

666
М 61

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

МИЩЕНКОВА ГАЛИНА ЯКОВЛЕВНА

УДК 666.295.01:666.646

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ
НЕФРИТТОВАНЫХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ ФАСАДНОЙ КЕРАМИКИ

05.17.11 - технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1986

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова (г.Минск)

Научный руководитель - заслуженный деятель науки и техники БССР, доктор технических наук, профессор
БОБКОВА НИНЕЛЬ МИРОНОВНА

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор
ДЕМИДОВИЧ БОРИС КОНСТАНТИНОВИЧ
(Минский научно-исследовательский институт строительных материалов)
- кандидат технических наук
ЛЕВИЦКИЙ ИВАН АДАМОВИЧ
(Белорусский конструкторско-технологический институт местной промышленности)

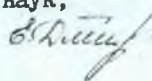
Ведущая организация - Рижский политехнический институт
имени А.Я.Пельше

Защита состоится "25" декабря 1986 года в 14 часов на заседании Специализированного Совета К.056.01.04 в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им. С.М.Кирова по адресу: 220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13-а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ имени С.М.Кирова.

Автореферат разослан "24" НОЯБРЯ 1986 года.

Ученый секретарь Специализированного
Совета, кандидат технических наук,
доцент

 Е.М.Дятлова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из главных задач в XII-й пятилетке и в последующие годы является повышение эффективности производства на базе научно-технического прогресса. Предстоит перевести производство на преимущественно интенсивный путь развития. Основным источником удовлетворения потребностей народного хозяйства при этом должно стать ресурсосбережение.

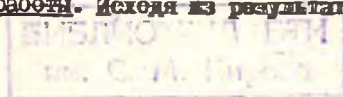
В ближайшие годы будет увеличена доля прогрессивных видов отделки из материалов, пользующихся наибольшим спросом у потребителя, в том числе и глазурированной фасадной керамики. Поскольку стоимость глазурированной керамики значительно превышает стоимость неглазурированной, решающим фактором в расширении производства керамических плиток для наружной облицовки зданий должно явиться снижение их стоимости. Разработка и внедрение в производство фасадной керамики глазурей, не требующих предварительной высокотемпературной варки фритты, будет способствовать дальнейшему техническому прогрессу и экономии топливно-энергетических ресурсов.

7606ар

Широкое применение технологии изготовления отделочных материалов на поточно-конвейерных линиях со скоростными режимами обжига определяет требование легкоплавкости и невысоких значений ТКПР для вновь разрабатываемых глазурей. Другим требованием должно явиться исключение или снижение до минимума содержания в составах глазурей дорогостоящих, дефицитных и токсичных компонентов. Кроме того, использование низкосортных местных глин, часто дающих темноокрашенный черепок, определяет необходимость применения заглушенных белых и цветных глазурей для декорирования керамики. Большинство существующих глазурей для фасадной керамики не отвечает указанным требованиям.

Настоящая работа посвящена разработке новых составов заглушенных легкоплавких нефритованных глазурей для фасадной керамики и выполнялась в соответствии с республиканской комплексной программой 55.03р, направленной на расширение ассортимента и совершенствование производства строительных материалов.

Цель работы. Исходя из результатов систематического



комплексного исследования систем на основе природных материалов и продуктов их переработки разработать составы легкоплавких глухих (олестящих и матовых) нефриттованных глазурей для фасадных керамических плиток, изготавливаемых из темнотгущихся керамических масс на поточно-конвейерных линиях со скоростными режимами обжига.

В задачу исследований входило: изучение возможности получения глухих нефриттованных белого цвета и матовых (полуматовых) светлоокрашенных глазурей с невысокими значениями температуры обжига и ТКЛР в системах на основе указанных материалов и определение областей оптимальных составов; установление основных закономерностей изменения физико-химических свойств и структуры глазурей указанных систем от их состава; определение влияния на свойства покрытий различных модифицирующих добавок; исследование структурных особенностей разработанных глазурей и выявление их взаимосвязи со свойствами; изучение процесса формирования стекловидных покрытий и механизма их глушения; проведение опытно-промышленного апробирования разработанных составов и разработка рекомендаций к их промышленному использованию.

Научная новизна работы. В настоящей работе выполнено систематическое исследование систем борат кальция - песок - пегматит и даптолитовый концентрат - песок - перлит с небольшими добавками. Выявлена их высокая глазуροобразующая способность в исследованном диапазоне концентраций. Установлены границы глазуροобразования в системе борат кальция - песок - пегматит. Выявлено определяющее влияние соотношения оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , а также содержания CaO и B_2O_3 в глазурях на качество глазурных покрытий. Показано, что для получения качественных легкоплавких глазурей молярное отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ должно быть более высоким, нежели рекомендуемое обычно для фриттованных или высокотемпературных сырых глазурей, и составлять $(II + I4,5):I$, а сумма CaO и B_2O_3 при этом - не менее $1/3$ от суммы всех оксидов. Установлено, что несоблюдение указанных условий приводит к нарушению оптимального соотношения свойств глазури (плавкости, качества разлива, заглушенности и ТКЛР).

Установлено, что в глазурях обеих изученных систем значительная часть бора остается в трехкоординированном со-

стоянии, несмотря на высокое содержание CaO , часть которого расходуется на деполимеризацию алумосиликатной структурной сетки стеклофазы глазури.

Определены зависимости ТКЛР и температуры начала растекания матовых глазури на основе датолита от их состава. Характерно, что с увеличением содержания в глазури SiO_2 повышается не только температура начала их растекания, но и ТКЛР. Последнее обусловлено частичным выделением кристаллической фазы с повышенным ТКЛР, которая оказывает определяющее влияние на величину температурного расширения покрытий.

Выявлена сложность и многостадийность процесса формирования стекловидного покрытия из шихты нефритованной глазури. Установлено своеобразное поведение циркона в процессе формирования белой глушеной глазури, который в присутствии жидкой фазы рекристаллизуется. Интенсивная заглушенность покрытий достигается за счет совместного влияния остаточной кристаллической фазы, рекристаллизованного циркона, а также ликвационных неоднородностей.

Практическая ценность работы. Разработаны составы белой блестящей (№ 14/3, 14/8) и светлоокрашенной полуматовой (М-51) нефритованных глазури, имеющих невысокую температуру обжига - 940-1060⁰С, пригодных для покрытия фасадных керамических плиток, изготавливаемых по технологии со скоростными режимами обжига.

Глазурь М-51 успешно прошла промышленную апробацию и внедрена на ПО "Минскстройматериалы". Годовой экономический эффект от внедрения составляет 50,5 тыс.руб. при выпуске 120 тыс.м² глазурованных плиток в год.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БТИ им. С.М.Кирова (Минск, 1982-1986 гг.), на XII конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и Белоруссии по проблемам строительных материалов и конструкций (Рига, 1984 г.), республиканской научно-практической конференции "Опыт научно-исследовательских организаций, предприятий и строок по антикоррозионной защите материалов" (Гродно, 1985 г.), заседании секций тонкой и технической керамики научного совета ГКНТ и ВХО им. Д.И.Менделеева на тему "Повышение качества керамических изделий бытового назначения"

(Свердловск, 1985 г.), Всесоюзном координационном научно-практическом совещании "Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов и изделий" (Чимкент, 1986 г.). По теме диссертации опубликовано 6 работ, получено 3 авторских свидетельства.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, методов исследования, экспериментальной части, включающей 3 раздела, описания опытно-промышленной апробации синтезированных глазурей, основных выводов, списка использованных источников и приложений. Диссертационная работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков, 23 таблицы. Список использованных источников включает 219 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В аналитическом обзоре литературы рассмотрено состояние вопроса в области разработок и изучения легкоплавких нефритованных глазурей для строительной керамики. На основании данных литературы по составам и свойствам нефритованных глазурных покрытий сделано заключение, что получение составов нефритованных глазурей белого цвета и светлоокрашенных, имеющих невысокие значения температуры обжига и ТКЛР возможно в высококальциевых областях кальциевоборосиликатных систем на основе природных и синтетических боратов кальция. Синтез белых глазурей целесообразно вести в системе на основе бората кальция, песка и пегматита с использованием цирконового концентрата в качестве глушителя и криолита - в качестве минерализатора. Для получения светлоокрашенных матовых глазурей перспективна высококремнеземистая область системы датолитовой концентрат - песок - перлит, матовость покрытий в которой может обеспечиваться выделением кристаллов волластонита.

Рассмотрены вопросы получения заглаженных и матовых глазурей, влияния химического и шихтового состава глазурей на свойства покрытий.

На основании анализа данных литературы обоснованы цели и задачи исследования.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез опытных глазурей производился путем термообработки глазурных покрытий, нанесенных в виде шликера на керамическую основу и высушенных. Глазурный шликер готовился способом мокрого помола в фарфоровой ступке или барабане до остатка 0,1 - 0,2% на сите 10000 отв/см² и наносился методом полива на керамические фасадные плитки.

Обжиг образцов глазурованных плиток производился в электрической лабораторной печи типа СНОД, а также в печах скоростных поточно-конвейерных линий.

Температуры спекания, начала растекания, появления блеска, интервал матовости, оптимальный температурный интервал обжига определялись с помощью метода обжига глазурей в температурном градиенте.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся по ГОСТ 10978-83. Термостойкость глазурных покрытий определялась по методике ГОСТ 6142-82, а также по методу Харкорта. Морозостойкость глазурованных плиток определялась в соответствии с ГОСТ 7025-78, химическая устойчивость глазурей по отношению к воде - по ГОСТ 473.10-81. Оценка кислотостойкости глазурных покрытий производилась по "методу пятна", используемому для эмалированных изделий. Блеск и белизна покрытий измерялись на фотоэлектрическом блескмере ФБ-2.

Растекаемость глазурей определялась по методу, разработанному ВНИИСТО для эмалей. Смачивающая способность глазурных расплавов оценивалась по изменению величины краевого угла смачивания керамической подложки глазурью при термообработке в электропечи нагревательного микроскопа МНО-2. Вязкость (подвижность) глазурей оценивалась по растекаемости капли глазури в наклонном желобе керамической подставки.

Дифференциально-термический анализ проводился на поролках шихт глазурей в интервале 20-1000⁰С на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Д.Эрдем. Рентгенофазовый анализ покрытий производился на дифрактометрах УРС-50М и ДРОМ-2. Микроструктура покрытий исследовалась с помощью электронных микроскопов УЭМБ-100К и ЭМ-14 методом негативного тонкого разреза.

Инфракрасные спектры поглощения глазурей в области длин волн 400-1400 см⁻¹ получены на 2-х лучевой спектрофотометре

ИР -20.

Для описания зависимостей основных свойств матовых глазурных покрытий использовался математический метод симплексных решеток типа $\{3,3\}$, предложенный Г.Шеффе. Составленную по полученным уравнениям третьего порядка программу на языке FORTRAN -4 реализовывали на ЭМ EC-1020.

Синтез и исследование нефриттованных глазурей в системе борат кальция - кварцевый песок - пегматит.

Исходя из анализа данных литературы по вопросу получения легкоплавких нефриттованных глазурей белого цвета для синтеза таких глазурей выбрана область системы борат кальция - кварцевый песок - пегматит, ограниченная содержанием указанных компонентов в пределах соответственно 30-50, 10-30, 10-30%* с дополнительным введением 3% цирконового концентрата, 5 - криолита и 8 - каолина. Изучение глазурообразования в указанной системе показало, что она характеризуется высокой глазурообразующей способностью в довольно широком диапазоне концентраций. На изученном участке системы выявлены области составов, различающиеся по внешнему виду покрытий, что обусловлено различием в их микроструктуре. Так, микроструктура глянцевых глазурей характеризуется капельно-ликвационной структурой стеклофазы и наличием более или менее равномерно распределенных скопления кристаллов кварца и циркона. Микроструктура полупрозрачных покрытий представлена в основном стеклофазой, в которой наблюдается мелкодисперсная капельная ликвация.

Исследование глазурей методом ИК спектроскопии позволило установить, что ликвация в системе вызвана присутствием трехкоординированного бора, несовместимостью его с кремнекислородными тетраэдрами, вызывающей обособление борокислородных групп в отдельную фазу, вероятно, каплевидную. Наиболее ярко ликвационная структура выражена у глазурей с высоким содержанием B_2O_3 и минимальным - Al_2O_3 , подавляющего ликвацию и формирующего однородного стекловидный расплав.

Проведенное изучение плавкости, кристаллизационной и

* здесь и далее массовая дол. %.

смачивающей способностей синтезированных глазурей позволило выявить, что наиболее легкоплавкими, обладающими наилучшей смачивающей способностью в оптимальном интервале температур и дающими хорошо заглушенные покрытия белого цвета являются глазури области составов, прилегающей к стороне борат кальция - песок. Эта область ограничена содержанием бората кальция в пределах 37-46, песка - 20-29, пегматита - 6-18%.

Установлено, что качество глазурных покрытий и положение границ оптимальной области составов зависят, главным образом, от молярного соотношения SiO_2 и Al_2O_3 , а также от содержания CaO и B_2O_3 . Для получения качественных покрытий отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ должно быть более высоким, нежели рекомендуемое обычно для тугоплавких или прозрачных глазурей, и равным (II+I4,5):I. Сумма CaO и B_2O_3 должна составлять не менее 1/3 от суммы всех составляющих глазурь оксидов. В случае несоблюдения данных условий нарушается оптимальное соотношение свойств глазурей (плавкости, смачивающей способности, растекаемости, заглушенности и ТКДР).

Изучение процесса формирования стекловидного покрытия при термообработке шихты нефритованной глазури оптимального состава позволило установить сложность и многостадийность этого процесса, включающего в себя процессы разложения сырья, стеклообразования и кристаллизации. При этом рассматривалось изменение вязкости (по растекаемости), смачивающей способности, микроструктуры, а также фазовые превращения (рис. I) в глазури в процессе нагревания.

Установлено, что формирование покрытия происходит следующим образом. При нагревании глазурная шихта теряет гигроскопическую (100-150°C) и химически связанную воду (при 420°C - бората кальция и 580°C - каолина), затем при 670°C происходит кристаллизация безводного бората кальция CaB_2O_4 . Дальнейшее повышение температуры вызывает плавление эвтектики бората кальция с SiO_2 (860-870°C) с образованием ликвидующего расплава, в котором растворяются кристаллы кварца, и рекристаллизацию циркона (более 950°C). При последующем нагревании циркон переходит в расплав, расплав гомогенизируется и при температурах, превышающих 1200°C, покрытие имеет довольно однородную рентгеноморфную структуру.

Выявлено, что интенсивная заглушенность исследуемого

покрытия, обожженного по скоростному режиму, обусловлена совместным влиянием кристаллов остаточного α -кварца, рекристаллизованного циркона и ликвационных неоднородностей, которая достигается при обжиге глазури в интервале 950-1000°C. При этих температурах обеспечивается также достаточная вязкость и наилучшая смачивающая способность глазурного расплава.

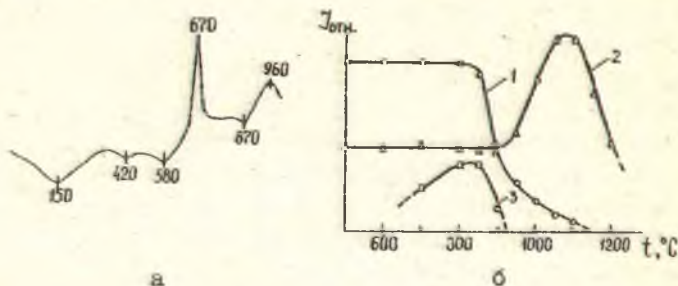


Рис. 1. Фазовые превращения в опытной глазури на основе бората кальция при термообработке

Условные обозначения: а - термограмма глазури, б - относительные интенсивности основных дифракционных максимумов кристаллических фаз: 1 - кварца, 2 - циркона, 3 - безводного бората кальция (CaB_2O_4 .)

Изучение свойств покрытий из области оптимальных составов позволило выбрать состав глазури, характеризующийся легкоплавкостью, наиболее широким температурным интервалом обжига, согласованностью по ТКПР с фасадной керамикой, высокой смачивающей способностью, хорошей растекаемостью. С целью повышения белизны глазури этого состава произведена модификация состава некоторыми добавками. Установлено, что добавление 2-3% оксида цинка или талька позволяют повысить белизну стекловидного покрытия на 3-4% за счет усиления ликвации и выделения новых кристаллических фаз, не ухудшая при этом качества разлива глазури, не повышая ее ТКПР. Основные свойства изделий с покрытиями на основе модифицированных составов I4/3 и I4/8 отвечают требованиям государственного стандарта на соответствующие изделия.

Синтез и исследование матовых (полуматовых)
нефриттованных глазурей в системе датолитовой
концентрат - песок - перлит

Согласно выбранному направлению исследования для синтеза матовых нефриттованных глазурей изучалась система датолитовой концентрат - песок - перлит с постоянно вводимой добавкой стеклобоя и каолина. Данная система по шихтовому и химическому составу очень близка к предыдущей. Замена бора кальция в ней датолитовым концентратом позволяет отказаться от использования специальных глушителей (ZrO_2) и минерализаторов (F_2) и получать при этом более дешевые глухие матовые или полуматовые светлоокрашенные покрытия. Замена пегматита перлитом также способствует удешевлению глазури и глазурованных изделий.

Использование математического метода планирования эксперимента по симплекс-решетчатым планам Г.Шеффе позволило с помощью небольшого числа опытов установить зависимости основных свойств глазурных покрытий от состава.

Содержание компонентов в опытных глазурях изменялось в пределах: датолитовый концентрат - 45-70, песок - 0-30, перлит - 10-40%. Постоянно вводимая добавка содержала 9% стеклобоя и 7 - каолина. Экспериментально определив значения ТКПР и температуры начала растекания (t н.р.) для десяти исходных составов и подставив их в приведенный полином третьего порядка, соответствующий симплексной решетке типа {3, 3}, получили два исходных уравнения для определения ТКПР и t н.р. соответственно:

$$y_1 = 51,75 x_1 + 60,79 x_2 + 88,63 x_3 - 6,32 x_1 x_2 - 34,89 x_1 x_3 + 14,33 x_2 x_3 - 57,037 x_1 x_2 x_3 - 988 x_1 x_2 (x_1 - x_2) - 25,63 x_1 x_3 (x_1 - x_3) + 6,32 x_2 x_3 (x_2 - x_3);$$

$$y_2 = 970 x_1 + 978 x_2 + 1000 x_3 + 22,5 x_1 x_3 + 54 x_2 x_3 - 99 x_2 x_3 (x_2 - x_3) - 63 x_1 x_2 (x_1 - x_2) - 490,5 x_1 x_2 x_3$$

Реализовав план на ЭВМ ЕС-1020, произведя статистическую обработку результатов по полученным положительным корням уравнений были построены кривые зависимостей исследуемых параметров от состава (рис. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обе характеристики практически не зависят от содержания CaO и B_2O_3 (датолита), но значительно изменяют свои величины с измене-

нением содержания в составах перлита и песка, причем, при повышении содержания последнего ТКЛР и $t_{н.р.}$ увеличиваются.

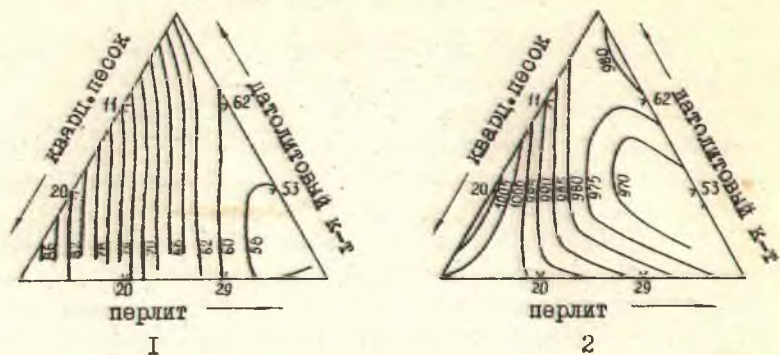


Рис. 2. Зависимости свойств датолитовой глазури от состава (%) условные обозначения: 1 - ТКЛР, 2 - $t_{н.р.}$

Повышение тугоплавкости в этом случае вполне закономерно и обусловлено снижением содержания плавней в составах покрытий. Рост же ТКЛР при этом объясняется ростом содержания в глазурях кристаллической фазы с более высоким ТКЛР (кristобалли-та), которая и определяет в данном случае величину теплового расширения глазури. Область составов глазури с наименьшими значениями ТКЛР и наиболее легкоплавких примыкает к стороне датолитовый концентрат - перлит исследуемой системы. В выделенной области составов с целью выбора оптимального состава были синтезированы глазури промежуточных составов и изучены их свойства. В качестве оптимального выбран состав М-51.

Изучение свойств глазури оптимального состава показало, что она характеризуется невысокими ТКЛР и температурой обжига, но имеет при этом грубую матовую фактуру покрытия. С целью придания покрытию полуматовой фактуры, более светлой тональности состав глазури был модифицирован добавками мела и оксида цинка. Добавление 2-3% ZnO или 5% мела взамен перлита позволило улучшить фактуру покрытия, получить ее более гладкой с легким шелковистым блеском, придать ему более светлую окраску.

Исследование фазовых превращений и изменения микроструктуры глазури оптимального состава в процессе его термообра-

ботки подтвердило сложность и многообразие происходящих в нефритгованных глазуриях процессов. При формировании покрытия на основе датолита в шихте глазури происходит разложение компонентов исходного сырья, образование промежуточных метастабильных соединений и легкоплавких эвтектик между составляющими глазури, формирование кристаллических соединений и последующее их плавление с образованием однофазного стекла. Установлено, что синтезированные глазури - это глазури полукристаллического типа, кристаллическая фаза которых представлена преимущественно волластонитом. Непрерывная структурная сетка стеклофазы образована тетраэдрами $[SiO_4]$ с высокой степенью полимеризации, а также группами $[AlO_4]$ и $[BO_4]$. Выявлено, что несмотря на высокое значение величины $\gamma_D = R_2O + CaO - Al_2O_3 / B_2O_3 = 2,6$, т.е. значительный избыток катионов Ca^{2+} , способных локализоваться в стекле вблизи групп $[BO_4]$, полного перехода бора из тройной координации в четверную не происходит. Общее количество тетракоординированного бора в этих составах невелико, что и обуславливает отсутствие в глазурих ликвации. Заглушенность и матовость покрытий обеспечивается за счет выделения в слое глазури и на ее поверхности кристаллов волластонита, а также за счет частиц остаточного кварца. Наилучшая закристаллизованность покрытия и в то же время его легкоплавкость обеспечиваются в температурном интервале 970-1090°C.

Комплексное изучение структуры, технологических и физико-химических свойств разработанных глазурей оптимальных составов позволило установить, что они пригодны для получения качественных покрытий для строительной керамики.

Сравнительные исследования важнейших технологических свойств разработанных белых нефритгованных глазурей № 14/3 и 14/8 и промышленной фритгованной глазури № 33 аналогичного назначения, а также глазури М-51 и промышленного фритгованного аналога № 335, применяемых на Ю "Дизмастройматериалы" позволило установить, что основные свойства разработанных покрытий и глазурованных на их основе изделий удовлетворяют требованиям ГОСТ 13996-84 "Дизетки керамические фасадные и ковры из них", находятся на уровне свойств промышленных аналогов или превосходят их (морозостойкость), а следовательно, их

значительно ниже. Это позволило рекомендовать разработанные составы к опытно-промышленным испытаниям.

Опытно-промышленная апробация и внедрение
разработанных глазурей

Полупромышленные испытания разработанных белых глазурей составов № 14/3 и 14/8 включали в себя изготовление глазурной суспензии, нанесение ее на керамические коврово-мозаичные фасадные плитки и последующий их обжиг по скоростным режимам на промышленной поточно-конвейерной линии с сетчатым подом СМК-122. Полученные плитки полностью соответствовали требованиям ГОСТ 13996-84 на плитки керамические фасадные и ковры из них. Глазури составов 14/3 и 14/8 рекомендованы к широкому промышленным испытаниям и внедрению.

В ходе промышленной апробации полуматовой глазури М-51 в условиях производства были изготовлены 3 промышленные партии глазури. Для приготовления шихты использовалось техническое сырье, применяемое заводом-изготовителем. Опытная глазурь опробована в производстве крупноразмерных (250x110 мм) керамических фасадных плиток однократного обжига с ПКПР, равным $6,5 + 8,0 \cdot 10^{-6} \text{град.}^{-1}$ на линии СМК-128 с роликовым подом по технологии со скоростным режимом обжига.

Керамические плитки имели качественное глазурное покрытие, хорошую заглушенность и полностью отвечали требованиям действующего стандарта. Выпущено и реализовано 3112 м² фасадных плиток с полуматовой нефриттованной глазурью в качестве покрытия.

Нефриттованная полуматовая глазурь М-51 рекомендована к внедрению и внедрена в производство с годовым экономическим эффектом 50,509 тыс.руб. при выпуске 120 тыс. м² плиток в год. Основные свойства глазурей 14/3, 14/8 и М-51 приведены в таблице.

Таблица
Свойства синтезированных глазурей и промышленных аналогов

Наименование параметра и единица измерения	Номера составов				
	14/3	14/8	33	М-51	335
I	2	3	4	5	6
Температурный интервал обжига, °С	926-	926-	-	960-	-
	1015	1015		1090	

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
Оптимальный интервал обжига, °С	940-	940-	950-	970-	950-
	1000	1000	980	1060	980
ТКЛР · 10 ⁷ (в интервале 20-400°С), град ⁻¹	61,8	60,6	58	60,2	58,2
Термостойкость (по Харкорту), °С	>200	>200	>200	200	>200
Морозостойкость, циклы	>70	>70	50	>70	50
Водоустойчивость, %	99,6	99,7	99,7	99,3	99,6
Краевой угол смачивания при 970°С, рад.(град)	0,123 (7)	0,14 (8)	- -	0,298 (17)	- -
Растекаемость, м	0,011	0,01	0,03	0,01	0,03
Блеск, %	54	52	60	24	60
Белизна, %	80	79	79	-	78
Стоимость 1 тонны шихты, руб.	288,77	265,30	523,28	32,14+ 98,14	429,92

Основные результаты работы и выводы

1. Выполнено систематическое исследование глазуροобразующей способности составов системы борат кальция - песок - пегматит с небольшими добавками цирконового концентрата, криолита и каолина в области составов (мас.дол.,%): 30-50 бората кальция, 10-30 песка, 10-30 пегматита при постоянном содержании цирконового концентрата - 9, криолита - 5 и каолина - 8 и системы датолитовый концентрат - песок - перлит с добавками стеклобоя и каолина в области составов (мас.дол., %): 45-70 датолитового концентрата, 0-30 песка, 10-40 перлита при постоянном содержании стеклобоя - 9 и каолина - 7. Установлено, что указанные системы характеризуются высокой глазуροобразующей способностью в изученном диапазоне концентраций.

2. Выявлено определяющее влияние соотношения оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , а также содержания CaO и B_2O_3 в глазуриях

системы борат кальция - песок - пегматит на качество покрытий. Для получения качественных покрытий молярное отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ должно составлять $(II+I4,5):I$, а сумма B_2O_3 и CaO при этом - не менее $1/3$ от суммы всех оксидов. В случае несоблюдения хотя бы одного из указанных условий нарушается оптимальное соотношение свойств глазурей.

3. Изучение микроструктуры глазурей методом ИКС показало, что в образовании непрерывной структурной сетки стеклофазы глазурей принимают участие высокополимеризованные группы $[SiO_4]$, $[AlO_4]$ и частично $[BO_4]$. Подавляющее количество B_2O_3 в глазурих на основе бората кальция входит в состав стеклофазы в виде полимеризованных групп $[BO_3]$, вызывающих ликвацию и обособленных, очевидно, в каплевидную фазу. В глазурих на основе датолита благодаря более высокому отношению CaO / B_2O_3 превышающему 2, B_2O_3 присутствует преимущественно в виде групп $[BO_4]$, однако часть бора сохраняется и в виде групп $[BO_3]$. В обеих системах часть CaO связывается непосредственно с кремнийкислородными комплексами, снижая степень полимеризации тетраэдров $[SiO_4]$.

4. Выявлена сложность и многостадийность процесса формирования стекловидного покрытия при термообработке шихты нефритованной глазури, включающего в себя процессы разложения сырья, стеклообразования и кристаллизации. Установлено, что в процессе формирования белой глушеной глазури происходит рекристаллизация циркона в присутствии жидкой фазы. Интенсивная заглуженность покрытия при этом достигается за счет совместного влияния остаточных кристаллов α -кварца, частиц рекристаллизованного циркона, а также ликвационных неоднородностей, что позволило получить хорошо заглуженные глазурные покрытия при введении небольших количеств глушителя (3,6 мол. дол. ZrO_2).

5. С помощью математического метода планирования эксперимента в исследованной области составов системы на основе датолита установлены зависимости ТКЛР и температуры начала растекания синтезированных матовых глазурей от их состава. Характерно, что с увеличением в глазурих содержания SiO_2 наблюдается рост величин не только температур начала растекания, но и ТКЛР. Последнее обусловлено выделением в глазурих кристобалита, характеризующегося повышенными значениями

температурного расширения и оказывающим наряду со стеклофазой существенное влияние на величину ТКЛР матовых глазурей.

6. На основании комплексного исследования технологических и физико-химических свойств глазурей разработаны составы легкоплавких нефритованных глазурей № I4/3, I4/8 и M-5I, пригодных для использования в качестве покрытий фасадных керамических плиток. Преимуществом разработанных глазурей является их невысокая температура обжига (не превышает 1000°C - для белых глазурей на основе бората кальция и 1060°C - для полуматовой даголитовой глазури), высокая морозоустойчивость и пониженная стоимость шихты.

7. Проведение полупромышленных и промышленных испытаний разработанных глазурей подтвердило возможность их применения на предприятиях строительной керамики. Глазури рекомендованы к внедрению.

Разработанная полуматовая нефритованная глазурь M-5I внедрена в производство на ПО "Минскстройматериалы". Экономический эффект от внедрения составляет 50,509 тыс.руб. в год.

По результатам работы получено 3 авторских свидетельства.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Миненкова Г.Я., Бачице Н.В. Исследования в области получения легкоплавких матовых нефритованных глазурей для фасадной керамики // Тез. докл. XII конф. молодых ученых и специалистов Прибалтики и Белоруссии по проблемам строитель. материалов и конструкций. Рига, 1984 г. - Рига: НИИ. - 1984. - С. II3-II4.

2. Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я., Яремчук О.И. Исследования в области получения легкоплавких нефритованных глазурей для фасадной керамики // Стекло, ситаллы и силикаты. - 1985. - Вып. I4. - С. 59-62.

3. Миненкова Г.Я., Дятлова Е.М. Разработка и исследование глушевых нефритованных стекловидных покрытий для фасадной керамики // Тез. докл. республ. научно-практической конф. "Опыт научно-исследовательских организаций, предприятий и строков по антикоррозионной защите материалов". Гродно, 1985 г. - Минск, 1985. - С. 86-87.

4. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я. Процесс формирования стекловидного покрытия при использовании нефриттованной глазури // Весці АЧ БССР. Сер. хім.н. - Минск: Навука і тэхніка. - 1985. - № 2. - С. 91-95.

5. Синтез и исследование свойств матовых нефриттованных глазурей с помощью ЭВМ / Н.М.Бобкова, Г.Я.Миненкова, В.Н.Станишевский, Е.М.Дятлова, Бел.технол.ин-т им.С.М.Кирова - Минск, - 1985. - 9 с. - Деп. во ВНИЭСМ 14.06.85, № 1273.

6. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я. Нефриттованные глазури на основе недефицитного сырья с использованием стеклобоя и отходов эмалирования // Тез. докл. Всес. координац. научно-практ. Совец. "Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов и изделий". Чимкент, 1986 г. - Чимкент. - 1986. - Т. I. - С. 157-158.

7. А.с. III2017. Нефриттованная глазурь / Н.М.Бобкова, Е.М.Дятлова, Г.Я.Миненкова, О.И.Яремчук - Оpubл. в Б.И. 1984, № 33.

8. А.с. II5423I. Нефриттованная глазурь / Н.М.Бобкова, Е.М.Дятлова, Г.Я.Миненкова и др. - Оpubл. в Б.И. 1985, № 17.

9. А.с. I20308I. Прозрачная нефриттованная глазурь / Н.М.Бобкова, Е.М.Дятлова, Г.Я.Миненкова и др. Оpubл. в Б.И. 1986, № 1.

Галина Яковлевна Миненкова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ НЕФРИТТОВАННЫХ

ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ ФАСАДНОЙ КЕРАМИКИ

Подписано в печать 21.II.86. АТ 1383I. формат 60x84/16

Печать офсетная. Усл.печ.л. I, I7. Усл.кр-отт I, I7. Уч.-изд.л. 1

Тираж 100 экз. Заказ 655. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им.С.М.Кирова

220630.Минск, Свердлова, 13 а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова

220630. Минск, Свердлова 13.