

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР

---

ОБЪЕДИНЕННЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ

Х. ЮНУСОВ

**Разработка глушеных глазурей на  
основе тонкодисперсной кристаллизации  
силикатных соединений двухвалентных  
металлов и исследование их  
физико-химических свойств**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Ташкент — 1970 г.



С/К

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Х. ЮНУСОВ

РАЗРАБОТКА ГЛУШЕНЫХ ГЛАЗУРЕЙ НА ОСНОВЕ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛИКАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНЫХ  
МЕТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Ташкент - 1970

368822  
Центральная библиотека  
Института химии  
и химической технологии  
Академии наук УзССР



А34

Работа выполнена в Институте химии АН УзССР.  
Научный руководитель - кандидат технических наук  
И. АЗИМОВ

Официальные оппоненты :

1. Доктор технических наук, профессор Ф.Х. ТАДЖИЕВ
2. Кандидат технических наук А.А. АБДУРАЗАКОВ

Ведущее предприятие - Казахский химико-технологический Институт.

Автореферат разослан "19" августа 1970 г.

Защита состоится " " сентября 1970 г.

на заседании Объединенного Ученого Совета по химии и химической технологии АН УзССР, г. Ташкент, ул. Черданцева, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АН УзССР, ул. А. Тукаева, 1.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат технических наук

(Н.Д. РЯБОВА)

368856

Центральная научная  
Библиотека  
Академии наук УзССР

Развитие современного жилищного и культурно-бытового строительства, ведущегося индустриальными методами, неотложно требует огромного количества строительно-облицовочных материалов, особенно разноцветных керамических глазурованных облицовочных плиток.

Несмотря на преимущества керамических глазурованных материалов перед другими, они все еще не получили достаточно широкого применения из-за ряда причин, в том числе отсутствия качественных и дешевых глазурей. Несмотря на то, что глазурь покрывает керамику небольшой толщиной и ее расход невелик по отношению к общему объему производства керамических изделий, все же она сильно влияет на качество изделий, технологический процесс их производства и общую себестоимость. Так, например, использование глушевых глазурей для производства облицовочных плиток дает возможность применять недоброкачественные местные сырьевые материалы для основы керамики и относительно низкую температуру политого обжига при высоком качестве изделий.

В разработку новых видов глазурей ценный вклад внесли отечественные исследователи: А.И. Августиник, А.А. Аппен, В.П. Барзаковский, М.А. Безбородов, Л.М. Блюмен, В.В. Варгин, Г.В. Куколев, Э.А. Несоха, Э.И. Орлов, С.Г. Туманов, Ю.Г. Штейнберг, Ю.Я. Эйдук и др., из зарубежных исследователей - А. Дитцель, В. Керзтон, Л. Штурерт, С.В. Пармели, А. Петцольд, В. Якобс и др.

Однако, все исследования до настоящего времени основаны на применении дефицитных или дорогостоящих глушителей (окиси олова, сурьмы, титана, цинна, циркона и др.), а использование кристаллизационной способности стекол при определенных концентрационных и температурных условиях (1000-1100°) и при наличии в глазури окислов двухвалентных металлов как глушителя глазурей по фаянсу не исследовались или мало им уделялось внимания.

Известно, что увеличение содержания одного из окислов двухвалентных металлов сверх определенного предела в составе стекла после предварительной термообработки всегда вызы-



вает кристаллизацию и часто глушит стекла или вызывает опалесценцию. Это свойство является пороком при производстве стекла и прозрачных глазурей, с которыми всегда приходится бороться.

В данной работе предусматривалось исследование возможности получения глушеных глазурей по фаянсу на основе тонкодисперсной кристаллизации силикатных соединений двухвалентных металлов с использованием местного сырья и изучение влияния отдельных составляющих окислов на физико-химические свойства этих глазурей.

Результаты комплексных физико-химических исследований глазурей показали, что глазури, заглушенные минералами диопсида, волластонита и энстатита, имеют высокую белизну, химическую устойчивость, термостойкость, микротвердость и др.

Известно, что глушение глазурей обычно происходит за счет разности показателей преломления глушителя и стеклофазы при размере кристаллической фазы 0,2-0,3 мк. В данном случае эта разность очень незначительна /от +0,13 до +0,20 / и размеры частиц кристаллической фазы диопсида и энстатита находятся в пределах /0,2-1,5 мк/, однако, заглушенность глазурей высокая.

Приготовление образцов. Керамической основой для нанесения глазурей послужили низкосортные фаянсовые плитки, изготовленные Ташкентским комбинатом строительных материалов. Для проведения опытов были взяты плитки размером 150x150x5,5 мм, обожженные при 1100-1200° в заводских и лабораторных условиях, причем большая часть этих плиток была разрезана на более мелкие части /35x35x5,5 мм /. Кроме того, для глазуровки были использованы также плитки размерами 50x50x5,0 мм, выпускаемые тем же заводом. Плитки после утального обжига имели белый или слабоянтарный цвет, с мушками различных размеров и нами было установлено их физико-химическое свойство.

Химический состав /вес. %/ и молекулярная формула фаянсового черепка соответственно следующие :

$SiO_2$  - 67,59;  $Al_2O_3$  - 28,46;  $Fe_2O_3$  - 2,08 ;  $MgO$  - 0,19 ;

$K_2O$  - 1,20 и  $Na_2O$  - 0,49 и

$Na_2O$  - 0,3110

$K_2O$  - 0,5001

$MgO$  - 0,1889

$Al_2O_3$  - 10,9448

$Fe_2O_3$  - 0,5118

$SiO_2$  - 44,3503

Огнеупорность заводского черепка выше 1400°, водопоглощение 15-16%, расчетный коэффициент кислотности 1,254, КТР при 400° для плиток обожженных при 1100° равен  $55,5 \cdot 10^{-7}$ , а для плиток обожженных при 1150° равен  $65,5 \cdot 10^{-7}$ , белизна облицовочных плиток после политого обжига - 67,6 %, микротвердость - 545 кг/мм<sup>2</sup> ; плитки выдерживали 2-3 теплосмени.

При исследовании глазури применяли лянгарский кварц, плавненное прозрачное кварцевое стекло и химические реактивы. Кроме того, в производственных условиях применяли местное сырье /майский песок, полевой шпат, доломит, мел, каолин и бентонит/. Все исходные материалы измельчали в фарфоровой мельнице и составляли шихту.

Более 100 составов шихты варилось в лабораторных условиях в шамотных тиглях емкостью 200-300 мл в печи с силитовыми нагревателями при температуре 1350-1450°. Основную часть фритты гранулировали в воде, а часть фритты отливали на стальную форму для определения КТР и других физико-химических свойств глазурей. Плитки глазуровались методом окунания. Шликер фритты состоял из тонкомолотой фритты - 100 в.ч. бентонита - 2 в.ч. и воды - 100 в.ч. Бентонит вводили вместе с водой в виде заранее приготовленной суспензии.

Глазурованные образцы обжигали в шамотных капсулах в силитовой печи с выдержкой при конечной температуре 1000-1100°С в течение 1 часа. Скорость подъема температуры 250-300° в час, охлаждение естественное /12-14 часов/.

Были изучены следующие физико-химические свойства фритты и глазурованных обожженных образцов :



Определение кристаллизационной способности и обжиг глазури в температурном градиенте осуществляли при комплексном методе в градиентной печи.

Плавокость и угол смачивания глазурей определяли по методу И.Азимова и А.И.Августиника. Но, в отличие от них, для плавокости мы применяли силитовую печь, где можно определять 2-3 образца одновременно.

КТР и температуру размягчения закристаллизованного образца определяли на dilatометре ДВК конструкции ГИСа системы Е.С.Сорокина и на дифференциальном dilatометре Ульбрихта.

Вязкость закристаллизованных (фритт) глазурей в интервале  $10^8-10^{13}$  пуаз измеряли на вискозиметре ГИСа "методом растяжения нити".

Белизна и блеск глазурей определяли на фотометре ФМ-56 и ФМ-58.

Кривые спектра отражения глазурованных образцов в области длин волн 400-750 мкм были сняты на регистрирующем спектрофотометре СФ-2М.

Степень желтизны покрытия установлена по разности коэф. отражения (в процентах) каждого образца при длинах волн 750-400 мкм. Эталоном была баритовая пластинка с абсолютным коэффициентом отражения 89 %.

Микротвердость глазурованных и обожженных при  $1050^{\circ}\text{C}$  образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3.

Термостойкость определяли согласно ГОСТ'у-6141-55. В отличие от ГОСТ'а испытания образцов выдержавших одну теплосмену, в нашем случае повторялись в тех же условиях до появления цека. Испытания были прекращены после 8-ми теплосмен.

Термический анализ фритт проводили на пирометре Курнова при подъеме температуры со скоростью 25-50 $^{\circ}$ .

Для определения кристаллической фазы приготовили образцы из тонкоизмельченной фритты, обожженной с одно-и 20 часовыми выдержками при  $t^{\circ}-1050^{\circ}\text{C}$ ., на платиновых подставках в печи. Часть полученной глазури использовали для химического, микроскопического и электронномикроскопического анализа.

Рентгенограммы порошковыми методами снимались в камерах типа УРС-70И при медном антикатоде с 10 часовой экспозицией, а также на рентгеновской установке УРС-50ИИ при скорости вращения счетчика 2 об/мин.

Показатель светопреломления прозрачной и закристаллизованной фритт определяли в поляризационном микроскопе МИН-2М иммерсионным методом.

Электронномикроскопический анализ проводили на микроскопе ЭМ-5 методом ультра薄的 реплик.

Химическую устойчивость прозрачной и закристаллизованной фритт определяли зерновым методом по отношению к 20% HCl и 2н NaOH.

Визуальную характеристику образцов (наколы, сборки, пузыри, вскипание и выделение солей на поверхности) производили сразу после обжига.

Выбор и свойства исходного состава

Способность стекла к кристаллизации до настоящего времени никем не была использована для получения глушеных глазурей по фаянсу. Поэтому прежде чем изучать влияние отдельных компонентов глушеных глазурей по фаянсу на их физико-химические свойства, необходимо было разработать основной (исходный) состав.

В результате большого количества экспериментов получена удовлетворительная по внешнему виду глазурь, с заглушенной кристаллической фазой-диспидом - "X-0" исх. (табл. I-3). Глушеная глазурь "X-0" отличается от других глазурей по фаянсу лучшими физико-химическими показателями и не содержит дефицитных дорогостоящих сырьевых материалов-глушителей.

Изменение содержания окислов в изученных составах фаянсовых глазурей относительно исходной X-0 исх. производилось в следующих границах /в вес. %/ :

$\text{SiO}_2$  изменялось от 55 до 75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 4 до 20,  $\text{B}_2\text{O}_3$  от 0 до 15 и  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  от 0 до 20 %.



При изучении влияния содержания окислов щелочных металлов ( $K_2O$  и  $Na_2O$ ) в отдельности на физико-химические свойства глазурей, на базе исходной глазури X-0 исх. были получены глазури состава X-35 (табл.1), где полностью были удалены щелочные окислы.

При изучении влияния содержания окислов кальция и магния в отдельности на физико-химические свойства глазурей, на базе исходной глазури X-0 исх. была получена глазурь состава X-59, где полностью отсутствуют окислы кальция и магния (табл.1 и 3).

Введение изучаемых окислов производилось за счет пропорциональных изменений содержания остальных составляющих компонентов.

Для всех исследованных глазурей изучены их основные показатели; на основании полученных данных для применения в производстве выбраны высококачественные составы X-0, X-18, X-99 (табл.2).

Таблица 1

Химические составы исходных и рекомендованных к производству глушеных глазурей по фаянсу /вес.% /

Номер глазури	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$ZnO$	$K_2O$	$Na_2O$	$Fe_2O_3$
X-0(исх)	65,0	6,5	6,2	8,2	5,1	2,5	2,2	4,1	0,2
X-18	69,3	6,93	-	8,74	5,44	2,67	2,35	4,37	0,2
X-35	69,37	6,94	6,62	8,75	5,44	2,67	-	-	0,21
X-59	75,14	7,51	7,17	-	-	2,89	2,55	4,74	-
X-63	67,63	6,76	6,44	-	10,0	2,60	2,30	4,27	-
X-99	65,38	6,54	6,23	13,0	-	2,52	2,21	4,12	-

В результате обсуждения данных проведенных исследований глушеных глазурей установлена следующая зависимость физико-химических свойств от состава:

1. С увеличением содержания  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  повышается плавкость и вязкость глазурей в соответствии с литературными

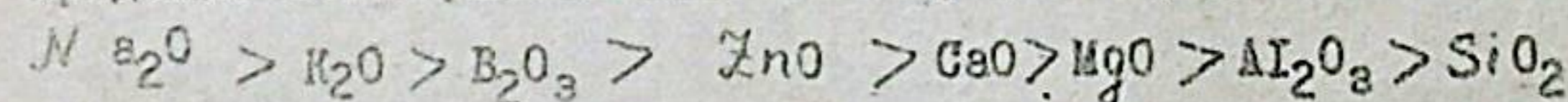
Таблица 2.

Материальные составы рекомендованных к производству глушеных глазурей по фаянсу в вес.ч.

Наименование компонентов	X-0 (исх)	X-18	X-99
Песок кварцевый майский	50,0	54,0	48,5
Полевой шпат лянгарский	24,0	25,0	24,0
Доломит бекабадский	28,0	30,0	-
М е л	-	-	28,0
Бура кристаллическая	17,0	-	17,0
Сода кальцинированная	0,8	6,3	1,1
Цинковые белила - $ZnO$	2,5	2,7	2,5
С у м м а	122,3	118,0	121,1

ми данными, независимо от наличия кристалликов диоксида и анортита. Окислы натрия, калия и борного ангидрида снижают плавкость и вязкость глазурей заглушенных диоксидом, во действие  $K_2O$  значительно слабее, чем  $Na_2O$ . В то же время окислы  $CaO$ ,  $MgO$  и  $ZnO$  влияют на эти свойства своеобразно, в зависимости от степени участия их в стеклообразовательных или кристаллообразовательных процессах. При температуре размягчения  $ZnO$  повышает вязкость исследованных нами глазурей равномерно, но незначительно.  $CaO$  повышает до определенного предела (до 7%), дальнейшее увеличение содержания  $CaO$  снижает её.  $MgO$  повышает её резко, поэтому из глазурей, содержащих выше 10% этого окисла даже невозможно изготовить образцы для измерения вязкости.

Таким образом, исследованные окислы по влиянию на температуру плавкости и вязкости (при  $700^{\circ}$ ) в изученных пределах можно расположить в следующем порядке:



2. На термограммах всех изученных глазурей наблюдаются небольшие эндотермические эффекты в температурном интервале  $600-850^{\circ}C$ . В более тугоплавких составах этот



Таблица 3

Физико-химические свойства исходных и рекомендованных тушевых глазурей по фаянсу

№ глазурей	Плавкость, °С			Угол свечения			КПР х (10 <sup>-7</sup> )	Сред. знач. вязкости (х 10 <sup>10</sup> )			Сред. знач. коэффициента отражения	Сред. знач. блеска	Показатель селективности	Термостойкость, % по теплосмен	Микротвердость, КГ/мм <sup>2</sup>
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	при 2	при 3	при 4		при 400°	при 400°	при 400°					
X-0	1000	1065	1170	120	83	690	61,73	63,0	71,9	14,56	79,6	10,0	1,515	8	580,0
X-18	1005	1075	1180	122	85	745	65,53	67,0	74,0	21,281	82,77	15,18	1,521	8	525,7
X-35	1280	-	1305	-	80	1050	39,58	159	94,8	-	74,6	-	1,518	-	-
X-59	910	1000	1210	119	96	700	46,74	58,0	63,8	1,755	77,56	15,35	1,495	5	591,8
X-63	1070	1135	1240	119	86	715	54,94	70,0	81,3	30,911	80,01	9,32	1,510	6	618,7
X-99	980	1060	1230	120	86	720	64,84	65,0	69,4	17,518	79,83	12,2	1,526	8	552,0
	990	1070	1240	122	89										

Продолжение таблицы 3.

Химическая устойчивость	Результаты визуального наблюдения														
	20% HCl : 2н NaOH			После обжига в градиентной печи (600-1200°)			После полированного обжига глазурованных образцов (1050°)			Глухая кристаллическая фаза					
Прозрачная	закристаллизованная	прозрачная	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта	фритта
99,89	99,81	98,78	98,32	660	760	820	до 1050	-	Цвет белый. Разлив, блеск и глущение хорошие. Сборок цек. Накол. и выдел. солей на поверхности нет	Диплоид					
99,96	99,93	98,62	98,96	670	765	880	1120	-	Цвет белый. Напоминает слек. Лещется трещина.						
90,73	74,29	97,65	96,19	1025	-	-	-	-	Разлив и блеск отличные. Глущение почти прозрачная. Цек, сборок, пузырьки, накол, выдел. солей на поверхности нет.						
99,74	99,91	96,15	96,26	620	710	850	1200	1050	Цвет белый. Разлив, блеск и глущение хорошие. Цек, сборок, пузырьки, накол, выдел. солей на поверхности нет.						
99,56	99,91	98,50	97,38	720	840	950	1100	1020	Цвет белый. Разлив, блеск и глущение хорошие. Цек, сборок, пузырьки, накол, выдел. солей на поверхности нет.						
99,76	99,31	98,55	96,71	715	790	910	1125	1040	Цвет белый. Разлив, блеск и глущение хорошие. Цек, сборок, пузырьки, накол, выдел. солей на поверхности нет.						
				725	800	915	1135	1050	Волластонит						



эффект сдвинут к более высокой температуре (глазурь X-4, содержащая максимальное количество кремнезема -  $850^{\circ}\text{C}$ ). При большом количестве плавней эндозффект получается при более низкой температуре (глазурь X-23 содержащая 15%  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $600^{\circ}\text{C}$ ). После эндозффекта начинается подъем кривых, которые показывают четкий экзозффект в интервале  $970-1120^{\circ}$ . В зависимости от состава и природы глушащей кристаллической фазы он имеет одно- и двухступенчатый характер.

3. Рентгеноскопические и микроскопические исследования изучаемых глазурей показывают, что увеличение количества окислов двухвалентных металлов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в глазурях закристаллизованных по режиму политого обжига  $1050^{\circ}\text{C}$  (1-20 часовой выдержкой) не изменяют вида образующихся минералов (диопсида, волластонита, энстатита, виллемита и анортита). С переходом к бурной кристаллизации одного минерала (энстатит и волластонит) или переходом от одной кристаллической фазы к другой (диопсид  $\rightarrow$  виллемит или диопсид  $\rightarrow$  анортит), а также с появлением наряду с одной основной кристаллической фазой дополнительной другой (диопсид и кварц), устанавливаемым с помощью рентгенографического и термографического анализа, происходит резкое изменение во всех физико-химических свойствах глазурей.

Щелочи  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , а также  $\text{B}_2\text{O}_3$  в изученных пределах в кристаллообразовательных процессах не участвуют. При большом количестве этих окислов они сильно растворяют кристаллические фазы.

Электронномикроскопическое изучение влияния отдельных окислов на глушение глазурей показывает, что во всех изученных составах глушащих глазурей (где имелось максимальное количество кристаллообразующих окислов) наряду с кристаллической фазой имеется микронеоднородности в стекловатой фазе. Образующиеся формы, число и размеры кристаллов и микронеоднородности, в зависимости от химического состава глазурей различны. Самые мелкие кристаллы и микронеоднородности возникают в глазурях, заглушенных минералами энста-

тита и диопсида. Кроме того кристаллы энстатита имеют чешуйчатый характер. Самые крупные кристаллы и микронеоднородности наблюдаются у глазурей, в которых кристаллизуются виллемит и анортит (рис. I-4).

Таким образом, заглушенность исследуемых глазурей обусловлена кристаллической фазой и микронеоднородностью. При этом интенсивность глушения зависит от количества, размера и формы кристалликов и микронеоднородностей.

По глушащей способности кристаллические фазы, изученные в одинаковых условиях (политой обжиг  $1050^{\circ}\text{C}$ ) с учетом действия сопутствующих при этом микронеоднородностей можно расположить в следующем порядке:

энстатит > диопсид > волластонит > виллемит > анортит

4. Белизна, блеск и микротвердость изученных фаянсовых глазурей с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  до определенного предела повышаются, а в случаях преобладания кристаллизации дополнительных к диопсиду минералов они резко ухудшаются.

$\text{B}_2\text{O}_3$  до определенного предела повышает микротвердость покрытий, однако, при этом отрицательно действует на белизну и блеск глазурей.

$\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  до определенного предела благодаря увеличению кристаллической фазы волластонита и энстатита, оказывают положительное влияние на белизну при снижении степени желтизны, однако, отрицательно действуют на блеск покрытий.  $\text{MoO}$  увеличивает микротвердость глазурей, а  $\text{CaO}$  понижает её.

С повышением количества  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в отдельности в составе (подобно прозрачным стеклам) микротвердость глазурей, заглушенных кристалликами диопсида, значительно снижается.

5.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  повышают температуру размягчения, термостойкость и понижают КТР глазурей.  $\text{CaO}$  (до 13%) повышает КТР и термическую устойчивость. Они понижаются при дальнейшем увеличении  $\text{CaO}$ , при этом температура размягчения постоянно повышается.  $\text{MgO}$  (до 10%) повышает КТР, температуру размягчения и термическую устойчивость. Дальнейшее увеличе-



ние  $MgO$  приводит к понижению термической устойчивости глазури.

$B_2O_3$  понижает КТР и температуру размягчения.  $Na_2O$  и  $K_2O$  в отдельности понижают температуру размягчения и термостойкость. При содержании  $Na_2O$  и  $K_2O$  до 5% КТР понижается, а дальнейшее повышение количества этих окислов увеличивает его. По-видимому, это связано с тем, что образцы, изготовленные из глазури, содержащих от 0 до 5%  $R_2O$ , имели спонгиозный вид.

6. Увеличение содержания  $SiO_2$  до определенного предела (60%) резко повышает кислотостойкость прозрачной и закристаллизованной фритты, дальнейшее увеличение  $SiO_2$  изменяет её незначительно. Щелочестойкость прозрачной фритты с увеличением  $SiO_2$  незначительно снижается, при этом щелочестойкость закристаллизованной фритты до определенного предела (70%) повышается, а затем снижается.

Увеличение  $Al_2O_3$  в изученных пределах не сказывается на химической устойчивости фритты, кроме состава X-17. В составе X-17 увеличение количества  $Al_2O_3$  свыше 15% (20 вес.%) снижает кислотостойкость закристаллизованной фритты.

Увеличение  $ZnO$  в составе до 10% не влияет на химическую устойчивость прозрачной и закристаллизованной фритты, дальнейшее увеличение  $ZnO$  влияет на эти свойства отрицательно.

Увеличение  $CaO$  в составе X-59 приводит к повышению щелочестойкости прозрачной и закристаллизованной фритты. При этом кислотостойкость прозрачной фритты остается постоянной, а в закристаллизованной фритте снижается. С увеличением  $MgO$  в составе X-59 снижается кислотостойкость прозрачной фритты, а в закристаллизованной фритте не меняется. Щелочестойкость прозрачной и закристаллизованной фритты с увеличением  $MgO$  повышается.

Увеличение  $B_2O_3$  в составе приводит к снижению химической устойчивости прозрачной и закристаллизованной фритты.

Увеличение окислов щелочных металлов —  $Na_2O$  и  $K_2O$  в изученных пределах на щелочестойкость прозрачной и закристаллизованной фритты влияет незначительно. При этомкисло-



Рис. 1. Диопсид X — O, 1050°, 20 ч., 20 сек., (13000X)



Рис. 2. Энстатит X — 65, 1050°, 20 ч., 10 сек., (1000X)



стойкость колеблется в различных пределах. Кислотостойкие прозрачные и закристаллизованные фритты получают при 5-10%-ном содержании каждого из этих окислов в отдельности.

#### Производственные испытания

Для установления оптимальной производственной характеристики в условиях Ташкентского комбината строительных материалов (филиалы № 1 и № 2) были проведены производственные испытания глушеных глазурей (на основе тонкодисперсной кристаллизации силикатных соединений двухвалентных металлов), разработанных в лаборатории химии силикатов Института химии АН УзССР.

Перед производственным испытанием проводили предварительное испытание трех глушеных глазурей, фритты которых варили в лабораторных условиях, а испытания глазури проводили в заводских условиях. В табл. 1 и 2 приведены химические (X-0, X-18, X-99) и материальные составы исследуемых глазурей.

Результаты предварительных испытаний показали, что условия политого обжига в заводской многоканальной целевой печи близки к условиям политого обжига в лабораторных печах.

После предварительного испытания, фриттование состава X-0 производилось в периодической вращающейся печи емкостью от 150 до 250 кг фритт. Загрузка в фриттоварочную печь производилась при комнатной температуре. Общее количество сваренной фритты составляло около 1000 кг. Температура варки фритт глушеных глазурей 1350-1400°C, теплоноситель - природный газ. Среда в печи нейтрально-окислительная. Время варки фритт 6-10 часов. Выдержка при конечной температуре 2-4 часа.

Готовность фритты определялась по исчезновению узлов на вытянутой стеклянной нитке, при этом имелись следы не растворившихся частей компонентов, которые преднамеренно оставлены для ускорения кристаллизации при политом обжиге. Температуру печи контролировали Pt / Pt Rt термо-



парой и оптическим пирометром.

Готовую фритту гранулировали в воде. Гранулы фритты измельчали на бегунах и производили тонкий помол мокрым способом в шаровой мельнице до остатка 0,2-0,3% на сите 10000 отв/см<sup>2</sup> с добавкой в одном случае 2% бентонита огландинского, а в другом случае 5% каолина (просьяновского). Плотность шликера - 1,5.

Производственные опыты подтвердили данные, полученные в лабораторных условиях:

При покрытии опытными глушеными глазурями белизна плиток при удовлетворительном блеске колебалась от 71 до 81%, по термостойкости плитки отвечали требованиям ГОСТ'a. Были получены облицовочные плитки 1 и 2 сорта на основе низкокачественного керамического черепка.

Таким образом опыты показали, что при применении предлагаемого рецепта глазури X-0 улучшается качество плиток и снижается себестоимость изделий. Кроме того малокомпонентность состава и использование дешевого местного сырья способствует улучшению технологического процесса и дает возможность отказаться от привозных дефицитных материалов.

Для внедрения глазури X-0 в производство составлена технологическая инструкция, которая передана Ташкентскому комбинату строительных материалов.

#### ВЫВОДЫ

1. Установлены физико-химические свойства фаянсового черепка облицовочных плиток Ташкентского комбината строительных материалов и более 100 составов глушенных глазурей.

2. Для глушения глазурей показана возможность использования кристаллизационной способности стекол при определенных концентрационных и температурных условиях (1000-1100°) и при наличии окислов двухвалентных металлов. Глушение глазурей достигается кристаллизацией в ней минералов диоксида, энстатита и волластонита.

3. Природа глушащей фазы, качество глушения и свойства глазурей зависят от состава. При содержании кристаллообра-

зующих окислов кальция и магния (при избытке кремнезема) 12-14 вес.% при соотношении CaO:MoO = 1,3 ÷ 1,6 обеспечивается тонкодисперсная кристаллизация диоксида, придающая глазурному покрытию высокую заглушенность.

При большом содержании одного из окислов двухвалентных металлов CaO (7+20%), MgO (6+20%) и ZnO (10+20%) в изученных пределах могут выпадать соответственно минералы волластонита, энстатита и виллемита, которые в равной степени глушат глазурь. Глушение глазурей происходит за счет тонкодисперсных кристаллов названных кристаллических фаз и микронеоднородностей стеклофазы, кроме того зависят от количества, размера и формы.

При степени заглушенности глазурей в равных условиях (политой обжиг при 1050°С) на фаянсовом черепке можно расположить глушащие фазы в следующий ряд:

энстатитовая > диоксидовая > волластонитовая > виллемитовая.

4. Определены предельные количества и влияние отдельных составляющих компонентов (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O) глазурей заглушенных диоксидом на физико-химические свойства фритты и покрытий.

5. Результаты исследования дают возможности получить дешевую глушеную глазурь хорошего качества на основе кристаллизации силикатных соединений двухвалентных металлов (без применения специальных глушителей) и поэтому могут быть широко использованы в промышленности.

Установленные зависимости физико-химических свойств от состава дают возможность легко варьировать глазури в технологических процессах в промышленности.

На базе местного сырья (доломит, мел, известняк, тальк, магнезит, волластонитовый концентрат и др.) разработаны и рекомендованы для производственных испытаний ряд качественных составов фаянсовых глазурей, заглушенных диоксидом X-0, X-8, X-18 (безборная), X-19 и X-20, заглушенных энстатитом X-63 и волластонитом X-99.



Проведены производственные варки глушеных глазурей на Ташкентском комбинате строительных материалов, сделаны производственные обжиги, составлена технологическая инструкция, рекомендован к внедрению состав X-0. Качество изделий оценено актом.

Экономический эффект рекомендуемого состава глазурей определяется тем, что:

1) В глазурях полностью исключаются основные дальнейшие дефицитные сырьевые материалы.

2) В глазурях сильно снижено количество бора.

3) При соблюдении технологического режима производства значительно улучшается качество глазурованных изделий.

4) При применении рекомендуемых глазурей, в существующих технологических режимах производства сокращается время варки фритты на 3-4 часа и снижается температура политого обжига на 30-40°C.

Даже при небольшом производстве на Ташкентском комбинате строительных материалов (100,000 м<sup>2</sup> глазурованных облицовочных плиток и 50,000 м<sup>2</sup> майолика), при котором расходуется около 100 тн. фритты, экономический эффект от применения рекомендуемых нами составов глазурей, согласно проведенному ориентировочно экономическому расчету составляет более 25-30 тыс. руб. в год.

Результаты работы были доложены и обсуждены на:

- I. XII, XIII, XIV, XV, XVI и XVII конференциях молодых ученых АН УзССР (1964-1968).
- II. Третьей республиканской научной конференции молодых ученых Узбекистана, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина.
- III. Кафедре химии и технологии тонкой технической керамики Ленинградского технологического Института им. Ленсовета в июне, 1969 г.
- IV. Юбилейной научной сессии Минского государственного НИИСМ (14-16 апреля 1970 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО  
В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. И.Азимов, Х.Юнусов - Изучение фаянсового черепка и разработка исходного состава глушеной глазури. "Узб.хим.ж.", 1966, № 5, 16-20.
2. И.Азимов, Х.Юнусов - Влияние изменения кремнезема на физико-химические свойства доломитовых глушеных глазурей. "Узб.хим.ж.", 1967, № 1, 7-12.
3. Х.Юнусов, И.Азимов, С.Ташходжаев, Н.А.Парпиев - Исследование влияния изменения содержания глинозема на физико-химические свойства доломитовых глушеных глазурей. "Узб.хим.ж.", 1968, № 1, 14-16.
4. И.Азимов, Х.Юнусов - Глушение фаянсовых глазурей на основе смеси окислов двухвалентных металлов: CaO, MgO и ZnO и изучение их физико-химических свойств. ВНИТИ (в печати).
5. Х.Юнусов - Влияние окиси натрия на свойства фаянсовых глазурей заглушенных кристалликами диоксида. Изд-во "ФАН" УзССР 1970 (в печати).
6. И.Азимов, Х.Юнусов - Использование тонкодисперсной кристаллизации энстатита для глушения глазурей и изучение их физико-химических свойств. "Изд-во "ФАН" УзССР, 1970 (в печати).
7. Х.Убайдуллаев, И.Азимов, А.Иркаходжаева, Х.Юнусов, С.Салиджанов - Изучение свойств титановой и доломитовой глазури при нанесении их на цветную основу. Тезисы докладов Юбилейной научной сессии Минского Государственного НИИСМ (14-16 апреля 1970г.) Минск, 1970 г.