

666
P15

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.295.4:666.3.015

РАДЧЕНКО ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

ЦВЕТНЫЕ ГЛАЗУРИ НА ОСНОВЕ МЕТАДИАБАЗОВ

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 2002

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (УО «БГТУ»).

Научный руководитель

доктор технических наук,
доцент Левицкий Иван Адамович
(учреждение образования «Белорусский
государственный технологический
университет», кафедра технологии
стекла и керамики, заведующий)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Яглов Валерий
Николаевич (Белорусский
национальный технический
университет, кафедра химии,
заведующий);

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Тавгень Вячеслав Владимирович
(лаборатория синтеза стекловидных
покрытий института общей
неорганической химии Национальной
академии наук Беларуси, заведующий)

Оппонирующая организация

Научно-исследовательское
республиканское унитарное
предприятие «НИИСМ»

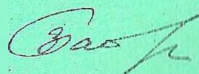
Защита состоится 28 июня 2002 г. в 14⁰⁰ часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. 227-43-08.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан « 21 » мая 2002 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент



Гайлович С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Современные керамические технологии предъявляют все более высокие требования к стекловидным покрытиям, обеспечивающим необходимый уровень эксплуатационных и эстетических свойств керамических изделий. Несмотря на все многообразие существующих глазурей, как правило, они имеют узкое функциональное назначение, что весьма ограничивает область их применения. В связи с этим одной из важных задач керамической промышленности является разработка глазурей, обладающих одновременно высокими физико-химическими свойствами и декоративностью, что позволит расширить область их применения. Наибольший декоративный эффект достигается при использовании цветных глазурных покрытий. Окраска глазурей достигается вводом импортируемых дорогостоящих пигментов, что значительно удорожает продукцию. Кроме того, жаростойкие пигменты часто являются нестойкими в тех или иных технологических условиях (температура и газовая среда обжига, состав стекла и др.). В связи с этим получение цветных глазурей без дополнительного введения красящих оксидов и пигментов является весьма актуальной задачей. Это диктуется также широкой номенклатурой выпускаемых керамических изделий и частой сменяемостью ассортимента, обусловленной тенденцией перехода отечественных предприятий на мелкосерийное производство, что предопределяет необходимость расширения существующей палитры цветных глазурей. Следует отметить, что в технологии многих видов керамических изделий предусматриваются скоростные низкотемпературные режимы обжига, при которых формирование глазурного покрытия должно происходить в исключительно короткие промежутки времени при температурах, не превышающих 1100°C, что значительно усложняет задачу получения качественного глазурного слоя.

В целях удешевления продукции и снижения температуры наплавления покрытия целесообразно обратиться к доступным и распространенным сырьевым материалам. В первую очередь это касается магматических пород основного состава РФ: метадиабазов офитовых, метадиабазов офитовых безмагнетитовых, трахиандезитобазальтов и метагаббро. Указанные виды сырья изучены крайне недостаточно и представляют интерес для керамического производства. Анализ полученных данных по предварительным исследованиям указанных пород предполагает их использование в качестве основного компонента в составах беспигментных цветных глазурей с температурой наплавления до 1100°C.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры технологии стекла и керамики и выполнялась в рамках следующих НИР:

1. «Оценить возможность использования горных пород основного состава Микашевичского карьера в качестве комплексного сырья для производства минеральных волокон, износостойких поликристаллических материалов и керамических изделий» № гос.регистрации 19992376. Сроки выполнения 1.01.99 – 31.12.2000. Утверждена Ученым советом ИГН НАН Беларуси 15.12.1998, протокол №10. Основание – заказ Совета Министров Республики Беларусь.

350ар 350а

2. «Исследование и регулирование процессов фазообразования в оксидных железосодержащих системах с целью получения цветных беспигментных глазурей» (Х98М-077). № гос.регистрации 19991618. Сроки выполнения: 1.03.99–30.06.2000. Заказ Республиканского фонда фундаментальных исследований. Основание – решения совета Фонда от 26.02.99 г., протокол № 1 по выделению гранта для молодых ученых (конкурс «Наука 98М»).

3. «Установление особенностей процессов фазового разделения в стекловидных материалах на основе метадиабазов» (ГБ №20–021). № гос. регистрации 2000932. Сроки выполнения: 01.02.2000–31.12.2000. Заказ Министерства образования Республики Беларусь. Основание – письмо № 05-9/32 от 16.02.2000г.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей диссертационной работы является разработка составов и технологии получения цветных глазурей различного назначения на основе детального исследования процессов стеклообразования, формирования структуры и фазового состава стекол и покрытий на основе магматических горных пород - метадиабазов.

При реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- проведение аналитического обзора зарубежной и отечественной литературы;
- исследование магматических пород основного состава - метадиабазов и физико-химических процессов при их термообработке;
- изучение условий стеклообразования в боросиликатных глазурных стеклах на основе метадиабазов;
- установление закономерностей изменения физико-химических и эксплуатационных свойств глазурных стекол и покрытий во взаимосвязи с их составом;
- изучение процессов фазообразования на всех этапах синтеза стекол и глазурей с целью установления закономерностей получения покрытий с оптимальными характеристиками;
- выявление характера и степени влияния технологических параметров получения глазурных стекол и формирования покрытий на процессы фазового разделения и свойства глазурей;
- установление основных принципов управления фазовым составом глазурных стекол с целью получения новых составов покрытий различного назначения и художественно-декоративных характеристик;
- разработка технологии получения цветных фриттованных глазурей на основе метадиабазов.

Объект и предмет исследования. Объект исследования – стеклообразующие составы системы $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ на основе природного метадиабазы, где $R_2O=Na_2O+K_2O$, $RO=CaO+MgO$. Предмет исследования - цветные легкоплавкие глазури разнообразного назначения и свойств.

Методология и методы проведенного исследования. В основу работы положено детальное исследование этапов синтеза глазурного покрытия: исследование особенностей процессов плавления метадиабазосодержащих стеколь-

ных шихт; изучение стеклообразования и кристаллизационной способности стекол, влияния термообработки на их структуру; изучение физико-химических свойств стекол; исследование процессов фазообразования и структуры глазурных покрытий; выбор составов, их оптимизация; разработка технологии получения цветных глазурей на основе метадиабазов.

В работе применялись современные методы исследования: рентенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, электронный парамагнитный резонанс, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия. Проведение эксперимента и обработка экспериментальных данных производились с привлечением методов планирования и математической статистики.

Научная новизна и значимость полученных результатов. Впервые теоретически обоснована и практически подтверждена возможность использования метадиабазов для синтеза матовых и блестящих глазурных покрытий широкой цветовой гаммы.

Впервые научно обоснованы и экспериментально установлены особенности процессов силикато- и стеклообразования в глазурных боросиликатных метадиабазосодержащих шихтах, в которых порообразующие минералы метадиабазов сохраняют ближний порядок в расплаве и обуславливают выделение шпинельных и широксеновых фаз.

Уточнен механизм формирования структуры железосодержащих алюмоборосиликатных глазурных стекол. Установлено, что оксиды железа не принимают участия в построении стеклообразного каркаса из-за преобладания октаэдрических групп типа $[\text{FeO}_{6/2}]$, которые выступают в роли модификаторов структуры стекла, что приводит к упорядочению, объединению и последующему обособлению железокислородных комплексов в ликвирующей капельной фазе.

Определены особенности механизма кристаллизации беспигментных глазурных покрытий на основе метадиабазов, которые обусловлены типом преобладающих структурных группировок, характером ликвации и процессами силикато- и стеклообразования.

Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов. Разработаны составы цветных глазурей с температурой наплавления 850–1050°C, обладающие комплексом высоких показателей эксплуатационных и декоративных свойств, предназначенных для керамических изделий, обжигаемых при скоростных и длительных режимах обжига.

Экономическая эффективность разработанных составов достигается за счет отказа от использования импортируемых пигментов и красителей, экономией валютных средств на предприятиях керамической промышленности, снижением себестоимости производства глазурованных керамических изделий и повышением их конкурентоспособности. Экономический эффект от использования 1 т цветной глазури составляет 560 у.е.

Рекомендованные рецептуры не содержат компонентов первого и второго класса опасности, а также летучих фтористых составляющих, что позволяет

улучшить условия труда работающих и экологическую ситуацию на производстве.

Полученные результаты диссертационной работы имеют практическую значимость для предприятий керамического производства РБ, могут использоваться в качестве коммерческого продукта для предприятий по производству строительной керамики и изделий хозяйственно-бытового назначения.

Теоретические и практические положения настоящей работы могут служить основой при разработке и корректировке составов глазурей для керамических изделий различного назначения при использовании магматического сырья.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Закономерности изменения свойств и структуры стекол на основе метадиабазов, позволяющие получить глазурные покрытия широкой цветовой гаммы без дополнительного введения красящих компонентов.

2. Научно обоснованные и экспериментально подтвержденные процессы силикато-стеклообразования глазурных железосодержащих шихт, определяющие как целесообразность, так и специфику применения магматических пород при синтезе стекловидных материалов.

3. Механизм процессов фазообразования глазурей, обеспечивающий структурно-управляемый синтез покрытий с заданным комплексом физико-химических свойств, цветовых характеристик и фактуры.

4. Разработанные на основе метадиабазов составы и технология получения цветных глазурей, обладающие высокими эксплуатационными показателями и декоративностью.

Личный вклад соискателя. Автором непосредственно выполнены: отбор проб магматического сырья в пределах карьера, исследование фазово-структурных превращений при плавлении метадиабазов, экспериментальные работы по синтезу глазурных стекол, исследования процессов силикато- и стеклообразования в железосодержащих боросиликатных стеклах, изучение структуры и физико-химических свойств глазурных стекол и покрытий на их основе, исследования фазового состава глазурей, обработка и интерпретация данных эксперимента, анализ и обобщение полученных результатов.

Вклад соавторов совместных публикаций состоял в общем научном руководстве, участии в постановке цели и задач исследований, обсуждении результатов работы.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертации доложены и обсуждены на: научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Белорусского государственного технологического университета, 1998–2002 г.г.; XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Санкт-Петербург, 1998 г.; международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии», г. Гродно, 1998 г.; международной научно-технической конференции «Высокие технологии и научно-технический прогресс в строительном комплексе Республики Беларусь», г. Минск, 1999 г.; международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химиче-

ской промышленности», г. Минск, 1999 г.; международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие экотехнологии», г. Гродно, 2000 г.; международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов», г. Минск, 2000 г.; международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов», г. Минск, 2001 г.; международной научно-технической конференции «Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин и комплексов», г. Могилев, 2001 г.; Белорусско-польских научно-практических семинарах, г. Гродно, 2000 г.; г. Белосток, Республика Польша, 2001 г.

Опубликованность результатов. Основные положения диссертационной работы отражены в 15 публикациях, в том числе в 5 статьях в научных журналах, 7 тезисах и 3 материалах научно-технических конференций. Получено решение на выдачу патента РБ МПК⁷ С 03 С 8/02 «Глазурь» от 11.01.2002 г. по заявке № а19990038 от 13.01.1999 г. Без соавторов опубликована 1 работа. Общий объем опубликованных материалов составляет 55 страниц.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, обзора литературы, главы, посвященной методике эксперимента и методам исследования, трех глав экспериментальных исследований, заключения, списка литературных источников и приложений. Объем диссертации – 174 листа машинописного текста. Работа содержит 46 рисунков, 10 таблиц и 8 приложений. Список литературных источников включает 177 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана оценка современного состояния проблемы, обоснована актуальность исследований, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе дан обзор литературы в области получения цветных фриттованных глазурей, в котором рассмотрены основные способы окрашивания глазурей, возможные сырьевые материалы для их получения. Изложены данные экспериментальных и теоретических исследований железосодержащих силикатных систем, валентно-координационного состояния ионов железа, их роли в формировании стеклообразного состояния и влияния на технологические и физико-химические свойства стекол и глазурных покрытий.

Обзор данной литературы показал, что информация о процессах фазового разделения в железосодержащих глазурях ограничена, отсутствуют систематические исследования влияния температурно-временных параметров термообработки на формирование структуры, фактуры и конечного фазового состава покрытий; отсутствуют данные о принципах регулирования и направленной кристаллизации в железистых глазурных покрытиях, оптимальных количествах основных оксидов и компонентов, которыми они вводятся, а также о механизме формирования покрытий, что имеет огромное значение для правильного понимания процессов синтеза глазурей широкого диапазона применения.

На основании анализ литературных источников поставлены задачи и определены основные направления диссертационной работы.

Во второй главе описана методика проведения экспериментальных исследований, реализация которых осуществлена с использованием метода математического планирования эксперимента по симплекс-решетчатым планам Г.Шеффе и применением методов математической статистики для обработки данных эксперимента.

Определение физико-химических свойств стекол и глазурей на их основе (плотность, температура начала размягчения, температурный коэффициент линейного расширения, микротвердость, химическая устойчивость, кристаллизационная способность, блеск, термическая стойкость) осуществлено по стандартным методикам.

Изучение структуры стекол и глазурей проведено с применением прямых и косвенных методов исследования – дифференциально-термический анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия. Валентно-координационное состояние ионов железа исследовалось методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также химическим анализом. Фазовый состав материалов анализировался методом рентгенофазового анализа.

Плотность глазурей исследовалась с использованием нагревательного микроскопа, температурного градиента и ДТА. Цветовая гамма глазурных покрытий оценивалась визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д.И.Менделеева. Определение цветовых характеристик осуществлялось с использованием спектрофотометра СФ-18.

В третьей главе изложены результаты экспериментального исследования магматических пород основного состава – метадиабазов, основные аспекты синтеза и специфики структуры стекол на их основе, приведены физико-химические свойства стекол.

Проведение детального исследования химико-минералогического состава метадиабазов, фазово-структурных превращений в породе при термообработке, структуры метадиабазового расплава показало целесообразность их использования при синтезе стекловидных материалов. Температурный интервал плавления пород находится в диапазоне 1200–1300°C. Процессы стекло- и структурообразования интенсивно протекают в температурном интервале 1000–1250°C. Образование достаточного для растворения исходных и вновь образующихся фаз количества жидкой фазы отмечается при температурах, близких к 1200°C. Установлено, что в результате плавления образуется расплав, в котором проявляется ликвационное расслоение, при этом образуются достаточно устойчивые полианионы различной сложности, повторяющие структурные особенности природного сырья. В процессе плавления метадиабазов происходит частичный переход ионов $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ с образованием октаэдрических комплексов $[Fe^{3+}O_6]$ с различной степенью искажения их симметрии.

Приведено обоснование выбора сырьевых компонентов, пределов их содержания и систем для исследования (рис. 1). Синтез стекол осуществлен в системе $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2^*$ при температурах 1350–1400°C. Ис-

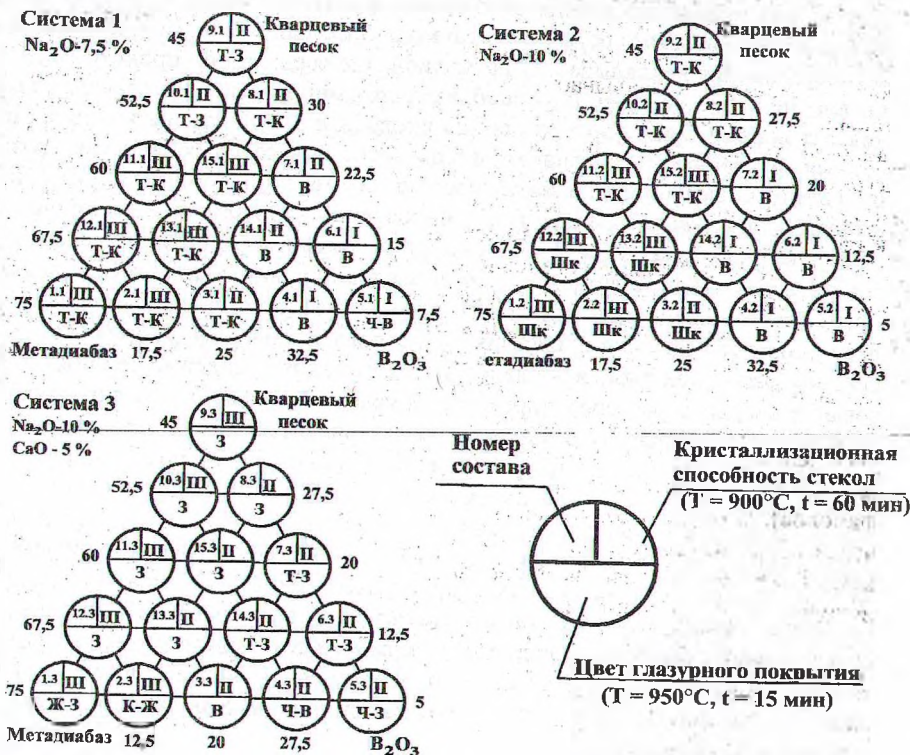


Рис. 1. Исследуемые составы (мас. %), кристаллизационная способность стекол и цвет глазурных покрытий: I - без признаков кристаллизации; II - опалесценция; III - стекло с поверхностной пленкой; 3 - зеленый, Ж-З - желто-зеленый, Т-З - темно-зеленый, К-Ж - коричнево-желтый, Т-К - темно-коричневый, Шк - шоколадный, В - вишневый, Ч-З - черно-зеленый, Ч-В - черно-вишневый.

следованием структуры стекол установлено, что они имеют микронеоднородную структуру, обусловленную ликвационными явлениями. Отмечено наличие группировок с различной степенью полимеризации кремнекислородного каркаса и возможность сосуществования различных микроструктур: силикатной, обогащенной ионами R^+ ; железосиликатной, обогащенной диоксидовой составляющей; кальцевоалюмосиликатной, боратной, и др. Степень микронеоднородности стекла и относительные доли различных микроструктур определяются в основном составом стекла, тепловым прошлым и структурными особенностями исходного минерального сырья, что является спецификой структуры данных стекол.

* здесь и далее по тексту $R_2O = Na_2O + K_2O$, $RO = CaO + MgO$

Установлены отличительные особенности протекания процессов силикато- и стеклообразования при синтезе модельных (на основе оксидов и карбонатов) и метадиабазосодержащих стекольных фритт. Различия в первую очередь обусловлены фазовым составом и структурой метадиабазов. На процессы силикатообразования накладывается возникновение соединений, происходящее при плавлении и диссоциации порообразующих минералов. При плавлении метадиабазы порообразующие минералы продолжают существовать в виде структурных группировок с сохранением ближнего порядка в расплаве, имея различную степень диссоциации в зависимости от его температуры, что обуславливает выделение шпинельных фаз, а также пироксенов – гиперстена и диопсида.

Экспериментально установлено и с помощью термодинамических расчетов показано, что при дополнительном введении в состав шихты СаО, наряду с процессами диссоциации отдельных компонентов и интенсивного образования ряда продуктов их взаимодействия происходит активное формирование пироксеновой фазы типа диопсид-геденбергит. В метадиабазосодержащей шихте образование твердого раствора пироксена обусловлено наличием в образующемся расплаве структурных группировок, характерных для пироксенов, формирование которых происходит при разложении порообразующих минералов (амфиболов). В модельных же шихтах выделение пироксеновой фазы происходит через образование твердого раствора состава «эгирин-авгит» с последующим изменением его состава на диопсидовый. В процессе остывания расплава происходит полимеризация данных структурных групп, что создает условия для быстрого зарождения центров кристаллизации в процессе обжига стекол и обеспечивает снижение температуры формирования кристаллических фаз. При значительном содержании оксида бора в стекольной шихте происходит интенсивное плавление компонентов шихты вследствие чего активного силикатообразования не происходит.

Определено, что точная интерпретация термодинамических расчетов реакций силикатообразования в сложных шихтах без учета кинетических параметров, очевидно, невозможна. Большей достоверностью обладают результаты, полученные путем совместного анализа данных РФА и термодинамических расчетов.

Установлено, что интенсивное растворение продуктов силикатообразования и зерен кварца протекает в температурном интервале 1200–1250°C, что позволяет снизить температурные режимы варки фритт.

Определяющее влияние на изменение структуры стекол оказывает содержание оксида бора: по мере увеличения в составах содержания В₂О₃ усиливается ликвация и наблюдается рост и слияние отдельных капель, т.е. происходит изменение капельного типа ликвации на двухкаркасный.

Повышение содержания оксидов железа в составах рентгенографически аморфных стекол приводит также к усилению ликвационных процессов. Особенности строения исследуемых стекол обусловлены присутствием в структуре, наряду с кремнийкислородными анионами [SiO_{4/2}], различного вида плоских

$[BO_{3/2}]$, объемных $[BO_{4/2}]$, $[AlO_{4/2}]$ и др. группировок, концентрация которых зависит от состава стекла, что приводит к изменению кислотно-основных свойств стекол. Установлено влияние процессов силикатообразования и ликвационного расслоения на равновесие $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$. Показано, что катионы железа практически не принимают участие в построении стеклообразного каркаса. Число октаэдрических узлов $[Fe^{3+}O_{62}]$ превышает 90% (рис.2). С увеличением в составе общего содержания ионов железа и бора их относительное количество увеличивается. В стеклах преобладают группировки $[FeO_{62}]$, выступающие как модификаторы структуры стекла, что обуславливает обособление, упорядочение и объединение железокислородных структурных комплексов и приводит к появлению на поверхности образцов при повторной термообработке сложных кристаллических образований, которые по составу отвечают твердым раство-

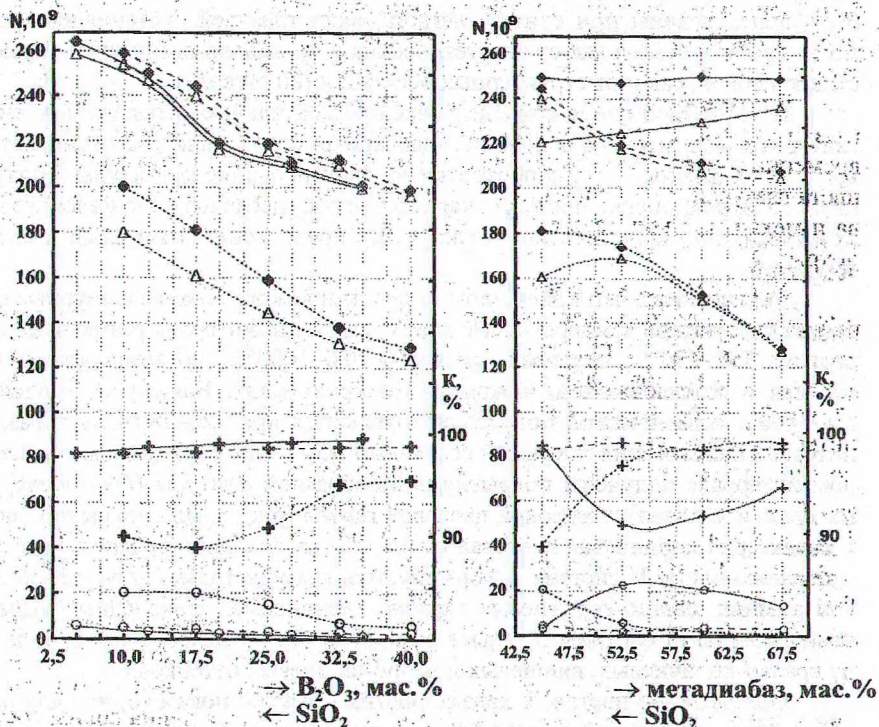


Рис.2. Отображение результатов обработки спектров ЭПР стекол (определение числа парамагнитных центров) от количества B_2O_3 и метадиабаз:

система 1 (Na_2O —7,5 мас.%, B_2O_3 —17,5 мас.%)

система 2 (Na_2O —10 мас.%, B_2O_3 —17,5 мас.%)

система 3 (Na_2O —10 мас.%, B_2O_3 —12,5 мас.%, CaO —5 мас.%)

.....
- - - - -

○
△
+

количество парамагнитных центров, дающих сигнал с $g=4,2$

количество парамагнитных центров, дающих сигнал с $g=2,0$

общее количество парамагнитных центров;

отношение (K) максимумов $g=2,00/(g=4,27+g=2,00), \%$.

рам феррошпинелей со структурой магнетита (рис.1). По мере увеличения содержания ионов железа и бора повышается симметрия октаэдрических групп $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{6/2}]$.

Установлено, что термообработка приводит к упорядочению и перестройке первоначальной ликвационной структуры, при этом равновесие $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ смещается в сторону иона двухвалентного железа и увеличивается количество трехкоординированного бора. Исследование кристаллизационной способности (рис.1) показало, что исходные стекла в виде монолитных образцов слабо кристаллизуются, а увеличение количества оксида кальция повышает кристаллизационную способность последних.

Результатами исследования физико-химических свойств стекол определено, что опытные стекла обладают необходимым комплексом свойств и могут быть использованы при синтезе легкоплавких глазурей. Установлена зависимость свойств стекол как от энергетических и кристаллохимических характеристик катионов, так и от структурных особенностей стекол.

В четвертой главе приведены экспериментальные результаты по синтезу глазурных покрытий на основе исследованных стекол, влиянию температурно-временных факторов термообработки на формирование структуры, фактуры и цвета глазурей, оценке цветовых характеристик, исследованию фазового состава и механизма кристаллизации глазурей, определению оптимальных составов покрытий.

Установлено, что в зависимости от химического состава глазурные стекла имеют следующие температурные характеристики: интервал размягченного состояния $750\text{--}950^\circ\text{C}$; интервал плавления $880\text{--}1000^\circ\text{C}$. До температуры 680°C разлива и остекловывания покрытия не происходит. Начало взаимодействия глазурей с керамической подложкой отмечается при $720\text{--}780^\circ\text{C}$, оптимальный интервал наплавления покрытий составляет $850\text{--}1100^\circ\text{C}$. В данном температурном интервале получены покрытия разнообразной фактуры (блестящая, полуматовая и матовая) и широкой цветовой гаммы (рис.1). Для покрытий системы 1 характерна коричневая цветовая гамма, для высококремнеземистых составов – зеленого цвета. В системе 2 формируются глазури только коричневой цветовой гаммы: светло-коричневые, красно-коричневые, шоколадные. Цветовая гамма покрытий системы 3 весьма разнообразна: от желто-зеленых и зеленых до красно-коричневых, вишневых и черно-вишневых оттенков.

Определение цветовых характеристик глазурей показало, что для покрытий красно-коричневой цветовой гаммы доминирующая длина волны составляет от 585 нм и выше, чистота тона – от 27 до 48%. Темно-коричневый цветовой оттенок характерен для $\lambda_{\text{дом}}$ равной $585\text{--}605\text{ нм}$ и насыщенности 14–27%. С увеличением доминирующей волны свыше 600 нм покрытия приобретают вишневый оттенок и чистота тона составляет 6–30%. При чистоте цветового тона 27–41% покрытия характеризуются шоколадным цветом, доминирующая длина волны – $588\text{--}599\text{ нм}$. Доминирующая длина волны для зеленых глазурей составляет $577\text{--}584\text{ нм}$, для темно-зеленых – $581\text{--}585\text{ нм}$. Чистота тона составляет 28–61%. С увеличением температуры наплавления зафиксировано увели-

чение значений доминирующей длины волны и повышение насыщенности цветового тона.

Повышение температуры наплавления улучшает плавкость глазурей, что приводит к закономерному увеличению областей блестящих покрытий, смещению процесса вскипания глазурей к более низким температурам. Продолжительность термообработки также оказывает определенное влияние на качество глазурей (фактура и цвет) и фазовый состав: для ряда блестящих составов наблюдается повышение растекаемости и значений блеска покрытий на 2–3%; для глазурей матовой и полуматовой фактуры желто-зеленой гаммы увеличение времени термообработки отрицательно сказывается на качестве покрытий — слой глазури имеет пористую структуру. Рецептура исходных стекол, на основе которых приготовлены глазури, также вносит свой вклад в формирование как фактуры, так и цвета покрытий. Анализ цветовой гаммы глазурей и их фазового состава отчетливо свидетельствуют о влиянии процессов кристаллизации на формирование их цвета.

Сопоставительным анализом областей существования кристаллических фаз и интенсивностей их выделения (по данным РФА) с результатами изучения процессов стеклообразования и структуры стекол исследуемых систем установлено, что кристаллизационные процессы в глазурных покрытиях в значительной мере определяются характерными для стекол ликвационными явлениями, важную роль в которых играют ионы железа. Широкая вариация ликвационной структуры стекол (количественное соотношение, химический состав сосуществующих фаз и характер их распределения), обусловленная шихтовым и химическим составом, а также процессами силикатообразования, предопределила различие механизмов кристаллизации исследованных глазурей (рис.3).

Основными кристаллическими образованиями являются плаггиоклазовая и пироксеновая фазы, натриевый магнево-железистый силикат, гематит и магнетит. В фазовом составе ряда покрытий обнаружено присутствие магнетита. Установлено, что кристаллизация железистых фаз — гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и натриевого магнево-железистого силиката $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ обуславливает формирование блестящего глазурного покрытия красно-коричневой цветовой гаммы. Выделение в глазурях пироксеновой фазы и плаггиоклаза приводит к формированию покрытий в основном матовой и полуматовой фактуры и вызывает желто-зеленое окрашивание.

Исследованием продуктов кристаллизации методом ЭПР зафиксировано присутствие в исследуемых глазурях парамагнитных центров, связанных с ионами Fe^{3+} . Спектры ЭПР исследованных глазурных покрытий имеют две разрушенные резонансные линии с g-факторами 4,27 и 2,0, присущим ионам Fe^{3+} соответственно в тетраэдрической и октаэдрической координации. Количественный анализ числа парамагнитных ионов Fe^{3+} позволил установить их корреляцию с процессами кристаллизации. Наличие парамагнитных центров Fe^{3+} , дающих резонансную линию с эффективным g-фактором 4,27, не связано с кристаллизационными процессами, а относится к ромбически- и аксиально-искаженным тетраэдрам $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]$ стеклофазы. Число таких группировок в ис-

следуемых глазурных покрытиях, как и в исходных стеклах, невелико, о чем свидетельствует невысокая амплитуда резонансной линии и результаты обработки спектров ЭПР. Для исследуемых глазурей преимущественным является октаэдрическая координация ионов железа (группировки типа $[\text{FeO}_{6/2}]$), что обуславливает интенсивное выделение гематита. Кроме того, данное координационное состояние иона Fe^{2+} и Fe^{3+} обеспечивает его вхождение в структуру пироксена. Асимметрия сигнала свидетельствует о наличии группировок $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_{6/2}]$ с различной степенью искажения их симметрии. С повышением температуры наплавления отмечается увеличение упорядоченности окружения парамагнитных ионов железа.

Присутствие в покрытиях магнетита, установленное РФА, подтверждается данным исследованием: на спектре ЭПР наблюдается сильно асимметричная линия с эффективным g-фактором больше 2,0. Поглощение и, как следствие, смещение результирующего g-фактора к значению 2,3 обусловлено ферромагнитными свойствами образующейся фазы.

Особенности механизма кристаллизации можно объяснить, исходя из следующих положений. В интервале размягчения происходит стабилизация структуры глазурных стекол, которая со временем стремится приблизиться к равновесной. При этом происходит переход ионов-модификаторов из матрицы в ликвидирующую фазу. В капле оказывается значительно более высокая концентрация Fe^{2+} , чем в основной матрице. Кроме того, в капельной фазе равновесие $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+}$ сильно зависит от концентрации ионов бора и с увеличением числа группировок $[\text{BO}_3]$ смещается в

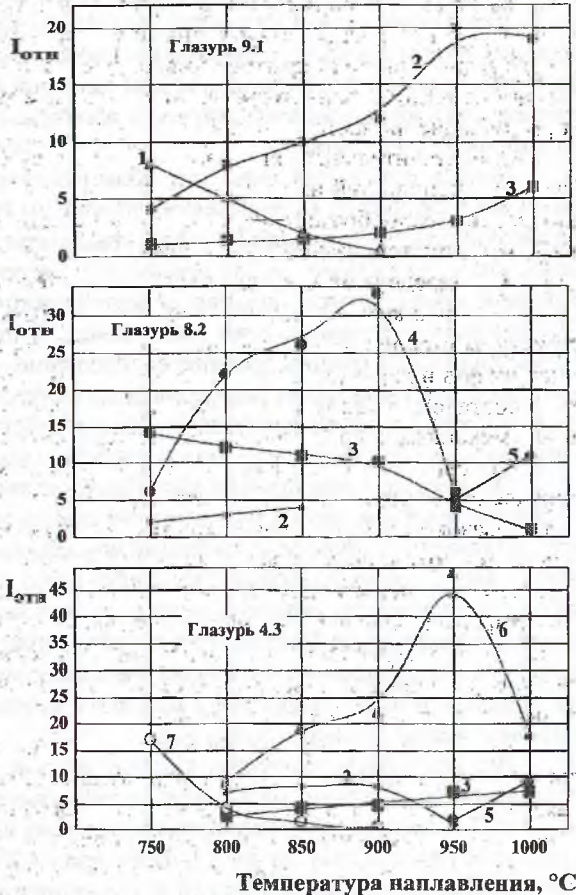


Рис.3. Фазовый состав глазурных покрытий:

1—шпинель ($d=0,251-0,253$ нм); 2—пироксен ($d=0,299-0,30$ нм); 3—гематит ($d=0,269$ нм); 4— $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ ($d=0,259$ нм); 5—магнетит ($d=0,295$ нм); 6—плагиоклаз ($d=0,318-0,32$ нм); 7—геленит ($d=0,283$ нм).

сторону двухвалентного иона железа. Таким образом, предпосылкой для выделения при термообработке наряду с основной железистой фазой гематита и пироксеновой фазы является возникновение в боросиликатной капле участков, насыщенных катионами-модификаторами в октаэдрической координации. Именно в капельной фазе обнаружено образование обособленных железокислородных комплексов и, как следствие, интенсивно протекает процесс образования зародышей железосодержащей шпинельной фазы, которая, в свою очередь, вызывает интенсивное формирование пироксенового твердого раствора состава авгита – $(Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+})(Fe^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+})(Si, Al)_2O_6$. Данное положение справедливо для составов с невысоким содержанием B_2O_3 (до 15 мол.%) при соотношении $(R_2O+RO)/B_2O_3$ более 1,7.

Особенностью фазового состава глазурей, характеризующихся молярным соотношением $(R_2O+RO)/B_2O_3$ меньше 1,4, является кристаллизация из капельной фазы натриевого магнево-железистого силиката, что приводит к формированию покрытий красно-коричневой цветовой гаммы с повышенным блеском.

Определен механизм кристаллизации глазурей, содержащих повышенное (до 10-13 мол.%) количество CaO при общей сумме (R_2O+RO) равной 25-32 мол.%. Особенностью кристаллизации является выделение в качестве основных кристаллических фаз плагиоклаза и пироксена, что приводит к формированию покрытий желто-зеленого цвета преимущественно полуматовой и матовой фактуры.

Установлено, что структурные превращения при содержании Al_2O_3 до 7 мол.% и соотношении RO/R_2O меньше 1,2 происходят по следующей схеме: ликвационное расслоение с формированием капельной фазы, обогащенной ионами железа и магния → выделение в капельной фазе шпинели состава $(Fe, Mg)Fe_2O_4$ → кристаллизация пироксена (и плагиоклаза). Первоначально выделяющаяся пироксеновая фаза обогащена оксидами железа. По мере нагревания, согласно РФА, ее состав приближается к фассаиту $Ca(Mg_{0,42}Fe_{0,31}Al_{0,28})(Si_{1,46}Al_{0,54})O_6$. Плагиоклазовая фаза представлена олигоклазом – $0,7NaAlSi_3O_8 \cdot 0,3CaAl_2Si_2O_8$.

При соотношении RO/R_2O более 1,2 и содержании Al_2O_3 более 7 мол.% процесс кристаллизации идет по следующей схеме: ликвация с образованием кальцево-алюмосиликатной матрицы стекла → кристаллизация первичной фазы геленита $Ca_2Al[SiAlO_7]$ – соединения с изолированными группами $[Si_2O_7]$ → интенсивное формирование основной кристаллической фазы – анортита, а также сопутствующих кальцийсодержащей (пироксеновый твердый раствор состава диопсид-геденбергит) и железосодержащей (гематит) фаз. Интенсивному выделению плагиоклазовой и пироксеновой фаз способствует присутствие и преобладание по мере увеличения количества метадиабазовой составляющей в структуре стекол соответствующих группировок, вносимых именно метадиабазом.

Проведенный комплекс исследований позволил определить области оптимальных составов глазурей разнообразного назначения и свойств, обладаю-

ших высокими физико-химическими и художественно-декоративными характеристиками (полуматовые и блестящие; красно-коричневые, темно-коричневые, шоколадные, вишневые и желто-зеленые) для апробации в производственных условиях. Результаты наплавления глазурных покрытий в заводских условиях ОАО «Керамин» (г. Минск) подтвердили общие физико-химические закономерности, определенные в ходе выполнения исследований. Цветовая гамма, структура и фазовый состав глазурей, полученных в промышленных условиях, идентичны лабораторным образцам.

Пятая глава посвящена оптимизации и корректировке рецептуры глазурных составов и разработке технологии получения фритт и цветных глазурей.

Оптимизация рецептуры глазурей проведена по следующим направлениям: в качестве исходных приняты составы, способные обеспечить необходимый комплекс свойств глазурных покрытий при внедрении в существующий технологический процесс (прежде всего соответствие температурно-временных показателей) для облицовочной керамики и майоликовых изделий соответственно; корректировка рецептур с целью оптимизации технологических характеристик фритт, глазурных суспензий и сформированных покрытий с заданным комплексом свойств на керамической основе; снижение количества используемых дорогостоящих и дефицитных химикатов и компонентов, прежде всего боросодержащих.

Опытно-промышленные испытания на ОАО «Керамин» (г. Минск) и ОАО «Белхудожкерамика» (г.п. Радощковичи) подтвердили оптимальность скорректированных рецептур по комплексу физико-химических и художественно-декоративных свойств. Отработана технология варки глазурных фритт и политого обжига керамических изделий, определены рецептуры глазурных шликеров, методы нанесения на керамические изделия и др., что позволило разработать промышленную технологию получения цветных фриттованных глазурей на основе метадиабазов без дополнительного введения красящих оксидов и пигментов применительно к действующему на предприятии керамического производства основному технологическому оборудованию. Состав цветной глазури № 11.1/3 внедрен в производство ОАО «Белхудожкерамика» при декорировании изделий бытового назначения в количестве 0,6 т глазурных фритт. Экономический эффект от использования 1 т цветной глазури составляет 560 у.е., что соответствует снижению затрат в сравнении с промышленным аналогом по статье калькуляции «Сырье и материалы» на 80 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования свойств и структуры стекол, полученных на основе магматических пород основного состава Беларуси – метадиабазов, и закономерностей формирования цветных глазурных покрытий на их основе позволяют сделать следующие выводы:

1. Впервые теоретически обоснована и практически подтверждена возможность использования метадиабазов в качестве основного компонента при синтезе цветных фриттованных глазурей на основе стеклообразующих составов системы $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ с температурой наплавления 850-

1100°C, обладающих высокими показателями физико-химических свойств и декоративно-эстетическими характеристиками [1,6,8,12,14].

2. Впервые изучены особенности процессов силикато- и стеклообразования в глазурных метадиабазосодержащих шихтах, непосредственно связанных с фазовым составом и структурой метадиабазов. Показано, что образование соединений при плавлении и диссоциации породообразующих минералов накладывается на процессы силикатообразования; структурные единицы породообразующих минералов продолжают существовать в виде группировок с сохранением ближнего порядка в расплаве, имея различную степень диссоциации в зависимости от его температуры и состава. Это приводит к выделению шпинельных фаз и пироксенов при содержании CaO менее 7,6 мол.%, с увеличением содержания CaO свыше 10 мол.% интенсивно формируется твердый раствор состава диоксид-геденбергит [4,5,7,9,10,13].

3. Определено, что глазурные стекла характеризуются микронеоднородной структурой ликвационного типа, обусловленной присутствием наряду с кремнекислородными анионами $[\text{SiO}_{4/2}]$ группировок типа $[\text{BO}_{3/2}]$, $[\text{VO}_{4/2}]$, $[\text{AlO}_{4/2}]$ и др., концентрация которых зависит от состава стекла и определяет его кислотно-основные характеристики, влияющие на равновесие разновалентных форм железа. Увеличение концентрации двухвалентного иона железа по мере повышения содержания в составе стекол оксидов бора, железа и кальция приводит к усилению ликвационного разделения. Установлено, что ионы железа не принимают участие в построении стеклообразной сетки в связи с преобладанием группировок $[\text{FeO}_{6/2}]$, выступающих в роли модификатора структуры стекла [5,6].

Дополнительное введение CaO способствует интенсивной миграции ионов железа из матричной составляющей в капельную. Термообработка стекол приводит к более четкой обособленности ликвационных неоднородностей, а также смещает равновесие $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ в сторону двухвалентного железа и повышает концентрацию боратных группировок $[\text{BO}_{3/2}]$.

4. Определено, что процесс кристаллизации глазурных покрытий на основе метадиабазов в значительной мере определяется характерными для стекол ликвационными явлениями, важную роль в которых играют ионы железа. Установлено, что при содержании $(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})$ от 17 до 27 мол.% и соотношении $\text{R}_2\text{O}/\text{RO}$ свыше 0,9, основной кристаллической фазой является гематит, обуславливающий красно-коричневую цветовую гамму покрытий. Предпосылкой для его выделения является преобладание в структуре стекол октаэдрических группировок $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{6/2}]$. Особенностью фазового состава данных глазузей, характеризующихся молярным соотношением $(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})/\text{B}_2\text{O}_3$ меньше 1,4, является кристаллизация из капельной фазы натриевого магнезио-железистого силиката. При повышении указанного соотношения происходит образование пироксеновой и плагиоклазовой фаз, что приводит к формированию покрытий красно-коричневой цветовой гаммы с пониженным блеском [2,3,6,11].

5. Определен механизм кристаллизации глазузей, содержащих повышенное до 10–13 мол.% количество CaO при общей сумме $(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})$ равной 25–32

мол.%. Особенностью кристаллизации составов, содержащих до 7 мол.% Al_2O_3 при соотношении RO/R_2O меньше 1,2, является выделение из капельной ликвидационной фазы шпинелей с последующей кристаллизацией пироксенового твердого раствора и анортита. При соотношении Al_2O_3 более 7 мол.% и соотношении RO/R_2O более 1,2 наблюдается образование геленита из матричной фазы с последующим интенсивным образованием на его основе плагиоклаза и сопутствующих фаз – пироксена и гематита. Это обуславливает формирование покрытий желто-зеленого цвета преимущественно полуматовой и матовой фактуры [3,6,10].

6. Разработана промышленная технология получения цветных фриттованных глазурей на основе метадиабазов. Разработанные составы глазурей для строительной керамики и майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения прошли опытно-промышленную апробацию на ОАО «Керамин» (г.Минск) и ОАО «Белхудожкерамика» (г.п.Радощковичи). Состав цветной глазури № 11.1/3 внедрен в производство ОАО «Белхудожкерамика» при декорировании изделий бытового назначения в количестве 0,6 т глазурных фритт. Экономический эффект от использования 1 т глазури составляет 560 у.е. [7-9,14-16].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А., Аксаментова Н.В., Радченко Ю.С. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья керамической промышленности // Стекло и керамика. – 1998. – № 11. – С. 6-10.
2. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Цветные беспигментные глазури на основе метадиабазов // Весці Нац. Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – Мінск. – 2000. – № 2. – С. 100-103.
3. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Синтез цветных глазурных покрытий на основе метадиабазов // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 20-23.
4. Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г., Радченко Ю.С., Аксаментова Н.В. Фазово-структурные превращения в основных магматических породах при нагревании // Весці Нац. Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – Мінск. – 2001. – № 1. – С. 75-79.
5. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Процессы, протекающие при синтезе железосодержащих глазурных фритт // Стекло и керамика. – 2001. – № 8. – С. 12-16.
6. Радченко Ю.С. Синтез цветных глазурных покрытий на основе магматических пород Микашевичского месторождения // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Матер. докл. межд. науч.-техн. конф., Минск, 20-22 октября 1999 г. / БГТУ. – Минск, 1999. – С. 37-39.
7. Левицкий И.А., Радченко Ю.С. Снижение энергоресурсов при производстве цветных железосодержащих глазурей // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Матер. межд. научно-технич. конф., Минск, 9-10 ноября 2000 г. / БГТУ. – Минск, 2000. – С. 159-162.

8. Левицкий И.А., Радченко Ю.С. Декоративные глазури на основе метадиабазов // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Матер. докл. межд. научно-техн. конф., Минск, 24–26 октября 2001 г. / БГТУ. – Минск, 2001. – С.120-122.
9. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Ресурсосберегающие цветные глазури для изделий строительной керамики // Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин и комплексов: Матер. докл. межд. научно-техн. конф., Могилев, 25–26 октября 2001 г. / МГТУ. – Могилев, 2001. – С. 139-140.
10. Левицкий И.А., Радченко Ю.С. Цветные беспигментные глазури на базе магматического сырья РБ // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии : Тез. III-ой межд. научно-технич. конф., Гродно, 25–26 июня / Гродно, 1998. – С. 296-297.
11. Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г., Радченко Ю.С. Особенности формирования железосодержащих фаз в керамических массах и глазурных стеклах на основе диабазов // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ., С.-Петербург, 1998 г. – Москва, 1998. – Т. №2. – С.107-108.
12. Левицкий И.А., Папко Л.Ф., Баранцева С.Е., Павлюкевич Ю.Г., Радченко Ю.С. Использование диабазов в силикатной промышленности // Высокие технологии и научно-технический прогресс в строительном комплексе Республике Беларусь : Тез. докл. Межд. конф., Минск, 28 сен. 1999 г. / НИ-ИСМ. – Минск, 1999. – С. 92-94.
13. Левицкий И.А., Радченко Ю.С. Ресурсосбережение в производстве цветных глазурей // Ресурсосберегающие экотехнологии : Тез. IV-ой межд. научно-техн. конф., Гродно, 11–13 октября 2000 г. / Гродно, 2000. – С. 69-70.
14. Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г., Радченко Ю.С. Природное магматическое сырье Республики Беларусь в производстве строительных материалов и изделий // Белорусско-польский научно-практ. семинар: Тез. докладов, ноябрь 2000 г. / Гродно, 2000. – С.144-145.
15. Левицкий И.А., Радченко Ю.С. Цветные беспигментные глазури на основе магматических пород Республики Беларусь // Белорусско-польский научно-практ. семинар: Тез. докладов, 11-13 сентября 2001 г. / Белосток, Республика Польша. – Минск, 2001. – С. 85-86.
16. Положительное решение на выдачу патента РБ по заявке №a19990038 от 13.01.1999 г. «Глазурь» МПК⁷ С 03С 8/02 / Левицкий И.А., Радченко Ю.С. // Официальный бюллетень. – №3. – 2000. – С.30.



КАЛЯРОВЫЯ ПАЛІВЫ НА АСНОВЕ МЕТАДЫЯБАЗАЎ

КАЛЯРОВАЕ ПАЛІВА, МЕТАДЫЯБАЗ, ВАЛЕНТНЫ ЦІ КАРДЫНА-
ЦЫЙНЫ СТАН ІОНАЎ ЖАЛЕЗА, ФРЫТА, СІЛКАТА- І ШКЛОЎТВАРЭННЕ,
СТРУКТУРА, ЛКВАЦЫЯ, КОЛЕРАВЫЯ ХАРАКТАРЫСТЫКІ, КРЫШ-
ТАЛІЗАЦЫЯ, ФАЗАВЫ САСТАЎ

Аб'ект даследавання – шклоўтваральныя саставы сістэмы $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ на аснове прыроднага метадыябаза, дзе $R_2O=Na_2O+K_2O$, $RO=CaO+MgO$. Прадмет даследавання – каляровыя легкаплаўкія палівы разнастайнага прызначэння і уласцівасцеў.

Мэта работы – распрацоўка саставаў і тэхналогіі атрымання легкаплаўкіх каляровых паліваў шляхам правядзення дэтальвых даследаванняў працэсаў шклоўтварэння, фарміравання структуры і фазавага саставу шкла і пакрыццяў на аснове магматычных горных парод – метадыябазаў.

У працы выкарыстаны сучасныя метады даследаванняў (рэнтгенафазавы, дыферэнцыяльна-тэрмічны, спектральны, электронна-мікраскапічны, хімічны, метады электроннага парамагнітнага рэзанансу) з прымяненнем матэматычных метадаў планавання эксперыменту і апрацоўкі вынікаў. Выкарыстана наступнае абсталяванне: дэрыватограф OD-102, дыфрактометр ДРОН-3, ІК-спектрометр Sрсорсd-IR-75, устаноўка рэгістрацыі спектраў ЭПР, электронны мікраскоп ЭМ-14, электронны дылатометр DIL 402 РС, мікрацвердамер ПТМ-3М, бляскамер ФБ-2, спектрафатометр СФ-18.

Упершыню вывучаны асаблівасці працэсаў сіліката- і шклоўтварэння ў пыхтах на аснове метадыябазаў, якія непасрэдна звязаныя з фазавым саставам і структурай зыходнай сыравіны.

Вывучаны працэсы фазаватварэння на ўсіх этапах сінтэзу пакрыццяў. Вызначаны заканамернасці змянення фізіка-хімічных, эксплуатацыйных і дэкаратыўных уласцівасцей шкла і паліваў ва ўзаемасувязі з іх хімічным і фазавым саставам. Сістэмна даследаваны ўплыў тэмпературна-часавых фактараў тэрмаапрацоўкі на структуру, фактуру, колеравыя характарыстыкі, фазавы састаў і ўласцівасці паліваў.

Распрацавана прамысловая тэхналогія атрымання каляровых фрытаваных паліваў на аснове метадыябазаў без дадатковага ўвядзення фарбавальных кампанентаў з тэмпературай наплаўлення 850–1100°C. Саставы паліваў для абліцовачнай і мастацкай керамікі прайшлі прамысловую апрацацыю на ААТ «Керамін» (г.Мінск) і ААТ «Белмастацкераміка» (г.п.Радашковічы). Састаў паліва № 11.1/3 укаранёны на прадпрыемстве ААТ «Белмастацкераміка» пры дэкарыраванні керамічных вырабаў.

ЦВЕТНЫЕ ГЛАЗУРИ НА ОСНОВЕ МЕТАДИАБАЗОВ

ЦВЕТНАЯ ГЛАЗУРЬ, МЕТАДИАБАЗЫ, ВАЛЕНТНОЕ И КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА, ФРИТТА, СИЛИКАТО- И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА, ЛИКВАЦИЯ, ЦВЕТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

Объект исследования – стеклообразующие составы системы $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ на основе природного метадиабаз, где $R_2O=Na_2O+K_2O$, $RO=CaO+MgO$. Предмет исследования – цветные легкоплавкие глазури разнообразного назначения и свойств.

Цель работы – разработка составов и технологии получения цветных глазурей путем проведения детальных исследований процессов стеклообразования, формирования структуры и фазового состава стекол и покрытий на основе магматических горных пород – метадиабазов.

В работе использованы современные методы исследования (рентгенофазовый, дифференциально-термический, спектральный, электронно-микроскопический, химический, электронный парамагнитный резонанс) с применением математических методов планирования эксперимента и обработки результатов. Использована следующая аппаратура: дериватограф OD-102, дифрактометр ДРОН-3 (излучение FeK_{α}), ИК-спектрофотометр Spесord-IR-75, установка регистрации спектров ЭПР, электронный микроскоп ЭМ-14, электронный дилатометр ДИЛ 402 РС, микротвердомер ПТМ-3М, блескомер ФБ-2, спектрофотометр СФ-18.

Впервые изучены особенности процессов силикато- и стеклообразования в глазурных метадиабазосодержащих шихтах, непосредственно связанных с фазовым составом и структурой исходного сырья.

Изучены процессы фазообразования на всех этапах синтеза глазурного покрытия. Установлены закономерности изменения физико-химических, эксплуатационных и декоративных свойств стекол и глазурей во взаимосвязи с их химическим и фазовым составом. Системно исследовано влияние температурно-временных факторов на структуру, фактуру, цветовые характеристики, фазовый состав и свойства глазурей.

Разработана промышленная технология получения цветных фриттованных глазурей на основе метадиабазов без дополнительного введения красящих компонентов с температурой наплавления $850-1100^{\circ}C$. Составы глазурей для облицовочной керамики и майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения прошли промышленную апробацию на ОАО «Керамин» (г.Минск) и ОАО «Белхудожкерамика» (г.п.Радосковичи). Состав цветной глазури № 11.1/3 внедрен в производство ОАО «Белхудожкерамика» при декорировании изделий бытового назначения.

SUMMARY
RADCHENCO Yuri S.

THE COLORING GLAZES ON THE BASE OF METADIABAZES

COLORING GLAZE, METADIABAZES, VALENTIAL And COORDINATION STATE OF IRON IONS, FRITT, SILICATE- And VITRIFICATION, STRUCTURE, LIQUITION, COLOUR CHARACTERISTICS, CRYSTALLIZATION, PHASE COMPOSITION

The research object is vitreous compositions of the system $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_2-B_2O_3-SiO_2$ on the base of natural metadiabazes. The research subject is low-firing color glazes of various destination and properties.

The subject-matter of the work is the development of composition and technology of color glazes reception of various destination on the base of detailed research of vitrification processes, both structure and phase composition of glasses and coverings formation on the base of abyssal rocks-metadiabazes.

The modern research methods (X-ray, differential-thermal, spectral, electronic-microscopic, chemical, electronic paramagnetic resonance analysis) with using of mathematical methods of experiment planning and results processing are used in the work.

The following equipment is used: derivatograph OD-102, diffractometer DRON-3 (FeK_{α} radiation), IR-spectrometer Specord-IR-75, setting of spectra EPR, registration, electronic microscope EM-14, electronic dilatometer DIL 402 PC, microhardmeter PTM-3M, brightmeter FB-2, spectrophotometer SF-18.

For the first time peculiarities of silicate-and vitrification processes in the glaze metadiabaze containing charges, directly connected with phase composition and structure of metadiabaze have been investigated.

The processes of phase formation at all stages of glaze covering synthesis have been studied. Regularities of changes of physical and chemical, operational and decorative properties glasses and glazes in interrelation with their chemical and phase composition are established. The influence of temperature and time factors on structure, invoice, color characteristics, phase structure and glaze properties is investigated.

The industrial technology of the color fritted glaze reception on the base of metadiabazes without additional introduction of painting components with melting temperature 850–1100°C is developed. The glaze compositions for building ceramics and majolica products of household purposes have passed industrial approbation at the JSC "Keramin" (Minsk) and JSC "Belhüdöschkeramika" (Radoshkovichy). The color glaze composition № 11.1/3 is introduced at manufacturing JSC "Belhüdöschkeramika" for decoration products of household purposes.

Радченко Юрий Сергеевич

ЦВЕТНЫЕ ГЛАЗУРИ НА ОСНОВЕ МЕТАДИАБАЗОВ

Подписано в печать 16.05.2002. Формат 60 × 84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Усл. кр.-отт. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 80 экз. Заказ № 232.

УО «Белорусский государственный технологический университет».

220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.98.

Отпечатано на ротапринте УО «Белорусский государственный
технологический университет».

220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13.