

### Список литературы

- 1 Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа выжущих веществ. —М: Высшая школа, 1981.
- 2 Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. —М.: Из-во МГУ, 1967.
- 3 Солнышкина Т.Н., Давидзон Э.С., Бирюкова О.В. Разработка состава массы на основе кварц-глауконитовых глинистых песков для Катуаровского керамико-плиточного завода // Исследования в области производства изделий строительной керамики. Тр. НИИстройкерам.. —М., 1985. —Вып.55. —С.80-86.
- 4 А.с.887532 СССР. МКИ5 С 04 В 33/00. Керамическая масса для изготовления плиток / Б.И. Мороз, Б.М. Даценко, Н.Н.Круглицкий: Гос. НИИСМ и И.- № 2851873/19-11, Заявл.28.09.79. Оpubл.7.12.81. Бюл. №45 // Открытия и изобретения. —1981. —№ 45. —С.131.
- 5 Исследование свойств глауконитсодержащих пород Республики Татарстан и их применение в производстве строительных материалов / Вороновский Н.Е., Тюрин А.И., Аблянитов П.О. и др.//Современные проблемы строительных материалов; 4 Акад.сб. чтения РААСН: Мат. межд. научн.-техн.-ич. конф. Ч.1, Пенза, 24-26 марта 1998 г. — Пенза, 1998. — С. 111-112.
- 6 Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига строительной керамики. М. Строиздат, 1977.
- 7 Павлов В.Ф. Способы интенсификации спекания и улучшения свойств керамики // Стекло и керамика. —1974. — № 8. —С.14-17.
- 8 Влияние плавней на стойкость фасадных плиток к деформации / Л.Г.Шпыново, М.В.Бек, М.Г.Пона, И.В.Солоха // Стекло и керамика. —1979. — № 5. —С.22-23.

УДК 666.295.7

**Л.Ф. Папко, И.А. Левицкий**

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

## **СТЕКЛА И ГЛАЗУРИ ЛИКВАЦИОННОГО ТИПА**

Интерес к исследованию ликвирующих многокомпонентных боро- и алюмоборосиликатных стекол предопределяется возможностью получения на их основе глушенных стекол и глазурных покрытий без использования либо при значительном снижении содержания традиционных глушителей: дорогостоящего оксида циркония и токсичных летучих соединений фтора и фосфора. С другой стороны, именно ликвационное разделение при синтезе прозрачных глазурных покрытий является причиной дефектов глазурного слоя (полузаглушенность, снижение блеска). В данном случае для обеспечения прозрачности глазурного слоя необходимо подавить ликвационное разделение.

Для процесса метастабильной ликвации характерны все закономерности фазового разделения, присущие стабильной ликвации расплавов. Отличие состоит в том, что фазовое разделение при метастабильной ликвации происходит при более высоких значениях вязкости, что обуславливает тонкодисперсное распределение одной фазы в другой. Размер выделяющихся частиц

при метастабильной ликвации составляет несколько микро- или нанометров.

Для получения глушенных стекол, применяемых в строительстве и архитектуре, обычно используют ликвационные явления во фторидных и фосфатных стеклах. Ввиду токсичности и летучести фторидных и фосфатных соединений производство таких стекол экологически опасно. Проблемы экологии решаются при использовании ликвирующих заглушенных стекол. Эффект глушения достигается за счет высокой концентрации ликвационных капель и значительной разницы показателей преломления сосуществующих стеклофаз, что приводит к сильному рассеянию света. При этом возможно получение стекол с различной степенью глушения — от слабо опалесцирующих до молочных.

К настоящему времени жидкостная несмешиваемость в простых стеклообразующих система изучена достаточно для того, чтобы реально управлять структурой и свойствами ликвирующих стекол. При больших размерах областей неоднородности в двухфазном стекле свойства отдельных фаз в основном совпадают со свойствами однофазных стекол того же состава [1]. Иными словами, двухфазное ликвирующее стекло можно определить как композиционный материал, свойства которого определяются не только свойствами составляющих его стекловидных фаз, но и их объемом и характером распределения.

В ходе многолетних исследований в области метастабильной ликвации выработан ряд общепринятых положений по влиянию отдельных компонентов на склонность к жидкофазному разделению в двух- и трехкомпонентных системах с одним оксидом-стеклообразователем, в соответствии с которыми в системах типа  $R_2O-B_2O_3-SiO_2$  и  $RO-B_2O_3-SiO_2$  склонность к фазовому разделению непрерывно снижается с увеличением ионного радиуса катиона-модификатора [1,2].

В случае многокомпонентных стекол, имеющих промышленное применение, эти оценки не всегда применимы, так как при несомненной взаимосвязи силы поля катиона-модификатора со склонностью стекловидного материала к ликвации в случае одновременного присутствия нескольких катионов-модификаторов в составе ликвирующих стекол необходимо учитывать их влияние на кинетику фазового разделения.

Основой для разработки стекол и глазурей ликвационного типа явились системы  $R_2O-MgO-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $R_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , где  $R_2O - Na_2O, K_2O$ , при широких пределах содержания оксидов, в том числе CaO от 5 до 40% (здесь и далее мол.%). При выборе оптимальных концентрационных областей исходили не только из условия обеспечения оптимальных свойств стекол, но и ставилась задача минимизации содержания оксида бора. Последующим этапом работы явился синтез боросиликатных и алюмоборосиликатных стекол оптимальных составов, в которых произведена эквимолекулярная замена CaO на оксиды группы RO — MgO, ZnO, SrO, BaO. При выборе составов исходили из необходимости получения систематических данных по влиянию оксидов двухзарядных элементов на фазовое разделение в многокомпонентных системах, поскольку влияние модификаторов на характер фазового разделения и, как следствие, на свойства таких стекол не может быть определено однозначно.

Оценка влияния компонентов на склонность синтезированных стекол к

фазовому разделению проводилась по температурам ликвации, определенным сублитермическим методом интервале температур 600-100°C. По данному методу температура ликвации соответствует температуре, выше которой образцы стекла при закалке прозрачны, ниже – заглушены или опалесцируют. Отдельные образцы подвергались многоступенчатой термообработке. Поскольку закалка «просветленного» (гомогенизированного при термообработке выше температуры ликвации) образца не может предотвратить фазовое разделение, образцы без охлаждения переносили в печь, нагретую до заданной температуры тепловой обработки.

В результате оценки стеклообразующих свойств составов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  установлено, что в ней имеются обширные области заглушенных и опалесцирующих стекол. Двухступенчатая термообработка закаленных стекол обуславливает расширение концентрационных границ заглушенных и опалесцирующих стекол. По данным электронной микроскопии и рентгенофазового анализа глушение стекол, содержащих менее 30 мол. %  $\text{CaO}$  и 65 мол. %  $\text{SiO}_2$ , обусловлено ликвационными явлениями. Термообработка при 700°C расширяет границы метастабильной несмешиваемости в стеклах всех сечений системы, термообработка же при 800 и 900°C не оказывает практического влияния на расширение границ ликвации. В стеклах, содержащих более 30 %  $\text{CaO}$ , после термообработки выше 900°C отмечается выделение кристаллической фазы – волластонита.

Опалесцирующие и прозрачные стекла имеют микронсоднородную структуру с размерами ликвационных капель менее 0,1 мкм. Термообработка при 700 и 800°C в течение 2 ч приводит к увеличению размеров капель до 1,5-2,1 мкм. Характер фазового разделения в значительной степени определяется предварительной тепловой историей образца. Выдержка одного и того же образца при более высоких температурах приводит к образованию капельной ликвационной структуры, а при более низких – двухкарасной.

В результате исследования влияния режима термообработки на структуру ликвирующих стекол установлено также, что в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  активно развиваются явления вторичного расслаивания. Наиболее характерно это для стекол составов  $5\text{Na}_2\text{O}-5\text{MgO}-10\text{CaO}-x\text{B}_2\text{O}_3-(80-x)\text{SiO}_2$ . Двухступенчатая термообработка – двухчасовая выдержка при 900 °C, а затем при 700 °C – обуславливают увеличение размеров вторичных капель без заметного изменения размеров первичных капель. Кроме этого, такая термообработка приводит к появлению расслаивания третьего порядка.

Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  существенно изменяет характер фазового разделения даже при небольшой концентрации данного оксида (2,5-5%). Сравнение микроструктуры стекол систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  свидетельствует о существенной гомогенизирующей роли  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Размер ликвационных неоднородностей с ростом содержания оксида алюминия уменьшается вплоть до образования однофазной структуры.

Наплавление глазурных покрытий на основе стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  проводилось комплексным градиентным методом в интервале температур 700-1050°C с выдержкой при максимальной температуре 15

и 60 мин. Качественная оценка формируемых на основе опытных стекол покрытий позволяет выделить области составов глазурей различной фактуры.

Анализ результатов исследований показывает, что прозрачные покрытия формируются во всех сечениях системы, однако при содержании  $Al_2O_3$  2,5% область их составов минимальна. Прозрачные покрытия формируются на основе стекол, характеризующихся следующими соотношениями компонентов:  $Al_2O_3/SiO_2$  — в пределах 0,04-0,07;  $B_2O_3/SiO_2$  — 0,2-0,3 и  $(Na_2O+CaO)/B_2O_3$  — 0,65-1,0. Нами установлено, что прозрачность глазурного слоя сохраняется при капельной ликвационной структуре с размером капель до 0,1 мкм. Однофазная стекловидная структура при формировании глазурных покрытий по промышленной технологии не может быть обеспечена.

В области составов, содержащих 15-25% CaO и не более 5%  $Al_2O_3$ , формируются блестящие и матовые полузаглушенные покрытия. Структурными исследованиями таких покрытий установлено, что глушение в них достигается за счет фазового разделения ликвационного характера. Поскольку степень глушения в таких покрытиях не обеспечивает хорошую укрывистость керамического черепка, для получения глушенных глазурей на основе данных составов при синтезе стекол необходимо вводить небольшие добавки глушителя, например, цирконового концентрата в количестве до 3%.

С ростом содержания  $Al_2O_3$  в стеклах алюмоборосиликатной системы объемная доля капельной фазы значительно уменьшается вследствие уменьшения среднего радиуса ликвационных капель и их числа в единице объема. Сопоставление данных электронной микроскопии исследуемых алюмоборосиликатных и боросиликатных стекол свидетельствует о том, что во втором случае ликвационные процессы протекают гораздо интенсивнее: обеспечивается больший объем капельной фазы при одинаковых режимах термообработки, существенно меньше время достижения равновесного состояния, характерно вторичное ликвационное разделение. Следовательно, стекла системы  $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-SiO_2$  наиболее пригодны для получения на их основе «молочных» стекол и белых глазурей, глушение которых обеспечивается за счет создания развитой ликвационной структуры. Максимальная степень заглуженности, оцениваемая по белизне (72-76%) при хороших показателях блеска (до 65 %) обеспечивается при размерах ликвационных капель 0,5-0,7 мкм.

Следует отметить, что показатели белизны ликвирующих покрытий зависят от температурных режимов обжига: перепады температур, составляющие более 20°C, вызывают изменение степени заглуженности. Эти колебания могут составлять 5-7%, следствием чего является разнотон покрытий. Использование стекол и глазурей ликвационного типа в условиях промышленного производства требует строгой выдержки температурного режима, особенно на стадии охлаждения. Поскольку стабильность глушения ликвирующих глазурей обеспечивается при длительных режимах обжига, они рекомендуются для декорирования изразцов, изделий бытовой и художественной керамики. При использовании их для декорирования облицовочной керамики необходимо ввести небольшие добавки глушителя.

Физико-химические характеристики глушеных ликвирующих глазурей: температурный интервал обжига 920-960°C; ТКЛР  $(49-54) \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ ; термостойкость 190°C; водоустойчивость (потери массы) 0,02-0,03 %; белизна 72-76%; блеск 65%.

Сопоставление данных по температурам ликвации стекол составов  $(\%) \text{Na}_2\text{O}-(7,5-10)\text{RO}-17,5\text{B}_2\text{O}_3-(0-5)\text{Al}_2\text{O}_3-62,5\text{SiO}_2$ , где RO - MgO, ZnO, SrO, CaO, позволяет заключить, что наибольшей гомогенизирующей способностью обладает BaO, наименьшей CaO. Образцы стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  заглушены во всем температурном интервале термообработки. MgO и ZnO сопоставимы по своему влиянию на фазовое разделение исследуемых стекол. Полученные экспериментальные данные еще раз подтверждают сложность механизма ликвационного разделения в многокомпонентных стеклах, поскольку в данном случае гомогенизирующая способность катионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  не согласуется с их электроотрицательностью. Очевидно, при оценке влияния оксидов – модификаторов на фазовое разделение необходимо учитывать характер изменения и других свойств, в частности вязкости и поверхностного натяжения стекловидных фаз. Установлено также, что введение 2-3 оксидов из группы снижает степень глушения стекол и покрытий на их основе вследствие уменьшения размеров ликвационных неоднородностей, что позволяет увеличить их суммарное содержание в прозрачных глазурях при сохранении высокой степени прозрачности. Термостойкость глазурных покрытий, содержащих несколько оксидов двухзарядных элементов, выше.

Легкоплавкие прозрачные глазури для скоростных режимов обжига на основе стекол натрийкальцийалюмоборосиликатной системы нами получены впервые. В отличие от известных разработок прозрачных глазурей, содержащих до 35% оксида бора, в разработанных нами глазурях содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  менее 20%. Основные характеристики прозрачных глазурей с мелкокапельной ликвационной структурой: температурный интервал обжига 900-1050; продолжительность обжига 40-60 мин; блеск покрытия 70-75%; ТКЛР  $(63-68) \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ ; термостойкость 150°C.

#### Список литературы

1. Явления ликвации в стеклах / Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц и др. – Л.: Наука, 1974.
2. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О.В. Мазурин, Г.П. Раскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. – Л.: Наука, 1991.