

УДК 666.295 : 666.3.015

*Наведено результати розробок нових складів нефритованої глазурі для санітарної кераміки, що забезпечує підвищення білизни та мікротвердості покриття виробів. Визначено особливості формування структури глазурі в процесі випалу*

*Ключові слова: санітарна кераміка, глазур, сировина, структура, властивості*

*Приведены результаты разработок новых составов нефритованной глазури для санитарной керамики, которая обеспечивает повышение белизны и микротвердости покрытия изделий. Установлены особенности формирования структуры глазурі в процессе обжига*

*Ключевые слова: санитарная керамика, глазурь, сырье, структура, свойства*

*The results of the development of new formulations raw glazes for sanitaryware, which enhances whiteness and coating microhardness products, is shown. The peculiarities of structure formation in the glaze during the firing process is noted*

*Key words: sanitaryware, glaze, raw materials, structure, properties*

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ НЕФРИТОВАНОЇ ГЛАЗУРІ

**Сальник В.Г.**

Кандидат технічних наук

Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"  
(НТУ України "КПІ")

пр. Перемоги 37, корпус 21, м. Київ, 03056, Україна

Контактний тел.: 067-382-60-33

E-mail: aleksa135@yandex.ru

### Вступ

Необхідною складовою виробів санітарної кераміки є глазурне покриття, яке багато в чому визначає товарний вигляд, експлуатаційні показники та довговічність виробів.

В технології санітарної кераміки використовують білі та кольорові, напів-фритовані та нефритовані непрозорі глазурі, хімічний склад яких визначає властивості (плавкість, в'язкість, коефіцієнт термічного розширення) та якість (білизну, непрозорість, блиск) глазурного покриття [1-4].

Встановлено, що властивості покриття визначаються не тільки вихідним хімічним складом глазурі, а й кристалічними фазами [5,6]. Так оптимальна структура цирконієвої глазурі складається із кристалів розміром 0,6 мкм, що рівномірно розподілені в матриці з краплевими ліквідаційними неоднорідностями діаметром 0,2 мкм. Ступінь непрозорості та білизна глазурі пов'язуються із здатністю до розсіяння світла (ЗРС), що залежить від кількості кристалічної фази [7-9]. При цьому визначається можливість підвищення білизни шляхом розвитку кристалічних фаз та введення компонентів з підвищеним (у порівнянні з склофазою) коефіцієнтом заломлення світла.

При дослідженні нефритованої глазурі для санітарної кераміки виявлено [10], що збільшення кристалічних фаз до 25 мас.% позитивно впливає на підвищення міцності та білизни глазурного покриття.

Нефритовані глазурі відносять [11] до композиційних матеріалів дисперсної будови, де функції матриці

виконує склофаза, утворена легкоплавкими сировинними компонентами, а функції наповнювача – в першу чергу, циркон, що за рахунок кристалізації визначає ступінь непрозорості глазурного покриття.

Типові нефритовані глазурі для виготовлення санітарної кераміки характеризуються хімічним складом, мас. %: 51,46-52,81 SiO<sub>2</sub>, 12,44-13,48 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,15-0,24 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,44-8,60 ZrO<sub>2</sub>, 6,34-6,70 BaO, 7,00-9,15 CaO, 1,82-2,15 MgO, 2,46-2,82 ZnO, 1,45-2,70 K<sub>2</sub>O, 1,25-1,32 Na<sub>2</sub>O, в.п.п. 7,95-8,22 [12]. Досвід використання глазурі типових складів виявив їх певні недоліки: підвищену температуру випалу (≥12500С), недостатню білизну та мікротвердість покриття виробів. В зв'язку з цим наукові дослідження спрямовані на пошук нових видів сировини, оптимізацію складів, структури та властивостей мас та глазурі.

Так для виробництва фарфору з використанням сировини Дубрівського родовища України розроблено склад нефритованої глазурі, що містить (мас. %): каолін дубрівський 25, пісок дубрівський 35, доломіт 15, фарфорові зламки 25 [13]. Проте така глазур потребує високої температури випалу 1360-13800С. Відзначено доцільність введення 15 мас.% воластонітового концентрату ВП-25 виробництва ВАТ «Транс-Ресурс» РФ до складу нефритованої глазурі для санітарної кераміки [14].

На ЗАТ «Славутський комбінат «Будфарфор» зміни складу маси потребували відповідної зміни глазурі. В цьому зв'язку нами проведені дослідження та тестування по оптимізації складів нефритованої глазурі.

**Характеристика дослідної сировини**

Вдосконалення складів глазурі проводили з застосуванням новоселівського кварцового піску, глини та каоліну родовищ України, імпортованих польовошпатових матеріалів, циркосилу, мікроволастоніту, мікротальку, мармура меленого (табл. 1).

Таблиця 1.

Хімічний склад сировинних матеріалів глазурі

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	в.п.п.
крейда здолбунівська	3,52	1,42	0,21	52,21	0,90	-	-	41,26
мармур мелений	0,19	0,51	0,51	57,76	0,60	-	-	39,90
мікроволастоніт	50,25	0,90	0,15	45,71	0,80	-	-	1,70
тальк онотський	59,01	1,30	0,70	5,66	26,18	-	-	6,60
мікротальк	61,00	0,26	0,10	5,36	27,25	-	-	5,50

Результати хімічного аналізу дослідних сировинних компонентів глазурі показують, що мармур мелений відрізняється від крейди здолбунівської дещо меншим вмістом SiO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та суттєво більшою кількістю

лужноземельних оксидів CaO+MgO, що дорівнює відповідно 58,36 проти 53,14 мас. %.

Мікротальк відрізняється від тальку онотського меншим вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та барвного оксиду Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мікроволастоніт, відповідно до формули основного породоутворюючого мінералу відзначається однаково високим вмістом SiO<sub>2</sub> і CaO при низькому вмісті барвного оксиду Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і найменших втратах при прожарюванні.

Новоселівський кварцовий пісок відзначається високою концентрацією SiO<sub>2</sub> та дисперсністю, незначним вмістом барвних оксидів

За даними рентгенофазового аналізу мінералогічний склад проби мікроволастоніту характеризується значним розвитком кристалів воластоніту з

додатками кальциту, а проба мармуру меленого містить переважно кальцит з додатками доломіту (рис. 1,2).

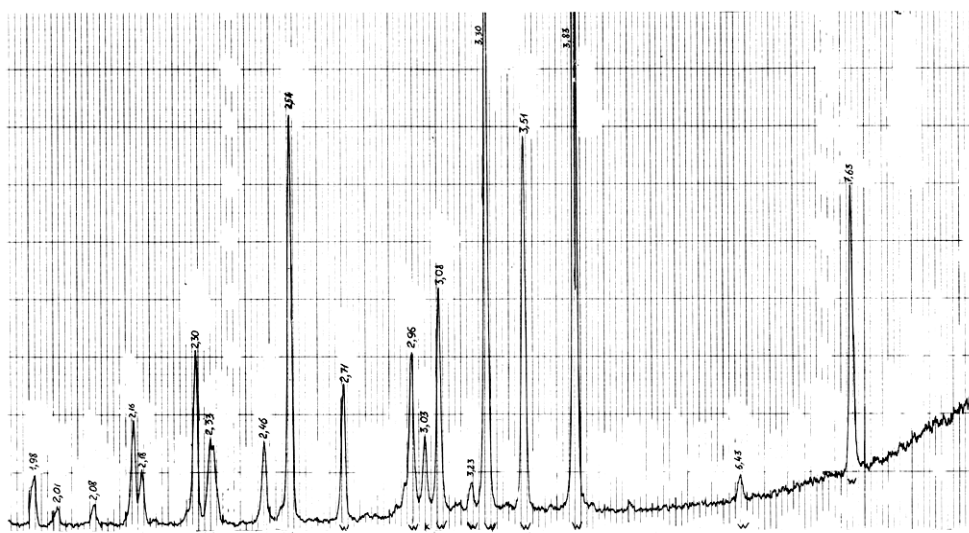


Рис. 1. Діфрактограма проби мікроволастоніту. Позначення: w – воластоніт, к - кальцит

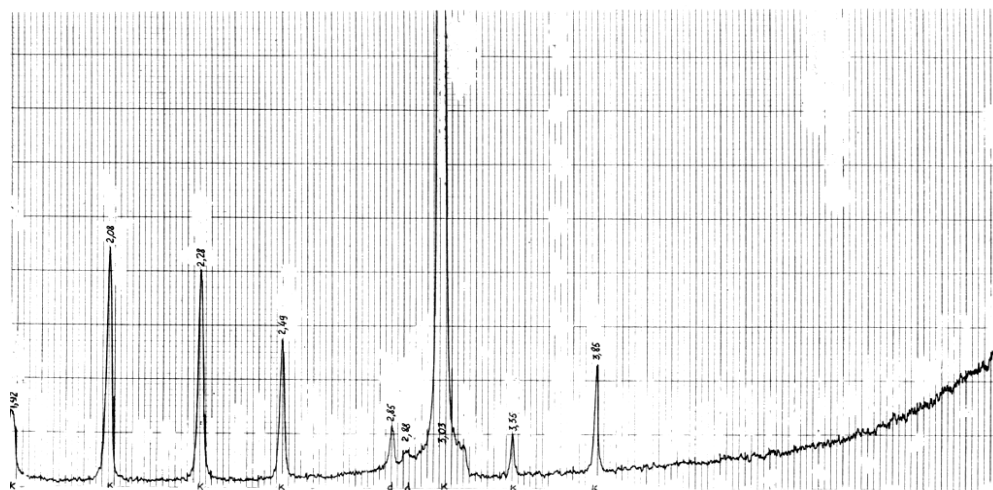


Рис. 2. Діфрактограма проби мармуру меленого. Позначення: к – кальцит, d - доломіт

**Склади нефритованої глазурі**

За вмістом сировинних компонентів розроблені глазурі типу О06, О07 відрізняються від типової Гт:

- заміною крейди (11,0 мас.%), що компенсується комплексним застосуванням мармуру меленого та мікроволастоніту;

- меншою кількістю циркону (12,0-12,6 проти 14,0 мас.%), що компенсується застосуванням тонкодисперсного циркосилу.

За хімічним складом розроблені глазурі відрізняються від типової меншим вмістом барвних оксидів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> (0,40 проти 0,56 мас. %), меншим вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,43-9,21 проти 9,67 мас. %), більшим вмістом CaO (10,15-10,37 проти 7,17 мас. %) та загальним

вмістом лужних і лужноземельних оксидів  $R_2O+RO$  (14,04-14,72 проти 11,30 мас.%), що вказує на більшу плавкість та можливість зменшення температури випалу (табл. 2).

ку з проявами формування діопсиду, підвищенням концентрації циркону.

Після підвищення температури випалу до 1050<sup>0</sup>С відзначаються якісні перетворення польових шпатів з утворенням анортиту, наявність діопсиду і воластоніту,, збільшення концентрації циркону.

Таблиця 2

Хімічний склад нефритованої глазурі

Код глазурі	Вміст оксидів, мас.%											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	BaO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	в.п.п.
ГТ	53,32	9,67	0,42	0,14	9,20	4,19	3,47	7,17	0,92	1,33	1,88	7,50
H <sub>06</sub>	58,91	9,21	0,25	0,15	8,28	3,19	-	10,15	1,02	1,14	2,51	4,24
H <sub>07</sub>	60,69	8,43	0,25	0,16	7,88	2,79	-	10,37	1,03	0,64	2,05	4,42

За даними рентгенофазового аналізу в мінералогічному складі розробленої нефритованої глазурі до випалу превалують польові шпати, кварц і кальцит поряд з цирконом, тальком, воластонітом, каолінітом, гідрослюдою і оксидом цинка (рис. 3).

Збільшення температури випалу до 1150<sup>0</sup>С супроводжується суттєвим розвитком склофази, значним зменшенням концентрації мікрокліну і альбіту, підвищенням ступеню морфологічної досконалості кристалів анортиту, наявністю діопсиду і воластоніту,

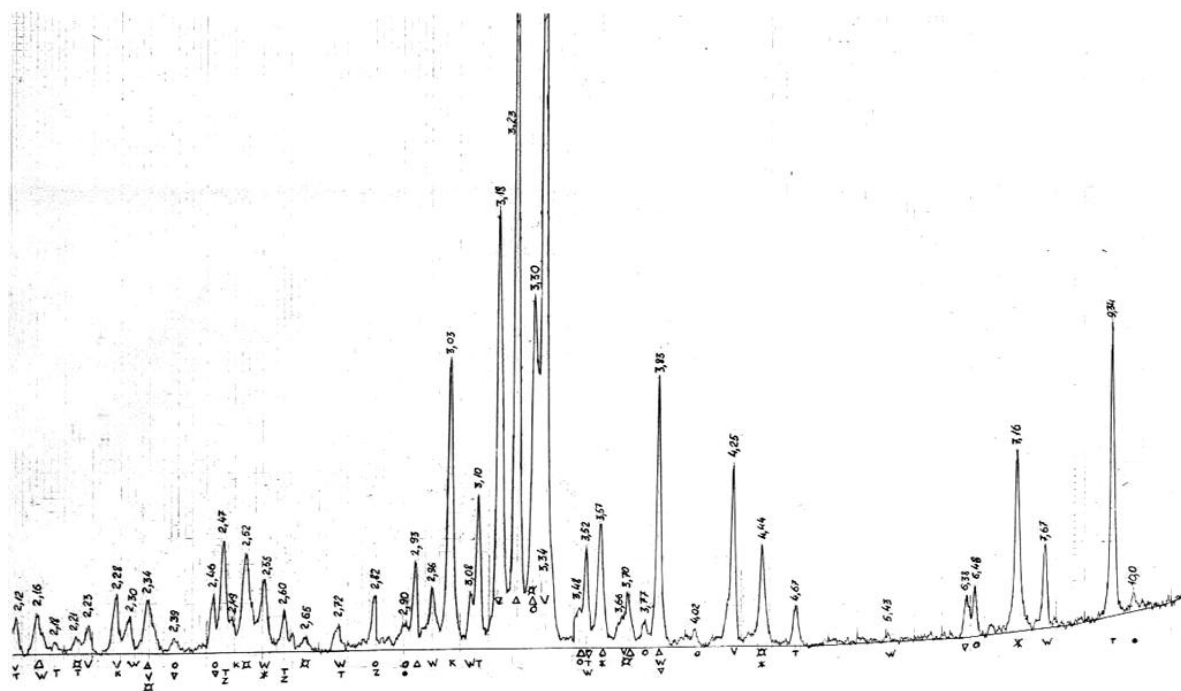


Рис. 3. Діфрактограма дослідної глазурі H<sub>07</sub> до випалу.

Позначення: v - кварц, Δ - мікроклін, o – ортоклаз, Δ – альбіт, z - циркон, \* – каолініт, ● – гідрослюда, w – воластоніт, k – кальцит, т – тальк, z – оксид цинка

**Формування структури глазурного покриття при випалі**

Проведені нами дослідження дозволили виявити послідовність і особливості фазових перетворень в процесі випалу глазурі.

Виявлено (рис. 4), що глазур H<sub>07</sub> після випалу на 950<sup>0</sup>С у порівнянні з вихідним складом характеризується повним руйнуванням ґраток каолініту, гідрослюди і кальциту, значним зменшенням концентрації польових шпатів, воластоніту і таль-

різким зменшенням кількості кристалів кварцу і збільшенням концентрації циркону (співвідношення інтенсивностей характерних рефлексів циркону 3,30 А і кварцу 3,34 А змінюється від 1 : 2 при 1050<sup>0</sup>С до 4 : 1 при 1150<sup>0</sup>С).

Після завершення випалу в тунельній печі на 1220<sup>0</sup>С структура глазурі визначається кристалами циркону і незначними залишками кристалів кварцу, що розподілені в склофазі (рис. 5).

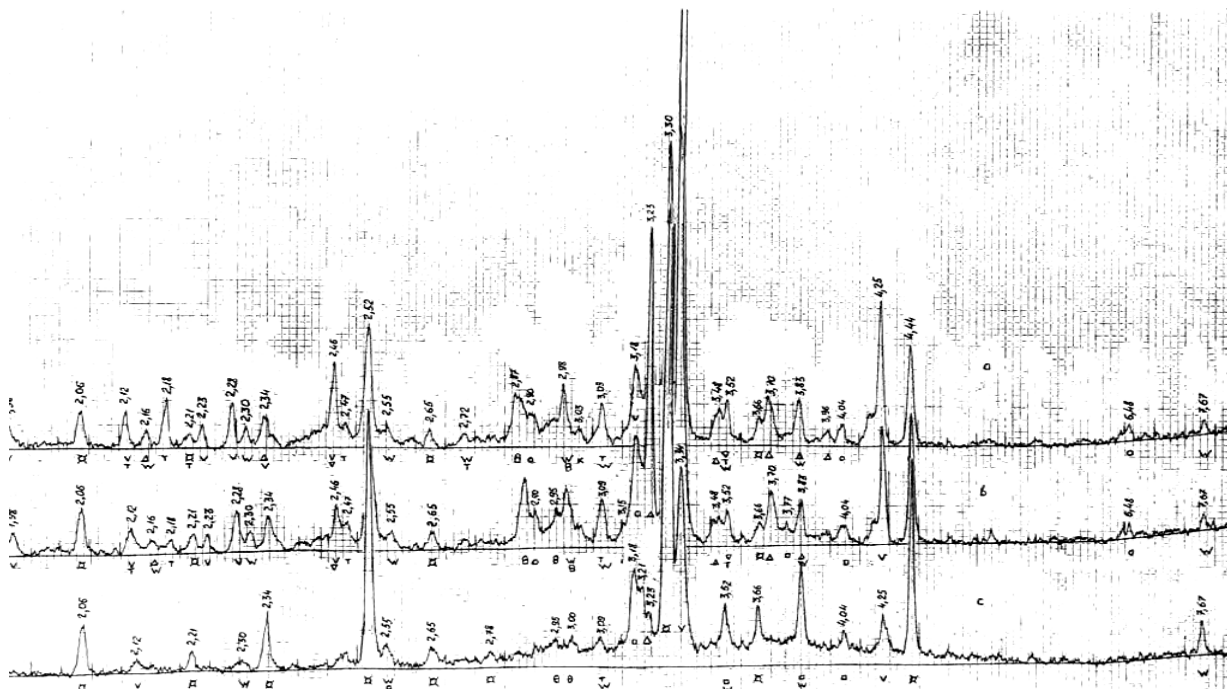


Рис. 4. Дифрактограми дослідної глазурі Н<sub>07</sub> після випалу на 950°С (а), 1050°С (в) і 1150°С (с) .

Позначення: v кварц, Δ мікроклін, o ортоклаз, Ñ альбіт, □ циркон, \* каолінит, ● гідрослюда, θ діопсид, w воластоніт, к кальцит, т тальк, z оксид цинка

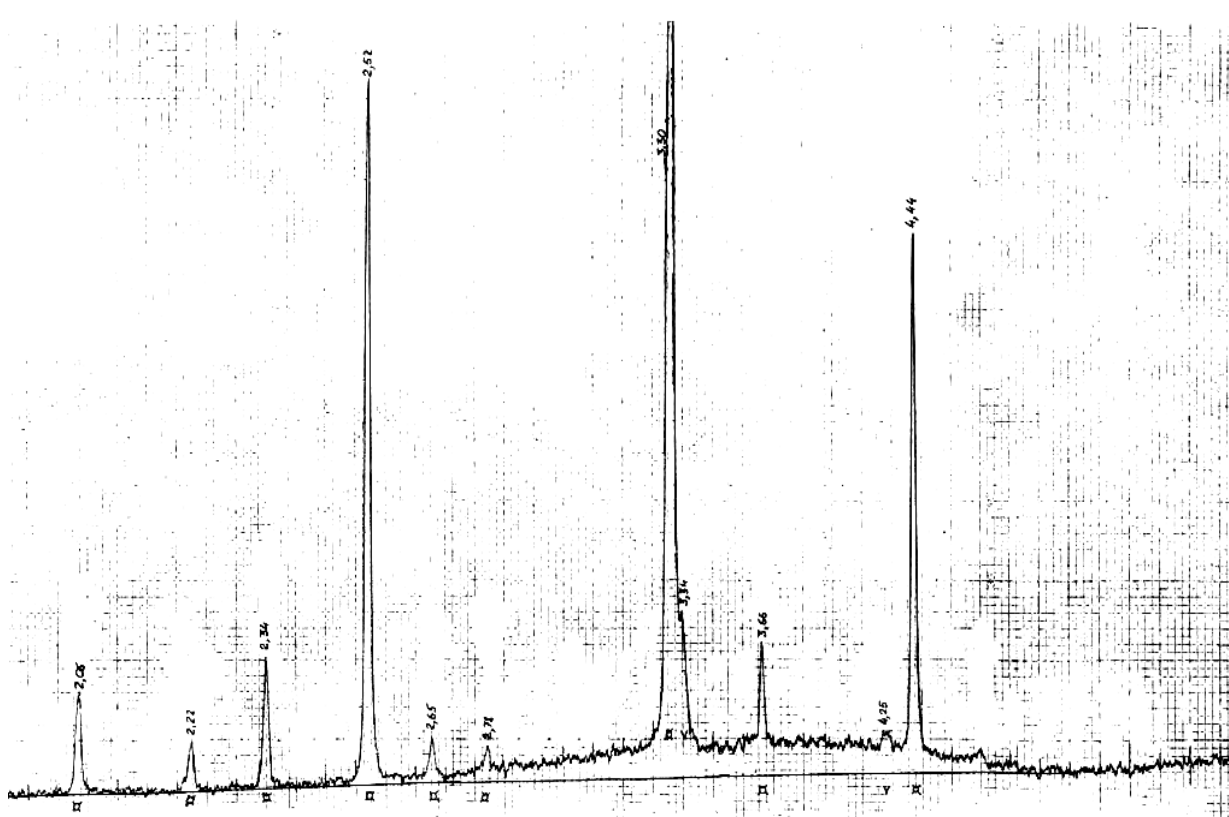


Рис. 5. Дифрактограма глазурі Н<sub>07</sub> після випалу на 1220°С .Позначення: □ циркон, v кварц

**Властивості глазурного покриття**

Проведені тестування показали (табл. 3), що розроблена нефритована глазур у порівнянні з типовою Гт при меншій максимальній температурі випалу (1220 проти 1260°C) забезпечує підвищення білизни, блиску та мікротвердості покриття керамічних виробів (табл. 3). Використання циркосилу, що відзначається більш високою вихідною дисперсністю (≤5 мкм), ніж цирконовий концентрат, забезпечило скорочення циклу помелу при виготовленні глазури та, навіть при відносно меншому вмісті, збільшення ступеню глушіння - непрозорості глазурного покриття після випалу.

Використання мікрОВОластоніту, меленого мармуру та мікротальку забезпечує в процесі випалу додатковий розвиток кристалічних фаз (анортиту, діюсида), збільшення частки розподілених у склофазі кристалічних фаз та відповідно - інтенсивності світлорозсіювання, що поряд з високою вихідною білизною цих компонентів (96-99 %) обумовило збільшення білизни та мікротвердості глазурного покриття виробів.

Досягнуте корегування коефіцієнтів термічного розширення глазури та фарфорової маси унеможливило цек глазурного покриття та підвищує термостійкість виробів.

Таблиця 3

Властивості глазурного покриття виробів

Код глазури	Показники властивостей глазури				
	Кл.т.р., 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	Білизна, %	Блиск, %	Мікротвердість за Брінелем, кгс/мм2	за- Мо- осом
Гт	5,54	74,5	62,0	228,0	6,0
Н07	5,72	80,6	67,0	270,0	7,0

**Висновки**

1. Розроблена нефритована глазур забезпечує збільшення білизни, блиску та мікротвердості глазурного покриття виробів санітарної кераміки при зменшенні максимальної температури випалу та витрат енергоресурсів.

2. Ефект досягається при визначеному співвідношенні компонентів за рахунок високої вихідної білизни (96-99 %) тонкодисперсних сировинних матеріалів, збільшення частки кристалічних фаз, розподілених в польово-шпатовій склофазі, зростання коефіцієнту світлорозсіювання та інтенсивності світлорозсіювання глазурного покриття.

3. Впровадження нових складів глазури забезпечує розширення сировинної бази і вдосконалення технології виробництва, підвищення якості і конкурентоспроможності вітчизняної санітарної будівельної кераміки.

**Література**

1. Барзаковский В.П. Физико-химические свойства глазури // Сб. Физико-химические свойства керамики. – М.: Промстройиздат, 1956. – с. 215-241.
2. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики.- Л.: Стройиздат, 1978.- 200 с.
3. Douglas R. Eppler, Richard A. Eppler. Glazes and Glass Coating. NJ: John Wiley & Sons Inc, 2000. – 332 p.
4. Djambazov, Stoyan P.; Yoleva, Albena P.; Amzov, Geray. Investigation of the influence of boron-zirconium frit on the properties of porcelain glazes for sanitaryware. // Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A - 2006. - Vol. 47 - № 5 - pp. 145-147.
5. Бобкова Н.М., Левицкий И.А., Гайлевич С.А., Колонтаева Т.В. Формирование структуры глазурных покрытий на основе малоборных цирконийсодержащих стекол. Стекло и керамика, 1999, № 1, С. 19 – 22.
6. Rasteiro M.G., Gassman T., Santos R., Antunes E. Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes // Ceramics International. - April 2007 – Vol. 33. – Is. 3. – P. 345 - 354.
7. Шмелева В.И. Фарфор повышенной белизны. // Стекло и керамика. – 1987. - № 6. - С. 24.
8. Грум-Гржимайло О.С. Физико-химические основы синтеза глухих циркониевых глазури.// Стекло и керамика. – 1987. - № 12. - С. 17-18.
9. Грум-Гржимайло О.С. Светорассеивающие стеклокристаллические глазури для строительной керамики скоростного режима обжига: Автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.17.11 / МХТИ им. Д.И.Менделеева. – Москва, 1988. – 32 с.
10. Лесных Н.Ф. Нефритованные бесциркониевые глазури для санитарной керамики: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / Харьковский политехн. ин-т. – Харьков, 1992. – 21 с.
11. Рыщенко М.И., Новиков А.Ю., Трусова Ю.Д., Лисачук Г.В., Олефиренко Г.В. Износостойкие нефритованные белые глазури в производстве плиток для полов // Стекло и керамика. – 1989. - № 4. - С. 18-20.
12. Строительная керамика. Справочник / Архипов И.И., Белопольский М.С., Белостоцкая Н.С., Беренштейн П.И., Гальперина М.К., Зайонц Р.М. / Под ред. Е.Л.Рохваргера. – М.: Стройиздат, 1976. – 493 с.
13. Сивчикова М.Г., Каганова И.В., Осадчая Н.Ф., Колотий П.В., Куц З.А. Использование местного сырья в фарфоровых глазуриях // Стекло и керамика. – 1983. - № 7. – С. 22 – 23.
14. Мазура Н.В., Левицкий И.А. Использование волластонита в составе нефритованных циркониевых глазури // Стекло и керамика. – 2006. - № 8. – С. 22 – 25.