компонентов. Исследования, проводимые в этой области, касаются либо фриттованных глазурей, закономерности поведения которых нельзя распространить на нефриттованные, либо нефриттованных покрытий, температура обжига которых составляет 1000–1100°C, что также неприменимо для проектируемых нами составов глазурей. Практически отсутствуют данные о принципах регулирования направленной кристаллизации в циркониевых нефриттованных глазурных покрытиях, об оптимальных количествах основных оксидов и сырьевых компо-

ментов, которыми они вводятся, о механизме формирования стеклокристаллических покрытий в процессе обжига.

На основании аналитического обзора литературы в качестве объекта исследования выбраны цирконийсодержащие глухие нефритованные глазури.

При разработке составов нефритованных глазурей, наносимых на нефритованный черепок, на процессы, происходящие в глазурном стекле при обжиге, накладываются процессы, происходящие в черепке. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо экспериментально определять влияние отдельных компонентов на свойства опытных покрытий.

Исходя из анализа данных литературы по вопросу получения нефритованных глазурей для санитарных керамических изделий белого цвета, цели и задачи настоящего исследования на первом этапе изучены две системы компонентов сырьевых композиций: «кварцевый песок – пегматит – мел – циркосил – талька – глина огнеупорная – каолин» и «кварцевый песок – пегматит – мел – циркосил – волластонитовый концентрат – глина огнеупорная – каолин», представленные на рис. 1, 2 соответственно.

Выбор циркосила в качестве глушителя обусловлен его высокой глушащей способностью, устойчивостью глушения вне зависимости от атмосферы в печи и его количество составляло 10–15* %.

Природным мелом вводился оксид кальция, оказывающий положительное влияние на технологические свойства глазурей, обеспечивая низкую вязкость, что обуславливает их хороший разлив. Количество вводимого мела изменялось в пределах 7,5–22,5 %.

Основным компонентом для введения SiO_2 являлся кварцевый песок, содержание которого изменялось в пределах 17,5–30 %; суммарное необходимое количество диоксида кремния, составляющее 53,5–66,8 %, компенсировалось циркосилом и пегматитом, также содержащими SiO_2 .

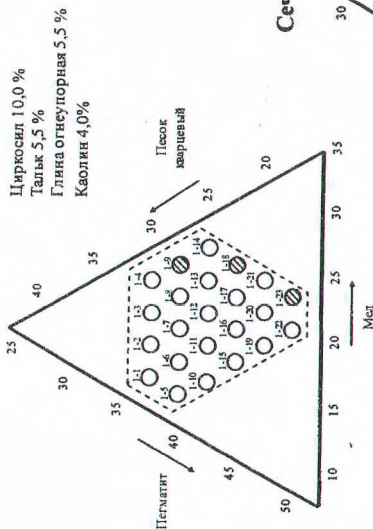
Введение в состав глазурей пегматита в количестве 25,0–37,5 % обусловлено способностью расширять температурный интервал плавкости глазурей за счет его флюсующего воздействия.

Оксид магния, вводимый 5,5 % талька, снижает температуру плавления глазури за счет образования легкоплавких эвтектик в многокомпонентных системах, которыми являются исследуемые глазури.

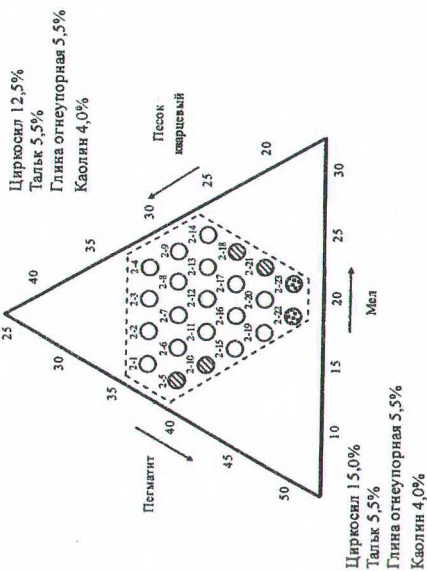
Волластонитовый концентрат вводился в количестве 5,5 %. Из данных литературы известно [5–7], что присутствие волластонита в глазурях обеспечивает их химическую и термическую стойкость, устойчивость к образованию микротрещин, откалыванию, появлению других дефектов, а также повышает блеск покрытия. Однако сведений о систематических исследованиях по использованию волластонита в нефритованных глазурях и его влиянию на свойства покрытий в литературе обнаружить не удалось. Положительным фактором для использования волластонита при синтезе в нефритованных глазурях является

*здесь и далее по тексту содержание компонентов приведено в мас. %

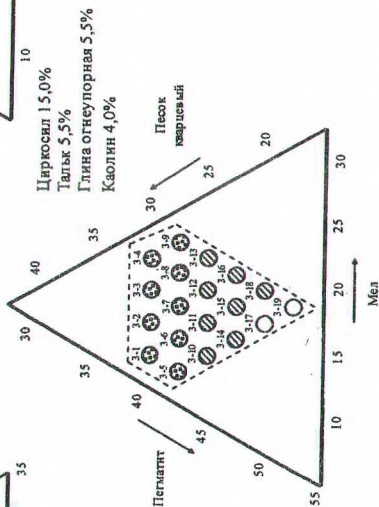
Сечение 1



Сечение 2



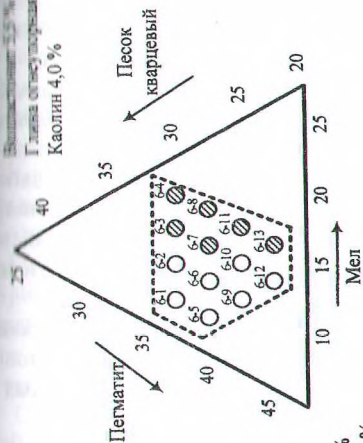
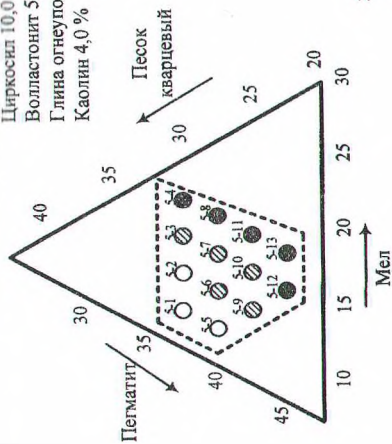
Сечение 3



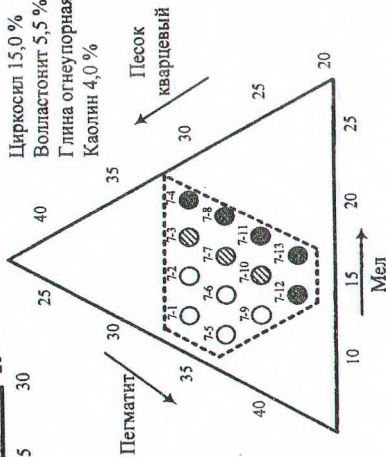
○ — блестящее покрытие; ⊗ — полуматовое покрытие; ⊕ — матовое покрытие; - - - - - — граница области изученных составов.

Рисунок 1 — Области изученных экспериментальных составов глянцевых покрытий в системе циркосил — тальк — кварцевый песок — огнеупорная глина — каолин

Циркосил 10,0 %
 Волластонит 5,5 %
 Глина огнеупорная 5,5 %
 Каолин 4,0 %



Циркосил 15,0 %
 Волластонит 5,5 %
 Глина огнеупорная 5,5 %
 Каолин 4,0 %



○ — блестящее покрытие; ⊗ — полуматовое покрытие; ⊕ — матовое покрытие; - - - - - — граница области изученных составов.

Рисунок 2 — Области изученных экспериментальных составов глазурных покрытий в системе компонентов «пегматит-песок кварцевый-мел-циркосил-волластонит-глина огнеупорная-каолин»

отсутствие газообразных составляющих (в частности CO_2), которые, выделяясь при обжиге, вызывают один из наиболее распространенных в производстве санитарной керамики дефектов – наколы.

В качестве пластифицирующих добавок использовались глина огнеупорная и каолин, содержание которых составляло 5,5 % и 4,0 % соответственно.

Приготовление глазури производилось по традиционной керамической технологии помолом до остатка 0,4–0,6 % на сите № 0045 К с последующим нанесением суспензии на высушенный до остаточной влажности не более 1 % полуфабрикат санитарных керамических изделий. Однократный обжиг глазурованных образцов при температуре $(1200 \pm 20)^\circ\text{C}$ в туннельной печи конструкции «Sacti» (Италия) в условиях ОАО «Керамин» при продолжительности термообработки 24 ч подтвердил совместимость процессов глазурирования и формирования структуры керамического черепка.

Определено, что система 1 (рис. 1) характеризуется высокой глазурирующей способностью в выбранном интервале содержания компонентов. На всех исследованных сечениях имеются области формирования глазурных покрытий блестящей, полуматовой и матовой фактуры.

Область блестящих глазурей (значения показателя блеска 60–69 %) находится в пределах содержания компонентов, %: пегматит 25,0–40,0; песок кварцевый 20,0–30,0; мел 7,5–15,0; циркосил 10,0 и 12,5 и при постоянном содержании глины огнеупорной 5,5; талька 5,5 и каолина 4,0. Наименее перспективным является сечение 3 при содержании циркосила 15,0 %, где такие составы единичны.

Глушение глазурей изучаемых сечений определяется соединениями циркона, имеющими высокие показатели преломления, которые обеспечивают глушение за счет их тонкодисперсного состояния и равномерного распределения в стекловидной фазе.

Значения микротвердости блестящих покрытий находятся в интервале 6800–7500 МПа и определяются, в основном, содержанием SiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 .

Исследованиями ТКПР установлено, что по величине необходимого термического расширения область составов ограничивается содержанием мела не более 20,0 % и кварцевого песка не менее 22,5 %, обеспечивающим согласование глазурного покрытия и керамической основы, что подтверждается определением термостойкости в градиенте температур кипящий 50 % раствор CaCl_2 вода $(0 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Фазовые переходы в синтезированных глазурях характеризуются эндоэффектом в интервале температур $(450\text{--}580)^\circ\text{C}$, обусловленным полиморфным превращением кварца и эндоэффектом при $(900\text{--}980)^\circ\text{C}$, соответствующим началу образования жидкой фазы.

Идентификацией кристаллических фаз в глазурях оптимальных составов определено наличие циркона (ZrSiO_4) и остаточного кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$). Степень заглуженности покрытий определяется соотношением количества вводимого циркосила и стекловидной фазы.

Основным результатом проведенных исследований является установленный рецептурный диапазон содержания компонентов, который может служить основой для выбора оптимальных составов стеклокристаллических нефритовых глазурей в системе 1. Синтезированы стеклокристаллические покрытия на основе нефритованных композиций, включающих комбинации основных сырьевых материалов в пределах, %: кварцевый песок 17,5–30,0; пегматит 22,0–37,5; мел 7,5–22,5; циркосил 10,0–15,0 с постоянным количеством глины 5,5; талька 5,5 и каолина 4,0.

В связи с тем, что введение карбоната кальция (CaCO_3) в состав глазури способствует образованию дефектов в покрытии (наколы), нами исследована возможность использования волластонитового концентрата (система 2).

Визуальная оценка фактуры обожженных образцов показала, что в рассматриваемых сечениях системы 2, также как и в сечениях системы 1, формируются различные типы покрытий – от матовых до блестящих, причем происходит существенное улучшение разлива глазурей и их степени заглушенности, что свидетельствует о повышении качества покрытий.

Отличительной особенностью этих глазурей является наличие более широкой области формирования блестящих покрытий при содержании циркосила в количестве 12,5 %, а не при 10,0 %, как в исследованных ранее экспериментальных областях системы 1.

Сделан вывод о том, что при содержании циркосила 10,0 % область блестящих покрытий находится в пределах, %: пегматит 30,0–37,5; песок кварцевый 27,5–30,0; мел 10,0–12,5 при постоянном содержании волластонита в количестве 5,5 %, глины огнеупорной 5,5 % и каолина 4,0 %. При содержании циркосила 12,5 % образуется наиболее широкая, по сравнению с другими исследуемыми сечениями, область блестящих покрытий, ограниченная содержанием основных компонентов, %: пегматит 30,0–37,5; песок кварцевый 22,5–30,0; мел 7,5–12,5 при вышеприведенном содержании волластонита, глины огнеупорной и каолина. Установлено, что при содержании циркосила в количестве 15,0 %, область блестящих покрытий сужается и ограничивается количеством пегматита 27,5–35,0 %, песка кварцевого 25,0–30,0 % и мела 7,5–10,0 % при постоянном содержании волластонита, глины огнеупорной и каолина.

Таким образом, установлено, что введение волластонита в шихтовые композиции расширяет области формирования блестящих глушеных стеклокристаллических покрытий и диапазон возможных составов, пригодных для практического использования.

Поскольку введение волластонитового концентрата вместо дефицитного талька оказало положительное влияние на процессы глазурирования, проведено детальное исследование по подбору оптимального количества волластонита в пределах 5–30 % и экспериментально установлено его оптимальное содержание, составляющее 15 %. Это подтверждено данными определения физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик, приведенных на рис. 3, 4.

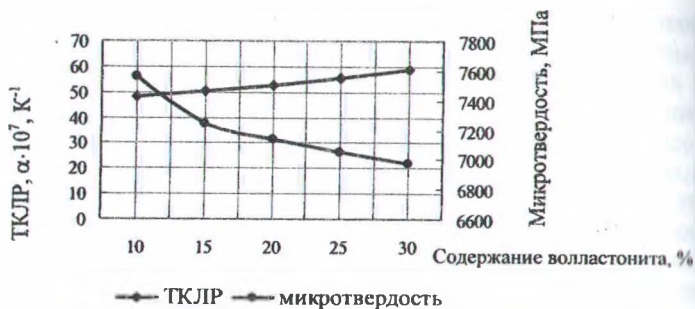


Рисунок 3 – Зависимость ТКЛР и микротвердости глазурей от содержания волластонита

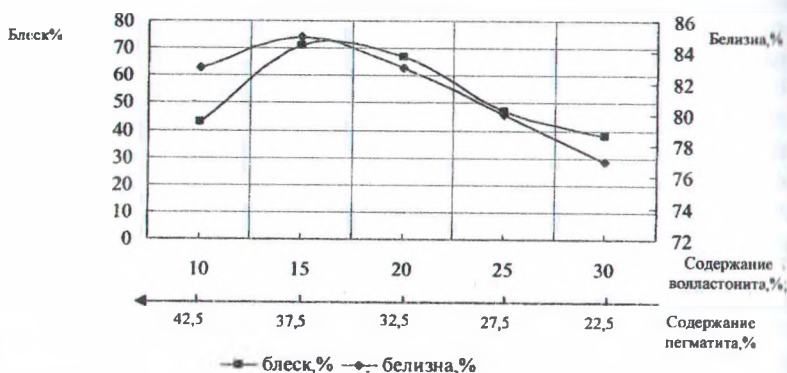


Рисунок 4 – Зависимость блеска и белизны покрытий от содержания волластонита

Нами исследовалось влияние вида различных типов циркониевых глушителей, используемых при производстве глазурей для санитарных керамических изделий как в Республике Беларусь, так и за рубежом: цирконовый концентрат (Украина), циркосил 5 (Италия), циркобит МО (Италия) на эстетические свойства разрабатываемых глазурных покрытий. Установлено, что наиболее эффективным глушащим компонентом является циркобит, что можно объяснить его высочайшей дисперсностью (удельная поверхность $13854 \text{ см}^2/\text{г}$), позволяющей при формировании стеклокристаллической структуры достигнуть показателей блеска и белизны 77 и 86 % соответственно.

Дальнейшие исследования были направлены на модификацию разработанного состава нефритованной глазури путем введения борсодержащих добавок с целью расширения интервала глазуриобразования, повышения качества поверхности покрытий и разлива глазурей. Однако относительно высокая стоимость

как природных, так и синтетических борсодержащих компонентов связана с необходимостью ограничения их количественного содержания в сырьевых рецептурах.

Из изученных борсодержащих компонентов, вводимых в сырьевые композиции (буры, бората кальция, колеманита), наиболее целесообразным является использование колеманита.

Колеманит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – малоизученный природный материал, практически не используемый в производстве, что вызывает как научный, так и практический интерес его комплексного исследования и выявления закономерностей влияния на физико-химические свойства глазурных покрытий, их фазовый состав и эстетические характеристики – блеск и белизна.

Химический состав колеманита представлен следующими оксидами, %: $46,66 \text{ SiO}_2$; $0,35 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $23,49 \text{ CaO}$; $2,61 \text{ MgO}$; $0,30 \text{ Na}_2\text{O}$; $36,54 \text{ B}_2\text{O}_3$; $30,98 \text{ п.п.}$

Для исследования влияния колеманита на физико-химические и эстетические свойства глазурных покрытий последний вводился в оптимальный состав в количестве от 3 до 15 % сверх 100 %.

Визуальная оценка образцов модифицированных покрытий позволила сделать следующие основные выводы:

- введение колеманита снижает температуру начала глазуροобразования на $(30-100)^\circ\text{C}$, расширяя тем самым его интервал и одновременно обеспечивая блестящую огненно-полированную поверхность покрытия;
- наблюдается заметное улучшение разлива глазури и снижается количество дефектов, в первую очередь наколов, которые представляют собой основную и пока нерешенную проблему при производстве санитарных керамических изделий однократного обжига;
- высокая степень заглуженности покрытия свидетельствует о полноте процессов формирования стеклокристаллической структуры.

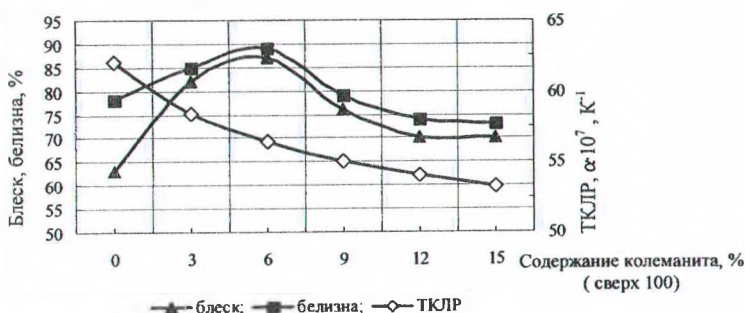


Рисунок 5 – Зависимость свойств покрытий от содержания колеманита

Исследования свойств покрытий, представленные на рис. 5, позволили сделать следующие выводы. При повышении количества колеманита до 6 %

происходит увеличение блеска и белизны покрытий, затем наблюдается закономерное снижение указанных характеристик, что объясняется более rapid появлением стекловидной фазы и снижением ее вязкости по мере повышения содержания колеманита в составе глазурей от 3 до 15 %, что в пересчете на V_2O_5 составляет 2,91 и 13,04 % соответственно. При содержании 6 % колеманита, по-видимому, обеспечивается наиболее благоприятное соотношение кристаллической и стекловидной фаз покрытий, что и придает им высокую белизну и блеск. Увеличение количества колеманита сверх 6 % приводит к повышению легкоплавкости глазурей и при температуре обжига (1200 ± 20) С наблюдается пережог покрытий, что соответственно ведет к снижению их блеска.

Из изученных составов оптимальными являются К-6 и К-20, свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Свойства покрытий, содержащих колеманит

№ состава	Микротвердость, МПа	ТКЛР, $\alpha 10^7$, K^{-1}	Растекаемость, мм	Блеск, %	Белизна, %
К-6	6780	56,42	40	85	89
К-20	6800	57,21	44	87	88

Комплексное исследование физико-химических свойств и эстетических характеристик покрытий с использованием колеманита позволило сделать вывод, что для получения высококачественных глушевых покрытий для санитарных керамических изделий пределы содержания сырьевых компонентов ограничены следующими количествами, %: *цирконит 10,0–12,5; пегматит 39,0–40,5; кварцевый песок молотый 17,5–23,0; волластонитовый концентрат 14,0–15,0; колеманит 2,9–6,0; глина огнеупорная 5,0–6,0; каолин 3,5–4,0.*

С целью выяснения особенностей процессов фазо- и структурообразования, происходящих в покрытиях при введении различных количеств колеманита, проведено их изучение методами электронной микроскопии и рентгенофлюорографического анализа.

Установлено, что добавка ранее неиспользуемого для синтеза нефритованных глазурей природного минерала колеманита позволила не только снизить температуру образования стекловидной фазы на $25–30$ °С, улучшить гомогенизацию глазурного расплава, но и обусловить возможность перехода некоторого небольшого дополнительного количества циркона ($ZrSiO_4$) в стекловидную фазу, что подтверждено данными сканирующего электронномикроскопического анализа с локальным определением элементного и оксидного состава кристаллической и стекловидной фаз.

Таким образом, оптимизированные составы К-6 и К-20 по своим эстетическим и физико-химическим характеристикам, подтвержденным их экспериментальным определением, вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к глазурным декоративным покрытиям для санитарных керамических изделий. Достоинством разработанной нефритованной глазури является исключение из состава шихты токсичных компонентов – углекислого бария и цинковых белил,

относящихся к опасным компонентам I и II классов опасности.

Проведенные исследования механизма глушения нефриттованных глазурей К-6 и К-20, выполненные путем многопозиционной термической обработки при различных температурах 900–1250°C с шагом варьирования 50°C и комплексного исследования структуры и фазообразования образцов, прошедших обработку на каждой температурной экспозиции, позволило обоснованно подойти к интерпретации процессов, происходящих при формировании глазурного покрытия.

Установлено, что основной кристаллической фазой, обеспечивающей необходимую степень глушения, является циркон ($ZrSiO_4$), при этом не исключается его частичный переход в стекловидную фазу встраиванием в структурный каркас стекла в качестве модификатора, тем самым, упрочняя его.

Подтверждено, что рациональное сочетание количества кристаллической и стекловидной фаз обеспечивает достаточно высокую степень глушения, прочность сцепления глазурного покрытия с керамической матрицей, белизну и блеск, что является основными оценочными критериями получения высококачественных изделий санитарной керамики.

С целью изучения глазурабообразующей способности экспериментальных шпатель оптимального состава из изученных систем (табл. 2) осуществлена их многопозиционная термообработка в интервале 950–1275°C: с шагом 50°C в интервале температур 950–1100°C и с шагом 25°C в интервале температур 1100–1275°C с выдержкой при каждой температурной экспозиции 1,5 ч. Визуальная оценка результатов термической обработки приведена на рис. 6. Установлено, что процесс формирования нефриттованных глушенных глазурей предпологает, по нашему мнению, условные стадии, представленные на схеме: уплотнение → спек → остеклованный спек → объемное глушение с неполным расплавлением → объемное глушение.

Таблица 2 – Химический состав глазурных покрытий, подвергнутых термообработке

Наименование оксида	Индекс состава и содержание оксидов, %			
	1-6	6-9	К-6	К-20
SiO ₂	63,41	66,75	64,54	65,15
Al ₂ O ₃	9,06	9,96	9,64	10,16
TiO ₂	0,04	0,05	0,04	0,04
Fe ₂ O ₃	0,57	0,54	0,39	0,40
CaO	7,58	9,37	10,47	10,99
MgO	2,09	0,38	0,41	0,38
Na ₂ O	1,08	1,22	1,23	1,26
K ₂ O	3,09	3,49	3,49	3,59
ZrO ₂	6,23	8,24	7,64	6,50
B ₂ O ₃	–	–	2,15	1,53

Параллельно для сравнения исследовалась производственная глазурь, используемая в настоящее время на ОАО «Керамин» (приведена на рис. 6 под ин-

дексом 1).

Анализ характерных температурных интервалов, приведенных на рис. 6, позволил установить, что в целом характер формирования стеклокристаллического покрытия во всех разработанных глазури идентичен, наблюдается лишь смещение характеристических температур в сторону либо их повышения, либо снижения. Наибольший интервал объемного глушения отмечен у состава К-6 и К-20 и идентичен для состава 1 (производственного).

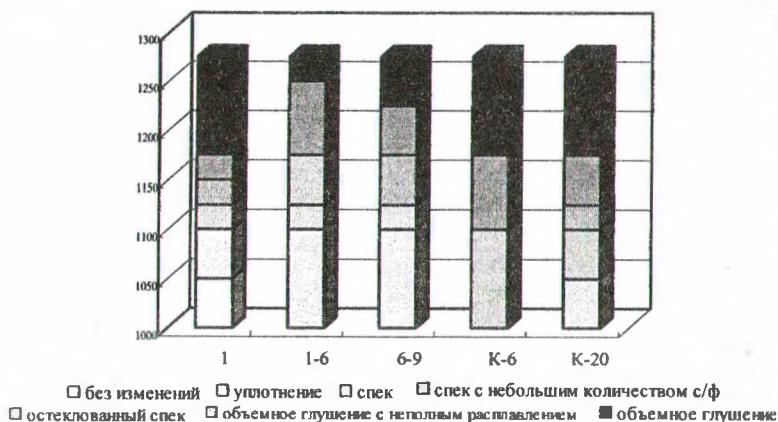


Рисунок 6— Визуальная оценка результатов термической обработки опытных сырьевых композиций

Для образцов, обожженных при температуре, сопровождающейся наиболее ощутимыми превращениями (1100, 1150, 1200 и 1250 °С), определен их химический состав и проведено исследование структуры методом электронной сканирующей микроскопии (рис. 7).

В интервале температур термообработки 1100–1150°С наблюдается оплавление исходных шихтовых составляющих глазури, за исключением зерен циркония, которые равномерно распределены по поверхности образца. При температуре 1200°С заметны довольно равномерно расположенные области кристаллов циркония на фоне почти однородной матрицы. Дальнейшее нагревание до 1250°С ведет к существенной гомогенизации глазурного расплава и некоторому уменьшению размеров кристаллов циркония.

Электронно-микроскопические снимки поверхности ($\times 2000$) позволяют установить наличие в спеке глазури сравнительно крупных кристаллов кварца, имеющих форму близкую к призматической. Их размеры составляют до (8×3) мкм при термообработке 1150–1200°С и несколько изменяется до (4×3) мкм при 1250°С. Величина кристаллов циркония несколько понижается при нагревании: если при температуре обжига 1150°С их размеры достигают 3 мкм, то при 1250°С в основном фиксируются кристаллы размером менее

1 мкм. По нашему мнению, появление мелких кристаллических образований может быть обусловлено двумя одновременно идущими процессами. С одной стороны, по-видимому, происходит растворение некоторого количества циркония в стекле, с другой – по мере насыщения стекловидной фазы Zr^{4+} возможна вторичная кристаллизация $ZrSiO_4$ его из расплава.

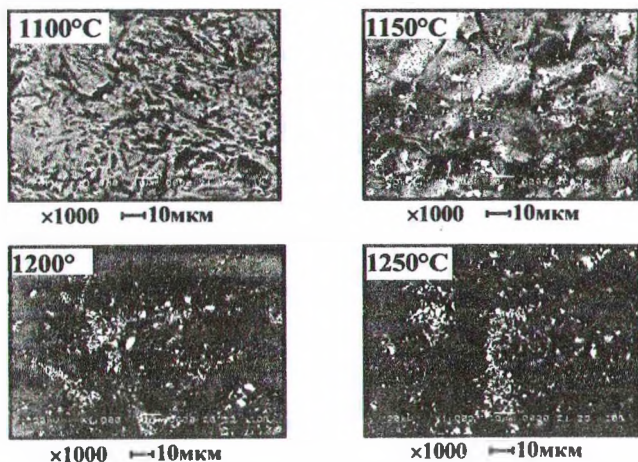


Рисунок 7 – Микроструктура образцов при формировании глазури К-6.

Таким образом, в результате проведенных экспериментально-теоретических исследований изучены процессы глазурирования в трех сырьевых композициях, включающих пегматит, кварцевый песок, мел, тальк, глину огнеупорную, каолин, цирконийсодержащий компонент, модифицированные волластонитом и колеманитом, и получены нефритованные глазури с требуемым комплексом физико-химических и декоративно-эстетических характеристик.

Установлена возможность стабилизации структуры и регулирования физико-химических свойств стеклокристаллических глушенных покрытий путем введения в сырьевые композиции определенного количества волластонита ($CaSiO_3$) и колеманита ($Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$). Подтверждено, что фактором, оказывающим положительное влияние на качество глазурных покрытий, является повышение степени дисперсности сырьевых составляющих, в частности циркона.

Разработан новый состав нефритованной глазури, сырьевая композиция которого не содержит токсичных компонентов (углекислый барий, цинковые белила), относящихся к I и II классам опасности, что позволило решить вопросы экологической безопасности технологических процессов получения глазури.

Впервые в практике получения нефритованных глазурных покрытий использован борсодержащий природный компонент колеманит ($Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$) и

проведено комплексное исследование его поведения при нагревании в интервале 20–1200°C, позволившее проследить структурные и фазовые превращения, связанные с переходами «борат кальция → метаборт → стекло».

Уточнен механизм формирования глушеных нефритованных циркониевых покрытий, состоящий в обеспечении необходимой степени глушения за счет нерастворившихся в глазурном стекле зерен вводимого в шихту цирконита. Общее количество кристаллической фазы в покрытии составляет около 40 %. Высокая степень белизны (до 90 %) обеспечивается наличием фаз глушителя с размером 1,0–1,5 мкм, равномерно распределенных в стекловидной фазе глазури.

Разработанные составы нефритованных глушеных глазурей и промышленная технология их получения прошли апробацию на ОАО «Керамин» (Республика Беларусь).

Экономический эффект от внедрения разработанной глазури достигается за счет снижения стоимости шихты и повышения качества готовой продукции, соответствующего требованиям, предъявляемым к санитарным керамическим изделиям.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Грум-Гржимайло, О.С. Физико-химические основы синтеза глушителей циркониевых глазурей / О.С. Грум-Гржимайло // Стекло и керамика. – 1987, №12. – С. 17–18.
2. Антипов, М.А. Нефритованные глазури с улучшенными физико-химическими свойствами / М.А. Антипов, О.С. Грум-Гржимайло // Стекло и керамика. – 1985. – №8. – С.22.
3. Глухая нефритованная глазурь: а.с. 1728206, МКИ5 С 04 В 41/06 / А.А. Белостоцкая, Н.И. Рыщенко, Л.П. Черняк, Н.Ф. Лесных. – №4803921/33 заявл. 19.03.1990; опубл. 23.04.1992 // Открытия. Изобрет. – 1992. – №23. – С.2.
4. Воеводин, В.И. Нефритованная глухая глазурь для санитарных керамических изделий / В.И. Воеводин // Стекло и керамика. – 2000. – №7. – С. 14–16.
5. Волластонит в керамической промышленности [Электронный ресурс] – Хорсс, 2006. – Режим доступа: <http://www.horss.ru/h6.php?p=18>. – Дата доступа: 27.02.2007.
6. Использование волластонита в керамической и фарфоровой промышленности [Электронный ресурс]. – 2004. – Режим доступа: <http://www.rcom.ru/trans-resurse/ceramics.htm>. – Дата доступа: 27.02.2007.
7. Демиденко, Н.И. Волластонит – новый вид природного сырья / Н.И. Демиденко [и др.] // Стекло и керамика. – 2001. – №9. – С. 15–17.