

технологичности эмалевых покрытий, часть щелочных оксидов целесообразно вводить соединениями лития.

Полученные результаты исследований дают возможность синтезировать оптимальные составы стекол и эмалевых покрытий, наиболее устойчивые в кислых средах при высокой температуре.

### Л и т е р а т у р а

1. Плющ О.Б., Надутый А.И. Перспективы развития конструкций эмалированного химического оборудования. - В сб.: Основные направления конструирования и технологии изготовления аппаратуры с химически устойчивыми и жаропрочными покрытиями. Киев, 1970, вып. 3, с. 3-7.
2. Зайцев А.А., Бедношея В.Я., Ходский Л.Г. Химическая устойчивость стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ . - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1975, вып. 4, с. 91-99.
3. Технология эмали и эмалирование металлов / В.В.Варгин и др. - М., 1965, с. 26.
4. Ботвинкин О.К., Тарасов Б.В. Исследование химической устойчивости стекла в гидротермальных условиях для получения водоказательных стекол котлов высокого давления. - Бюл. ВНИИстекала. М., 1953, № 3.
5. Засухина Л.З. Влияние окислов типов  $\text{R}_2\text{O}_3$  и  $\text{RO}_2$  и фтора на устойчивость стекла к растворам минеральных кислот при высокой температуре и давлении. - В сб.: Исследование в области химии силикатов и окислов. М.-Л., 1965, с. 96-101.

УДК 666.295

С.А.Гайлевич, ст. науч. сотр.,  
З.В.Апанович, асп. (БТИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ \*

Цель настоящей работы - получение легкоплавких блестящих глазурей для облицовочной керамики с пониженной температурой политого обжига. Главной тенденцией совершенствования керамического производства является снижение температуры и продолжительности обжига. Форсированные режимы обжига обусловили постановку новых, еще не решенных задач [1] в области получения покрытий на различных видах керамических изделий.

---

\* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М.Бобковой.

Во время проведения эксперимента при разработке технологии скоростного обжига облицовочных плиток установлен ряд особенностей плиточных масс и глазурей. Так, для плиточных масс отмечается замедление процесса формирования черепка, что подтверждается характером его микроструктуры, а также показателями водопоглощения и коэффициентов термического расширения, более низкими, чем для тех же масс, обжигаемых по длительному режиму. Формирование глазурного покрытия при скоростном обжиге также происходит иначе, чем при длительном обжиге. Глухие глазури, подобранные к черепку по традиционной технологии, при скоростном обжиге дают разлив при более высокой температуре, так как глазурь не успевает "созреть". Не завершены процессы гомогенизации глазурей и кристаллизации глушащего компонента, например циркона. Замедление процесса формирования черепка, с одной стороны, и незавершенность "созревания" глазури - с другой, являются причиной возникновения напряжений между глазурным покрытием и керамическим черепком, а также причиной различных дефектов покрытия.

Указанные обстоятельства вызывают необходимость разработки глазурей применительно к скоростным режимам обжига. Кроме того, существует ряд нерешенных задач, не связанных с ускорением обжига. К таковым относится, например, исключение токсичных и дефицитных компонентов (фтора, цинка, бария и др.) из состава покрытий.

В имеющихся литературных источниках вопросу получения легкоплавких глазурей уделялось и уделяется большое внимание. Разработан целый ряд глазурей с температурой обжига 820-850°C.

Так, авторами [2] разработана глазурь с температурой обжига 850-950°C следующего состава (вес. %):  $\text{SiO}_2$  40,4-45,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,2-3,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  11,9-14,8;  $\text{R}_2\text{O}$  3,1-6,2;  $\text{CaO}$  2,3-3,5;  $\text{MgO}$  0,1-0,2;  $\text{ZnO}$  6,9-8,8;  $\text{ZrO}_2$  7,4-10,1;  $\text{SrO}$  4,5-5,8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1-0,2;  $\text{BaO}$  5,4-6,9;  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  4,4-7,0.

Авторами [3] получена глазурь с температурой обжига 820-840°C для покрытия керамических облицовочных и фасадных плиток состава (вес. %):  $\text{SiO}_2$  41,86-42,73;  $\text{MgO}$  0,35-0,36;  $\text{Na}_2\text{O}$  5,47-5,54;  $\text{K}_2\text{O}$  2,38-2,44;  $\text{BaO}$  2,89-3,96;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,4-7,48;  $\text{ZrO}_2$  7,0-9,57;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,23-0,29;  $\text{CaO}$  3,94-6,08;  $\text{B}_2\text{O}_3$  18,63-20,06;  $\text{ZnO}$  5,08-6,20.

В [4] достигнута температура обжига глазури 850-900°C состава (вес. %):  $\text{SiO}_2$  32,76-41,48;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,62-8,84;

$V_2O_5$  12,17-14,24;  $CaO$  9,14-11,84;  $ZrO_2$  9,18-11,12;  $Na_2O$  1,96-2,30;  $K_2O$  1,86-2,20;  $Fe_2O_3$  0,36-0,50;  $F_2$  5,42-6,86;  $ZnO$  8,81-10,88.

Все эти глазури содержат токсичные и дефицитные компоненты - фтор, цинк, барий. Однако до настоящего времени отсутствуют глазури, дающие качественное покрытие при температурах 800-850°C при скоростном обжиге.

С целью выбора системы и области составов для исследований нами был использован метод расчета глазурей Г.В.Куколева и Г.Е.Штефана [5-8], согласно которому составляется и решается система линейных уравнений. Неизвестными в них являются количества выбранных эвтектик или эмпирических смесей в долях единицы, а коэффициентами при неизвестных - соответствующие для каждого уравнения свойства тех же эвтектик в качестве парциальных. Последние рассчитаны по правилу аддитивности свойств или найдены экспериментально. В правой части уравнений содержатся задаваемые свойства искомой смеси. Система линейных уравнений решается методом исключений Гаусса [9]. Из найденных количеств эвтектик рассчитываются количества вводимых ими окислов, что и дает состав смеси, которая отвечает заданным свойствам. Этот способ ведет к наиболее оптимальному решению задачи, при котором число экспериментов сокращается во много раз. Вопросы обеспечения должной степени глушения, блеска, белизны и другие решаются выбором рода составляющих эвтектик [5].

Используя составы и свойства эвтектик и эмпирических смесей (табл. 1) из [8] и задавшись требуемыми параметрами (ТКЛР—  $55 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>, температура разлива - 850°C), рассчитываем состав глазури, обладающий этими свойствами. В качестве исходных выбираем ряд эвтектик или эмпирических стеклообразующих смесей, которые плавятся при минимальных температурах. Рассчитывая составы глазурей из эвтектик, получаем наиболее легкоплавкие глазури. Это связано с тем, что при смешении разных эвтектик получают суммарную смесь, температура плавления которой во всяком случае ниже температуры плавления наиболее тугоплавкой из эвтектик.

Кроме того, выбирая в качестве исходных составляющих эвтектики, ввиду многокомпонентности составов получают смеси с минимальной кристаллизационной способностью и минимальной скоростью роста кристаллов. Это обеспечивает хороший блеск глазурей. Кроме того, общеизвестно, что чем больше исходных компонентов вводят в глазурь, тем она более легкоплавка. А каждая из эвтектик уже содержит 2-3 окисла и более. Поэтому

Т а б л. 1. Составы и свойства эвтектик и эмпирических смесей для расчетов составов глазури

Состав эвтектик и эмпирических смесей, вес. %	Температура разлива, °С (измер.)	Свойства эвтектик (расчетн.)		
		ТКЛР·10 <sup>-7</sup> , град <sup>-1</sup>	модуль упругости, кг/см <sup>2</sup>	поверхностное натяжение, дн/см
Na <sub>2</sub> O 26; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12,7; SiO <sub>2</sub> 61,3	800	12,82	7750	314
Na <sub>2</sub> O 27; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40; SiO <sub>2</sub> 33	600	12,0	5200	184,5
Na <sub>2</sub> O 5,0; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60; SiO <sub>2</sub> 35	670	2,82	4300	126
Na <sub>2</sub> O 5,76; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 26,24; SiO <sub>2</sub> 68	700	4,69	5812	355,7
Na <sub>2</sub> O 13,8; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 23,8; SiO <sub>2</sub> 62,4	1200	8,6	9318	336
BaO 29,0; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 36,8;				
CaO 4,2; SiO <sub>2</sub> 23,7; SrO 6,3	850	5,47	6821	218
MgO 5,3; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 17,0				
ZnO 28,5; SiO <sub>2</sub> 49,2	1340	3,51	8663	378
CaO 9,2; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18,5				
MgO 9,40; SiO <sub>2</sub> 61,9	1280	4,38	7734	380

Т а б л. 2. Расчетные легкоплавкие составы

Номера эвтектик и эмпирических смесей	Вводимые окислы, вес. % (мол. %)								
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Окислы				
					CaO	BaO	SrO	MgO	ZnO
1, 3, 6	24,12 (32)	36,84 (42,3)	0,089 (0,072)	0,247 (0,32)	4,12 (5,84)	28,42 (14,68)	6,17 (4,72)	-	-
4, 5, 6	27,1 (35,43)	35,58 (40,16)	0,5 (0,039)	0,65 (0,787)	3,86 (5,43)	26,68 (13,39)	5,78 (4,41)	-	-
1, 3, 8	47,51 (50,9)	31,8 (29,38)	7,36 (4,64)	8,63 (8,96)	2,21 (2,5)	-	-	2,26 (3,6)	-
2, 3, 7	37,7 (41,3)	37,2 (35,3)	4,93 (3,16)	9,49 (9,87)	-	-	-	1,54 (3,95)	8,27 (6,58)

глазури, рассчитанные из эвтектик, имеют температуру плавления, наиболее низкую из возможных.

В результате расчетов были получены легкоплавкие составы, отвечающие заданным свойствам (табл. 2).

На основании результатов расчетов и в соответствии с литературными данными нами была выбрана за основу система Na<sub>2</sub>O-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> при следующих пределах содержания окислов (в мол. %):

$\text{SiO}_2$  от 35,0 до 50,0;

$\text{CaO}$  от 15,0 до 27,5;

$\text{B}_2\text{O}_3$  от 20,0 до 32,5

при постоянном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Таким образом, используя метод расчета, мы четко ограничили область исследований. Исходя из суммарного содержания окислов  $\text{RO}$ , для предварительных исследований заменили окислы  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  окисью кальция. Известно, что  $\text{CaO}$  улучшает варочные свойства, однако повышенное ее содержание может способствовать образованию матовой глазури и увеличить ТКЛР, что в нашем случае нежелательно.

Введение борного ангидрида дает возможность получить легкоплавкие глазури с низким ТКЛР, высокой смачивающей способностью, низким поверхностным натяжением. Однако введение  $\text{B}_2\text{O}_3$  более 30,0 мол. % нежелательно, так как стекла с высоким его содержанием сравнительно дороги и химически нестойки.

Добавление  $\text{ZrO}_2$  вызвано необходимостью получения глушенных глазури. Кроме того, данная система представляет научный интерес в смысле разработки циркониевых глазури с пониженным содержанием  $\text{ZrO}_2$  в связи с его дефицитностью, а также изучения глушения в данной системе не только за счет циркониевых соединений, но и за счет ликвации.

Окись алюминия улучшает качество поверхности, блеск, глушение при высоких температурах, увеличивает химстойкость покрытий, стабилизирует глазурный шликер [10]. Кроме того, как следует из ряда работ исследователей, в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  глушение циркониевых глазури наступает при более низком содержании дефицитной окиси циркония.

Стекла синтезировались путем сплавления шихт. Варилась стекло в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л при  $1350^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 1 час; скорость подъема температуры  $250^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Для синтеза стекол использовались реактивы марки ч.д.а. и обогащенный кварцевый песок. Двуокись циркония вводилась в виде силиката циркония  $\text{ZrSiO}_4$ . Выработка производилась путем отливки на холодную стальную плиту. По возможности вытягивались стеклянные палочки — для дальнейшего определения ТКЛР.

При установлении стеклообразующей способности исходили из составов, обладающих достаточной провариваемостью при указанных температурно-временных условиях. В результате изучения варочных свойств опытных стекол выяснено, что все синтезированные составы в описанных условиях варки хорошо прова-

риваются. Они получены в стеклообразном состоянии. Все стекла прозрачные, что связано, по-видимому, с незначительным содержанием  $ZrO_2$ , которая полностью растворяется в исследуемых стеклах.

Наряду с этим изучалась кристаллизационная способность стекол того же сечения методом градиентной кристаллизации в трубчатой электрической печи, в интервале температур 600–1000°C, с выдержкой в течение 1 ч. В интервале низких температур 650–750°C стекла не изменялись, а при более высоких (750–900°C), в зависимости от состава стекла, они оплавливались, причем оставались прозрачными или слабо заглуженными, с образованием поверхностной пленки. Стекло, устойчивых к кристаллизации в интервале температур 900–1000°C не наблюдалось. Температуры деформации стекол лежат в пределах от 600 до 814°C, причем с увеличением содержания  $V_2O_5$  температура деформации снижается.

Таким образом, предварительные данные по исследованию стеклообразующей способности, кристаллизации и температуры деформации стекол подтверждают возможность применения расчетного метода для исследования и вероятность использования полученных составов в качестве исходных для разработки на их основе легкоплавких глазурей.

#### Л и т е р а т у р а

1. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. – Л., 1978. – 200 с. 2. А. с. 537050 (СССР) / Дегтярь Е.П., Тадзиев Ф.Х. – Оpubл. в Б.И., 1976, № 44. 3. А. с. 543629 (СССР) / Куликова Н.В., Бородина М.Н., Костров С.Б. – Оpubл. в Б.И., 1976, № 49. 4. А.с. 581100 (СССР) / Кутателадзе К.С., Гаприндашвили Г.Г. – Оpubл. в Б.И., 1977, № 43. 5. Куколев Г.В., Штефан Г.Е. Получение глазурей с заранее заданными свойствами. – Стекло и керамика, 1969, № 9, с. 32–33. 6. Куколев Г.В., Штефан Г.Е. Глазури с заранее заданными свойствами. – Стекло и керамика, 1971, № 1, с. 35–37. 7. Куколев Г.В., Штефан Г.Е. Математическая зависимость температуры разлива от числа вводимых эвтектик. – Стекло и керамика, 1972, № 10, с. 28–30. 8. Глазури с заранее заданными свойствами / Г.В.Куколев, Г.Е.Штефан, Г.Б.Обухова и др. – Тр. НИИСтройкерамика. М., 1973, вып. 39, с. 21–28. 9. Карпелевич Ф.И., Садовский Л.Е. Элементы линейной алгебры и линейного программирования. – М., 1967. – 312 с. 10. Бобкова Н.М., Городецкая О.Г., Янковская С.А. Исследова-

ние стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1979, вып. 9, с. 31–35.

УДК 666.01

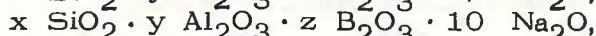
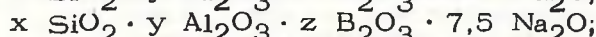
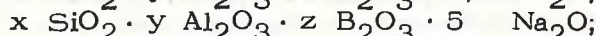
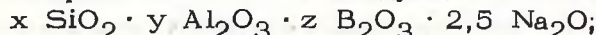
И.А.Левецкий, гл. спец. отд. стройматериалов (БКТИМП), В.И.Русак, канд.техн.наук, ст.науч. сотр. (БТИ), Р.Н.Милевская, ст.инж. (БКТИМП)\*

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$

В основу исследований настоящей работы положена система  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ , стеклообразование и кристаллизационная способность стекол которой ранее подробно не изучалась. Д.Э.Стенворз и В.Э.С.Тернер [1] определили примерную область стеклообразования системы в разрезе с постоянным содержанием 10 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , Л.К.Ефимова и Т.М.Светличная [2] изучали стеклообразование в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  для получения данных, необходимых при синтезе новых и совершенствовании известных составов эмалей. В Рижском политехническом институте исследовалась система  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_2\text{O}-\text{RO}$  [3] с целью устранения образования вторичных фаз в прозрачных глазурах на ее основе.

Детальное изучение данной системы представляет значительный интерес, так как на ее основе могут быть получены стекла разнообразного назначения, в том числе термически и химически устойчивые, прозрачные, кристаллизующиеся и не кристаллизующиеся в широком интервале. В связи с этим было предпринято систематическое изучение этой системы.

Установление областей стеклообразования исследуемой системы проводилось нами в следующих сечениях:



где  $x$  изменялся в пределах 5–70;  $y$  – 22,5–60;  $z$  – 10–97,5 мол. %.

\* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М.Бобковой.