

666

137

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ЛЕВИЦКИЙ ИВАН АДАМОВИЧ

УДК 66.295 + 666.295.7] : 642.722

ТЕРМИЧЕСКИ И ХИМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫЕ
ГЛАЗУРИ ДЛЯ БЫТОВОЙ КЕРАМИКИ

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1983

676/ср.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова и в Белорусском конструкторско-технологическом институте местной промышленности БелКТИМП научно-производственного объединения "Прогресс"

Научный руководитель – заслуженный деятель науки и техники БССР, доктор технических наук, профессор БОБКОВА ПИНЕЛЬ МИРОНОВНА

Официальные оппоненты – доктор технических наук, профессор СЕДМАЛИС УЛДИС ЯНОВИЧ (Рижский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт); кандидат технических наук, старший научный сотрудник ХОДСКИЙ ЛЕВ ГЕОРГИЕВИЧ (Институт общей и неорганической химии Академии наук БССР)

Ведущая организация – Минский научно-исследовательский институт стройматериалов

Защита состоится "05" октября 1983 г. в 14 часов на заседании специализированного совета К 056.01.04 в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте имени С.М.Кирова по адресу: 220630, г.Минск, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова.

Автореферат разослан "31" АВГУСТА _____ 1983 г.

Ученый секретарь специализированного совета,
кандидат технических наук, доцент *С. Д. Д.* Е.М. Дятлова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В соответствии с решениями партии и правительства одной из основных задач в XI пятилетке является опережающее развитие производства товаров народного потребления, среди которых значительная роль принадлежит изделиям художественной керамики. Одной из главных задач в увеличении производства керамических изделий, улучшении их качества и художественно-эстетических свойств является совершенствование применяемых и создание новых, разнообразных по эксплуатационным свойствам глазурных покрытий. Широкое распространение в производстве художественной бытовой керамики получили прозрачные и заглазные глазури. Однако одним из острых вопросов остается создание низкотемпературных термостойких и химически устойчивых покрытий с низким термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР).

Применяемые в настоящее время прозрачные и глухие глазури обладают недостаточными термической и химической устойчивостью, невысоким качеством покрытия, содержат значительное количество дефицитных и дорогостоящих компонентов, несовершенны по технологическим свойствам. Поэтому создание разнообразных по свойствам новых термостойких и химически устойчивых глазурей на основе недефицитных компонентов решает важную народнохозяйственную задачу повышения качества, художественно-эксплуатационных характеристик и расширения ассортимента изделий художественной бытовой керамики.

В основу настоящей работы положено изучение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которое представляет значительный интерес и для теории стеклообразного состояния.

Цель работы. Исследовать стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и разработать на их основе легкоплавкие прозрачные и глухие глазури повышенной термической и химической устойчивости для бытовой керамики.

При этом решались следующие задачи:

изучить условия стеклообразования и кристаллизационную способность в системе;

установить основные закономерности изменения физико-химических свойств стекол системы от химического состава;

определить влияние добавок TiO_2 на стеклообразование, кристаллизационные и физико-химические свойства стекол;

исследовать фазовый состав продуктов кристаллизации стекол

системы;

изучить структурные особенности и механизм гашения стекол, выявить роль отдельных оксидов в формировании их структуры;

исследовать влияние добавок SrO и частичной замены Na_2O на K_2O на физико-химические свойства и структуру оптимальных составов стекол;

разработать составы легкоплавких прозрачных и гашеных термически и химически устойчивых глазурей для бытовой керамики;

провести исследование свойств и структуры синтезированных глазурей;

провести опытно-промышленную апробацию разработанных глазурей, разработать практические рекомендации для использования глазурей в промышленности и внедрить их в производство.

Научная новизна работы. В настоящей работе установлены границы стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (с содержанием 2, 5; 5; 7, 5; 10% Na_2O). Исследовано влияние отдельных компонентов на физико-химические свойства стекол. Установлено, что по характеру изменения свойств и структурным особенностям исследуемые стекла при постоянном содержании $\text{Na}_2\text{O}=10\%$ четко подразделяются на две группы: с содержанием Al_2O_3 до 10% и стекла, содержащие Al_2O_3 более 10%, что связано с переходом алюминия из четверной координации в шестерную. Показано, что степень деполимеризации структурного каркаса стекол существенным образом зависит от соотношения $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ -группировок. Подтверждено наличие и установлено проявление как капельной, так и двухкаркасной ликвиации в зависимости от содержания B_2O_3 .

Установлено изменение физико-химических свойств и структуры стекол от добавок TiO_2 . Методом КР-спектроскопии показано присутствие четырехкоординированного титана в стеклах с содержанием до 3% TiO_2 , а выше 3% - титан присутствует в четырех- и пятикоординированном состоянии. Установлена возможность синтеза в исследуемой системе прозрачных, а также гашеных добавками TiO_2 глазурей. Определена положительная роль замены Na_2O на K_2O в составе глазурных стекол. Показана возможность использования перлита, целестина и рутилового концентрата для синтеза промышленных составов глазурей.

Изучен характер контактной зоны "керамика-глазурь" в зависимости от состава черепка и глазурного покрытия.

* здесь и далее молярная доля.

Практическая ценность. Разработаны составы легкоплавких прозрачных (№164, №53, №81, №4/8) и глухенных (№221 и №10/8) глазурей, отвечающих повышенным эксплуатационным требованиям, со сниженным содержанием дефицитных материалов и использованием минерального сырья. Глазури №164, №153 и №221 внедрены в производство с годовым экономическим эффектом 56,4 тыс.руб.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на пяти конференциях, опубликованы в 6 печатных работах. Составы глазурей защищены 5 авторскими свидетельствами (составы №164, №153, №81, №221, №10/8), а также получено положительное решение о выдаче авторского свидетельства на состав №4/8.

Объем работ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы и экспериментальной части, включающей 6 разделов, описания опытно-промышленного апробирования синтезированных глазурей, основных выводов и предложений, содержит 275 страниц машинописного текста, 55 рисунков, 21 таблицу. Список использованной литературы включает 270 наименований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Методика исследования.

Синтез опытных стекол производился путем сплавления шихт и реактивов марки "ч" и "чда" и обогащенного кварцевого песка в пламенной газовой печи при температуре $1400 \pm 20^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 часа. Выработка стекломассы производилась отливкой на металлическую плиту, а также гранулированием в холодную воду.

Кристаллизационная способность изучалась градиентным методом в интервале $650-1100^\circ\text{C}$.

Дифференциально-термический анализ осуществлялся на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрден.

ТКЛР стекол и глазурей измерялся на кварцевом dilatометре ДКВ-4 системы ГИС в интервале температур $20-300^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 10978-69.

Температура начала размягчения изучалась на dilatометре ДКВ-4 на тех же образцах, что и ТКЛР при повышении температуры до размягчения стекла.

Плотность измерялась в соответствии с ГОСТ 9553-74 гидростатическим взвешиванием.

Термостойкость стекол исследовалась по ГОСТ 11103-64, термическая устойчивость глазурей - по ОСТ 21-52-82.

Вязкость стекол определялась на вискозиметре "Саратов-2М" методом вдавливания цилиндрического индентора с автоматической записью перемещения.

Микротвердость определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г.

Химическая устойчивость стекол и фритт исследовалась по ГОСТ 10234-62, кислотоустойчивость глазурей - по ГОСТ 24970-81.

Рентгенограммы стекол и глазурей получены на дифрактометрах УРС-50И и ДРОН-1,5.

Электронно-микроскопические исследования стекол проводились с помощью электронного микроскопа УЭМБ-100К методом платиноугольных реплик, изучение поперечных сколов глазурованных образцов - на сканирующем электронном микроскопе типа JEOL JSM-35M (Япония).

ИК-спектры поглощения в области 400-1500 см⁻¹ исходных и термообработанных стекол получены на приборе UR-20 и Spexord-15, спектры комбинационного рассеяния - на двойном спектрометре Spex Ramalog - 4 (QMA) в режиме счета фотонов; возбуждение - линией аргонового лазера $\lambda = 5145 \text{ \AA}$.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре ER-9, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Образцы стекол облучались γ -радиацией Co^{60} при 300°K до дозы 10⁸Р.

Растекаемость глазурей исследовалась по методике ГИКИ по растеканию капли глазури в желобке керамической пластинки, установленной под углом 45° к горизонтали.

Смачивающая способность оценивалась по величине краевого угла смачивания, поверхностное натяжение глазурных стекол - по изменению формы капли при определении краевого угла смачивания и расчетам по методике А. Азимова и И. А. Августиника.

Температура спекания, появления блеска, начала и конца кристаллизации, начала и конца интервала обжига и оптимальной температуры обжига определялись с помощью комплексного метода РПИ.

Степень белизны и блеск глазури замерялись на блескомере фотоэлектрической ФЭ-2.

Характер распределения химических элементов в контактной зоне керамики и глазури изучался с помощью электронного зонда "Самсон" (Франция).

2. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол в системе
Характерной особенностью системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

является то, что одновременно несколько катионов (Si^{4+} , B^{3+} , Al^{3+}), входящих в нее, могут находиться в положении стеклообразователя, принимая участие в построении структурной сетки стекла. Кроме того, B^{3+} , Al^{3+} способны изменять свое координационное число по кислороду в зависимости от содержания Na_2O и этим самым оказывать существенное влияние на изменение структуры и, следовательно, свойств стекол.

Определение областей стеклообразования системы $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ проводилось в четырех сечениях с содержанием: B_2O_3 10-90; Al_2O_3 2,5-27,5; SiO_2 5-75 при Na_2O 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0%. В результате изучения стеклообразующих свойств стекол на диаграмму системы нанесены изотермы стеклообразования при $1400 \pm 20^\circ C$. Установлено, что в данной системе образуется обширная область прозрачных, опалесцирующих и заглушенных при выработке стекол. Области стеклообразования располагаются на диаграмме (рис. 1) вдоль бинарной линии $SiO_2-B_2O_3$, закономерно расширяясь с увеличением Na_2O от 2,5 до 10,0%. При этом область стеклообразования резко расширяется в сторону максимального количества SiO_2 от 42,5 до 70,0%. По максимальному содержанию второго тугоплавкого соединения $-Al_2O_3$ колебания при том же изменении Na_2O невелики - от 12,5 до 20%.

Кристаллизация стекол в интервале температур $650-1100^\circ C$ в течение 2-х часов показала, что стекла исследуемой системы существенно различаются по своей кристаллизационной способности. В системе имеются стекла, устойчивые к кристаллизации, с опалесценцией, а также стекла с частичной и полной кристаллизацией. В исследуемой области существенного влияния Na_2O на характер кристаллизации стекол не отмечается. Очевидно это обусловлено тем, что весь Na_2O в опытных стеклах расходуется на образование структурных групп $[AlO_4]^- Na^+$, способствующих повышению степени полимеризации общего алюмокремнекислородного каркаса стекла. Установлено, что определяющим на устойчивость стекол к кристаллизации при содержании $Na_2O = 10\%$ является соотношение B_2O_3/Al_2O_3 . При соотношении B_2O_3/Al_2O_3 разным и более 3 область соответствует прозрачным стеклам, менее 3 - опалесцирующим и заглушенным.

Дифференциально-термический анализ фиксирует эндотермические эффекты (очень пологие и растянутые) в области $640-740$ и $780-800^\circ C$, в связи с чем предполагается наличие ликвидационных явлений в исследуемых стеклах.

В результате исследования кристаллизационной способности

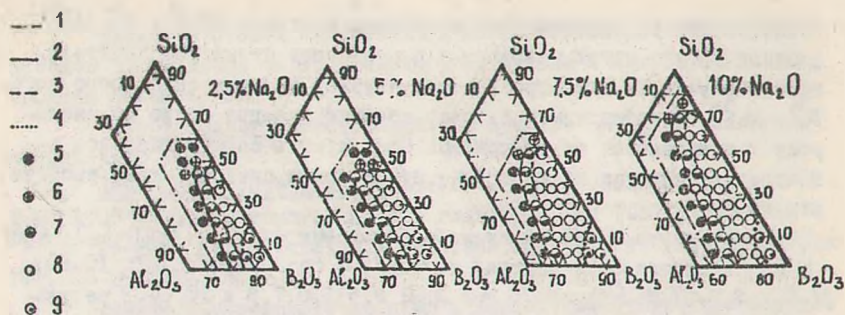


Рис.1 Стеклообразование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Условные обозначения: 1-граница области изученных составов; 2-граница области прозрачных стекол; 3-граница области глушальной при выработке стекол - изотерма стеклообразования; 4-граница невлагстойких стекол; 5-неплав; 6-стекло с кремнеземистой коркой; 7-стекло, глушащееся при выработке; 8- прозрачное стекло; 9-невлагстойкое стекло.

стекол на основании расчетов ТКЛР и математического метода расчета глазурных стекол оптимальных составов с использованием правил аддитивности свойств стеклообразных систем, в качестве оптимального для исследований принято сечение с 10% Na_2O .

3. Исследование свойств, структуры и механизма глушения стекол с 10% Na_2O .

В результате исследования физико-химических свойств стекол системы от их химического состава установлено, что свойства стекол определяются не только характеристиками входящих в их состав катионов, но и структурными особенностями сетки стекла.

На основе изучения температуры начала размягчения, ТКЛР, плотности, микротвердости, термостойкости, вязкости и химической устойчивости стекол в зависимости от состава установлено, что стекла системы делятся на две группы: первая группа соответствует стеклам с содержанием до 10% Al_2O_3 , вторая - с содержанием Al_2O_3 более 10%. Концентрационные кривые свойств стекол имеют нелинейный характер (рис.2) и наблюдаются резкие перегибы вблизи составов с 10% Al_2O_3 . Это может объясняться структурными изменениями, происходящими в стекле, связанными с переходом алюминия с четверной координации в шестерную.

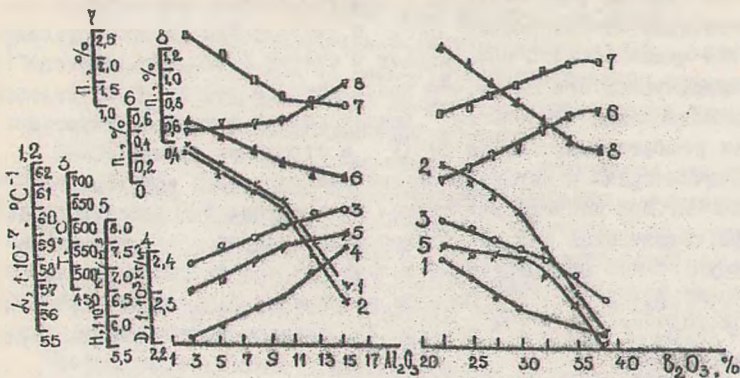


Рис. 2. Зависимость физико-химических свойств стекол от содержания Al_2O_3 и B_2O_3 .

1 - ТКЛР расчетный; 2 - ТКЛР экспериментальный; 3 - температура размягчения; 4 - плотность; 5 - микротвердость; 6-8 - потери массы в воде, $In HCl$, $In NaOH$.

Результаты исследования зависимости физико-химических свойств стекол от содержания B_2O_3 на кривых "состав-свойство" проявляет перегиб, обусловленный, как подтверждают данные электронного парамагнитного резонанса, с накоплением трехкоординированного бора в структуре стекла, формированием их собственной, тригональной структуры. Это обуславливает резкий перегиб кривых "состав-свойство" (рис. 2) в области концентрации 30,0-32,5% B_2O_3 вследствие снижения общей увязанности структурного каркаса стекла.

Борный ангидрид также является активным плавнем в данной системе, снижающим температуру размягчения, вязкость стекол, а также значения ТКЛР, химическую устойчивость и повышающим термостойкость. С увеличением содержания B_2O_3 соотношение ликвирующих фаз меняется, возрастает количество легкоплавкой натриевоборатной фазы, что и приводит к снижению температуры начала размягчения, микротвердости и вязкости опытных стекол.

Al_2O_3 оказывает гомогенизирующее действие, снижая степень расслоения стекла изучаемой системы, ликвация в которых предполагает образование двух фаз в стекле: высококремнеземистой фазы и натриевоборатной.

При исследовании структуры стекол ИК-спектроскопией установ-

лено, что степень полимеризации структуры стекол осуществленным образом зависит от содержания B_2O_3 с увеличением которого увеличивается число $[BO_3]$ - группировок в стекле (полоса у 1400 см^{-1}), деполимеризующих его сетку, что проявляется в появлении и усилении полосы поглощения $920-940 \text{ см}^{-1}$. Данная полоса свидетельствует о наличии немоستيковых связей $Si-O-$ в структуре стекла.

Наличие трех- и четырехкоординированного бора подтверждено методом ЭПР. Для исследуемых стекол на спектрах ЭПР регистрируются сигналы, характерные для четырехкоординированного бора, что свидетельствует о его преобладающем количестве при соотношении $(Na_2O - Al_2O_3) / B_2O_3 > 1/3$. По мере увеличения B_2O_3 до соотношения $(Na_2O - Al_2O_3) / B_2O_3 \leq 1/3$ спектры ЭПР фиксируют преобладание тригонального бора.

Результаты электронно-микроскопического исследования структуры стекол данной системы подтвердили наличие в них метастабильного расслаивания. Несмешиваемость в исследуемой системе возникает, очевидно, вследствие несовместимости кремнекислородных тетраэдров с борокислородными треугольниками, которая подавляется входящим в состав стекла Al_2O_3 , что приводит к частичной гомогенизации стекла. Ликвация в исследуемых стеклах имеет капельную (при содержании B_2O_3 20-30%) и двухкаркасную (при увеличении B_2O_3 до 39% и выше) структуру. Ликвация предшествует и, вероятно, способствует кристаллизации прозрачных стекол с образованием соединений типа $NaAlSi_3O_8$; Al_2SiO_5 ; $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$.

Результаты рентгенофазового анализа закаленных и термообработанных стекол показали, что в стеклах данной системы в результате термообработки из расплава кристаллизуется α -кварц, β -кристобалит, а также указанные выше соединения.

Результаты исследования позволили установить, что на основе изучаемой системы с 10% Na_2O возможен синтез прозрачных и глуше-ных глазурей, отвечающих повышенным требованиям термической и химической устойчивости.

4. Исследование влияния TiO_2 на свойства, структуру и механизм глушения стекол с 10% Na_2O .

В связи с необходимостью получения глуше-ных глазурей исследовалось влияние добавок TiO_2 в количестве 1-10% сверх 100 на свойства и структуру стекол.

Исследованиями установлена положительная роль TiO_2 на вязкие и выработочные свойства стекол системы: добавка TiO_2 снижает температуру варки стекол и их вязкость пропорционально количеству введенного TiO_2 . С изменением его количества изменяется и окраска стекол от желтой до темно-коричневой и черной.

Кристаллизация стекол, содержащих TiO_2 , отмечается уже при введении 3% TiO_2 сверх CaO , характер кристаллизации - от крупнозернистой поверхностной до мелкодисперсной объемной. В процессе термообработки окраска стекол изменяется от голубовато-серой до белой и цвета слоновой кости. Данные ДТА подтверждают выделение кристаллической фазы; пологий, растянутый характер эндозащитов предполагает наличие ликвационных явлений при содержании 7-10% TiO_2 .

Исследование плотности, микротвердости, дилатометрической температуры начала размягчения, термостойкости показали, что они возрастают в соответствии с количеством добавок TiO_2 , ТКЛР и вязкость - снижаются. Химическая устойчивость этих стекол увеличивается ко всем реагентам, но в различной степени. Особенно существенно возрастает устойчивость к воде и растворам HCl и HNO_3 , слабее - к раствору $NaOH$. Характерной особенностью влияния добавок TiO_2 является нелинейность изменения некоторых свойств в области концентрации до и после 5% TiO_2 (рис. 3), что свидетельствует о изменении координационного состояния титана. Заполненные исследования методом комбинационного рассеяния показали, что при концентрациях TiO_2 , при которых на кривых "состав-свойство" наблюдаются перегибы, содержится максимальное количество тетраэдрических комплексов титана. При дальнейшем увеличении концентрации TiO_2 возрастает количество комплексов $[TiO_5]$. При этом наблюдается увеличение ТКЛР стекол. Это объясняется тем, что в тетраэдрической координации титан имеет связи $Ti-O$ более короткие по сравнению со связями $Ti-O$ при его координационном числе, большем 4. Упругая постоянная более коротких связей возрастает, что значительно сокращает смещения атомов от положения равновесия, а это приводит к уменьшению ТКЛР и увеличению водо-, щелоче- и кислотоустойчивости стекол. ИК-спектры подтвердили координационные изменения титана, а также позволили установить, что первые добавки TiO_2 (1-3%) не приводят к заметному нарушению кремнекислородного каркаса; последующее же его введение способствует снижению степени полимеризации кремнекислородного каркаса. При термообработке стекол основная часть TiO_2 не остается в стекловидной фазе, а поэтому не оказывает существенного влияния на строе-

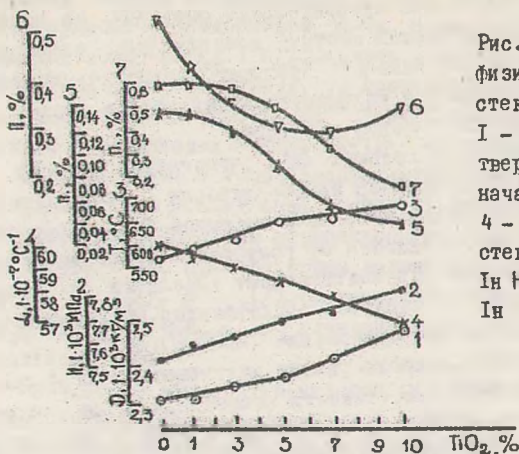


Рис.3 Зависимость некоторых физико-химических свойств стекла от добавок TiO_2 . 1 - плотность, 2 - микротвердость, 3 - температура начала размягчения, 4 - ТКЛР, 5 - устойчивость стекол в H_2O , 6 - то же в HCl , 7 - то же в $NaOH$.

ние кремнеземистой стекловидной фазы.

Исследование фазового состава продуктов термообработки показало, что термообработка стекла приводит к выделению кристаллической фазы - анатаза и рутила, причем появление анатаза отмечено в интервале $550-600^{\circ}C$, при температуре $850-950^{\circ}C$ - анатаза и рутила; с повышением температуры количество рутила увеличивается. Окраска стекла при этом изменяется, что обусловлено переходом примесей Ti^{3+} в Ti^{4+} .

Характерно влияние TiO_2 на усиление кристаллизационной способности стекол. При увеличении соотношения $B_2O_3/(Na_2O - Al_2O_3) > 3$ все большее количество бора присутствует в тройной координации, способствуя выделению натриевообратной составляющей в отдельную фазу, вызывая ликвационные процессы, которые способствуют и предшествуют кристаллизации титана из расплава, а также глушению образцов за счет явления ликвации в них.

Проведенные исследования позволили установить возможность синтеза глушенных глазурей на основе стекол системы $Na_2O - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ с добавками TiO_2 белого, кремового, светло-желтого и цвета слоновой кости.

5. Исследование глазурей на основе оптимальных стекол системы.

Данные градиентной кристаллизации показали принципиальную

возможность получения на основе стекол системы $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ в оптимальном сечении с $Na_2O = 10\%$ прозрачных глазурей, а также глушеных при введении TiO_2 .

На основании изучения свойств керамических масс и определения физико-химических свойств стекол, а также математического планирования эксперимента, для получения прозрачных покрытий выбрано стекло №5 состава, %: Na_2O-10 ; $B_2O_3-17,5$; $Al_2O_3-2,5$; SiO_2-70 , а для глушеных - №4/7 состава Na_2O-10 ; B_2O_3-15 ; Al_2O_3-5 ; SiO_2-70 с добавкой 7% TiO_2 , а также стекло 10/8 состава Na_2O-10 ; $B_2O_3-17,5$; $Al_2O_3-7,5$; SiO_2-70 с добавкой 5% TiO_2 .

Для улучшения устойчивости к кристаллизации прозрачных покрытий, повышения технологических характеристик оптимальные составы стекол были модифицированы добавкой SrO в количестве $1-4\%$ сверх 100 ; а также частичным замещением Na_2O на K_2O в количестве $1-3\%$ при общем количестве щелочных оксидов 10% .

Синтез практических составов осуществлялся на основе минерального сырья - перлитов. Исследование свойств синтезированных глазурей подтверждает перспективность использования перлитов для получения прозрачных и глушеных глазурей. Простота составов шихты и устранение многокомпонентности их на основе этого сырья, большие запасы перлитов, исключение необходимости введения в шихту значительных количеств дефицитных химикатов, удешевление глазурей и повышение их эксплуатационных характеристик свидетельствуют о преимуществах перлитового сырья. Наличие в перлитах кремнезема в связанном состоянии обеспечивает возможность введения значительных количеств SiO_2 в составе глазурей, что ведет к повышению химической устойчивости, улучшению смачиваемости.

Для разработанных глазурей существенное значение имеют также свойства, как ТКЛР, вязкость, краевой угол смачивания, термостойкость и др. Результаты определения указанных свойств приведены в табл. I. Установлено, что разработанные глазури обладают высокой термической и химической устойчивостью, низкой температурой обжига, хорошей смачиваемостью, широким интервалом спекания и др.

С целью исследования влияния контактной зоны на термостойкость глазурного покрытия было предпринято изучение поперечных сколов глазурованных изделий на сканирующем электронном микроскопе. Наиболее развитой контактной зоной толщиной $10-75$ мкм характеризовались покрытия на подложках из карбонатных легкоплавких и тугоплавких глин, реакционная зона для майоляковых светложгущихся масс

была незначительной и составляла 8-15 мкм. Последнее приводило к неравномерному распределению напряжений в керамическом черепке и в связи с этим наблюдалась сниженная термостойкость глазурного покрытия на черепке майоликовых изделий, хотя значения ТКЛР массы и глазури отличались незначительно (ТКЛР масс составлял $59,1 \cdot 10^{-7}$ - $67,8 \cdot 10^{-7}$ и глазури $58,4 \cdot 10^{-7}$ - $60,7 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹). Это позволило сделать вывод о значительном влиянии контактного слоя на термостойкость глазурного покрытия.

Исследование контактной зоны с помощью электронного зонда позволили также сделать вывод о процессе взаимодействия глазури с керамическим черепком. В хорошо развитой контактной зоне для изделий из местных легкоплавких и тугоплавких глин отмечено возрастание количеств ионов Ca^{2+} ; Al^{3+} ; B^{3+} по сравнению с глазурным слоем и керамической массой, причем, диффузия кальция и алюминия наиболее активна на границе пограничного слоя с керамикой, а бора на границе с глазурью.

6. Опытно-промышленное апробирование и внедрение глазурей.

Разработанные составы глазурей были сварены на Слонимском промкомбинате Минместпрома БССР. Результаты варки показали, что составы обладают хорошими варочными и выработочными свойствами. Опытные глазури апробованы в производстве художественной керамики бытового назначения по технологии ПО "Белхуджкерамика" в электрических туннельных печах. Глазурь наносили на керамические изделия, изготавливаемые из местных карбонатных легкоплавких, тугоплавких глин и масс на основе вторичного сырья, прошедших утильный обжиг (температура утильного обжига 840-850°C, поглощение черепка 14-2%, ТКЛР = (55-68) · 10⁻⁷ град⁻¹).

Разработанные глазури технологичны. Изделия имеют качественное покрытие (прозрачное и заглаженное), отвечающее требованиям ОСТ 21-52-82. Характеристики глазурей приведены в табл. 1.

Все глазури прошли промышленную апробацию, а состав №164, №153 и №221 внедрены в производство.

На составы №164, №221, №153, №81, №10/8 выданы авторские свидетельства, на состав №4/8 - положительное решение о выдаче авторского свидетельства.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ определены границы стеклования в сечениях с содержанием Na_2O 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0% при температуре $1400 \pm 20^\circ\text{C}$. Установлено, что области прозрачных стекол примыкают на диаграмме к бинарной линии $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, закономерно расширяясь с повышением содержания Na_2O в опытных стеклах.

2. Исследование кристаллизационной способности опытных стекол показало, что в системе имеются как некристаллизующиеся в широком интервале температур, так и кристаллизующиеся при термообработке стекла.

Установлено, что определяющим на устойчивость стекол к кристаллизации при постоянном содержании $\text{Na}_2\text{O} = 10\%$ является соотношение $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. При соотношении $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 3 и более стекла прозрачны, менее 3 - опалесцирующие и заглуженные.

3. Исследование зависимости физико-механических свойств и химической устойчивости стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от их химического состава позволило установить, что свойства опытных стекол определяются не только характеристиками входящих в их состав катионов, но и структурными особенностями сетки стекла.

Повышение содержания B_2O_3 при неизменном количестве Na_2O до соотношения $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3 \approx 1/3$ приводит к образованию $[\text{B}_2\text{O}_3]$ - группировок, обуславливающих снижение общей увязанности структурного каркаса стекла, что вызывает нелинейность изменения таких свойств стекол как температура размягчения, ТКЛР, микротвердость, вязкость и др.

Экспериментально установлено, что в зависимости от содержания Al_2O_3 стекла системы при содержании $\text{Na}_2\text{O} = 10\%$ делятся на две группы по характеру изменения физико-механических и химических свойств. Первая группа стекол с содержанием до 10% Al_2O_3 , вторая - с содержанием Al_2O_3 более 10%, где закономерности свойств претерпевают существенные изменения по сравнению с первой, что связано опережением алюминия из четверной координации в шестерную.

4. ИК-спектроскопическим исследованием структурных особенностей стекол системы установлено, что степень деполимеризации структурного каркаса их существенно образом зависит от соотношения $[\text{B}_2\text{O}_3]$ - и $[\text{B}_4\text{O}_4]$ - группировок в структуре стекла. С увеличением соотношения $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) > 3$ все большая доля B^{3+}

присутствует в стекле в тройной координации $[BO_3]$. Бор образует собственную тригональную структуру, что ослабляет общий каркас стекла, деполимеризует его сетку. Наличие трех- и четырехкоординированного бора в стеклах подтверждено методом ЭПР.

5. Электронно-микроскопическое исследование структуры стекол подтвердило наличие в них метастабильного расолаивания. Данная несмешиваемость, очевидно, возникает вследствие несовместимости кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]$ с борокислородными треугольниками $[BO_3]$. Характер ликвации в исследуемых стеклах-капельный и двухкаркасный в зависимости от содержания B_2O_3 .

6. Введение диоксида титана в состав оптимальных стекол системы в количестве от I до 10% сверх 100 изменяет физико-химические свойства и структуру стекол. Результаты дифференциально-термического анализа подтверждают выделение кристаллической фазы при введении 3% TiO_2 , а при содержании 7-10% TiO_2 наличие кристаллической фазы и ликвационных явлений в исследуемых стеклах.

Характерной особенностью влияния добавок TiO_2 на свойства стекол системы $Na_2O - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ является нелинейность изменения свойств в области концентрации до и после 3% TiO_2 , что свидетельствует о изменении координационного состояния титана. Методом комбинационного рассеяния установлено, что в стеклах с содержанием до 3% TiO_2 присутствует лишь четырехкоординированный титан, а выше 3% - титан присутствует в четырех- и пятикоординированном состоянии.

7. На основании экспериментальных данных установлена возможность синтеза в исследуемой системе прозрачных, а также глухеных добавками TiO_2 глазурей, отвечающих повышенным требованиям по термической и химической устойчивости. Определена положительная роль использования для синтеза прозрачных глазурей Sr , а также замены части Na_2O на K_2O в составе глазурных стекол.

8. Исследование контактной зоны "глазурь-керамика" позволило установить, что повышение термостойкости при соответствии ТКЛР стекла и керамики обеспечивается хорошо развитой контактной зоной как диффузионной, так и метаморфической. В хорошо развитой контактной зоне для покрытий на изделиях из местных легкоплавких и тугоплавких глин отмечено возрастание количеств ионов Sr^{2+} , Al^{3+} и B^{3+} по сравнению с глазурным слоем и керамической массой, причем диффузия кальция и алюминия наиболее активна на границе подглазурного слоя с керамикой, а бора - с глазурью.

9. Исследование свойств синтезированных глазурей позволило установить их пригодность для бытовой керамики с ТКЛР порядка $55 \cdot 10^{-7}$ - $70 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Разработанные глазури обладают ТКЛР в пределах $50,7 \cdot 10^{-7}$ - $60,3 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹; температурой наплавления 920-960⁰С, термостойкостью 220-260⁰С, высокой химической устойчивостью, отличаются стабильной прозрачностью, а глушенье - хорошей заглушенностью цвета слюдовой кости.

Исследования показали перспективность использования перлитов, стекловидная природа которых обеспечивает снижение температуры варки фритты и наплавления глазури. Перлит, благодаря своей активности как плавень, позволяет снизить количество вводимых в глазурные массы щелочных оксидов, повысить содержание Al_2O_3 и SiO_2 .

10. Прозрачные глазури №164, №159; глухая глазурь №221 внедрены в производство на ПО "Белхудожкерамика" Миннеспрома БССР с суммарным годовым экономическим эффектом 56,4 тыс.рублей. Глазурь №164 находится в стадии внедрения на Алма-Атинском заводе художественной керамики. Глазури №10/8, 4/8, 4/13 прошли промышленную апробацию и рекомендованы к внедрению в производство.

Решением Госкомитета по делам открытий и изобретений на глазури №164, №159, №81, №221 и №10/8 выданы авторские свидетельства №893913, №833639, №874688, №923984 и №1004285; на глазурь №4/8 получено положительное решение о выдаче авторского свидетельства.

Материалы диссертации докладывались на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БТИ имени С.М.Кирова (Минск, 1981, 1982 и 1983), на Всесоюзном совещании в г. Кемерово (1982), республиканской научно-технической конференции в г. Гомеле (1982).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Бобкова Н.М., Левицкий И.А., Милевская Р.Н. Прозрачные глазури повышенной химической и термической устойчивости. - Стекло и керамика, 1983, №5, с. 22-23.

2. Новые виды термически и химически устойчивых покрытий для бытовой керамики /Н.М. Бобкова, И.А. Левицкий, В.И. Русак, Р.Н. Милевская-Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство". Кемерово, 1982, с. 226.

3. Бобко: Г.М., Левицкий И.А. Синтез термически и химически устойчивых глазурей для бытовой керамики на основе недефицитных сырьевых материалов. - Тезисы докладов научно-технической конференции "Пути использования и экономии материальных ресурсов в народном хозяйстве", Минск, 1982, с.137-139.

4. Левицкий И.А., Русак В.И., Милевская Р.Н. 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 сб.: Стекло, стекла и силикаты, Минск: Высшая школа, 1982, вып. II, с.63-67.

5. Левицкий И.А., Русак В.И., Милевская Р.Н. Исследование физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с целью получения термически и химически устойчивых глазурей для бытовой керамики. - В сб.: Стекло, стекла и силикаты, Минск: Высшая школа, 1982, вып. I2, с.45-49

6. Левицкий И.А. Использование местного сырья и отходов производства для выпуска художественных изделий. - М.: ЦЕНТРИ ММП РСФСР, 1983, серия 2, вып. I, с.12-14.

Иван Адамович Левцкий

Термически и химически устойчивые глазури
для бытовой керамики

Подписано в печать 4.08.83г. АТ 16774 формат 60x84 1/16

Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1

Тираж 100 экз. Заказ 425 . Бесплатно.

Отпечатано на ротационной машине ордена Трудового Красного
Знамени технологического института имени С.М.Кирова
220630, Минск, Свердлова, 13