

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-9-87-96

Онищук В.И., Агеева С.В., Дороганов Е.А.Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова***E-mail: sorokinasvetlanka@yandex.ru*

ЛЕГКОПЛАВКАЯ НЕФРИТТОВАННАЯ ГЛАЗУРЬ В СИСТЕМЕ МАТЕРИАЛОВ «КВАРЦЕВЫЙ ПЕСОК – УЛЕКСИТ – СОДА – ПОЛЕВОШПАТОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ»

Аннотация. В статье приведены результаты исследований, направленные на установление возможности получения легкоплавких нефриттованных глазурей для майолики с температурой стеклования не более 1000 °С в системе материалов «кварцевый песок – улексит – сода – полевошпатовый концентрат». Рациональный выбор сырьевых материалов обеспечит получение шликеров, способных сохранять их проектный химический состав в процессе нанесения на черепок майолики, следовательно, обеспечивать заданный химический состав глазури и способствовать получению требуемых физико-механических и химических свойств глазурного слоя. Проектирование вещественных составов шихт и химических составов глазурных покрытий произведено при помощи математического планирования эксперимента, что существенно снизило временные и материальные затраты на проведение исследований. Установлены параметры, определяющие качество шликеров и глазурных покрытий, выявлены наиболее оптимальные их значения, обеспечивающие получение приемлемых глазурных покрытий, определены пути оптимизации работ в исследуемом направлении. В результате доказана принципиальная возможность получения легкоплавких нефриттованных глазурей в системе материалов «кварцевый песок – улексит – сода – полевошпатовый концентрат», способных переходить в стеклообразное состояние при температурах не более 1000 °С.

Ключевые слова: нефриттованные глазури, рациональный выбор сырьевых материалов, моделирование составов, расчет свойств, получение шликеров глазурей, стеклование шликеров, качество глазурных покрытий.

Введение. В современной практике создания защитных покрытий для различных материалов трудно переоценить значение стекловидных покрытий, особенно, если разговор ведется об изделиях из керамики. Производители давно применяют стекловидные фриттованные и нефриттованные глазури, получаемые в первом случае путем варки фритты, а во втором – помола смеси сырьевых материалов в жидкой фазе [1].

Основным сырьем для производства фриттованных глазурей являются шихты, но такие глазури получают путем предварительной варки в стекловаренных печах при температуре 1250 °С и выше [2–7], что требует значительных энергозатрат. Поэтому разработка составов и технологии получения нефриттованных глазурей, способных формировать качественное покрытие на керамических изделиях, обеспечивает снижение расхода энергии и ресурсов за счет отказа от процесса высокотемпературной варки фритты [8].

При исследовании возможности получения легкоплавкой нефриттованной глазури в системах «стекло НС-3 – улексит» и «стекло НС-3 – колеманит» [8] было установлено, что покрытия, полученные методом механохимической активации экспериментальных шихт этих систем, могут

формироваться уже при 1000 °С, что обусловлено наличием в системе стекла НС-3, которое способствовало облегчению получения стеклофазы и взаимодействия ее с колеманитом. Учитывая тот факт, что исследованная система является двухкомпонентной, а химический состав стекла НС-3 и улексита стабилен, малая вариативность значений такого определяющего свойства глазурей, как тепловой коэффициент линейного расширения (ТКЛР), не обеспечивала высокой его схожести с ТКЛР керамического черепка, и качество глазурного покрытия зачастую оставляло желать лучшего. Но результаты этих исследований [8] позволили определить направление развития исследований и определить новый подход к выбору материалов, на основе которых можно получать легкоплавкие нефриттованные глазури для майолики.

Методы, оборудование, материалы. Для оценки возможности получения нефриттованной глазури из сырьевых материалов использовались расчетные и экспериментальные методы.

Расчетными методами определялись физико-химические свойства составов по аддитивному методу А.А. Аппена [9, 10].

Для минимализации объема экспериментальных исследований, направленных на достижение оптимального состава нефриттованной

глазури, обладающей заданным значением ТКЛР, использовали метод математического планирования и обработки результатов эксперимента.

Для приготовления экспериментальных шихт использовались традиционные сырьевые материалы (табл. 1); исключение составлял улексит, предоставленный для проведения исследований турецкой компанией ООО «ЭТИПРО-ДАКТС» [11].

Улексит является природным боронатро-кальцитом ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), содержащем в своем составе не только оксид бора, но и оксид натрия, которые являются «плавнями» и снижают температуру варки стекла; в рассматриваемом случае – температуру стеклования шликера нефриттованной глазури.

Рациональность выбора улексита можно обосновать и другим, не менее важным его свой-

ством, так при комнатной температуре его растворимость в воде не превышает 6 %, в то время с повышением температуры до 80...90 °С его растворимость увеличивается на порядок. Это явление должно обеспечить большую эффективность процесса получения нефриттованной глазури с повышенной химической однородностью, поскольку получение шликера проводится в условиях интенсивной механоактивации, сопровождающейся повышением температуры системы до 80 °С [12].

На стадии нанесения на черепок, температура шликера не превышает 20 °С, поэтому растворимость улексита резко снижается, что также определяет его большую успешность применения для получения нефриттованных глазурей в сравнении с бурой или борной кислотой, если говорить о миграции раствора в черепок.

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов

Материал	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	SrO
Песок	98,5	-	0,6	-	-	-	0,05	-	-
Сода	-	-	-	-	57,9	-	-	-	-
Улексит	4,51	58,2	0,08	27,8	5,70	-	0,03	2,39	1,1
Полевошпатовый концентрат	69,6	-	17,9	0,6	6,1	5,67	0,14	-	-

Определение химического и минералогического составов сырьевых материалов производилось методом рентгеновской флуоресценции и дифракции на ARL9900, позволяющим определить элементный и фазовый состав проб [13].

Помол нефриттованных глазурей производили в планетарной шаровой мельнице «САНД-1» в агатовых барабанах вместимостью 370 мл. Измельчающие тела – шарики из агата диаметром 10...12 мм, скорость вращения барабанов – 7 об/с. Исследование кинетики процесса измельчения производилось при помощи лазерного анализатора ANALYSETTE 22 NanoTecplus [13], термическая обработка при температуре 1000 °С в муфельной лабораторной печи, тепловой коэффициент линейного расширения определяли с помощью дилатометра кварцевого ДКВ-5А.

Основная часть. Поскольку майолика является низкообжиговой керамикой, то и нефриттованные глазури для нее должны остекловываться при низких (~ 950...1000 °С) температурах. В обычной практике стекловарения снижение температуры варки (тугоплавкости) стекол достигается путем введения в состав плавней – щелочесодержащего или борсодержащего сырья, большинство которых являются водорастворимыми.

Нефриттованные глазури получают жидкофазной механоактивацией шихты, получаемой из различных сырьевых материалов. В случае использования материалов, имеющих высокую растворимость в широком диапазоне температур, на стадии нанесения шликера на черепок значительная часть их будет мигрировать в его стенки из-за достаточно большой пористости, обуславливающей высокое водопоглощение. В результате этого химический состав шликера будет «обедняться» щелочными и борсодержащими легкоплавкими компонентами, что приводит в итоге к повышению температуры стеклования нефриттованной глазури. Поэтому в практике получения нефриттованных глазурей используют нерастворимые в воде боросиликаты – датолит ($\text{Ca}_2\text{B}_2[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$) и данбурит $\text{CaB}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}$ [5].

Следует отметить, что эффективность использования традиционных сырьевых материалов с технологической точки зрения достигается возможностью оперативного изменения вещественного состава шихт для шликеров нефриттованной глазури при изменении химического состава глин, используемых для производства майолики. Эта возможность, в итоге, обеспечивает проектирование такого состава глазури, который

будет иметь сходные с майоликой значения теплового коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

В практике получения фриттованных глазурей их ТКЛР может отличаться от ТКЛР керамического черепка, поскольку корректировка его значений производится на этапе приготовления шликеров, когда для обеспечения его определенной седиментационной устойчивости при помеле фритты вводят глинистые или другие добавки-стабилизаторы [14, 15].

В случае получения нефриттованных глазурей требуется проектировать состав сырьевых

смесей таким образом, чтобы ТКЛР остеклованной нефриттованной глазури согласовывался с ТКЛР черепка [16], поэтому на этапе проектирования химического состава нефриттованной глазури и вещественного состава шихты для ее получения в последние годы весьма эффективно используют метод математического планирования эксперимента [16, 17].

При исследовании ТКЛР черепка ($\alpha_{100-300}$), предварительно обожженного при 900 °С и 1000 °С, было установлено различие его значений (рис. 1) в указанном диапазоне температур.

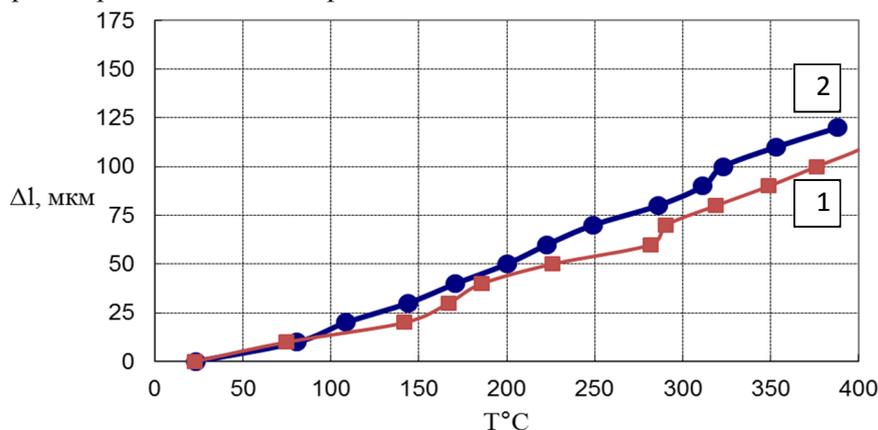


Рис. 1. Дилатометрические кривые образцов майолики после обжига при T, °C : 1 – 900, 2 – 1000

Рассчитав ТКЛР керамического черепка в обозначенном интервале температур, когда при охлаждении могут возникнуть посечки в слое

$$\alpha_{100-300} = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t} + \alpha_{100-300}^{кв} = \frac{(70 - 10)10^{-3}}{52,6 \cdot 200} + 6,2 \cdot 10^{-7} = 63,2 \cdot 10^{-7} \quad (1)$$

-температура обжига 1000 °C:

$$\alpha_{100-300} = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t} + \alpha_{100-300}^{кв} = \frac{(84 - 12)10^{-3}}{49,6 \cdot 200} + 6,2 \cdot 10^{-7} = 78,8 \cdot 10^{-7} \quad (2)$$

Таким образом, ТКЛР черепка майолики, при увеличении температуры обжига на 100 °C (с 900 °C до 1000 °C) увеличивается на 25 %, что свидетельствует о неполном спекании майолики и достижении полной усадки и уменьшению пористости. Исходя из этого, и располагая данными о температуре спекания использованных при выполнении исследований промышленных образцов майолики, составляющей 1000 °C, за базовое значение ТКЛР, использованное при реализации метода математического планирования эксперимента, было принято значение $78,8 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Учитывая тот факт, что значения ТКЛР черепка и подложки могут различаться не более чем на 5 % [5, 6], диапазон для экспериментальных составов экспериментальных нефриттованных глазурей не должен выходить за значения $(78,8...82,7) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

остеклованного глазурного покрытия («щек»), установили численное значение ТКЛР, град⁻¹:
- температура обжига 900 °C:

Важным критерием при определении вещественного состава шихты является относительная легкоплавкость нефриттованной глазури, которая должна обеспечить интенсивное стеклование шликера сырой глазури при температуре на 20...30 °C ниже, чем начало температуры деформации керамического изделия (черепка) [2, 3, 18]. Однако, учитывая эти условия, необходимо не забывать и о химической устойчивости глазури по отношению к воде и другим пищевым жидкостям. В этом случае необходимо руководствоваться такими показателями, как структурные параметры глазури – степень связности кремний-кислородного каркаса f_{Si} , а поскольку в состав глазури входит и оксид бора, то и такие показатели как ϕ_b и $KЧ_b$ [9, 19].

Для построения матрицы планирования эксперимента были выбраны приведенные диапа-

зоны колебаний содержания в шихте нефритто-ванной глазури следующих сырьевых материалов, мас. %: 40...80 кварцевый песок; 10...40 улексит; 5...15 сода; 5...30 полевошпатовый концентрат (ПШК).

Приведенный диапазон колебаний содержания оксидов выбран с учетом возможности нахождения их оптимума, обеспечивающего требуемые значения ТКЛР, приемлемую водостойкость покрытия и заданный температурный интервал стеклования, не превышающий температуру обжига майолики.

Моделирование состава шихт было выполнено путем полного четырехфакторного эксперимента [20, 21]. При построении матрицы факторного эксперимента учитывались четыре фактора

$$Y = 31,5 \cdot X_1 + 4938 \cdot X_2 - 17,5 \cdot X_3 - 448 \cdot X_4 - 5859 \cdot X_1 X_2 + 321 \cdot X_1 X_3 + 859 \cdot X_1 X_4 - 5715 \cdot X_2 X_3 - 4998 \cdot X_2 X_4 + 1006 \cdot X_3 X_4 \quad (4)$$

Используя уравнение (4) с помощью программы MiniTab были построены четырехкомпонентные

– вещественное содержание компонентов шихты, таких как кварцевый песок (X1), сода (X2), ПШК (X3) и улексит (X4), оказывающие влияние на интересующую нас функцию отклика – значение ТКЛР (Y) [20, 21].

В соответствии с планом эксперимента были рассчитаны рецепты шихтовых композиций, химические составы исследуемых глазурей, для каждого состава которых значение ТКЛР рассчитывалось по следующему уравнению [9, 22]:

$$\alpha \cdot 10^7 SiO_2 = 38 - (M_{SiO_2} - 67) \quad (3)$$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии полного факторного эксперимента осуществляли в программе DOE++, в результате чего было получено следующее уравнение регрессии:

диаграммы (рис. 2–5), причем в каждой диаграмме содержание одного из компонентов системы было постоянным.

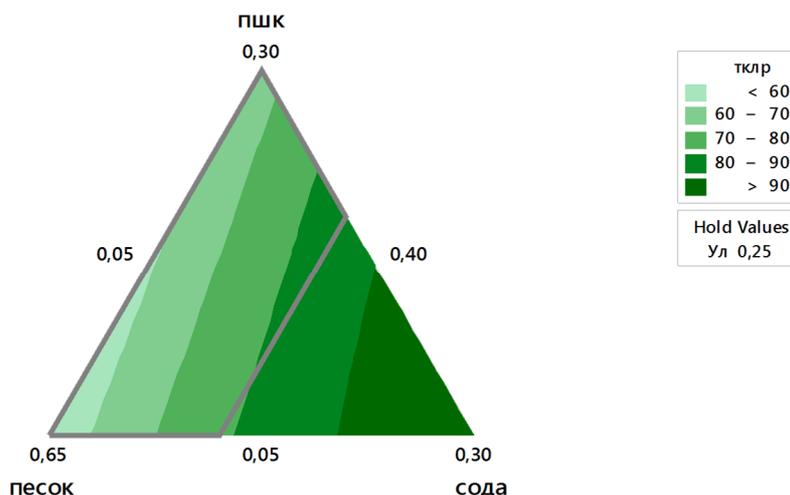


Рис. 2. Диаграмма зависимости ТКЛР от содержания в шихте компонентов системы «кварцевый песок – ПШК – сода – улексит» (содержание улексита const = 25 мас. %)

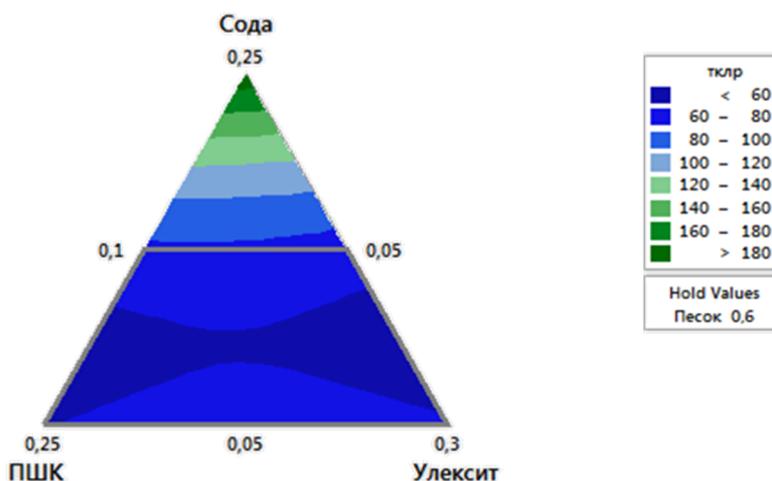


Рис. 3. Диаграмма зависимости ТКЛР от содержания в шихте компонентов системы «кварцевый песок – ПШК – сода – улексит» (содержание кварцевого песка const = 60 мас. %)

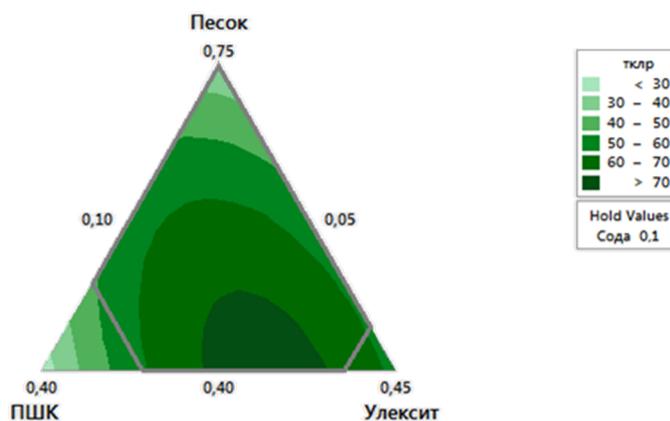


Рис. 4. Диаграмма зависимости ТКЛР от содержания в шихте компонентов системы «кварцевый песок – ПШК – сода – улексит» (содержание соды const = 10 мас. %)

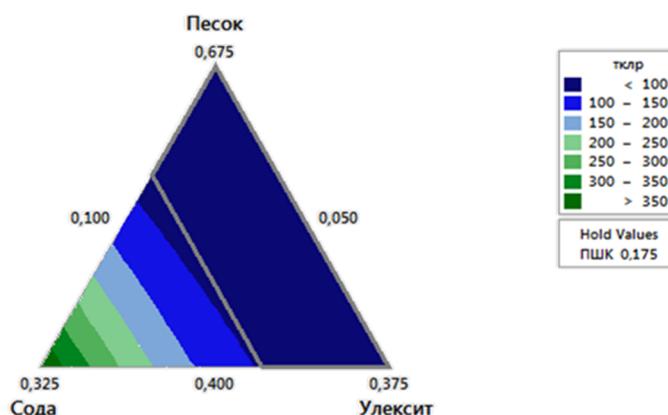


Рис. 5. Диаграмма зависимости ТКЛР от содержания в шихте компонентов системы «кварцевый песок – ПШК – сода – улексит» (содержание ПШК const = 17,5 мас. %)

На рис. 2–5 цветом выделены области определенных значений ТКЛР, из которых выбирались составы, обладающие значением ТКЛР, как отмечалось ранее в диапазоне от $75 \cdot 10^{-7} \cdot C^{-1}$ и до $85 \cdot 10^{-7} \cdot C^{-1}$, после чего были определены вещественные составы экспериментальных шихт (табл.2).

Химические составы глазурей, которые должны получаться из экспериментальных составов шихт, а также ТКЛР и параметры структурной сетки стекла, характеризующие склонность к устойчивому стеклообразованию, приведены в табл. 3.

Физико-химические свойства экспериментальных составов рассчитаны по аддитивному методу А.А. Аппена [9].

Таблица 2

Рецепты шихт

Состав, №	Содержание компонентов, мас. %			
	Песок	Сода	Улексит	ПШК
1	60	10	25	25
2	50	12,5	20	17,5
3	40	10	20	30
4	60	15	20	5

Химические составы стекловидных покрытий, которые были получены на основе разработанных рецептов шихт, приведены в табл. 3.

Синтез нефритованных глазурей производили в планетарной шаровой мельнице «САНД-1», причем все материалы, согласно рецептам шихт, при этом загрузка материалов в барабан

мельниц осуществлялось по специально разработанному режиму. Загрузка барабанов мельниц «шихта – измельчающие тела – свободный объем в барабане» составляла 1:1:1, что обеспечивало влажность получаемого шликера 60...65 %.

Как известно, твердость кварцевого песка по относительной шкале Мооса имеет значение 7,

полевого шпата – 6, а улексита всего 1,5–2,5 [23]. Исходя из этого, можно предположить, что различные составы шихт, включающих различное содержание (табл. 2) сырьевых материалов будут измельчаться по-разному.

Таблица 3

Химический состав и расчетные параметры экспериментальных глазурей

Состав, №	Содержание оксидов, мас. %								ТКЛР $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	$f_{Si, B, Al}$
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SrO		
1	60,4	15,2	4,9	7,4	9,1	1,9	0,62	0,28	78,8	0,4
2	65,9	12,3	3,6	6,0	10,0	1,4	0,51	0,22	78,8	0,42
3	63,9	12,2	5,9	6,0	9,1	2,1	0,5	0,22	78,9	0,42
4	67,9	12,4	1,4	6,0	10,8	0,67	0,5	0,23	79,1	0,42

Исследование кинетики механоактивации (помола) проводилось для шихты состава № 2, характеризующегося средними значениями содержания компонентов исследуемой системы.

Шихту состава № 2 загружали в мельницу и подвергали механоактивации в интервале времени от 40 до 150 мин. Через каждые 30 минут производился отбор проб, которые использовались для установления дифференциального распределения размеров частиц при помощи лазерного анализатора ANALYSETTE 22 NanoTecplus; при этом время с момента отбора пробы до проведения анализа не превышало 15 минут, что исключало агрегацию частиц и получение недостоверных результатов. Изменение размеров частиц компонентов шихты может свидетельствовать о достаточно интенсивном уменьшении размеров частиц таких материалов в шихте, как кварцевый песок, имеющих максимальный изначальный размер ~ 500 мкм. Средний размер частиц ПШК составляет около 100 мкм, улексита – 75 мкм.

Следовательно, если в качестве «индикатора» использовать изменение размера частиц кварцевого песка, то за 40 минут активной жидкофазной механоактивации размер его зерен уменьшается с 500 до 35 мкм, т. е. в 14 раз.

Увеличение времени механоактивации сопровождается изменением характера кривой дифференциального распределения частиц шихты, но отмечается ярко выраженная тенденция прироста содержания частиц с размерами в диапазоне 0,7...10,5 мкм максимальным содержанием фракции 5 % частиц размером 3 мкм. Следует отметить, что в шликере нефритованной глазури есть частицы с размером менее 0,5 мкм (500 нм), которых в нем содержится порядка 1 %.

В целом же, шликера, полученные механоактивацией шихты в течение 100 мин и более, обладали достаточной вязкостью и седиментационной устойчивостью и не расслаивались в течение 24 часов.

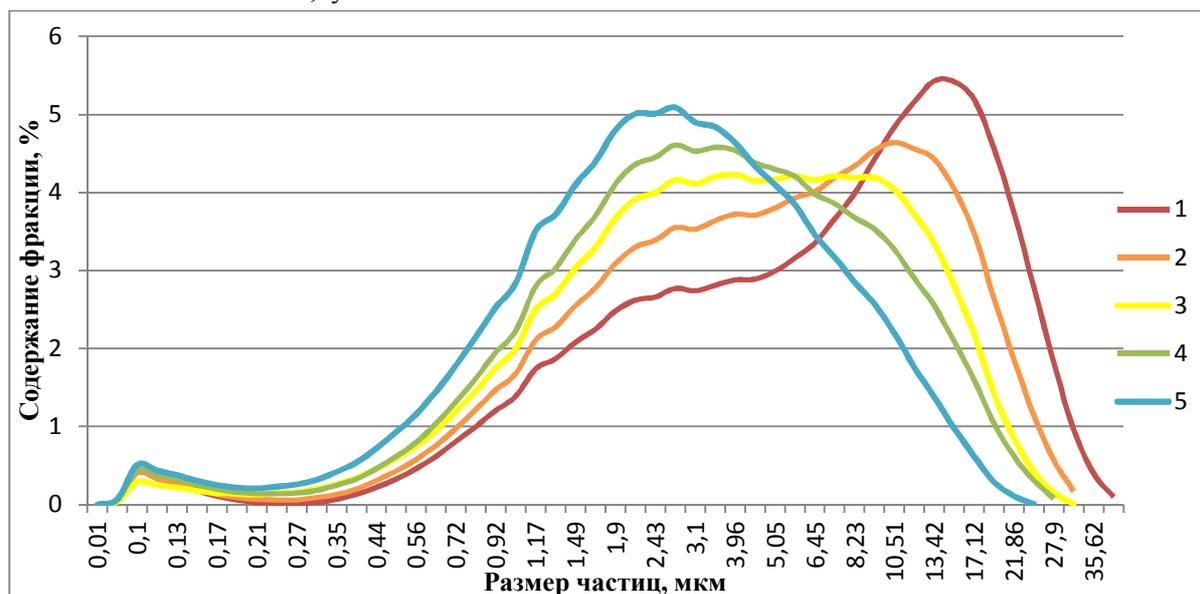


Рис. 6. Изменение дисперсионного состава экспериментальных шликеров нефритованных глазурей при разном времени механоактивации, мин: 1 – 40; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120; 5 – 150

Получение экспериментальных шликеров нефриттованных глазурей спроектированных составов 1, 2, 3 и 4 производили в течение 100 минут.

Проверку качества экспериментальных шликеров и глазури осуществляли традиционным способом. Вначале на поверхность черепка методом полива наносили шликер определенного состава, формируя толщину покрытия не более 2 мм. Далее производилась сушка при комнатной температуре в течение 24 часов. Стеклование нефриттованной глазури осуществляли обжигом в муфельной печи при температуре 1000 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 0,5 часа.

Качество покрытий оценивали визуально, отмечая такие характеристики как сплошность, равномерность, наличие трещин или сколов, блеск, прозрачность, гладкость и др.

Визуальный осмотр полученных образцов позволил установить, что в покрытиях составов 1 и 2 есть следы незавершившейся дегазации продуктов диссоциации и удаление физически вовлеченного в шликера воздуха, с проявлением дефекта «апельсиновая корка», поверхность глазурного слоя образца 3 имела незначительный «цек», наилучшее качество имела глазурованная поверхность образца 4.

Выводы. Установлена принципиальная возможность получения легкоплавкой нефриттованной глазури для майолики в системе материалов «кварцевый песок – сода – улексит – ПШК», обеспечиваемая жидкофазной механической активации шихты.

Совершенствование полученных результатов возможно путем оптимизации химических составов шихт, параметров активации, более детальным изучением механизма формирования структуры нефриттованных легкоплавких глазурей, стеклования, кинетики стеклования и массообменных процессов в контактно-метаморфической зоне.

Получение нефриттованных глазурей для майолики позволит обеспечить снижение энергозатрат на условную единицу продукции за счет исключения варки фритты, уменьшит вредное воздействие продуктов сгорания топлива на окружающую среду.

Поскольку исследованная система и способ получения обеспечивают получение легкоплавкой глазури без введения в состав оксидов свинца, то предлагаемое решение обеспечивает гигиеническую чистоту получаемых покрытий, что весьма важно для сохранения здоровья людей.

В случае самостоятельного производства нефриттованной глазури на предприятии-производителе майолики, решается ряд таких проблем, как зависимость от ценовой политики производителей фритт, равномерности поставок, расходов на транспортировку и т. п.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Штейнберг Ю.Г., Торн Э.Г. Стекловидные покрытия для керамики. 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Стройиздат, 1989. 192 с.
2. 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.
3. 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.
4. Павлушкина Т.К., Морозова И.В. Разработка легкоплавких стекол для декорирования облицовочных материалов // Стекло и керамика. 2010. №3. С. 26–28
5. Лисачук Г.В., Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А. Стеклокристаллические покрытия по керамике. Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. 480 с.
6. Рудковская Н.В., Михайленко Н.Ю. Декоративные цинксодержащие кристаллические глазури для художественной керамики // Стекло и керамика. 2001. №11. С. 20–23
7. Клевакин В.А., Дерябин В.А., Клевакина Е.В. Глазурь для строительной керамики // Стекло и керамика. 2009. №4. С. 26–27.
8. 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
9. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
10. Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н. Расчеты по химии и технологии стекла: Справочное пособие. Москва, 1972. 233с.
11. ООО «Этипродактс» [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.etimaden.ru/> (дата обращения 14.04.2021)
12. Улексит молотый. [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.chempack.ru/chemical-raw-materials/uleksit-molotyuy.html> (дата обращения 20.04.2021)
13. Центр высоких технологий. [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://cvtbstu.cy39738.tmweb.ru/> (дата обращения 22.04.2021)

14. Reis A.S., Della-Sagrillo V.P., Valenzuela-Diaz F.R. Analysis of dimension stone waste addition to the clayey mass used in roof tile production // *Materials Research*. 2015. Pp. 152–154.

15. Патент № RU2603683C2 Российская Федерация, МПК C03C8/16. Добавки для керамических глазурей / Кьяваччи Дарио, Канцьяни Маттиа, Креспи Стефано, Вигано Лаура, Флориди Джованни, Ли Басси Джузеппе. № RU2014107912 / 03А; заявл. 20.07.2012; опубл. 27.11.2016

16. 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.

17. Яценко Н.Д., Спасибова В.С., Закарлюка С.Г., Гончаров И.А., Яценко И.А. Разработка составов фриттованных глазурей для керамической черепицы с применением метода математического планирования эксперимента // *Инженерный вестник Дона*. 2016. №4 (43). С. 162–168.

18. Ткачев А.Г., Ткачева О.Н., Соловьева И.С. Получение легкоплавких глазурей без варки

фритты // *Стекло и керамика*. 2002. №11. С.16–17.

19. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойства. Л.: Наука. 1979. 197 с.

20. Блохин В.Г., Глудкин О.П., Гуров А.И., Ханин М.А. Современный эксперимент: подготовка, проведение, анализ результатов: Учебник для вузов. М.: Радио и связь, 1997. 232 с.

21. Свергузова С.В., Старостина И.В., Сапронова Ж.А., Солопов Ю.И., Четвериков А.В. Исследование влияния технологических факторов на маслосмеккость пигментов-наполнителей на основе ХОЖК с использованием методов математической статистики // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. №6. С. 197–201.

22. Жерновая Н.Ф., Павленко З.В. Свойства стекол и стеклокристаллических материалов: Учебно-методическое пособие. Белгород: Изд-во БГТУ, 2006. 138 с.

23. Твердость минералов. [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.articles/Shkala-Moosa-Tverdost-mineralov> (дата обращения 20.04.2021)

Информация об авторах

Онищук Виктор Иванович, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии 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. E-mail: sorokinasvetlanka@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Дороганов Евгений Анатольевич, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: doroganov@intbel.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 21.05.2021 г.

© Онищук В.И., Агеева С.В., Дороганов Е.А., 2021

***Onishchuk V.I., Ageeva S.V., Doroganov E.A.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

**E-mail: sorokinasvetlanka@yandex.ru*

LOW-MELTING UNFRITTED GLAZE IN THE MATERIALS SYSTEM OF “QUARTZ SAND – ULEXITE – SODA – FELDSPAR”

Abstract. *The article presents the results of studies aimed at establishing the possibility of obtaining low-melting not fritted glazes for majolica with a glass transition temperature of not more than 1000 °C in the system of materials "quartz sand – ulexite – soda – feldspar concentrate". A rational choice of raw materials will ensure the production of slips that are able to maintain their design chemical composition during the application of majolica to the shard. Therefore, it provides the specified chemical composition of the glaze and contribute to obtaining the required physical, mechanical and chemical properties of the glaze layer. The design of the material compositions of the charges and the chemical compositions of the glaze coatings is carried out using the mathematical planning of the experiment, which significantly reduces the time and material costs for research. The parameters that determine the quality of slips and glaze coatings have been established, their most optimal values have been identified. They ensure the production of acceptable glaze*

coatings, and determines the ways to optimize work in the studied direction. As a result, the fundamental possibility of obtaining low-melting not fritted glazes in the system of materials "quartz sand – ulexite – soda – feldspar concentrate", capable of transforming into a glassy state at temperatures not exceeding 1000 °C, has been proved.

Keywords: not fritted glazes, rational choice of raw materials, composition modeling, calculation of properties, production of glaze slips, quality of glaze coatings.

REFERENCES

1. Steinberg J.G., Thorne E.G., Glassy coatings for ceramics [Steklovidnye pokrytiya dlya keramiki]. Stroyizdat, Leningrad 1989. 192 p.
2. Salakhov A.M., Spirin O.V., Remennikova V.I., Khozin V.G. Low-melted glaze for structural ceramics [Legkoplavkaya glazur' dlya stroitel'noj keramiki]. Glass and ceramics. 2001. No. 5. Pp. 19–20. (rus)
3. Gerasimov V.V., Spirina O.V. Modern low-melting borosilicate glass and glazes for majolica and figuline [Sovremennye legkoplavkie borosilikatnye stekla i glazuri dlya majoliki i goncharnyh izdelij]. Glass and ceramics. 2004. No. 6. Pp. 26–29. (rus)
4. Pavlushkina T. K., Morozova I. V. Development of low-melting glass for decoration of facing materials [Razrabotka legkoplavkih stekol dlya dekorirovaniya oblicovocznyh materialov]. Glass and ceramics. 2010. No. 3. Pp. 26–28. (rus)
5. Lisachuk G.V., Rudenko M.I., Belostotskaya L.A. Glass-Ceramic coatings on ceramics [Steklokristallicheskie pokrytiya po keramike]. Kharkiv: NTU "KHPI". 2008. 480 p. (rus)
6. Rudkovskaya N.V., Mikhaylenko N.Yu. Decorative Zn-containing crystalline glazes for studio pottery [Dekorativnye cinksoderzhashchie kristallicheskie glazuri dlya hudozhestvennoj keramiki]. Glass and ceramics. 2001. No. 11. Pp. 20–23. (rus)
7. Klevakin V.A., Deryabin V.A., Klevakina E. V. Glaze for construction ceramics [Glazur' dlya stroitel'noj keramiki]. Glass and ceramics. 2009. No. 4. Pp. 26–27. (rus)
8. Onishchuk V.I., Ageeva S.V., Yevtushenko E. I., Skuryatina E.Yu., Besedin P.V. Research of the possibility of getting unfritted glazes in the systems "glass NG-3 - ulexit" and "glass NG-3 - kolemanit" [Issledovanie vozmozhnosti polucheniya nefritovannoj glazuri v sistemah «steklo NS-3 – uleksit» i «steklo NS-3 – kolemanit»]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 12. Pp. 140–150. 10.34031/2071-7318-2019-4-12-140-150 (rus)
9. Appen A.A. Chemistry of glass [Himiya stekla]. Chemistry. 1974. 352 p. (rus)
10. Matveev M.A., Matveev G.M., Frenkel B.N. Calculations in chemistry and technology of glass: A reference manual [Raschety po himii i tekhnologii stekla: Spravochnoe posobie]. M. 1972. 233 p. (rus)
11. LLC "Ethiproducs". Access mode: <http://www.etimaden.ru/> (date of access 14.04.2021) (rus)
12. Ulexite ground. Access mode: <https://www.chempack.ru/chemical-raw-materials/uleksit-molotyy.html> (accessed 20.04.2021) (rus)
13. Center for High Technologies. Access mode: <http://cvtbstu.cy39738.tmweb.ru/> (accessed 22.04.2021) (rus)
14. Reis A.S., Della-Sagrillo V.P., Valenzuela-Diaz F.R. Analysis of dimension stone waste addition to the clayey mass used in roof tile production. Materials Research. 2015. Pp. 152–154.
15. Patent No. RU2603683C2 Russian Federation, IPC C03C8 / 16. Additives for ceramic glazes [Dobavki dlya keramicheskikh glazurej]. Chiavacci Dario, Canziani Mattia, Crespi Stefano, Vigano Laura, Floridi Giovanni, Li Bassi Giuseppe. No. RU2014107912 / 03A; declared 07.20.2012; publ. 11.27.2016 (rus)
16. 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 koefficientov termicheskogo rasshireniya]. proceedings of Kazan state construction University. 2006. No. 1(5). Pp. 45–49. (rus)
17. Yatsenko N.D., Spasibova V.S., Zakarlyuka S.G., Goncharov I.A., Yatsenko I.A. Development of compositions of fritted glazes for ceramic tiles using the method of mathematical planning of an experiment [Razrabotka sostavov frittovannykh glazurej dlya keramicheskoy cherepicy s primeneniem metoda matematicheskogo planirovaniya eksperimenta]. Engineering Bulletin of Don, 2016. No. 4 (43). Pp. 162–168. (rus)
18. Tkachev A.G., Tkacheva O.N., Solovieva I.S. Frit-free production of low-melt glazes [Poluchenie legkoplavkih glazurej bez varki fritty]. Glass and ceramics. 2002. No. 11. Pp. 16–17. (rus)
19. Shultz M.M., Mazurin O. Modern ideas about the structure of cells and their properties [Sovremennye predstavleniya o stroenii stekol i ih svoystva]. Nauka. 1988. 198 Pp. (rus)
20. Blokhin V.G., Gludkin O.P., Gurov A.I., Khanin M.A. Modern experiment: preparation, conduct, analysis of results: Textbook for universities [Sovremennyj eksperiment: podgotovka, provedenie, analiz rezul'tatov: Uchebnik dlya vuzov]. Radio and communication. 1997. 232 p. (rus)

21. Svergzova S.V., Starostina I.V., Sapronova Zh.A., Solopov Yu.I., Chetverikov A.V. Investigation of the influence of technological factors on the oil absorption of pigments-fillers based on HOZHk using methods of mathematical statistics [Issledovanie vliyaniya tekhnologicheskikh faktorov na masloemkost' pigmentov-napolnitelej na osnove HOZHk s ispol'zovaniem metodov matematicheskoy statistiki]. Bulletin of the Belgorod State Technological University named after I.I. V.G. Shukhov. 2016. No. 6. Pp. 197–201. (rus)

22. 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. (rus)

23. Mineral hardness. Access mode: <https://www.articles /Shkala-Moosa-Tverdost-mineralov> (accessed 20.04.2021). (rus)

Information about the authors

Onishchuk, Viktor I. PhD, 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.

Doroganov, Yevgeny A. PhD, Professor E-mail: dorogavov@intbel.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 21.05.2021

Для цитирования:

Онищук В.И., Агеева С.В., Дороганов Е.А. Легкоплавкая нефритованная глазурь в системе материалов «кварцевый песок – улексит – сода – полевошпатовый концентрат» // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 9. С. 87–96. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-9-87-96

For citation:

Onishchuk V.I., Ageeva S.V., Doroganov E.A. Low-melting unfritted glaze in the materials system of “quartz sand-ulexite-soda-feldspar”. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2021. No. 9. Pp. 87–96. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-9-87-96