

DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-12-140-150

***Онищук В.И., Агеева С.В., Евтушенко Е.И., Скурятин Е.Ю., Беседин П.В.**

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Россия, 308012, Белгородская область, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46

*E-mail: v.onishchuk@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФРИТТОВАННОЙ ГЛАЗУРИ В СИСТЕМАХ «СТЕКЛО НС-3 – УЛЕКСИТ» И «СТЕКЛО НС-3 – КОЛЕМАНИТ»

Аннотация. В статье приведены результаты априорной оценки и экспериментального подтверждения возможности получения нефриттованных низкообжиговых глазурей для майолики на основе малощелочного стекла НС-3 и малорастворимых комплексных борсодержащих материалов – улексита и колеманита. Сформулированы основные условия, определяющие алгоритм моделирования составов нефриттованных глазурей, ранжированных по их удельному влиянию на конечные физико-химические свойства формируемого в процессе обжига глазурного покрытия: пониженная в сравнении с черепком, легкоплавкость и высокая скорость стеклования, совместимость тепловых коэффициентов линейного расширения стекловидного покрытия и черепка, высокая химическая устойчивость формируемого стекловидного покрытия по отношению в различным реагентам, применение в качестве сырьевых материалов малорастворимых веществ. Исследования проводились в двухкомпонентных системах «стекло НС-3 – улексит» и «стекло НС-3 – колеманит», в которых роль матрицы выполняло малощелочное химически устойчивое стекло НС-3, а улексит и колеманит – модификаторов его состава, способствующих снижению температуры перехода в пластичное состояние, при котором возможно глазурование поверхности керамического черепка. Результаты экспериментальных исследований подтвердили возможность получения глазурей в рассмотренных двухкомпонентных системах. Установлена возможность получения прозрачных покровных глазурей в системе «стекло НС-3 – улексит» и непрозрачных «глушенных» глазурей в системе «стекло НС-3 – колеманит».

Ключевые слова: нефриттованные глазури, моделирование составов, расчет свойств, механоактивация, стеклование, ликвация, качество глазурей.

Введение. Нефриттованные глазури являются энергетически и экономически целесообразной альтернативой фриттованным глазурям, поскольку в технологии их получения отсутствует такой энергетически емкий процесс, как сплавление смеси сырьевых материалов (фриттование) при температуре 1300...1450 °С. Главное назначение фриттования – сплавление растворимых в воде компонентов с получением расплава силикатов сложного химического состава, быстрое охлаждение которого путем его выработки в воду обеспечивает получение стеклообразной фритты, которая при получении глазурного шликера практически не растворяется в воде [1]. Это свойство шликеров, полученных, как на основе фриттованных, так и нефриттованных глазурей, является одним из важнейших, поскольку исключает миграцию компонентов в пористый черепок и предотвращает обеднение состава шликера содержанием водорастворимых веществ.

При приготовлении нефриттованных (сырых) глазурей шихтовую смесь загружают непосредственно в шаровую мельницу мокрого помола и после достижения необходимой тонины помола сливают в емкости-мешалки для стабилизации, старения и последующего хранения, таким образом из технологии исключается стадия варки фритты [2].

В отличие от фриттованных, переход в стеклообразное состояние (расплав) нефриттованных глазурей осуществляется непосредственно в процессе создания на черепке глазурного слоя, т.е. оба процесса протекают одновременно [3]. Традиционно нефриттованные покрытия применяются для глазурования фарфоровых, полуфарфоровых изделий, а также изделий технической керамики, технология получения которых предусматривает высокие температуры формирования покрытий (1250–1350° С) [4–9].

При необходимости снизить температуру обжига в состав сырьевых смесей для получения нефриттованных глазурей можно вводить легкоплавкие компоненты, среди которых наиболее предпочтительными являются представляют нерастворимые в воде бораты (улексит, данбурит, датолит), а также боросиликатные стекла [10].

Возможность разработки составов и технологии нефриттованных легкоплавких глазурей имеет значимый практический интерес в области глазурования низкотемпературной керамики, ярким представителем которой является майолика – вид тонкой расписной керамики, которая готовится из белой фаянсовой массы (фаянсовая майолика) или красножгущейся глины (гончарная майолика). Следует отметить, что производство посуды из майолики имеет ряд преимуществ и

традиционно пользуется большим спросом у потребителей как символ национальной культуры.

Глазурование майолики процесс относительно непростой с точки зрения используемых составов и свойств защитных покрытий, поскольку она является низкотемпературной керамикой и в зависимости от состава глин, обжигается при различных температурах, но не выше 1000°C. На сегодняшний день наиболее распространены для глазурирования майолики являются два типа фритт, на основе которых получают глазурные шликера – ГЛП-21/6 и ГЛБ-1.

ГЛП-21/6 представляет собой бессвинцовую фритту, используется для получения прозрачной блестящей глазури или прозрачных цветных глазурей. ГЛБ-1 – белая цирконовая бессвинцовая фритта, используется для получения глушенных глазурей белого цвета или светлоокрашенных тонов.

В отличие от существующих фриттованных, получение низкотемпературных нефриттованных глазурей для керамики, в частности для майолики, является сложной задачей, требующей грамотного выбора сырьевых компонентов, разработки вещественного состава, условий помола.

Методы, оборудование, материалы. При проведении исследований использовались две методики – априорная оценка возможности получения нефриттованных глазурей в исследуемых системах и экспериментальное подтверждение теоретических и расчетных данных.

При разработке методики проведения исследований вначале были сформулированы основные условия, определяющие эффективность процесса моделирования составов нефриттованных глазурей, которые расположены в следующей приоритетной последовательности.

Первое условие – относительная легкоплавкость нефриттованной глазури, которая должна обеспечить интенсивное стеклование шликера сырой глазури, при этом переход его в стеклообразное состояние должен происходить при температуре на 20...30°C ниже, чем начинается температурная деформация керамического изделия (черепка) [2,4,5].

Второе условие, обеспечивающее качество глазури, – совместимость тепловых коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) стекловидного покрытия и черепка [10,11].

Третье условие – высокая химическая устойчивость формируемого стекловидного покрытия

по отношению в различным реагентам, определяемая такими структурными параметрами стекловидного покрытия, как степень связности кремнийкислородного каркаса f_{Si} , а в случае боросиликатных стекол – φ_B [12,13].

Приведенные условия существенным образом зависят от химического состава нефриттованной глазури и формируемого стекловидного покрытия.

Четвертое условие – лимитирует вид материалов, которые можно использовать при получении нефриттованной глазури, что в свою очередь определяет возможность достижения заданного химического состава стекловидного покрытия в процессе его температурного формирования на поверхности черепка. Поэтому при получении нефриттованных глазурей необходимо использовать только нерастворимые в воде сырьевые материалы [10]. В противном случае, при жидкофазном диспергировании водорастворимые компоненты шихты будет растворяться, а в процессе нанесения сырой глазури – сорбироваться пористым черепком. В итоге содержание оксидов, вводимых этими компонентами в формируемом стекловидном покрытии, будет снижено и заданный химический состав покрытия достигнут не будет. Это приведет к изменению значений свойств, определяемых первым, вторым и третьим условиями.

Для выполнения четвертого условия нефриттованные глазури получали в двух системах материалов «боросиликатное стекло НС-3 – улексит» и «боросиликатное стекло НС-3 – колеманит». Следует отметить, что улексит ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$) [14] и колеманит ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) [15] представляют собой природные бораты, продвигаемые на рынок турецкой компанией ООО «ЭТИПРОДАКТС» [16]. В воде при комнатной температуре их растворимость не превышает 6 %, что определяет их большую успешность применения в качестве сырья для нефриттованных глазурей, чем таких материалов, как борная кислота или бура. В указанных системах стекло НС-3, представляющее собой Na-B-Si-стекло, выполняет роль матрицы сырой глазури, легкоплавкость которой предполагалось изменять путем введения в состав улексита и колеманита. Химические составы материалов, являющихся компонентами системы, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав компонентов систем

Материал	Содержание оксидов, мас.%									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₄	SrO
Стекло НС-3	72,8	6,0	4,5	6,8	-	8,1	1,7	0,1	-	-
Улексит	4,51	58,2	0,08	27,8	2,39	5,7	-	0,03	0,17	1,06
Колеманит	6,85	52,5	0,27	35,3	3,29	0,17	-	0,07	0,3	1,27

Получение нефритованных глазурей производили методом интенсивной жидкофазной механоактивации смеси компонентов в планетарной шаровой мельнице «САНД-1» в барабанах вместимостью 370 мл с измельчающими телами в виде шариков с размером 10...12 мм, выполненных из агата. Процесс активации производился при влажности системы 18-20%. Исследование кинетики процесса измельчения производилось при помощи лазерного анализатора ANALYSETTE 22 NanoTecplus, политермиче-

ские исследования проводились в муфельной лабораторной печи в интервале температур 800...1000 °С, тепловой коэффициент линейного расширения определяли с помощью dilatометра кварцевого ДКВ-5А.

Основная часть. При проектировании матрицы вещественных составов шихт изменение содержания компонентов в системе «стеклобой НС-3 – улексит» составляло от 90/10 до 10/90. Подобная матрица вещественных составов была разработана и для системы «стеклобой – колеманит» (табл. 2).

Таблица 2

Матрица вещественных составов экспериментальных нефритованных глазурей

Состав	Содержание компонентов, мас. %		Состав	Содержание компонентов, мас. %	
	Улексит	Стеклобой		Колеманит	Стеклобой
У-1	10	90	К-1	10	90
У-2	20	80	К-2	20	80
У-3	30	70	К-3	30	70
У-4	40	60	К-4	40	60
У-5	50	50	К-5	50	50
У-6	60	40	К-6	60	40
У-7	70	30	К-7	70	30
У-8	80	20	К-8	80	20
У-9	90	10	К-9	90	10

где У - улекситовые составы, К - колеманитовые составы

В соответствии матрице вещественных составов были рассчитаны проектные химические

составы экспериментальных нефритованных глазурей (табл. 3, 4).

Таблица 3

Расчетные химические составы в системе «боросиликатное стекло НС-3 – улексит»

Состав, №	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO	MgO	SrO
У-1	65,971	11,224	4,058	8,9	7,86	1,53	0,042	0,239	0,106
У-2	59,142	16,448	3,616	11	7,62	1,36	0,039	0,478	0,212
У-3	52,313	21,672	3,174	13,1	7,38	1,19	0,036	0,717	0,318
У-4	45,484	26,896	2,732	15,2	7,15	1,02	0,032	0,956	0,424
У-5	38,655	32,12	2,29	17,3	6,9	0,85	0,029	1,195	0,53
У-6	31,826	37,344	1,848	19,4	6,66	0,68	0,023	1,434	0,636
У-7	24,997	42,568	1,406	21,5	6,42	0,51	0,018	1,673	0,742
У-8	18,168	47,792	0,964	23,6	6,18	0,34	0,012	1,912	0,848
У-9	11,339	53,016	0,522	25,7	5,94	0,17	0,006	2,151	0,954

Таблица 4

Расчетные химические составы в системе «боросиликатное стекло НС-3 – колеманит»

Состав, №	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO	MgO	SrO
К-1	66,205	10,649	4,077	9,65	7,307	1,53	0,049	0,329	0,127
К-2	59,61	15,298	3,654	12,5	6,514	1,36	0,047	0,658	0,254
К-3	53,015	19,947	3,231	15,35	5,721	1,19	0,045	0,987	0,381
К-4	47,79	24,596	2,808	18,2	5,288	1,02	0,044	1,316	0,508
К-5	39,825	29,245	2,385	21,05	4,135	0,85	0,042	1,645	0,635
К-6	33,23	33,894	1,962	23,9	3,342	0,68	0,041	1,974	0,762
К-7	26,635	38,543	1,539	26,75	2,549	0,51	0,039	2,303	0,889
К-8	20,04	43,192	1,116	29,3	1,756	0,34	0,038	2,632	1,016
К-9	13,445	47,841	0,693	32,45	0,963	0,17	0,036	2,961	1,143

Выявление составов, обладающих склонностью к устойчивому стеклообразованию, рассчитывался с учетом содержания в структуре трех сеткообразователей – оксидов кремния, алюминия и бора [12, 13].

В структурной сетке определяемых составов нефритованных глазурей после стеклования

(табл. 5) катион бора должен будет иметь тетраэдрическую координацию, так как расчетное значение показателя $\varphi_B = \frac{m_{Na_2O} + m_{CaO} - m_{Al_2O_3}}{m_{B_2O_3}} > 1$,

вследствие достаточного количества в составе стекол оксидов – доноров кислорода (Na_2O , CaO), что свидетельствует о достаточно высокой устойчивости стеклообразного состояния за счет формирования в них сложной алюмоборокремнекислородной структурной сетки.

Таблица 5

Структурно-химические параметры проектируемых составов глазурей

Состав	$f_{Si, B, Al}$		ψ_B		КЧ	
	улесит	колеманит	улесит	колеманит	улесит	колеманит
1	0,42	0,42	1,35	1,43	4	4
2	0,41	0,40	1,04	1,15	4	4
3	0,38	0,38	0,88	0,95	4,3	4,3
4	0,36	0,36	0,79	0,83	4,3	4,3
5	0,34	0,35	0,71	0,79	4,3	4,3
6	0,33	0,34	0,66	0,75	4,3	4,3
7	0,32	0,32	0,63	0,72	4,3	4,3
8	0,30	0,30	0,60	0,69	4,3	4,3
9	0,29	0,29	0,58	0,65	4,3	4,3

Для выявления составов, отвечающих второму условию, произведен расчет теплового коэффициента линейного расширения [17], значения которого для всех составов приведены в табл. 6. Предпочтительные для легкоплавких глазурей значения ТКЛР составляют $65 - 75 \cdot 10^{-7}$ 1/град.

В результате априорного определения свойств проектируемых составов нефритованных глазурей, в двух рассматриваемых системах

материалов, отвечающих требованиям всех 4-х условий, наиболее перспективными можно считать составы в системе «боросиликатное стекло НС-3 – улесит» У.1- У.5 и в системе «боросиликатное стекло НС-3 – колеманит» К.1 - К.5 (табл. 4,5).

Таблица 6

Расчетные значения ТКЛР проектируемых составов

Состав	Значения ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}$, 1/град составов в системах	
	«боросиликатное стекло НС-3 – улесит»	«боросиликатное стекло НС-3 – колеманит»
1	72,4197	71,3692
2	71,7027	70,0094
3	70,9830	68,4540
4	70,2908	66,1390
5	69,5309	64,2900
6	68,7987	62,3498
7	68,0619	60,5840
8	67,3207	59,9360
9	64,6447	57,1422

Для оценки склонности перспективных составов к устойчивому стеклообразованию или фазовому фазовому разделению [18, 19] при помощи диаграмм состояния систем $Na_2O-B_2O_3-$

SiO_2 и $CaO-B_2O_3-SiO_2$, перечисленные составы были пересчитаны на трехкомпонентные (табл. 7,8).

Таблица 7

Составы нефриттованных глазурей, приведенные в трехкомпонентной системе SiO₂ – CaO – B₂O₃

Состав, №	Содержание компонентов, мас. %			Состав, №	Содержание компонентов, мас. %		
	SiO ₂	CaO	B ₂ O ₃		SiO ₂	CaO	B ₂ O ₃
CaY1	78	10	12	CaK1	77	11	12
CaY2	70	12	18	CaK2	69	14	17
CaY3	61	15	24	CaK3	61	17	22
CaY4	53	17	30	CaK4	53	19	28
CaY5	45	20	35	CaK5	45	22	33

где: Y - улекситовые составы, K - колеманитовые составы

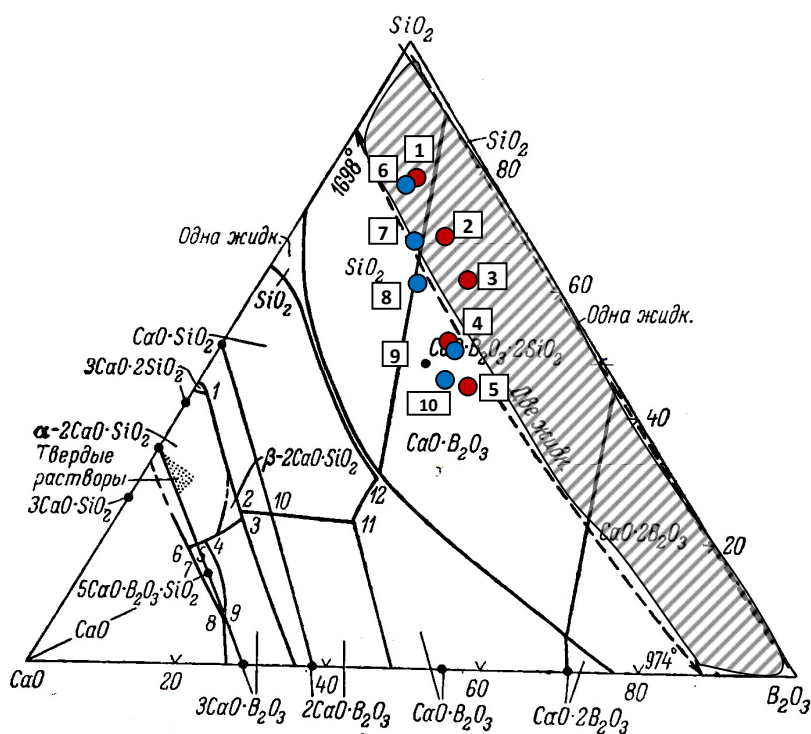
Таблица 8

Составы нефриттованных глазурей, приведенные в трехкомпонентной системе SiO₂ – Na₂O – B₂O₃

Состав, №	Содержание компонентов, мас. %			Состав, №	Содержание компонентов, мас. %		
	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃		SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃
NaY1	77	10	13	NaK1	78	10	12
NaY2	71	10	19	NaK2	73	9	18
NaY3	65	10	25	NaK3	68	8	24
NaY4	58	10	32	NaK4	63	7	30
NaY5	53	10	37	NaK5	57	6	37

где: Y - улекситовые составы, K - колеманитовые составы

Расположение проектных составов на диаграммах состояния систем SiO₂ – CaO – B₂O₃ приведены на рис. 1, а в системе SiO₂ – Na₂O – B₂O₃ – на рис. 2



- – серия составов с улекситом: 1 – CaY1; 2 – CaY2; 3 – CaY3; 4 – CaY4; 5- CaY5
- – серия составов с колеманитом: 6 – CaK1; 7 – CaK2; 8 – CaK3; 9- CaK4; 10 – CaK5

Рис. 1. Расположение проектных составов на диаграмме состояния системы SiO₂ – CaO – B₂O₃

При анализе расположения точек проектных составов на диаграмме состояния $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 1) установлено, что половина составов (1, 2, 3, 6, 7) склонны к фазовому разделению

(ликвации), поскольку расположены в поле существования двух жидкостей. Состав 7 расположен практически на границе поля ликвации, а составы 4, 5, 9 и 10 расположены в поле существования боросиликата кальция – $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

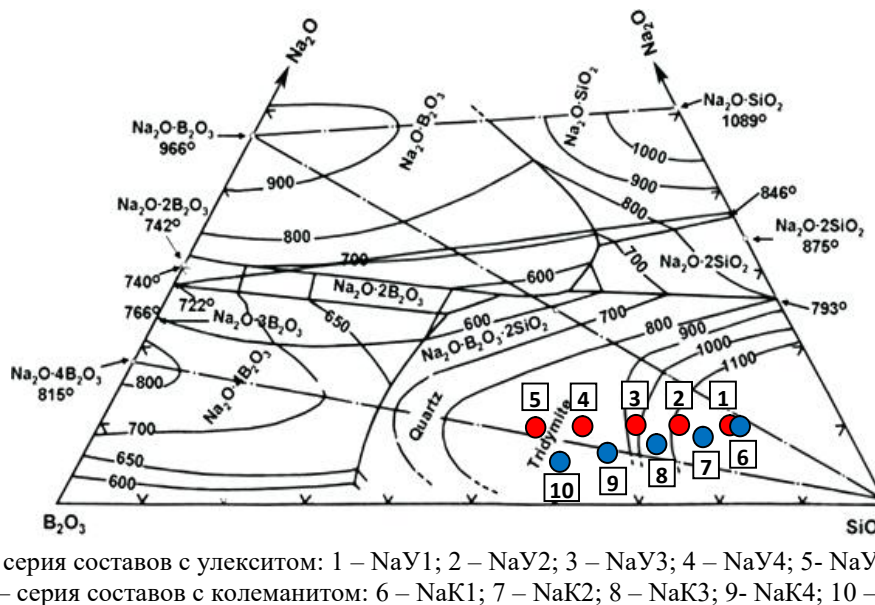


Рис. 2. Расположение проектных составов на диаграмме состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$

При анализе расположения точек проектных составов на диаграмме состояния $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ установлено, что практически все составы расположены в области метастабильной ликвации, пересекая границы купола при различных температурах, но изменение составов с улекситом в сторону увеличения порядкового номера, приводит к снижению их вязкости, следовательно, к затруднению процесса фазового разделения [13, 14]. Можно предположить, что составы У3, У4 и У5 имеют склонность к устойчивому стеклообразованию и не будут ликвировать вплоть до температуры стеклования, оставаясь оптически прозрачными.

Составы с колеманитом (NaK1 - NaK5) на диаграмме состояния расположены в относительно более высокотемпературной области ликвации, что, вследствие более высокой вязкости расплава, должно способствовать быстрому протеканию процесса фазового разделения и фиксации вследствие рассеяния света на границе раздела фаз опалесценции или образования полностью «глушеного» непрозрачного белого стекла при охлаждении.

Экспериментальное подтверждение априорной оценки возможности получения глазурей в системах $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ производилось следующим образом.

Нефритованные глазури проектных составов получали методом их интенсивной жидко-

фазной механоактивации [20] в планетарной шаровой мельнице «САНД-1» в барабанах вместимостью 370 мл с измельчающими телами в виде шариков с размером 10...12 мм, выполненных из агата. Процесс активации производился при влажности системы 18–20 %. По окончании процесса полученная суспензия отделялась от измельчающих тел, подсушивалась в сушильном шкафу при температуре 70...80 °С до влажности 3–4 %, после чего ее отформовывали при помощи пресс-формы в таблетки диаметром 20 мм и высотой 5 мм.

Полученные брикеты использовались для изучения процессов их трансформации в глазурное покрытие (стекло) при нагревании в муфельной печи сопротивления, оснащенной дверцей с отверстием для наблюдения через кварцевое стекло. Изменение конфигурации брикетов вследствие температурной деформации свидетельствует о протекании в них процессов стеклования.

При проведении исследований в силу небольшого объема рабочей камеры муфельной печи число составов сократили, таким образом политермическим исследованиям подвергались составы У-1, У-3, У-5 (табл. 3) и К-1, К-3, К-5 (табл. 4)

Результаты политермических исследований представлены на рис. 3.

Температура, °С	Улекситовые составы			Колеманитовые составы		
	У-1	У-3	У-5	К-1	К-3	К-5
0						
800						
850						
900						
950						
1000						

Рис. 3. Изменение конфигурации брикетов проектных составов при термообработке

В результате политеермических исследований были выявлены наиболее легкоплавкие составы, температуры их деформации, характеризующие получение стеклофазы в брикетах. Так наиболее легкоплавкими являются составы У-5 и К-5, наиболее тугоплавким состав К-1, что полностью согласовывается с теоретическими предположениями о легкоплавкости составов.

Для оценки качества глазурного покрытия, полученные суспензии проектных химических составов наносили на черепки майолики, произведенные на Борисовской керамической фабрике (п. Борисовка, Белгородская обл.).

Процесс получения нефритованных глазурей заключался в механоактивации 100 г смеси

компонентов с влажностью 60 % в планетарной мельнице в течение 60 мин. Полученные шликера глазури наносились на черепки, который после обязательной сушки подвергались обжигу при температуре 1000 °С в течение 30 мин.

Внешний вид керамических черепков, глазурованных проектными составами, приведен на рис. 4 и 5.

Как видно (рис. 4), глазурные покрытия, полученные на основе проектных составов с улекситом, хорошо остеклованы, за исключением состава У-1, который является более тугоплавким, что в итоге сказалось на некачественную дегазацию воздуха из пор керамической подложки через слой глазури.

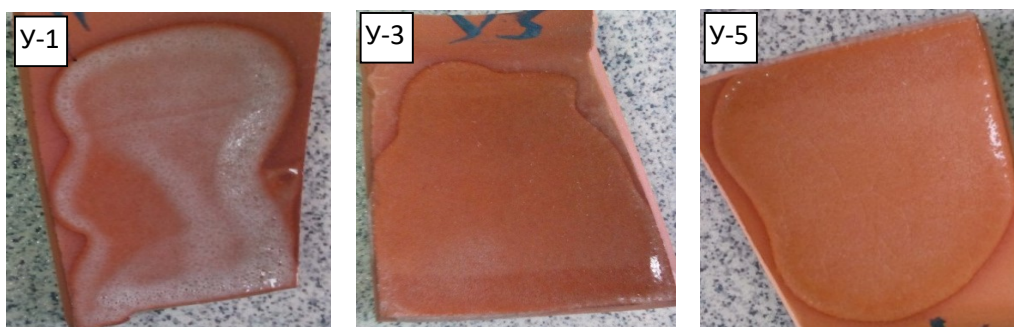


Рис. 4. Внешний вид черепков, глазурованных проектными составами с улекситом

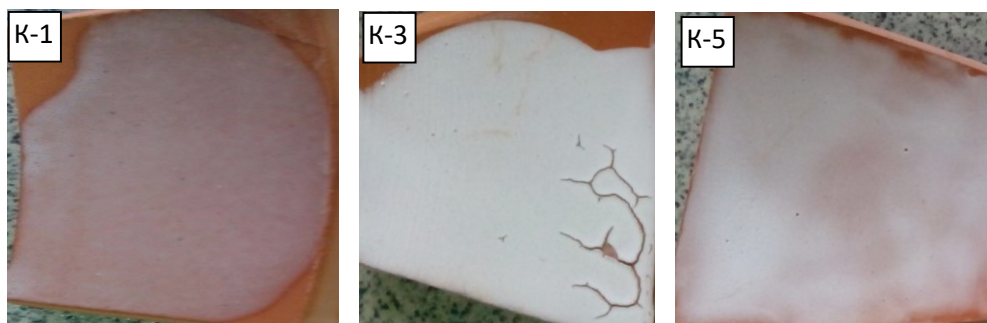


Рис. 5. Внешний вид черепков, глазурованных проектными составами с улекситом

Как видно (рис. 5), глазурные покрытия, полученные на основе проектных составов с колеманитом, остеклованы, состав К-1 проявляет опалесценцию, К-3 обладает матовой «глушеной» поверхностью, состав К-5 полупрозрачную белую матовую поверхность.

Выводы. Экспериментальные исследования, связанные с установлением возможности получения нефритгованных глазурей в системах «стекло НС-3 – улексит» и «стекло НС-3 – колеманит», полностью подтвердили результаты априорной оценки этой возможности. Однако следует отметить тот факт, что составы нефритгованных глазурей в системе «стекло НС-3 – улексит» обладают большей устойчивостью к фазовому разделению. Этот факт можно объяснить более высоким содержанием в них оксида натрия в сравнении с системой «стекло НС-3 – колеманит» для соответствующих номеров составов, который, являясь донором кислорода, способствует [18, 19] большему содержанию в стекле бора в четырехкоординированном состоянии, что увеличивает устойчивость стеклообразного состояния.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о возможности получения в системе «стекло НС-3 – улексит» прозрачных покровных глазурей для майолики, а в системе «стекло НС-3 – колеманит» – покровных «глушенных» глазурей белого цвета, а в случае введения в обе системы красителей, возможно получение как окрашенных прозрачных, так и окрашенных «глушенных» глазурей для майолики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Штейнберг Ю.Г., Торн Э.Г. Стекловидные покрытия для керамики. 2-е изд. перераб. и доп. Ленинград: Стройиздат, Ленинград. отд., 1989. 192 с.
2. Ткачев А.Г., Ткачева О.Н., Соловьева И.С. Получение легкоплавких глазурей без варки фритты // Стекло и керамика. 2002. №11. С.16–17.
3. Левицкий И.А., Бирюк В.А. Глазурованные майоликовые изделия однократного обжига // Стекло и керамика. 2000. №12. С. 27–30.
4. Салахов А.М., Спирина О.В., Ремизникова В.И., Хозин В.Г. Легкоплавкая глазурь для строительной керамики // Стекло и керамика. 2001. № 5. С. 19–20.
5. Герасимов В.В., Спирина О.В. Современные легкоплавкие боросиликатные стекла и глазури для майолики и гончарных изделий // Стекло и керамика. 2004. №6. С. 26–29.
6. Павлушкина Т.К., Морозова И.В. Разработка легкоплавких стекол для декорирования облицовочных материалов // Стекло и керамика. 2010. №3. С. 26–28.
7. Лисачук Г.В., Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А. Стеклокристаллические покрытия по керамике. Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. 480 с.
8. Рудковская Н.В., Михайленко Н.Ю. Декоративные цинксодержащие кристаллические глазури для художественной керамики // Стекло и керамика. 2001. №11. С. 20–23.
9. Клевакин В.А., Дерябин В.А., Клевакина Е.В. Особенности окрашивания глазури для строительной керамики оксидами кобальта // Стекло и керамика. 2009. №4. С. 26–27.
10. Жерновая Н.Ф., Бурчакова Ю.В., Жерновой Ф.Е., Мирошников Е.В. Легкоплавкие нефритгованные глазури для строительной и художественной керамики // Стекло и керамика. 2013. №3. С. 33–36.
11. Спирина О.В., Ремизникова В.И. Подбор глазурей для керамических масс с учетом согласования их коэффициентов термического расширения // Известия Казанского государственного строительного университета. 2006. №1(5). С. 45–49.
12. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия. 1974. 352 с.
13. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекла и их свойствах. Л.: Наука, 1988. 198 с.
14. Улексит молотый [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chempack.ru/ru/chemical-raw-materials/uleksit-moloty.html>/(дата обращения 14.10.2019.)
15. Колеманит молотый [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chempack.ru/ru/chemical-raw-materials/kolemanit-moloty.html>/(дата обращения 14.10.2019.)
16. ООО «Этипродактс» [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.etimaden.ru/> (дата обращения 14.10.2019.)
17. Жерновая Н.Ф., Павленко З.В. Свойства стекол и стеклокристаллических материалов. Учебно-методическое пособие. Белгород: Изд-во БГТУ, 2006. 138 с.
18. Скурятин Е.Ю., Онищук В.И., Жерновая Н.Ф., Затакова Р.А. Априорная оценка эффективности и границ применения колеманита как стекольного сырья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. №3. С.70–76.
19. Онищук В.И., Скурятин Е.Ю., Жерновая Н.Ф., Мариева А.В. Фазовое разделение в боросиликатных стеклах, синтезированных в системе материалов сода – колеманит – кварцевый песок // Стекло и керамика. 2019. №9. С. 3–8.

20. Онищук В.И., Месяц М.В., Евтушенко Е.И., Дороганов В.А. Особенности высококонцентрированных вязущих суспензий на основе керамических материалов и силикатных стекол// Огнеупоры и техническая керамика. 2014. №10. С. 21–26.

Информация об авторах

Онищук Виктор Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология стекла и керамики». E-mail: v.onishchuk@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Агеева Светлана Витальевна, аспирант кафедры «Технология стекла и керамики». E-mail: sorokinasvetlanka@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Евтушенко Евгений Иванович, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Технология стекла и керамики». E-mail: evevin@intbel.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Скuryatina Елена Юрьевна, аспирант кафедры «Технология стекла и керамики». E-mail: alena.skuryatina@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Беседин Павел Васильевич, доктор технических наук, профессор. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в октябре 2019 г.

© Онищук В.И., Агеева С.В., Евтушенко Е.И., Скuryatina Е.Ю., Беседин П.В., 2019

***Onishchuk V.I., Ageeva S.V., Evtushenko E.I., Skuryatina E.Yu., Besedin P.V.**

*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46*

**E-mail: v.onishchuk@mail.ru*

**RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF GETTING UNFRITTED
GLAZES IN THE SYSTEMS «GLASS NG-3 – ULEXITE»
AND «GLASS NG-3 – COLEMANITE»**

Abstract. *The article presents the results of a priori estimation and experimental confirmation of the possibility of obtaining unfritted low-baked glazes for majolica based on low-alkali glass NS-3 and poorly soluble complex boron-containing materials - ulexite and colemanite. The main conditions are formulated that determine the algorithm for modeling the composition of unfritted glazes, ranked by their specific influence on the final physicochemical properties of the glaze coating formed during firing: reduced compared to the shard, low melting point and high glass transition speed, compatibility of the thermal coefficients of linear expansion of the glassy coating and shard, high chemical stability of the formed glassy coating in relation to various reagents, application as yrevyh materials poorly soluble substances. The studies are carried out in two-component systems "NG-3 glass - ulexite" and "NG-3 glass - colemanite", in which the role of the matrix is played by low-alkali chemically stable glass NG-3, and ulexite and colemanite - modifiers of its composition, which contribute to lowering the transition temperature in a plastic state in which glazing of the surface of a ceramic crock is possible. The results of experimental studies confirms the possibility of obtaining glazes in the considered two-component systems. The possibility of obtaining transparent coating glazes in the NG-3 - ulexite glass system and opaque "muffled" glazes in the NG-3 - colemanite glass system is established.*

Keywords: *unfritted glazes, composition modeling, calculation of properties, mechanical activation, glass transition, segregation, glaze quality.*

REFERENCES

1. Steinberg J.G., Thorne E.G. Glassy coatings for ceramics. [Steklovidnye pokrytiya dlya keramiki]. 2nd ed. revised. and extra. Leningrad: Stroyizdat, Leningrad the. ed., 1989. 192 p. (rus)

2. Tkachev A.G., Tkacheva O.N., Solov'eva I.S. Production of Low-Melting Glazes Without Frit Melting [Poluchenie legkoplavkih glazurej bez varki fritty]. Glass and Ceramics. November. 2002. Vol. 59. Iss. 11–12. Pp. 378–379. 59: 378. <https://doi.org/10.1023/A:1022576106706>

3. Levitsky I.A., Biryuk V.A. Glazed Majolica Articles Produced by Single-Stage Firing [Glazurovannye majolikovyie izdeliya odnokratnogo obzhiga]. Glass and ceramics. 2000. Vol. 57, Iss. 11–12. Pp 431–434. 57: 431. <https://doi.org/10.1023/A:1010937911197>
4. Salakhov A.M., Spirin O.V., Remennikova V. I., Khozin V. G. Low-Melting Glaze for Structural Ceramics. [Legkoplavkaya glazur' dlya stroitel'noj keramiki]. Glass and ceramics. 2001. Vol. 58, Iss. 5–6. Pp 174–175. 58: 174. <https://doi.org/10.1023/A:1012370410614>
5. Gerasimov V.V., Spirina O.V. Modern Low-Melting Borosilicate Glasses and Glazes for Majolica and Pottery (A Review). [Sovremennye legkoplavkie borosilikatnye stekla i glazuri dlya majoliki i goncharnyh izdelij]. Glass and ceramics. May 2004, Volume 61, Issue 5–6, pp 198–202. 61: 198. <https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000043093.38624.bd>
6. Pavlushkina T.K., Morozova I.V. Development of low-melting glasses for decorating facing materials. [Razrabotka legkoplavkih stekol dlya dekorirovaniya oblicovocnykh materialov]. Glass and ceramics. 2010, Vol. 67, Iss. 3–4. Pp 86–88. 67: 86. <https://doi.org/10.1007/s10717-010-9243-2>
7. Leschuk G.V., Rudenko M.I., Belostotskaya L.A. Glass-Ceramic coatings on ceramics. [Steklokristallicheskie pokrytiya po keramike]. Kharkiv: NTU "KHPI", 2008. 480 p. (rus)
8. Rudkovskaya N.V., Mikhaylenko N.Yu. Decorative Zinc-Containing Crystalline Glazes for Ornamental Ceramics (A Review). [Dekorativnye cinksoderzhashchie kristallicheskie glazuri dlya hudozhestvennoj keramiki] Glass and ceramics. November 2001, Volume 58, Issue 11–12, Pp. 387–390.
9. Klevakin V.A., Deryabin V.A., Klevakina E.V. Particularities of tinting glazes, using cobalt oxides, for building ceramic. [Osobennosti okrashivaniya glazuri dlya stroitel'noj keramiki oksidami kobal'ta]. Glass and ceramics. May 2009, Volume 66, Issue 5–6. Pp 221–222. 6: 221. <https://doi.org/10.1007/s10717-009-9155-1>.
10. Zhernovaya N.F., Burchakova Yu.V., Zhernovoy F.E., Miroshnikov E.V. Low-melting non-frit glazes for construction and artistic ceramics. [Legkoplavkie nefritovannye glazuri dlya stroitel'noj i hudozhestvennoj keramiki]. Glass and ceramics. 2013. Vol. 70, Iss. 3–4. Pp 104–106. 70: 104. <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9519-4>.
11. Spirina O.V., Remennikova V.I. Selection of glazes for ceramic bodies subject to the approval of their thermal expansion coefficients [Podbor glazurej dlya keramicheskikh mass s uchetom soglasovaniya ih koeffitsientov termicheskogo rasshireniya]. Proceedings of Kazan state construction University. 2006. No. 1(5). Pp 45–49.
12. Appen A.A. Chemistry of glass [Himiya stekla]. L.: Chemistry. 1974. 352 p.
13. Shultz M.M., Mazurin O.V. Modern ideas about the structure of cells and their properties [Sovremennye predstavleniya o stroenii steklo i ih svojstvah]. L.: Nauka, 1988. 198 p.
14. Ulexite ground. [Uleksit molotyj]. [electronic resource]. Access mode: <https://www.chempack.ru/chemical-raw-materials/uleksit-moloty.html> (accessed 14.10.2019.)
15. Colemanite ground [Kolemanit molotyj]. [electronic resource]. -Access mode: <https://www.chempack.ru/chemical-raw-materials/kolemanit-moloty.html> (accessed 14.10.2019.)
16. OOO "Ecoproduct" [electronic resource]. – Mode of access: <http://www.etimaden.ru/> (accessed 14.10.2019.)
17. Zhernovaya N.F., Pavlenko Z.V. Properties of glasses and glass-crystal materials. Educational and methodical manual. [Svoystva stekol i steklokristallicheskih materialov. Uchebno-metodicheskoe posobie]. Belgorod: Publishing house of BSTU, 2006. 138 p.
18. Skuryatina E.Yu., Onishchuk V.I., Zhernovaya N.F., Zatakovaya R.A. Apriori evaluation of the effectiveness and boundaries of the use of colemanite as a glass raw material [Apriornaya ocenka effektivnosti i granic primeneniya kolemanita kak stekol'nogo syr'ya]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2017. No. 3. Pp. 70–76.
19. Onishchuk V.I., Skuryatina E.Yu., Zhernovaya N.F., Marieva A.V. Phase separation in borosilicate glasses synthesized in the system of soda-colemanite-quartz sand materials. [Fazovoe razdelenie v borosilikatnykh steklah, sintezirovannykh v sisteme materialov soda – kolemanit – kvarcevyj pesok] Glass and ceramics. 2019. No. 9. Pp. 3–8.
20. Onishchuk V.I., Mesiats M. V., Yevtushenko E. I., Doroganov V. A. Features of highly concentrated binding suspensions based on ceramic materials and silicate glasses [Osobennosti vysokokoncentrirrovannykh vyzhushchih suspenzij na osnove keramicheskikh materialov i silikatnykh stekol]. Refractories and technical ceramics. 2014. No. 10. Pp. 21–26.

Information about the authors

Onishchuk, Viktor I. PhD, Assistant professor. E-mail: v.onishchuk@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Ageeva, Svetlana V. Postgraduate student. E-mail: sorokinasvetlanka@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Evtushenko, Eugene I. DSc, Professor. E-mail: evevin@intbel.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Skuryatina, Elena Yu. Postgraduate student. E-mail: alena.skuryatina@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46

Besedin, Pavel V. DSc, Professor. E-mail: evevin@intbel.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in October 2019

Для цитирования:

Онищук В.И., Агеева С.В., Евтушенко Е.И., Скурятина Е.Ю., Беседин П.В. Исследование возможности получения нефриттованной глазури в системах «Стекло НС-3 – улексит» и «Стекло НС-3 – колеманит» // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 12. С. 140–150. DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-12-140-150

For citation:

Onishchuk V.I., Ageeva S.V., Evtushenko E.I., Skuryatina E.Yu., Besedin P.V. Research of the possibility of getting unfritted glazes in the systems «Glass ng-3 – ulexite» and «Glass ng-3 – colemanite». Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 12. Pp. 140–150. DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-12-140-150