

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.635:666.295

МАЗУРА
Наталья Владимировна

**ГЛУШЕНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
ИЗДЕЛИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Минск 2008

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

Научный руководитель

Левицкий Иван Адамович,

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Яглов Валерий Николаевич,

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии Белорусского национального технического университета;

Залыгина Ольга Сергеевна,

кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация

Институт общей и неорганической химии НАН
Беларуси

Защита состоится «28» марта 2008 г. в 10 часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. 227-15-44, E-mail: keramika@bstu.unibel.by

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

Автореферат разослан «**22**» февраля 2008 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций

доктор технических наук


Левданский А. Э.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Республике Беларусь наблюдается устойчивая тенденция увеличения объемов жилищного строительства, которые к 2010 г. в 1,6 раза превысят аналогичные показатели 2005 г. Поэтому резко возрастает потребность в санитарных керамических изделиях, декоративно-эстетические характеристики которых определяются качеством глазурных покрытий. Однако используемые для этих целей глазури синтезируются из сырьевых композиций, содержащих чрезвычайно опасный компонент – карбонат бария (I класс опасности) и высокоопасное вещество – цинковые белила (III класс опасности). В связи с этим актуальной задачей современного керамического производства является разработка новых глушенных покрытий с высоким уровнем декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств на основе экологически безопасных сырьевых композиций.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно-обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований в области получения нефриттованных глушенных цирконсодержащих покрытий для санитарных керамических изделий на основе экологически безопасных сырьевых композиций с использованием новых природных сырьевых материалов.

Связь работы с крупными научными программами и темами. Научные исследования по теме диссертационной работы выполнялись в соответствии с заданием 22 ГПОФИ «Строительство и архитектура» «Разработка научных основ энергосберегающей технологии получения стеклокристаллических покрытий для строительной керамики» (ГБ 26–104) 2006–2010 гг., № гос. регистрации 20062492; грантом «Исследование механизма глушения циркониевых глазурей высокотемпературного обжига для санитарных керамических изделий» (ГБ 26–037) 01.2006–31.12.2006 гг., № гос. регистрации 20062496.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка составов нефриттованных цирконсодержащих глазурей для санитарных керамических изделий на основе экологически безопасных сырьевых композиций; выявление закономерностей структуро- и фазообразования во взаимосвязи с исходным шихтовым составом глазурных композиций, декоративно-эстетическими характеристиками и физико-химическими свойствами покрытий; разработка оптимальных технологических параметров процесса получения и проведение промышленных испытаний.

Объект исследования – нефриттованные белые блестящие глазури для санитарных керамических изделий однократного обжига.

Предмет исследования – процессы формирования глушеных глазурей на основе многокомпонентных сырьевых композиций, включающих пегматит, песок кварцевый, мел, циркон, тальк, глину огнеупорную, каолин с использованием ранее не применяемых при синтезе нефритгованных глазурей природных сырьевых материалов – волластонита и колеманита; декоративно-эстетические характеристики и физико-химические свойства; структура и фазовый состав глушеных глазурей; контактообразование «глазурь – керамика».

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– установление закономерностей глазуροобразования в исследуемых областях содержания шихтовых компонентов с целью получения стеклокристаллических покрытий с требуемыми декоративно-эстетическими характеристиками (блеск, белизна) и физико-химическими свойствами (микротвердость, температурный коэффициент линейного расширения, термическая и химическая устойчивость);

– изучение фазовых и структурных превращений, происходящих в процессе синтеза нефритгованных цирконсодержащих покрытий с целью установления закономерностей формирования структуры глушеных стеклокристаллических глазурей и поведения $ZrSiO_4$ на всех стадиях термообработки;

– разработка научных основ структурно-управляемого синтеза нефритгованных глазурей на стадиях «сырьевая композиция – глазурный шликер – стеклокристаллическое глушеное покрытие»;

– разработка и обоснование оптимального технологического режима получения белых блестящих стеклокристаллических покрытий для санитарных керамических изделий из экологически безопасных сырьевых композиций.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные результаты по разработке составов экологически безопасных сырьевых композиций и установлению границ областей глазуροобразования в системе «пегматит – песок кварцевый – мел – волластонит – тальк – цирконсодержащий компонент (циркобит) – борсодержащий компонент (колеманит)», позволившие создать глушеные нефритгованные покрытия однократного обжига с требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик (блеск 85–87%, белизна 87–89%) и физико-химических свойств (ТКЛР в интервале температур 20–400°C $(55,0–57,0) \cdot 10^{-7} \cdot K^{-1}$, микротвердость 7300–7600 МПа, химическая устойчивость и термостойкость соответствуют ГОСТ 13449–82).

2. Результаты изучения особенностей микроструктуры глазурных покрытий, стекловидная фаза которых характеризуется наличием высокополимеризованных групп $[SiO_4]$, $[AlO_4]$, $[BO_4]$ и структурных группировок преимущественно цепочечного характера при частичном сохранении мотивов слоистого и каркасного типа, а также присутствием обособленных полиэдров $[ZrO_8]$ из структуры циркона, что позволило расширить научные знания о процессах формирования нефритгованных по-

крытий в ранее не изученных сырьевых системах и подтвердить положение о нерастворимости $ZrSiO_4$ в стекловидной фазе покрытия.

3. Эффективность совместного использования в сырьевых композициях волластонита и колеманита в массовом соотношении $W/K=2,0-3,5$, обеспечивающего расширение температурного интервала глазурирования на $80-100^\circ C$, снижение дефектности поверхности покрытия и повышение блеска глазури до 87 %.

4. Особенности межфазного взаимодействия в системе «глазурь – керамика», заключающиеся в отсутствии развитого контактного слоя и обеспечении прочности сцепления за счет диффузии катионов Ca^{+2} и Al^{+3} в зоне контакта, адгезии расплава к керамике, обусловленной высокой смачивающей способностью глазури, а также соответствия между температурными коэффициентами линейного расширения глазури и керамического черепка, соотношение между которыми составляет $0,90-0,95$.

5. Научные основы структурно-управляемого синтеза глазурей, позволившие определить последовательность процессов формирования нефритованного глушевого покрытия, в результате которых равномерно распределенные кристаллические образования обуславливают необходимую светорассеивающую способность гетерофазного материала, зависящую от размера реликтовых кристаллов циркония, волластонита, α -кварца; степени микронеоднородности структуры стекловидной матрицы, а также от распределения газовой составляющей в объеме покрытия.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке и решении задач исследования, анализе научной и патентной литературы, синтезе глазурей и изучении их свойств, структуры, фазового состава, механизма глазурирования и роли глушителя, обработке экспериментальных данных и обобщении результатов исследований, в осуществлении промышленной апробации разработанной нефритованной глазури, подготовке научных публикаций и заявок на изобретения.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях: профессорско-преподавательского состава учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», 2006–2007 гг.; VIII-ой Республиканской научно-технической конференции студентов и аспирантов, г. Минск, 2003; международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в производстве строительных материалов», г. Минск, 2003; IV-ой Международной межвузовской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов, г. Гомель, 2004; республиканской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности», г. Могилев, 2005, 2006 гг.; научно-технической конференции «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития», г. Минск, 2005; международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке – 2005», г. Минск, 2005; международной научно-технической конференции

«Техника и технология защиты окружающей среды», г. Минск, 2006; XVI-ом международном совещании «Кристаллохимия и рентгенография минералов», Россия, Миасс, 2007; VII-ой международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», г. Гродно, 2007; XVIII-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Москва, 2007; международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии», Могилев, 2007; Всероссийской конференции «Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минералогия Северо-запада России», Петрозаводск, 2007; II Международном научно-практическом семинаре по реализации задач государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Строительство и архитектура», г. Минск, 2007.

Опубликованность результатов диссертации. Основные положения диссертационной работы отражены в 23 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах (всего 1,53 авторских листов), а также в 15 материалах и 4 тезисах докладов научно-технических конференций, получено 2 патента Республики Беларусь. Общий объем публикаций составляет 4,53 авторских листов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации 179 страниц. Работа содержит 100 страниц машинописного текста, 45 рисунков, 17 таблиц, 9 приложений. Список литературных источников включает 193 наименования, из которых 23 авторские работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **общей характеристике работы** показана связь тематики диссертации с крупными научными программами и темами, указаны цель и задачи исследования, представлены положения, выносимые на защиту, личный вклад соискателя, апробация и опубликованность результатов диссертации, ее структура и объем.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы в области синтеза глушеных стеклокристаллических покрытий: представлены виды и характеристики глушителей, рассмотрены особенности структуро- и фазообразования при формировании глушеных глазурей; определено влияние добавок на реологические и физико-химические свойства покрытий для санитарных керамических изделий.

Показано, что в настоящее время существует значительное количество составов глушеных глазурей, многие из которых нашли практическое применение в промышленности, однако во всех сырьевых композициях для их получения используются токсичные компоненты – карбонат бария и цинковые белила.

Анализ данных литературы подтвердил практически полное отсутствие сведений о концентрационных диапазонах содержания сырьевых компонентов в глазурной шихте, принципах регулирования структуры цирконсодержащих нефриттован-

ных глазурных покрытий и механизме их формирования в процессе однократного обжига.

На основании материала, изложенного в первой главе, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные задачи исследования.

Во второй главе описана методика проведения экспериментальных исследований и методы математической статистики, применяемые для обработки данных эксперимента.

Оценка декоративно-эстетических характеристик и определение физико-химических свойств синтезированных стеклокристаллических глазурных покрытий для санитарных керамических изделий (блеск, белизна, микротвердость, ТКЛР, химическая и термическая устойчивость) осуществлено по стандартным методикам.

Процессы, происходящие в шихтовых композициях в температурном интервале 20–1200°C, изучены методом дифференциально-термического анализа. Фазовый состав материалов определялся рентгенофазовым анализом; изучение структуры синтезированных глазурей осуществлено электронной микроскопией и ИК-спектроскопией. Химический (элементный и оксидный) состав образцов в различных локальных участках поверхности и в объеме покрытий определялся с помощью электронного микронзондового анализа.

Определение реологических свойств керамического шликера выполнено по стандартным методикам, стадии формирования глазурного слоя изучены с помощью высокотемпературного микроскопа.

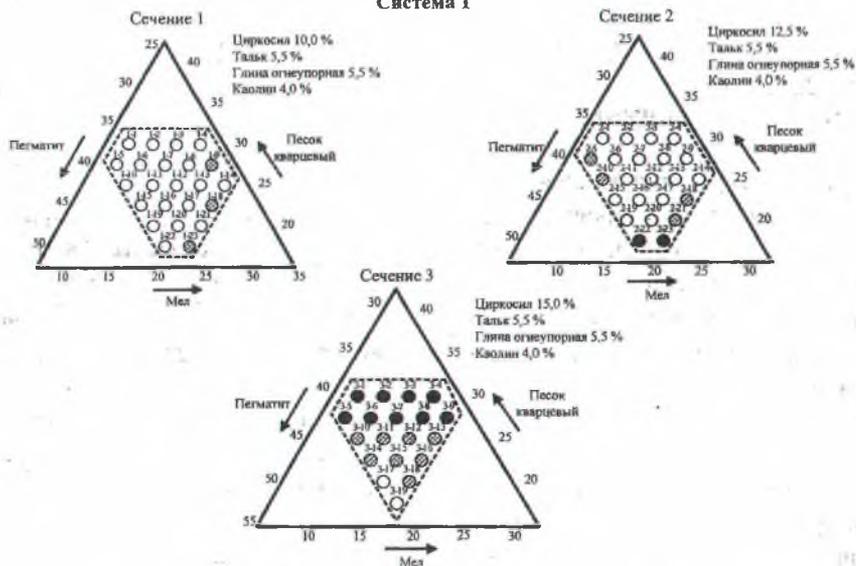
Третья глава посвящена разработке составов цирконсодержащих экологически безопасных сырьевых композиций для синтеза нефритованных покрытий с заданными свойствами.

В Республике Беларусь производство санитарных керамических изделий осуществляется на ОАО «Керамин», в связи с чем разработка нового состава глазурной белой нефритованной глазури непосредственно привязывалась к технологическому процессу ее получения однократным обжигом на данном предприятии.

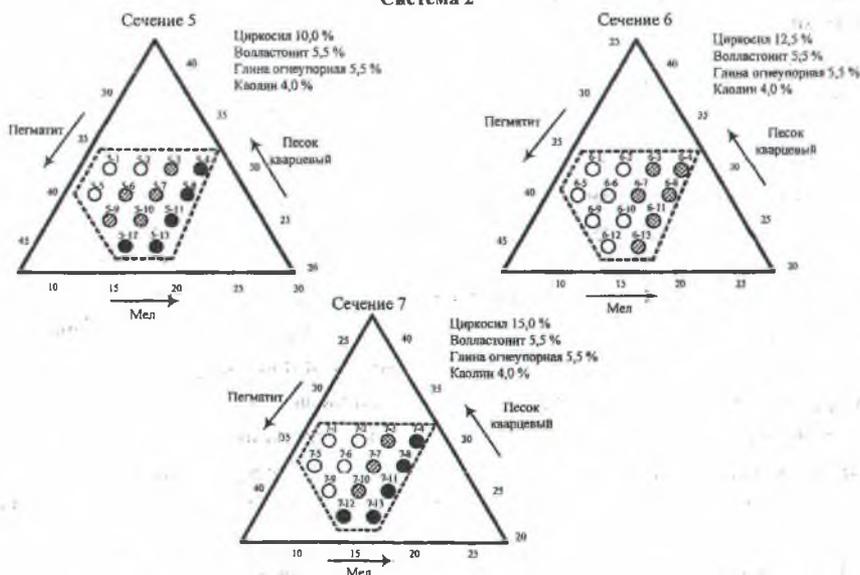
На первом этапе исследования выбраны две системы компонентов сырьевых композиций: система 1, включающая пегматит, песок кварцевый, мел, циркосил, тальк, глину огнеупорную, каолин, как наиболее близкая к известным промышленным составам глазурей, и система 2, включающая пегматит, песок кварцевый, мел, циркосил, волластонит, глину огнеупорную, каолин. Выбор системы 2 обоснован данными литературы о целесообразности использования волластонита (CaSiO_3) как добавки, усиливающей белизну и блеск глазурного покрытия. На рисунке 1 приведены области составов исследованных сырьевых систем.

Визуальная оценка синтезированных глазурей показала, что из всех исследуемых шихтовых композиций формируются покрытия блестящей, полуматовой и матовой фактуры. На основании изучения их декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств установлены концентрационные пределы содержания

Система 1



Система 2



○ — блестящее покрытие; ⊙ — полуматовое покрытие; ● — матовое покрытие;
 - - - - - граница области изученных составов

Рисунок 1 — Области изученных экспериментальных составов глазурных покрытий систем 1 и 2 и визуальная оценка их фактуры

сырьевых компонентов, обеспечивающие сравнительно высокое качество глазурей.

Получены уравнения регрессии, описывающие зависимость указанных характеристик глушенных нефриттованных глазурей от их шихтового состава, которые позволили с достаточной для практики точностью прогнозировать показатели свойств материала и решать рецептурно-технологические задачи.

В сечениях системы 1 получены покрытия, свойства которых изменяются в пределах: блеск 40–68 %, белизна 61–76 %, микротвердость 6300–7500 МПа, ТКЛР $(58,0-65,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. У покрытий, полученных в системе 2, показатели блеска составляют 40–70 %, белизны – 75–85 %, микротвердости – 6000–6750 МПа, ТКЛР – $(55,0-60,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Определено, что в системе 1 максимальные значения показателей декоративно-эстетических характеристик обеспечиваются содержанием циркосила 10,0 %, а в системе 2 – 12,5 %. Изучением фазового состава и структуры исследуемых глазурей установлено, что в покрытиях системы 1 кристаллическая фаза представлена нерастворившимися зёрнами циркона и α -кварца, а в системе 2 кроме указанных кристаллических фаз присутствует некоторое количество твёрдого раствора типа $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$, чем и объясняется их более высокая степень заглуженности.

Как частное сечение системы 1, изучена серия составов сырьевых композиций, в которых количество циркосила было уменьшено до 8,0 % (сечение 4). Установлено, что наблюдается резкое ухудшение белизны покрытий (58–62%), в связи с чем дальнейшие исследования в нем не проводились.

Поскольку нефриттованные глушенные глазури представляют собой трехфазные системы, состоящие из стекловидной, кристаллической и газовой фазы, для выяснения роли стекловидной фазы в процессе глушения, синтезированы покрытия, не содержащие глушителя и условно названные стекловидными матрицами, которые соответствуют составам перспективных покрытий 1-6 и 6-9 из систем 1 и 2 (рисунок 1). Структурные исследования стекловидных матриц, проведенные сканирующим электронным микроскопом, позволили установить, что стекловидная фаза покрытия состава 1-6 пронизана многочисленными мелкими газовыми пузырьками, образующимися в процессе дегидратации и декарбонизации компонентов при нагревании сырого глазурного слоя, значительное количество которых концентрируется у поверхности покрытия и выходит на ее границу, что вызывает образование дефектов – наколов. В стекловидной фазе покрытия 6-9 газовые пузырьки равномерно распределяются в объеме глазурного слоя, практически не выходя к поверхности, что улучшает его качество за счет уменьшения количества наколов и одновременно повышает степень заглуженности из-за возникновения дополнительных границ раздела между газообразной и стекловидной составляющей.

Анализ электронно-микроскопических снимков различных участков стекло-

* – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

видных матриц 1-6 и 6-9 позволил сделать заключение о том, что их структура не имеет значительных отличий и представлена участками как ликвационного и микронеоднородного характера, так и кристаллами непрореагировавшего α -кварца.

Сравнительный анализ результатов исследования процессов глазуροобразования в системах 1 и 2, оценка декоративно-эстетических характеристик и показателей физико-химических свойств покрытий подтвердили эффективность введения волластонита и возможность исключения из сырьевой композиции высококачественного талька, импортируемого из Италии. Для детального изучения влияния волластонита на глазуροобразующую способность, степень глушения покрытия и определения его оптимального содержания выполнено исследование составов сечения 8, приведенных на рисунке 2, с введением волластонита в количестве 5,0–25,0 %.



Рисунок 2 — Область изученных экспериментальных составов глазурных покрытий и визуальная оценка их фактуры

Изучение глазуροобразующей способности синтезированных покрытий во взаимосвязи с декоративно-эстетическими характеристиками и физико-химическими свойствами позволило установить оптимальное содержание волластонита, составляющее 15,0 %, что обеспечило получение качественных покрытий, имеющих блеск до 71 %, белизну до 84 %, микротвердость в пределах 7550–7600 МПа, ТКЛР – $(50,37-53,60) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Исследование структуры стекловидной матрицы 8-7 методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показало, что ее отличительной особенностью является присутствие остаточных кристаллов волластонита игольчатой формы, длина которых составляет 4–5 мкм, которые концентрируются на границе раздела стекловидной и газообразной фаз.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при введении волластонита до 15,0 % параллельно происходит как расплавление и частичный переход CaSiO_3 в стекловидную фазу, так и образование твердого раствора типа $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$. При содержании волластонита свыше 15,0 % происходит дальнейшее обогащение стекловидной фазы оксидом кальция за счет растворения в ней CaSiO_3 ; количественное соотношение ZrSiO_4 , $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ и $\alpha\text{-SiO}_2$ практически не изменяется. При этом наблюдается довольно интенсивный рост количества кристаллической фазы – волластонита, что повышает степень заглуженности глазури, поскольку волластонит имеет показатель преломления 1,632–1,634 и белизну 90–96 %.

Таким образом, получение блестящих стеклокристаллических покрытий в изученной системе сырьевых компонентов обеспечивается введением волластонита в количестве 15,0 %, при этом достигаются высокие показатели декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств покрытий.

Известно, что тонина помола компонентов глазурной шихты в значительной степени определяет ее качество. Подобные исследования для нефритованных стеклокристаллических покрытий ранее не проводились, поэтому нами изучено влияние степени дисперсности тугоплавких компонентов сырьевой композиции, в частности, кварца молотого пылевидного и различных видов цирконсодержащих глушителей на процесс глазурирования и свойства получаемых покрытий.

Установлено, что степень заглушенности покрытий непосредственно зависит от размеров кристаллов глушащей фазы, а качество разлива обусловлено величиной удельной поверхности основного кремнийсодержащего компонента – песка кварцевого. Для обеспечения высоких декоративно-эстетических характеристик нефритованных глазурей необходимо, чтобы первоначальный средний размер зерен цирконсодержащих компонентов, вводимых в исходные шихтовые композиции, приближался к 1,0–1,2 мкм, а кварцсодержащего – к 5,5–6,0 мкм. В связи с этим для дальнейших исследований использовался циркобит, как имеющий наиболее развитую удельную поверхность (13830–13850 см²/г), и кварц молотый пылевидный с удельной поверхностью 3800–3850 см²/г.

На основе сырьевых композиций сечения 8 с использованием вышеуказанных тонкодисперсных шихтовых компонентов синтезированы покрытия серии «И», в которой оптимальным являлся состав И-6, имеющий показатель блеска 78%, белизны – 85%.

Для расширения температурного интервала глазурирования, что связано с существующим в обжиговых туннельных печах по высоте канала температурным градиентом, а также улучшения блеска покрытий проведена модификация состава глазури оксидом бора, который, как известно, снижает температуру плавления, улучшает химическую устойчивость, не повышая при этом ТКЛР покрытий.

Введение В₂О₃ в экспериментальные сырьевые композиции осуществлялось бурой (Na₂B₄O₇·10H₂O), боратом кальция (CaB₂O₄) и природным колеманитом (Са₂В₆О₁₁·Н₂О), при этом содержание каждого из компонентов варьировалось в интервале 1,5–6,0 % сверх 100% с шагом 1,5 %.

Установлено, что только при введении колеманита формируются более качественные заглушенные покрытия с хорошим разливом и высокими показателями блеска. В связи с этим проведено комплексное исследование структурных и фазовых превращений колеманита при его нагревании, что позволило оценить его роль в процессе глазурирования.

По данным ДТА, РФА и ИКС установлено, что в интервале температур 20–1200°С превращение колеманита в метаборат при обжиге сырьевой композиции соз-

дает благоприятные условия для более раннего образования легкоплавких эвтектик и облегчает образование необходимого количества стекловидной фазы, в структурную сетку которой V_2O_5 встраивается преимущественно в виде тетраэдров $[VO_4]$.

Оптимизация количества колеманита осуществлялась его введением в сырьевую композицию состава И-6 в количестве 1,5–15,0 % (сверх 100 %). Результаты исследования декоративно-эстетических характеристик покрытий, представленные на рисунке 3, показали, что при введении колеманита до 6,0 % наблюдается увеличение блеска и повышение показателя белизны покрытий, что объясняется более ранним появлением жидкой фазы и уменьшением ее вязкости. Установлено, что при содержании 5,0–7,0 % колеманита покрытия характеризуются достаточной степенью заглуженности и обладают высоким блеском.

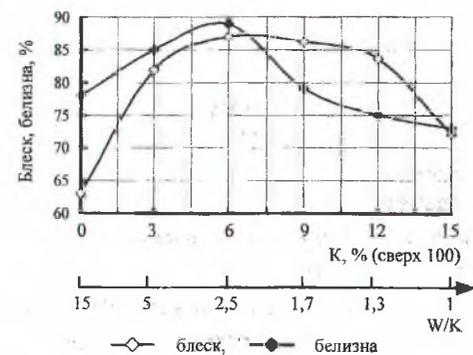


Рисунок 3 – Зависимость декоративно-эстетических характеристик покрытий от содержания колеманита

Температура начала плавления сырьевой композиции и вязкость глазурного расплава при максимальной температуре обжига являются критериальными факторами, влияющими на ее смачивающую способность, с которой непосредственно связан процесс впитывания расплава керамикой и формирование глазурного слоя.

Оценка вязкости глазурей осуществлялась путем определения длины растекания глазурного расплава при нагревании до 1200°C по поверхности, угол наклона которой 45°. Для сравнения использовалась глазурь производственного состава, у которой эта длина составляет 35–45 мм. Результаты измерений свидетельствуют о соответствии глазурей с содержанием колеманита от 3,0 (35 мм) до 6,0 % (38 мм), требованиям, предъявляемым по этому показателю к покрытиям для санитарных керамических изделий, используемым на ОАО «Керамин».

Результаты комплексного исследования декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств глазурей, модифицированных оксидом бора, позволили установить, что получение высококачественных нефритованных глуше-ных покрытий для санитарных керамических изделий наиболее целесообразно в системе «пегматит – кварц молотый пылевидный – волластонит – циркобит – колеманит – мел – глина огнеупорная – каолин», а оптимальному составу присвоен индекс К-6.

Рентгенофазовым анализом установлено, что при введении колеманита в количестве до 6 % диагностируются характеристические максимумы циркона, волла-

стонита и максимумы α -кварца незначительной интенсивности. Увеличение содержания колеманита до 9 % и более ведет к снижению интенсивности максимумов циркона и α -кварца, а волластонит исчезает полностью, что свидетельствует о его растворении в стекловидной фазе, вызывающем снижение степени заглуженности покрытий и, соответственно, белизны, что согласовывается с данными, приведенными на рисунке 3.

Для оценки структурной роли V_2O_5 проведено сравнительное электронно-микроскопическое исследование борсодержащей стекловидной матрицы К-6 и матрицы 8-7, полученной из сырьевой композиции, не содержащей колеманита (рисунок 2). Установлено, что характер их структуры аналогичен: газовая фаза равномерно распределена в объеме обоих покрытий; четко диагностируются кристаллы волластонита и α -кварца; отличительной особенностью стекловидной матрицы К-6 является наличие укрупненных ликвационных неоднородностей, обусловленных встраиванием тетраэдров $[VO_4]$ в структурную сетку стекла.

Изучение фазового состава и структуры разработанных глазурей с использованием колеманита показало, что высокое качество покрытий достигается преимущественно рациональным сочетанием стекловидной и кристаллической фаз, составляющих 60–70 и 30–40 % соответственно, причем последняя присутствует в тонкодисперсном состоянии и представлена кристаллами $ZrSiO_4$, $CaSiO_3$ и α - SiO_2 . Основной глушащей фазой является циркон, равномерное распределение которого по поверхности покрытия обеспечило его белизну до 89 %, а присутствие V_2O_5 в стекловидной фазе позволило повысить показатель блеска до 87 %. Установлено, что для стабилизации структуры и обеспечения высокого уровня свойств стеклокристаллических покрытий оптимальное соотношение волластонита и колеманита должно составлять 2,0–3,5 (рисунок 3).

Достоверные сведения об особенностях процессов формирования нефритованных стеклокристаллических покрытий получены путем сравнительного изучения глазуриобразующей способности экспериментальных шихт (1-6, 6-9, И-6 и К-6) и производственной (1), которые приведены на рисунке 4. С этой целью осуществлена их многопозиционная термообработка в интервале 950–1275°C. Шаг варьирования температуры в интервале 950–1100 °C составлял 50 °C, в интервале 1100–1275 °C – 25 °C, выдержка при каждой температурной экспозиции – 1,5 ч.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.

Установлено, что процесс формирования глазури из шихтовой композиции К-6 сопровождается достаточно активным образованием расплава уже при 1000 °C, а температурный интервал интенсивного объемного глушения составляет 100 °C (1175–1275 °C). Промежуточные стадии (уплотнение, спек, остеклованный спек), фиксируемые у всех остальных составов глазурей, отсутствуют. Это обеспечивает расширение диапазона практического использования разработанной нефритованной глушеной глазури К-6 для различных типов керамической основы и температурно-временных параметров обжига.



Рисунок 4 – Сравнительная характеристика процессов глазуобразования в исследуемых сырьевых композициях

Композиция К-6 является оптимальным для получения белой блестящей глушеной глазури с высокими декоративно-эстетическими характеристиками и требуемыми физико-химическими свойствами.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования структуры и фазового состава разработанного покрытия и описаны основные стадии его формирования: 1000–1100°C – образование жидкой фазы, цементирующей частицы исходных шихтовых составляющих; 1100–1150°C – нарастание количества стекловидной фазы и явления поверхностного растворения частиц сырьевых материалов, за исключением зерен циркона, равномерно распределенных по объему образца; 1150–1200°C – формирование структуры глушеного покрытия с относительно равномерным пространственным распределением кристаллов циркона, волластонита, α-кварца и газовой фазы в микрогетерогенной стекловидной матрице. Повышение температуры термообработки до 1250°C приводит к растворению кристаллов волластонита и частично α-кварца в менее вязком и более гомогенном расплаве, что сопровождается уменьшением степени заглуженности.

По данным ИК-спектроскопического исследования сырьевой композиции оптимального состава в процессе последовательной термообработки в вышеуказанном температурном интервале, приведенном на рисунке 5, установлено, что образование стеклокристаллического покрытия из шихты нефритованной глазури при ее нагревании сопровождается общим увеличением ширины и снижением интенсивности полос поглощения в области 900–1200 и 400–500 см⁻¹, что связано с переходом силикатов из кристаллического состояния в стеклообразное с наличием кремнекислородных группировок преимущественно цепочечного характера.

Особенностью исследованных глазурных расплавов является отсутствие сферической капли перед растеканием, что связано с хорошей смачиваемостью керамической подложки и адгезией расплава к ней за счет выведения из состава сырьевой композиции карбоната бария и цинковых белил, имеющих высокое поверхностное натяжение.

Таким образом, состав сырьевой композиции

Незначительные по глубине полосы поглощения в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (дублет) свидетельствуют о наличии структурных группировок α -кварца.

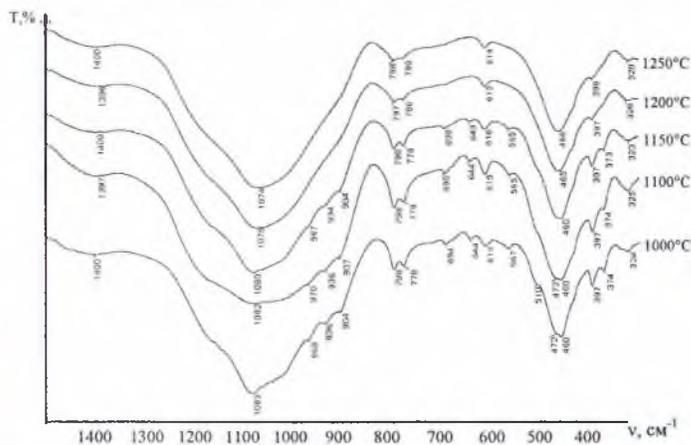
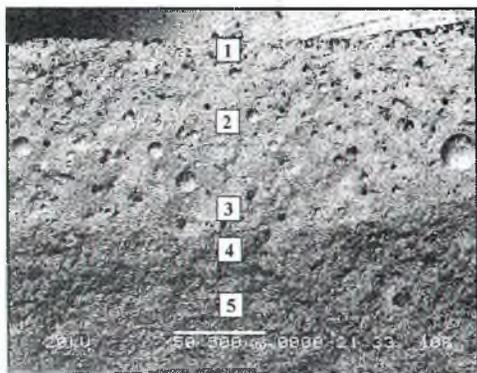


Рисунок 5 – ИК-спектры покрытия К-6 в температурном интервале его формирования

Положение о нерастворимости ZrSiO_4 в стекловидной фазе покрытия на всех стадиях его формирования.

Изучение контактообразования между глазурным покрытием состава К-6 и керамической основой методом сканирующей электронной микроскопии позволило установить, что образуется незрелый контактный слой (до $4\text{--}5\text{ мкм}$) и довольно отчетливо видна граница их раздела (рисунок 6).

Установлено, что высокая степень заглушенности нефритованных глазурей



×50 500мкм

1 – 5 – локальные участки контактной зоны

Рисунок 6 – Электронно-микроскопическое изображение контактной зоны «глазурь – керамика» для состава К-6

Присутствие на ИК-спектрах сырьевых композиций, термообработанных при 1000 , 1100 , 1150 , 1200 и 1250°C , полос поглощения при 614 , 397 , 327 см^{-1} подтверждает наличие группировок $[\text{ZrO}_8]$, являющихся структурной составляющей вводимого циркона, а их сохранение на всех спектрах доказывает справедливость

положения о совместном присутствии кристаллов циркона, волластонита и α -кварца, что интенсифицирует процесс глушения и способствует формированию стеклокристаллической структуры. Интенсификация процесса глушения происходит также за счет микрогетерогенного строения стекловидной фазы и присутствия газовых пузырьков размера $2\text{--}12\text{ мкм}$.

Изучение карты распределения элементов Si, Al, Ca, Na, K и Zr в зоне контакта «глазурь – керамика» показало, что катионы Si^{+4} , Na^+ , K^+ распределены по поверхности скола об-

разцов достаточно равномерно, что связано с близостью их концентраций в керамической основе и покрытии, в то время, как Ca^{+2} имеет тенденцию к диффузии из покрытия в керамику, а Al^{+3} , наоборот, из керамики в покрытие.

По карте распределения Zr^{+4} можно сделать заключение, что он практически весь находится в покрытии и лишь незначительное количество диффундирует в метаморфическую зону. Это согласуется с данными изучения элементного состава в локальных участках контактной зоны «глазурь – керамика», приведенными в таблице 1, и подтверждающими, что образования развитого контактного слоя в нашем случае не наблюдается. Достаточная прочность сцепления обусловлена сравнительно легко происходящей диффузией катионов Ca^{+2} и Al^{+3} в зоне контакта «глазурь – керамика» за счет дефектности кристаллической решетки на границах зерен, а также согласованностью значений ТКЛР керамической основы и нефритованной глазури, соотношение которых в нашем случае составляет 0,90–0,95. Кроме того, хорошая смачиваемость керамической основы глазурным расплавом обеспечивает его адгезию по отношению к черепку, что также способствует увеличению прочности сцепления глазури с керамикой.

Таблица 1 – Элементный химический состав в различных локальных участках контактной зоны «глазурь – керамика»

Исследуемые локальные участки*	Элементы, %						
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Zr
1 –поверхностный слой глазури	48,04	1,90	6,05	32,48	2,14	7,38	2,01
2 – глазурь	46,10	0,47	7,04	29,88	4,05	8,95	3,51
3 – диффузионная зона	47,59	0,94	6,84	32,80	2,72	7,14	1,97
4 – метаморфическая зона	49,18	2,10	16,20	28,32	2,86	0,78	0,56
5 – керамика	48,83	2,25	16,68	28,34	3,24	0,67	–

* – локальные участки обозначены на рисунке 6

В **пятой главе** приведены результаты оптимизации технологических параметров получения нефритованной глазури для санитарных керамических изделий и рекомендации для внедрения разработанного состава сырьевой композиции на ОАО «Керамин».

Для глазурного шликера состава К-6 изучено влияние электролитов на его реологические свойства и установлено, что наиболее эффективным дефлокулянтom является PD-64 (Италия) в количестве 0,015–0,02 %. При его использовании глазурная суспензия имеет влажность 30–33 %; плотность 1750–1780 кг/м³; время истечения 12–14 с; коэффициент загустеваемости 1,12–1,15, что позволяет автоматизировать процесс декорирования с помощью робототехники.

Разработанная нефритованная глазурь состава К-6 прошла промышленную апробацию в условиях ОАО «Керамин». Применение в сырьевой композиции тонкодисперсных составляющих (кварц молотый пылевидный, циркобит МО, волла-

стонит) позволило сократить продолжительность помола на 13,3 %; экономия электроэнергии составит около 29 000 кВт/год.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной глазури за счет снижения себестоимости шихты и сокращения продолжительности измельчения глазурной суспензии составит 240,4 тыс. евро в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. В результате систематического комплексного исследования ряда экологически безопасных сырьевых композиций, пределы содержания компонентов в которых составляют, %: пегматит 22,5–47,5; песок кварцевый 15,0–30,0; мел 2,5–22,5; волластонит 0–25,0; тальк 0–5,5; цирконсодержащий компонент 10,0–15,0; колеманит 0–15,0 при постоянном содержании глинистой составляющей в количестве 9,5 %, установлены границы областей глазуриобразования и разработаны составы блестящих глушенных нефриттованных покрытий однократного обжига с требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств [1–16, 18–23]. Глазурь оптимального состава, по сравнению с используемой в производстве, имеет повышенные значения показателя блеска на 1,5–2,0 %, микротвердости в 1,2 раза.

2. Установлено, что полученные покрытия представляют собой гетерофазные стеклокристаллические системы, интенсивная глушенность которых в процессе однократного обжига обеспечивается реликтивными изометричными зёрнами циркона с размером 1,0–1,5 мкм и игольчатыми кристаллами волластонита длиной до 20 мкм, наличием в стекловидной фазе участков ликвационного характера, а также присутствием газовой фазы. Микрогетерогенность структуры обуславливает высокую термостойкость покрытий за счет релаксации возникающих напряжений, а значения микротвердости возрастают вследствие наличия кристаллической фазы, объёмная доля которой составляет 30–40 % [4, 15].

3. Показано, что формирование качественных глазурных покрытий, характеризующихся отсутствием поверхностных дефектов – наколов, вызванных процессами дегидратации и декарбонизации компонентов сырьевой композиции глазурного слоя и керамического черепка, происходит при массовом соотношении в шихте волластонита и колеманита 2,0–3,5. Наряду с этим обеспечивается расширение температурного интервала глазуриобразования на 80–100°C, значения показателя блеска покрытий достигают 87 % [4, 12–17, 23].

4. Выявлены особенности формирования микроструктуры нефриттованных глазурных покрытий, стекловидная фаза которых характеризуется наличием высокополимеризованных групп $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ и представлена структурными

группировками преимущественно цепочечного характера при частичном сохранении мотивов слоистого и каркасного типа. Полиэдры $[ZrO_8]$, внесенные цирконом, не способны встраиваться в общий структурный каркас стекловидной фазы и сохраняются на всех стадиях получения глушеных покрытий, синтезированных на основе исследуемых систем [1–4, 14, 15, 20].

5. Расширены научные знания о взаимодействии нефриттованной сырой глазурной композиции и высушенной керамической основы, заключающихся в образовании неразвитого (до 4–5 мкм) контактного слоя при длительной термообработке (22–24 ч) и максимальной температуре обжига (1200 ± 20)°С. Необходимая прочность сцепления и высокие показатели физико-химических свойств обеспечиваются при соотношении ТКЛР покрытия и керамической основы, составляющем 0,90–0,95 [14, 15, 21].

Рекомендации по практическому использованию

1. С использованием полиномиальных статистических моделей построены диаграммы «состав–свойство», позволившие установить зависимости основных критериальных факторов, обеспечивающих высокие декоративно-эстетические характеристики и физико-химические свойства глазури. Получены уравнения регрессии зависимости свойств: блеска, белизны, микротвердости и температурного коэффициента линейного расширения от шихтового состава, позволяющие с достаточной для практики точностью прогнозировать указанные показатели свойств и решать рецептурно-технологические задачи [1–3].

2. Разработаны новые составы белой глушеной блестящей нефриттованной глазури на основе сырьевой композиции, не содержащей токсичных компонентов – чрезвычайно опасного ($BaCO_3$) и высокоопасного (ZnO), пылевидные выбросы которых составляют 14,4 и 9,6 кг/год соответственно, что позволило устранить их негативное воздействие на персонал и улучшить экологическую ситуацию в прилегающих к предприятию районах. Рецептуры сырьевой композиции и глазури защищены патентами Республики Беларусь [22, 23].

3. Разработаны оптимальные технологические параметры приготовления глазурного шликера, при которых на 13,3 % сокращена продолжительность мокрого помола и подобран эффективный дефлокулянт, обеспечивающий необходимые реологические характеристики суспензии [3, 21, 22].

4. Проведена промышленная апробация глазури состава К-6 на ОАО «Керамин» с положительным результатом, на основании которой показана целесообразность внедрения ее на данном предприятии с ожидаемым экономическим эффектом 240,4 тыс. евро в год.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Мазура, Н.В. Глушеные циркониевые глазури для санитарной керамики / Н.В. Мазура // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 5. – С. 69–71.
2. Левицкий, И.А. Глушеные глазури высокотемпературного обжига для санитарных керамических изделий / И.А. Левицкий, Н.В. Мазура // Стекло и керамика. – 2005. – № 7. – С. 21–24.
3. Мазура, Н.В. Использование волластонита в составе нефритованных циркониевых глазурей / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2006. – № 8. – С. 22–25.
4. Мазура, Н.В. К вопросу применения колеманита для улучшения качественных характеристик нефритованной глазури / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2008. – № 1. – С. 20–23.

Материалы конференций

5. Мазура, Н.В. Синтез и исследование нефритованных глазурей для санитарных керамических изделий / Н.В. Мазура // Новые материалы и технологии их обработки: материалы IV респ. студ. науч.-техн. конф., Минск, 22 – 23 апр. 2003 г. / Белорус. нац. техн. ун-т; редкол.: Б.М. Хрусталева [и др.]. – Минск, 2003. – С. 156–157.
6. Мазура, Н.В. Особенности формирования глазурных покрытий для санитарных керамических изделий / Н.В. Мазура // материалы 54-й студ. науч.-техн. конф., Минск, 19–24 мая 2003 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С. 174–175.
7. Левицкий, И.А. Совершенствование составов нефритованных глазурей для санитарных керамических изделий / И.А. Левицкий, Н.В. Мазура // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности в производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 ноября 2003 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С. 73–76.
8. Мазура, Н.В. Совершенствование рецептуры нефритованных глазурей для санитарных керамических изделий / Н.В. Мазура // материалы IV междунар. межвуз. науч.-техн. конф. студ., магистр. и асп., Гомель, 8–9 апр. 2004 г. / Гомельск. гос. техн. ун-т. – Гомель, 2004. – С. 123–126.
9. Мазура, Н.В. Глушеные глазури для санитарных керамических изделий / Н.В. Мазура // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы респ. науч.-техн. конф. асп., магистр. и студ., Могилев, 27 янв. 2005 г. / Белорус.-рос. ун-т; редкол.: М.Ф. Пашкевич [и др.]. – Могилев, 2005. – С. 186.

10. Левицкий, И.А. Использование волластонита в глушенных глазурях для санитарной керамики / И.А. Левицкий, Н.В. Мазура // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы науч.-техн. конф., Минск, 25–26 мая 2005 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2005. – С. 112–115.
11. Мазура, Н.В. Влияние волластонита на блеск и белизну циркониевых глазурей для санитарных керамических изделий / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий // Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Белгород, 2005. / Белгородск. гос. техн. ун-т; редкол.: А.М. Гридчин [и др.]. – Белгород, 2005. – №10. – С. 151–154.
12. Мазура, Н.В. Исследование влияния борсодержащих добавок на свойства глазурных покрытий для санитарной керамики / Н.В. Мазура // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы респ. науч.-техн. конф. асп., магистр. и студ., Могилев, 26 янв. 2006 г. / Белорус.-рос. ун-т; редкол.: М.Ф. Пашкевич [и др.]. – Могилев, 2006. – С. 183.
13. Мазура, Н.В. Экологические аспекты создания рецептур глазурей для санитарных керамических изделий / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 5–7 декабря 2006 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2006. – С. 113–116.
14. Мазура, Н.В. Стеклокристаллические покрытия для керамических изделий / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 19–20 апр. 2007 г. / Белорус.-рос. ун-т; редкол.: М.Ф. Пашкевич [и др.]. – Могилев, 2007. – С. 204–205.
15. Левицкий, И.А. Взаимосвязь структуры и свойств стеклокристаллических циркониевых глазурных покрытий / И.А. Левицкий, Н.В. Мазура, С.Е. Баранцева // Кристаллохимия и рентгенография минералов: материалы XVI Междунар. совещ., Миасс, 2–6 июля 2007 г./ УрО РАН; редкол.: С.К. Филатов [и др.]. – Миасс, 2007. – С. 336–338.
16. Мазура, Н.В. Составы стеклокристаллических нефриттованных глазурей / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: материалы съезда, Москва, 2007 г. / РХТУ. – М., 2007. – С. 17.
17. Мазура, Н.В. Комплексное исследование минерального сырья при получении нефриттованных глазурей / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-запада России: материалы Всероссийск. конф., Петрозаводск, 12–15 ноября 2007 г. / Рос. академия наук. – Петрозаводск, 2007. – С. 238–241.

Тезисы докладов

18. Мазура, Н.В. Циркониевые нефритованные глазури для санитарных керамических изделий / Н.В. Мазура // НИРС–2003: тезисы докладов VIII респ. науч.-техн. конф. студ. и асп., Минск, 9–10 дек. 2003 г. / Белорус. нац. техн. ун-т; редкол.: Б.М. Хрусталева [и др.]. – Минск, 2003. – С.203.
19. Мазура, Н.В. Нефритованные глазури для санитарных керамических изделий / Н.В. Мазура // тезисы докладов 56-й студ. науч. конф., Ярославль, 2003 г. / Яросл. гос. техн. ун-т. – Ярославль, 2003. – С. 126–127.
20. Мазура, Н.В. Получение нефритованных глазурей на основе экологически безопасных сырьевых композиций / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов VII междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / Гродн. госуд. ун-т; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2007. – С. 58–59.
21. Мазура, Н.В. Ресурсосберегающая технология получения стеклокристаллических покрытий для санитарной керамики / Н.В. Мазура, И.А. Левицкий // Молодые ученые и инновационные химические технологии: тезисы докладов, Москва, 2007 г. / Рос. хим.-техн. ун-т им. Д.И. Менделеева, 2007. – М., 2007. – С. 121–123.

Патенты Республики Беларусь

22. Сырьевая смесь для получения нефритованной глазури: пат. 9755 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 04В 41/86 / И.А. Левицкий, Н.В. Мазура; Бел. гос. техн. ун-т. – № а 20051176; заявл. 12.01.05; опубл. 08.30.07 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2007. – №5. – С.89.
23. Нефритованная глазурь: пат. 9720 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 04В 41/86 / И.А. Левицкий, Н.В. Мазура; Бел. гос. техн. ун-т. – № а 20051317; заявл. 12.28.05; опубл. 07.30.07 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2007. – №4. – С.94.



Глушанья палівы для санітарных керамічных вырабаў

Ключавыя словы: экалагічна бяспечная сыравінная кампазіцыя, нефрытаваная глушаная паліва, шклокрысталічная структура, фазавы састаў, цыркон, валастаніт, калеманіт, аднаразовы абпал.

Мэта работы – распрацоўка саставаў нефрытаваных цырконовых паліваў на аснове экалагічна бяспечных сыравінных кампазіцый для санітарных керамічных вырабаў; выяўленне заканамернасцяў структура- і фазаўтварэння ва ўзаемасувязі з зыходным шыхтавым саставам сыравінных кампазіцый, дэкаратаўна-эстэтычнымі характарыстыкамі і фізіка-хімічнымі ўласцівасцямі пакрыццяў; аптымізацыя саставаў атрыманых матэрыялаў і правядзенне прамысловых выпрабаванняў.

Метады даследавання – рентгенафазавы, дыферэнцыяльна-тэрмічны аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, электронна-зондавы мікрааналіз, інфрачырвоная спектраскапія, высокатэмпературная мікраскапія.

Упершыню распрацавана рэцэптура шыхты для атрымання шклокрысталічных паліваў на падставе экалагічна бяспечных сыравінных кампазіцый, якая адрозніваецца адсутнасцю ў саставе карбанату барыю і цынкавых бялілаў, без якіх да цяперашняга часу атрыманне такога тыпу пакрыццяў не праводзілася. Удакладнены механізм фарміравання нефрытаванай палівы, структурныя асаблівасці шклопадобнай фазы, роля глушыцелю і асаблівасці размеркавання яго крышталіяў у слоі палівы, якія дазволілі даказаць, што ў працэсе ўтварэння $ZrSiO_4$ не раствараецца ў расплаве, а захоўваецца ў першапачатковым тонкадысперсным стане і забяспечвае высокую ступень заглушанасці матэрыялу сумесна з крышталіямі валастаніту. Паказана, што для фарміравання якасных паліў неабходна ўводзіць у шыхту валастаніт і калеманіт у суадносінах 2,0–3,5, што забяспечвае пашырэнне інтэрвалу паліваўгварэння пры павышэнні паказчыкаў бляску пакрыццяў да 87%. Выяўлены асаблівасці міжфазнай мяжы ў сістэме «паліва – кераміка», якія заключаюцца ва ўтварэнні няразвітага кантактнага слоя і забеспячэнні трываласці счাপлення за кошт дыфузіі катыёнаў Ca^{+2} і Al^{+3} , а таксама ўзгодненасці паказчыкаў тэмпературнага каэфіцыента лінейнага расшырэння палівы і керамічнага чаралка, суадносіны паміж якімі складаюць 0,90–0,95.

Праведзена прамысловая апрацацыя распрацаванага саставу нефрытаванай глушанай палівы для санітарных керамічных вырабаў ва ўмовах ААТ «Керамін», паказана, што чакаемы эканамічны эффект ад укаранення складзе 240,4 тыс. еўра ў год па стане цэн на 01.11.2007 г.

Галіна выкарыстання – керамічная прамысловасць.

Глушеные глазури для санитарных керамических изделий

Ключевые слова: экологически безопасная сырьевая композиция, нефритто-ванная глушеная глазурь, стеклокристаллическая структура, фазовый состав, циркон, волластонит, колеманит, однократный обжиг.

Цель работы – разработка составов нефриттованных цирконсодержащих глазурей на основе экологически безопасных сырьевых композиций; выявление закономерностей структуро- и фазообразования во взаимосвязи с исходным шихтовым составом глазурных композиций, декоративно-эстетическими характеристиками и физико-химическими свойствами покрытий; оптимизация составов полученных материалов и проведение промышленных испытаний.

Методы исследования – рентгенофазовый, дифференциально-термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, инфракрасная спектроскопия, высокотемпературная микроскопия.

Впервые разработана рецептура шихты для получения стеклокристаллических глазурей на основе экологически безопасных сырьевых композиций, отличающаяся полным выведением карбоната бария и цинковых белил, без которых до настоящего времени получение глазурей для санитарных керамических изделий не проводилось. Уточнен механизм формирования нефриттованного глазурного покрытия, структурные особенности стекловидной фазы, роль глушителя и распределение его кристаллов в глазурном слое, позволившие установить, что в процессе глазурирования $ZrSiO_4$ не растворяется в расплаве, сохраняясь в первоначальном тонкодисперсном состоянии и обеспечивая высокую степень заглушенности совместно с кристаллами волластонита. Показано, что для формирования качественных глазурных покрытий необходимо введение в шихту волластонита и колеманита при их соотношении 2,0–3,5, обеспечивающем расширение температурного интервала глазурирования на 80–100°C при повышении значений показателя блеска покрытий до 87 %. Выявлены особенности межфазной границы в системе «глазурь – керамика», заключающиеся в образовании неразвитого контактного слоя (до 5 мкм) и обеспечении прочности сцепления за счет диффузии катионов Ca^{+2} и Al^{+3} , а также согласованности показателей температурного коэффициента линейного расширения глазури и керамического черепка, соотношение между которыми составляет 0,90–0,95.

Проведена промышленная апробация разработанного состава нефриттованной глазури в условиях ОАО «Керамин», показано, что ожидаемый экономический эффект от внедрения составит 240,4 тыс. евро в год по состоянию цен на 01.11.2007 г.

Область применения – керамическая промышленность.

SUMMARY

Mazura Natallia

Opacified glazes for sanitary ceramic products

Key words: ecological safe raw materials, nonfritted opaque glaze, glass ceramic structure, phase composition, zircon, wollastonite, kolemanite, single firing.

Aims of current research include development of compositions of nonfritted zircon containing glazes based on ecologically safe raw materials; revelation of regularity of structural phase formation in correlation with initial batch composition of glazes, as well as decorative and aesthetic characteristics and physicochemical properties of coverings; and optimization of compositions of developed materials and performing industrial tests.

Techniques such as X-ray analysis, differential-thermal analysis, IR-spectroscopy, high-temperature microscopy, scanning electronic microscopy equipped with the system of microzond chemical analysis applying mathematical methods for data processing have been used.

Composition of glass-ceramic glazes based on ecologically safe raw materials, differing by complete illation of barium carbonate and zinc whites has been developed for the first time. Mechanism of formation of nonfritted glaze coverings, structural peculiarities of vitreous phase, role of opacifier and distribution of its crystals in glaze layer have been mastered. It is found that $ZrSiO_4$ is not dissolved in the melt during the process of glaze formation and saved in original fine state providing high degree of opacification together with wollastonite crystals. It is shown that it is necessary to introduce wollastonite and kolemanite in the batch at ratio 2,0–3,5 for formation qualitative glaze coverings. Their introduction increases expansion of thermal interval of glass forming up to 80–100°C at increasing of brightness index up to 87 %. Peculiarities of border interphase in the system «glaze – ceramics», which is concluding in the formation of undeveloped contact layer (up to 5 mkm) and providing of bond resistance due to diffusion of elements of Ca and Al and also co-ordination of indexes of thermal coefficient of thermal expansion of glaze and ceramic material. Ratio between them is 0,90–0,95.

Industrial tests of the developed composition of nonfritted glaze has been carried out on JSC «Keramin». It is shown that, prospective economical effect from introduction will be 240,4 thousand euro per year according to prices valid on 01.11.2007 r.

Field of application of the developed composition of nonfritted glaze is ceramic industry.

Научное издание

Мазура Наталья Владимировна

**ГЛУШЕННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
ИЗДЕЛИЙ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких

неметаллических материалов

Ответственный за выпуск Н.В. Мазура

Подписано в печать 15.02.2008. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,3.

Тираж 60 экз. Заказ 57.

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13а. ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13. ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.