

На правах рукописи

Лесных Наталья Федоровна

НЕФРИТГОВАННЫЕ БЕСЦИРКОНОВЫЕ ГЛАЗУРИ
ДЛЯ САНИТАРНОЙ КЕРАМИКИ

05.17.11 - технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Харьков - 1992

Работа выполнена на кафедре технологии керамики,
огнеупоров, стекла и эмалей Харьковского политехнического
института имени В.И.Ленина

- Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор Рыщенко М.И.
- Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор Щеглова М.Д.
- ЛННБ України ім.В.Стефаніка** - кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Федорова Л.С.
- 
- 00816844 (V)
- Ведущая организация - Львовский керамический
завод

Защита состоится "24 декабря 1992г. в "12" час.
на заседании специализированного совета Д 068.39.04 при
Харьковском политехническом институте имени В.И.Ленина
(310002, г.Харьков, ул.Фрунзе, 21)

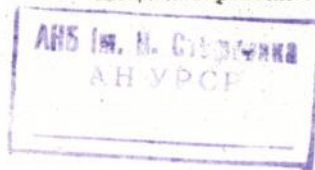
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Харьковского политехнического института имени В.И.Ленина

Автореферат разослан "18 ноября 1992г.

Ученый секретарь
специализированного совета



Гринь Г.И.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Расширение жилищного и промышленного строительства требует увеличения производства строительных материалов, в том числе и санитарно- строительной керамики. При этом требования, предъявляемые к качеству изделий, возрастают. Одним из направлений повышения качества изделий санитарной керамики является улучшение эксплуатационных и декоративных свойств глазурных покрытий.

В настоящее время в производстве санитарной керамики используются, в основном, циркониевые глазури, обладающие многими положительными свойствами: высокой механической прочностью, химической стойкостью, высокой степенью заглуженности. Однако острая дефицитность цирконийсодержащего сырья весьма ограничивает возможность применения указанных покрытий. Кроме того, отсутствие в практике производства санитарной керамики эффективных методов измельчения циркона не позволяет получать покрытия высокой белизны.

Наряду с белыми заглуженными широкое распространение в производстве санитарной керамики получили цветные покрытия. Современная технология декорирования предусматривает использование для их получения различных пигментов и красителей, требующих специального приготовления при высокотемпературном спекании, что связано с высокими энергетическими затратами. Кроме того, несмотря на большое количество разработанных пигментов, они не всегда удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям как по цветовой гамме, так и по стоимости. Некоторые пигменты обладают низкой устойчивостью к действию расплавов глазурей, обесцвечиваются или частично выгорают при обжиге изделий. В

состав пигментов часто входят дорогостоящие, дефицитные и редкоземельные элементы, а также токсичные соединения.

В связи с изложенным проблема получения нефритованных бесциркониевых глазурей для санитарной керамики, обеспечивающих получение качественных белых и цветных покрытий без применения специально синтезированных для этой цели красителей, с использованием различных промышленных отходов, представляется весьма актуальной.

Целью настоящей работы явилось:

- комплексное решение проблемы создания белых и цветных бесциркониевых покрытий, позволяющих улучшить качество санитарной керамики;
- выявление взаимосвязи между химическим составом глазурных стекол, их кристаллизационной способностью и свойствами глазурных покрытий с целью оптимизации химического состава глазурей;
- установление возможности использования в качестве красящих ингредиентов нефритованных глазурей оксидов переходных металлов, содержащихся в различных промышленных отходах;
- изучение механизма окрашивания нефритованных глазурей соединениями шпинельного типа;
- разработка практических рекомендаций по использованию оптимальных составов бесциркониевых нефритованных глазурей в производстве санитарной керамики.

Научная новизна. Доказана возможность синтеза заглушенных бесциркониевых нефритованных глазурей для санитарной керамики на основе системы $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ методом направленной кристаллизации ганита ($ZnAl_2O_4$), придающего покрытиям ряд ценных физико-механических и эксплуатационных свойств.

Установлена последовательность процессов фазообразования при формировании покрытий в присутствии значительного количества высоковязкого расплава, обеспечивающего наряду с тонкодисперсной кристаллизацией в белых покрытиях интенсивное изоморфное замещение ионов Al^{3+} в кристаллической решетке ганита ионами Cr^{3+} и Fe^{3+} в цветных.

Практическая ценность работы. Разработаны составы нефритованных заглушенных белых и цветных покрытий с температурой формирования 1200 - 1300^oC, предназначенных для использования в производстве санитарно- строительной керамики. Проведенные промышленные испытания глазури показали, что синтезированные покрытия обладают высокой степенью заглушенности и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к глазурным покрытиям для санитарной керамики.

Глазурные покрытия новых составов приняты к внедрению на предприятиях отрасли: Славянском керамкомбинате и Львовском керамическом заводе.

Апробация работы. Материалы работы доложены и обсуждены на Всесоюзной научно- технической конференции "Физико- химические проблемы материаловедения и новые технологии" (Белгород, 1991г.), II съезде Керамического общества СССР (Москва, 1991г.), Всесоюзном школе - семинаре "Новые технологии и оборудование в производстве керамики" (Москва, 1992г.).

Публикации. Материалы работы отражены в 6 публикациях, получены 3 авторских свидетельства.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 131 страницах машинописного текста, состоит из литературного обзора, экспериментальной части, списка литературы и приложения, содержит 26 рисунков и 21 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой задачи получения бесциркониевых заглушенных покрытий для санитарной керамики и сформулирована цель работы.

I. Обзор литературы и выбор направления исследования.

Рассмотрены литературные источники, посвященные разработке заглушенных белых и цветных глазурных покрытий. Установлено, что:

- направленная кристаллизация многокомпонентных силикатных стекол является перспективным способом глушения глазурей;

- система $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ является наиболее интересной с точки зрения получения на её основе составов заглушенных глазурей для санитарной керамики;

- на основе указанной системы возможно получение высокотемпературных пигментов путем твердофазового спекания по механизму изоморфного замещения;

- проведенные исследования по получению окрашенных глазурей без применения пигментов выполнены, как правило, на химически чистых оксидах, с обязательным использованием фриттования глазурей.

2. Методы исследования. Используемые сырьевые материалы.

Приготовление образцов глазурей осуществлялось мокрым способом сырьевых компонентов в шаровых мельницах до остатка на сите 0063 - 0,15 %. Для приготовления были использованы следующие сырьевые материалы: пегматит Чупинского месторождения, каолин Просяновского месторождения, песок кварцевый Авдеевского месторождения, глинозем технический Гоо, белила цинковые БЦО, мел обогащенный Белгородского месторождения, барий углекислый, тальк Оютского месторождения, а также отходы отработанных катализаторов марок ДВ 3 М6, ИМ 2201, ИМ 603, ИМ 605, К 16 У,

К 22, К 24, К 28.

Нанесение шликера на образцы осуществлялось методами окунания и полива, плотность глазурного шликера составляла $1,67 - 1,72 \text{ г/см}^3$, влажность 40 %.

Образцы обжигались в силитовой печи по лабораторному режиму (скорость подъема температуры 100° в час) и в промышленных условиях Славянского керамкомбината и Львовского керамического завода.

Определение термостойкости осуществлялось путем попеременного кипячения образцов в насыщенном растворе CaCl_2 в течение 2,5 часов и последующего охлаждения в проточной воде до появления трещин (цека) на глазурном покрытии.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) глазурей измерялся dilatометрическим методом в интервале $20 - 400^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 10978 - 83.

Кристаллизационная способность глазурей изучалась после термообработки в градиентной печи в интервале температур $1000 - 1250^\circ\text{C}$ с выдержкой глазурей в печи на лодочке в течение 1 часа.

Микротвердость покрытий определялась на микротвердомере ПМТ - 3. 0 микротвердости судили по размеру диагонали отпечатка, получаемого при вдавливании в поверхность квадратной алмазной пирамиды с углом между гранями 136° под нагрузкой 200 г.

Дериватограммы глазурей снимали в интервале температур $20 - 1300^\circ\text{C}$ на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдей.

Рентгенофазовый анализ глазурных покрытий проведен на дифрактометре ДРОН - 3М.

Коэффициенты диффузного и зеркального отражения определялись на фотоблескомере ФБ - 2.

Микроструктура слоя глазури изучалась с помощью универсального поляризационного микроскопа МИ - 2е на полированных шлифах, в иммерсионных жидкостях ИЖ - I.

Значения цветовых характеристик разработанных покрытий розового и бежевого тонов - чистота тона, коэффициент отражения, цветовой тон определены по спектрофотометрическим кривым отражения, полученным на автоматическом спектрофотометре СФ - I8 в диапазоне длин волн 400 - 750 нм.

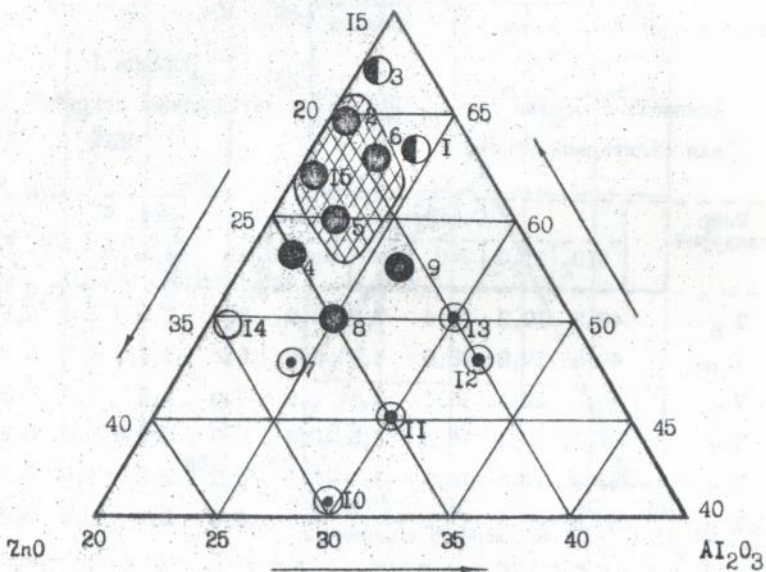
Высокотемпературная вязкость определялась по методу скручивания цилиндрического образца под действием постоянной нагрузки.

3. Разработка составов белых нефритованных глазурей для санитарной керамики.

Для исследований в системе $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ была выбрана область составов, находящаяся в пределах полей кристаллизации ганита ($ZnAl_2O_4$) и муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), близко расположенная к эвтектике, лежащая в области метастабильной ликвиации (рис. I). Были изучены глазури с различным соотношением основных компонентов, суммарное содержание которых составляло 85%, а концентрация каждого из них варьировалась в следующих пределах: SiO_2 40 - 60%, Al_2O_3 15 - 30%, ZnO 15 - 30%. Критериями оценки качества полученных покрытий были выбраны блеск и белизна, по которым установлено оптимальное соотношение основных оксидов $SiO_2:Al_2O_3:ZnO = 2,5:1:0,8$, позволившее получить качественное заглушенное покрытие (блеск 65%, белизна 86%) при содержании ZnO 15%.

По данным предварительных исследований разработана серия составов с оптимальным соотношением основных оксидов при

Область составов исследованных глазурей на основе системы $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$



- - заглушенных блестящих
- ⊙ - заглушенных матовых
- ◐ - неоднородно заглушенных
- - слабо заглушенных
- ▨ - область составов с оптимальными соотношениями компонентов

Рис. I

увеличении их суммарного содержания от 83 до 92 %. Суммарное содержание изменялось за счет корректировки процентного содержания и состава наполнителя (таблица I).

Таблица I

Химический состав оптимальных белых заглушенных покрытий для санитарной керамики

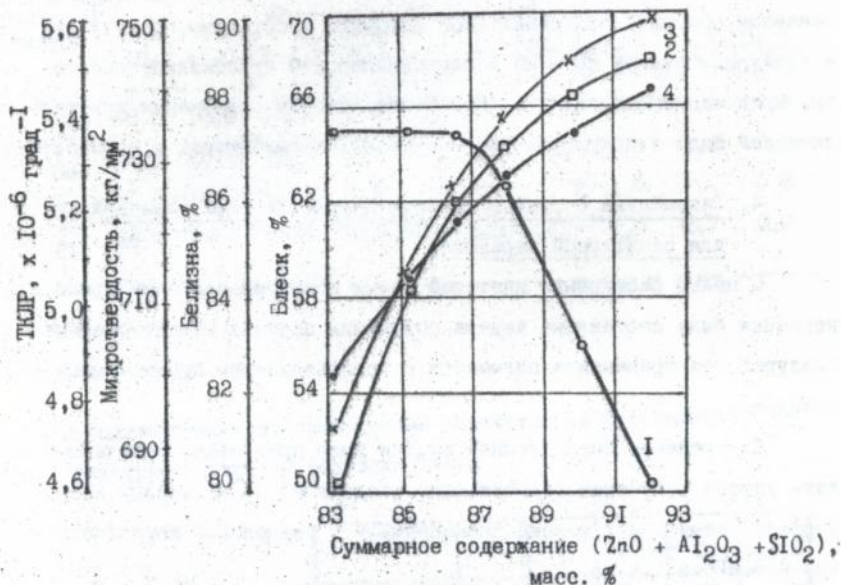
Шифр глазури	Содержание компонентов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Z 6	48,3	19,3	15,4	7,3	0,9	5,7	1,8	1,0	0,3
Z 16	49,5	19,8	15,8	5,2	0,6	6,0	1,9	0,9	0,3
Z 8	50,3	20,1	16,1	3,5	0,6	6,0	2,0	1,0	0,3
Z 7	51,0	20,4	16,3	2,5	0,3	6,0	2,2	1,0	0,3
Z 3	52,3	20,9	16,7	1,0	0,1	5,5	2,2	1,0	0,3
Z 10	53,5	21,4	17,2	1,1	0,1	3,0	2,2	1,2	0,3

Изменение показателей свойств оптимальных составов представлено на рис. 2. Повышение показателей белизны, микротвердости, ТКР и снижение показателей блеска с ростом суммарного содержания основных оксидов (ZnO + Al₂O₃ + SiO₂) объясняется увеличением кристаллизационной способности покрытий.

Для составов приведенной серии была рассчитана термодинамическая вероятность образования ганита и муллита, поскольку фигуративные точки этих составов лежат на границе полей кристаллизации ганита и муллита. В результате расчетов установлено, что с термодинамической точки зрения в интервале температур 1000 - 1300 °C, соответствующем конечной стадии формирования покрытий, предпочтительно образование ганита.

Данные рентгенофазовых и петрографических исследований раз-

Зависимость свойств белых покрытий от их химического состава



1 - блеск, 2 - белизна, 3 - микротвердость, 4 - ТКЛР

Рис. 2

работанных белых покрытий подтвердили результаты расчетов и позволили установить, что основной кристаллической фазой, присутствующей в покрытиях, является ганит, его количество составляет 20 - 30 %, размер зерен - 4 - 6 мкм.

Методами дифференциально-термического анализа определено, что в исследуемых покрытиях кристаллизационные процессы наиболее интенсивно протекают в интервале температур 1020 - 1100 °С, что позволяет рекомендовать для режимов обжига разработанных покрытий выдержку в указанном интервале температур.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для получения качественных заглаженных бесциркониевых покрытий для санитарной керамики необходимо присутствие в глазурном стекле 20 - 25 % тонкодисперсной кристаллической фазы, представленной ганитом. При более высоком содержании кристаллической фазы в покрытиях увеличивается их склонность к матовости.

4. Разработка составов цветных нефритованных глазурей для санитарной керамики.

С целью расширения цветовой гаммы покрытий для санитарной керамики была поставлена задача получения цветных нефритованных глазурей без применения пигментов с использованием промышленных отходов.

Для решения поставленной задачи было предложено использовать способ получения окрашивающих соединений по механизму изоморфного замещения, широко применяемому в технологии керамических пигментов.

Из литературных источников известно, что получение окрашивающих соединений возможно при встраивании красящих ионов переходных металлов в кристаллическую решетку ганита при твердофазовом высокотемпературном спекании. С целью выявления возможности получения температуроустойчивых окрашенных покрытий по механизму изоморфного замещения в нефритованных глазурях с участием значительных количеств расплава в состав оптимальных белых глазурей были введены оксиды Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , что позволило получить покрытия розового и бежевого тонов. Составы оптимальных розовых глазурей приведены в таблице 2, а спектрофотометрические кривые отражения полученных покрытий, по которым рассчитаны их цветовые характеристики - на рис. 3.

Для выявления механизма окрашивания покрытий в розовый цвет

Таблица 2

Химический состав оптимальных розовых нефритованных глазурей

Шифр глазури	Содержание компонентов, масс. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
2 36	48,0	18,6	14,9	6,0	2,2	6,5	1,9	1,0	0,6	0,3	
2 33	50,8	20,0	16,0	3,5	0,5	5,0	1,9	1,0	1,0	0,3	
2 37	51,2	20,0	14,5	4,5	0,4	5,0	1,9	1,0	1,2	0,3	
2 21	49,3	20,0	16,0	3,0	0,3	5,5	1,9	1,0	2,7	0,3	

Спектрофотометрические кривые отражения нефритованных глазурных покрытий розового цвета

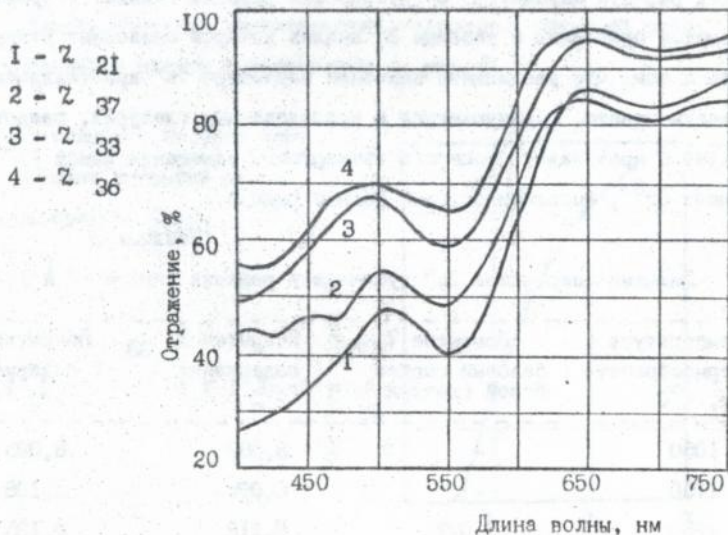


Рис. 3

были проведены комплексные исследования нефритованных цветных покрытий.

С целью изучения последовательности фазовых превращений в исследуемых покрытиях образцы глазурей Z_{21} и Z_{33} , обожженные при различных температурах (1050, 1150, 1250 °C) были подвергнуты рентгенофазовым исследованиям. На основании полученных данных выявлено, что образование ганита в цветных покрытиях начинается до начала образования расплава (ниже 1000°C), однако наиболее интенсивная кристаллизация ганита наблюдается в интервале температур 1050 - 1150 °C, по уточняющим данным ДТА - в интервале 1110 - 1150°C.

Рентгенографическим методом установить присутствие образующегося $ZrCr_2O_4$ в покрытиях не представилось возможным из-за малых количеств вводимого Cr_2O_3 , поэтому для доказательства выдвинутой гипотезы использован косвенный метод исследования - метод расчета параметра "а" кубической решетки ганита. Результаты расчетов приведены в таблице 3, анализ которой позволяет утверждать о том, что увеличение значений параметра "а" кристаллической решетки ганита, образующегося в исследованных глазурах, свидетельствует о протекании процессов изоморфного замещения ионов Al^{3+} ионами Cr^{3+} , имеющими больший ионный радиус.

Таблица 3

Значения параметра "а" кубической решетки ганита (Å)

Температура термообработки, °C	Покрытие Z_8 (базовый состав белой глазури)	Покрытие Z_{33} (содержание Cr_2O_3 1%)	Покрытие Z_{21} (содержание Cr_2O_3 2,7%)
1050	-	8,089	8,095
1150	-	8,095	8,106
1250	8,077	8,118	8,135

Приведенные результаты расчетов были подтверждены данными петрографических исследований, согласно которым в исследуемых покрытиях присутствует шпинелид сложного состава ($ZnO \cdot (Al, Cr)_2O_3$).

Для разработанных розовых покрытий исследована зависимость чистоты тона (насыщенности) от содержания Cr_2O_3 (рис. 4). Максимальное значение чистоты тона (25 %) достигается при концентрации Cr_2O_3 2,7 %, дальнейшее повышение которой нецелесообразно ввиду сдвига интервала формирования покрытий в область более высоких температур.

Аналогичным образом по механизму изоморфного замещения ионов Al^{3+} в кристаллической решетке ганита ионами Fe^{3+} были получены цветные глазури бежевого и коричневого тонов. В результате проведенного комплекса исследований установлено, что количество вводимого Fe_2O_3 в нефритованные бесциркониевые глазури для санитарной керамики может составлять от I до I2 %.

Области цветовых характеристик полученных глазурей розового и бежевого цветов представлены на рис. 5.

Зависимость чистоты тона розовых покрытий от содержания Cr_2O_3

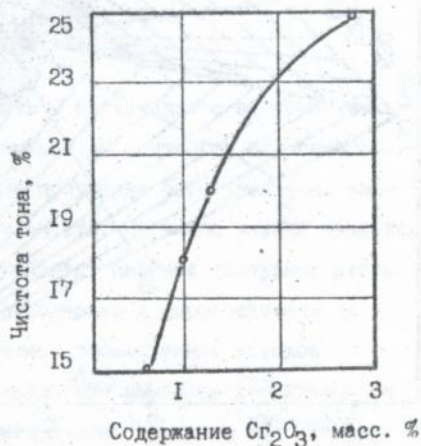
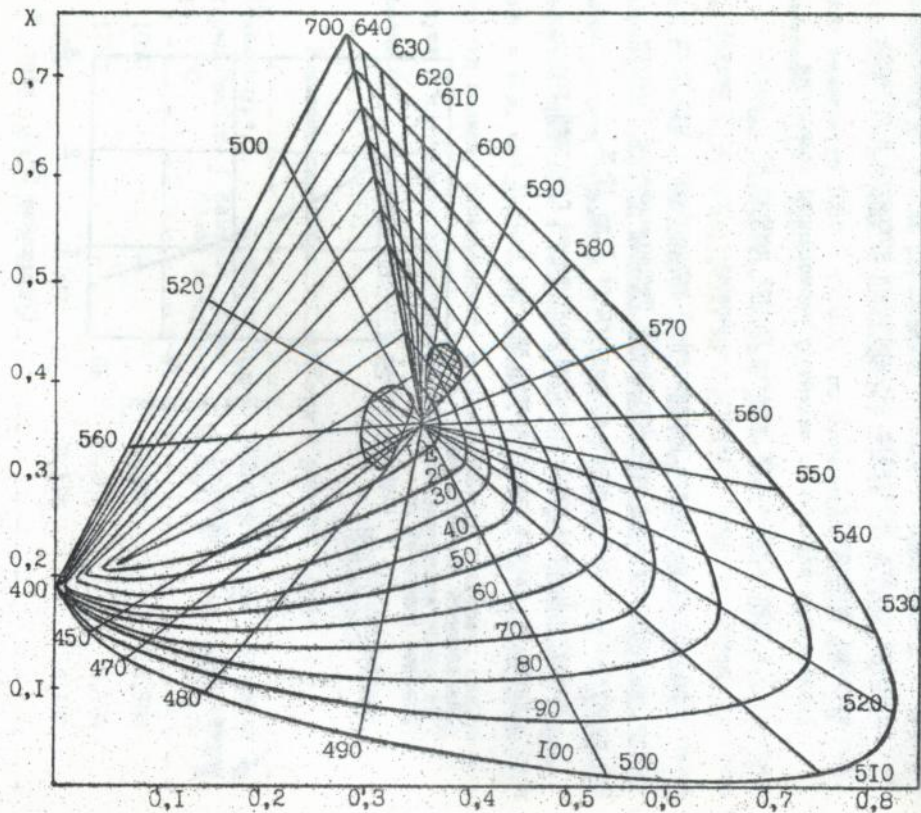




Рис. 4



Область цветовых характеристик разработанных глазурных покрытий

-  - розового цвета
-  - бежевых и коричневых тонов

- 16 -

Рис. 5

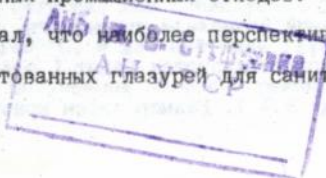
Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что образование окрашивающих центров полученных покрытий для санитарной керамики обусловлено внедрением окрашивающих оксидов (Cr_2O_3 , Fe_2O_3) в решетку ганита за счет встраивания ионов переходных металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+}) в пустоты кубической шпинели. При этом роль образовавшегося силикатного расплава высокой вязкости (из-за высокой концентрации Al_2O_3) сводится к замедлению процесса роста кристаллических новообразований. Это позволяет добиться равномерной тонкодисперсной кристаллизации образующихся фаз, которая не только обеспечивает высокую степень заглушенности покрытий, но и улучшает хромоформные свойства цветонесущей фазы и покрытий в целом.

Разработанные белые и цветные глазури для санитарной керамики оптимальных составов прошли апробацию в условиях Славянского керамического комбината и Львовского керамического завода, позволили получить покрытия, отличающиеся высокими эксплуатационными и декоративными свойствами и приняты к внедрению на указанных предприятиях.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Возрастающая потребность в производстве качественных изделий санитарной керамики и острая дефицитность цирконийсодержащего сырья придает проблеме получения бесциркониевых заглушенных покрытий особую актуальность. Не менее важной является задача получения температуроустойчивых цветных глазурных покрытий для санитарной керамики, не содержащих дорогостоящих пигментов, с использованием различных промышленных отходов.

2. Анализ литературы показал, что наиболее перспективной для получения заглушенных нефритованных глазурей для санитар-



ной керамики является система $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$. Это объясняется наличием в ней эвтектики $1305^\circ C$, области метастабильной ликвиции, а также возможностью направленной кристаллизации таких кристаллических фаз, как ганит и виллемит, способных сообщить глазурным стеклам ряд ценных физико-механических свойств.

3. На основе вышеуказанной системы можно получать окрашенные соединения по механизму изоморфного замещения ионов Al^{3+} в кристаллической решетке ганита окрашивающими ионами переходных металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+}).

4. В литературе практически отсутствуют данные о ходе фазовых превращений, протекающих в процессе длительного обжига в нефриттованных бесциркониевых покрытиях, содержащих вместо синтезированных (из химически чистых оксидов) пигментов материалы переменного химического и минералогического состава.

5. С учетом вышеизложенного на основе системы $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ разработаны составы нефриттованных заглаженных глазурей с различным соотношением входящих в неё компонентов. Сравнительный анализ эксплуатационных и декоративных свойств полученных покрытий позволил установить оптимальное соотношение $ZnO : Al_2O_3 : SiO_2 = 0,8 : 1 : 2,5$. При этом суммарное содержание основных компонентов изменялось в пределах от 83 до 92 %.

6. Для интервала температур $800 - 1300^\circ C$ рассчитана термодинамическая вероятность образования в глазурах оптимальных составов таких кристаллических фаз, как ганит и муллит. Выявлено, что в указанном интервале температур предпочтительно образование ганита.

7. Результаты рентгенофазовых, петрографических и других исследований позволили установить, что в экспериментальных покрытиях кристаллизуются ганит (в количестве 20 - 30 %) и виллемит (до 5 %). Размер зерен кристаллической фазы не превышает

5 мкм, что является следствием высокой вязкости расплава (ввиду значительной концентрации Al_2O_3). Такая тонкодисперсная кристаллизация указанных фаз обеспечивает высокую степень заглуженности покрытий.

8. Исследовано влияние кристаллизующихся фаз на свойства покрытий. Установлено, что с увеличением кристаллизационной способности глазури существенно повышается их механическая прочность (микротвердость увеличивается от 690 до 740 кг/мм²), улучшается белизна (от 80 до 90 %), незначительно повышается ТКЛР (от $4,9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ до $5,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Однако при содержании кристаллической фазы более 25 % повышается склонность покрытий к матовости. В результате анализа свойств в качестве оптимальных выбраны составы белых глазурей Z₈ и Z₁₆.

9. На основе оптимальных составов белых заглуженных покрытий получены глазури розового цвета путем введения в их состав $SrCr_2O_7$ в количестве от 0,6 до 2,7 %. На основании комплексных исследований процессов фазообразования в цветных покрытиях и расчета параметра "а" кубической решетки кристаллизующегося ганита выявлен механизм окрашивания глазурей, который сводится к замещению ионов Al^{3+} в кристаллической решетке ганита ионами Sr^{3+} . При этом указанный процесс протекает в присутствии значительного количества вязкого расплава. Последний обеспечивает направленную тонкодисперсную кристаллизацию, которая обуславливает высокую степень заглуженности покрытий и улучшает хромофорные свойства цветонесущей фазы и покрытия.

10. Методами дифференциально - термического анализа определены температурные интервалы кристаллизационных процессов в белых и цветных нефритованных глазурях: для исследуемых белых покрытий он составляет 1020 - 1100 °С, а для цветных - 1110 - 1150 °С. Это позволяет рекомендовать для полученных покрытий режимы

обжига с выдержкой в указанных интервалах температур с целью наиболее полного протекания в них кристаллизационных процессов.

II. Используя механизм изоморфного замещения, получены также цветные покрытия бежевых и коричневых тонов за счет замещения ионов Al^{3+} в кристаллической решетке ганита ионами Fe^{3+} . При этом количество Fe_2O_3 составляет 1 - 12 % в зависимости от требуемого цветового тона. Цветонесущая фаза в таких покрытиях представлена шпинелидом $ZnFe_2O_4$.

12. В условиях Славянского керамкомбината и Львовского керамического завода проведены полузаводские и промышленные испытания разработанных нефритованных глазурей для санитарной керамики, обладающих комплексом высоких эксплуатационных и декоративных свойств. Проведенные испытания показали возможность получения качественных белых и цветных бесциркониевых покрытий, в том числе и с использованием отходов отработанных катализаторов. Разработанные составы нефритованных бесциркониевых глазурей приняты к внедрению на Львовском керамическом заводе и Славянском керамкомбинате.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Лисачук Г.В., Трусова Ю.Д., Олефиренко Н.Ф., Лесных Н.Ф. Декоративные глазури на основе промышленных отходов. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Ускорение научно-технического прогресса в промышленности стройматериалов". - Белгород, 1987. - С. 147.

2. Черняк Л.П., Белостоцкая Л.А., Лесных Н.Ф. Высокотемпературные покрытия с использованием отходов отработанных катализаторов. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Физико-химические основы переработки отходов промышленности при получении жаростойких материалов", - Сыктывкар, 1989. - С. 79.

3. Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А., Лесных Н.Ф. Энерго- и ресурсосберегающая технология глазурей различного назначения. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Керамика - 90". - Москва, 1990. - С.132.

4. Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А., Лесных Н.Ф. Высокотемпературные бесциркониевые глазури для санитарной керамики. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Физико- химические проблемы материаловедения и новые технологии". - Белгород, 1991. - С.163.

5. Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А., Лесных Н.Ф. Нефритованные глазури для санитарной керамики в системе $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$. - В кн.: Тезисы докладов II съезда Керамического общества СССР. - Москва, 1991. - С.142.

6. Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А., Лисачук Г.В., Лесных Н.Ф. Высокотемпературные покрытия с высокими декоративными свойствами на основе техногенного сырья. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного школы - семинара "Новые технологии и оборудование в производстве керамики". - Москва, 1992. - С.29 - 30.

7. А.С. № 1717567 (СССР). Глазурь/ Черняк Л.П., Белостоцкая Л.А., Лесных Н.Ф. - Оpubл. в Б.И. № 9, 1992.

8. А.С. № 1728206 (СССР). Глухая нефритованная глазурь/ Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А., Лесных Н.Ф. и др. - Оpubл. в Б.И., 1992, № 15.

9. А.С. № 1747430 (СССР) Цветная глазурь/ Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А., Лесных Н.Ф., Коновалова М.К. - Оpubл. в Б.И. 1992, № 26.

Рыщенко

Ответственный за выпуск

к.т.н. Питак Я.Н.

Подп. к печ. № 1492 Формат 60x84 Бумага тип Печать офсетная
Усл. печ. л. 10 Уч.-изд. л. 10 Тираж 100 экз. Зак. № 504Р
Бесплатно

Харьковское межвузовское арендное полиграфическое предприятие.
310093, Харьков, ул.Свердлова, 115.

468906

AB 26.035

AB 26.035