

ВЛИЯНИЕ ОКСИ АЛЮМИНИЯ НА БЕЛИЗНУ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

В последнее время встал вопрос о большой дефицитности циркониевых соединений в качестве сырья для промышленности строительных материалов. В связи с этим необходимы рекомендации по снижению в составах глазурей содержания ZrO_2 с сохранением высокой степени белизны и хорошего качества покрытия.

Глушащее действие двуокси циркония в циркониевых стеклах и глазурях обусловлено ограниченной растворимостью ZrO_2 в расплаве различных по составу стекол, а также их способностью вторично выкристаллизовываться из расплава при его охлаждении или образовывать с другими компонентами стекол новые кристаллические соединения. Степень заглушенности фритты находится в прямой зависимости от количества циркона, перешедшего в расплав и выкристаллизовавшегося из него в виде мелких, равномерно распределенных в стекле зерен. Остаточные зерна циркона, не перешедшие в расплав, заметного глушения не дают [1, 2].

Систематическое изучение заглушенности глазурных покрытий от состава свидетельствует о том, что наиболее глушенные глазури получаются на основе стекол, в состав которых входит предельное при данном соотношении компонентов количество циркония, способное встраиваться в структурную сетку стекла. С другой стороны, нами экспериментально установлено, что окись алюминия резко снижает степень растворимости циркониевых соединений [6]. Таким образом появляется реальная возможность получения хорошо заглушенных глазурей при пониженном содержании дефицитной ZrO_2 .

В отдельных работах отмечается положительное влияние окиси алюминия на белизну глазурных покрытий [1–5]. Однако систематического исследования зависимости глушения покрытий от состава, в том числе от содержания Al_2O_3 , в литературе не обнаружено.

Проведенное нами комплексное исследование опытных стекол в малоцелочной части системы $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ с привлечением методов РФА, ИКС и электронной микроскопии, а также изучение основных физико-химических свойств стекол в зависимости от содержания Al_2O_3 позволило проследить за структурными изменениями, происходящими в стекле при последовательном введении в его состав окиси алюминия. Установлено, что окись алюминия оказывает активное влияние на структуру опытных стекол непосредственно, принимая участие в построении структурной сетки стекла, и косвенно, — снижая степень растворимости соединений циркония.

Данные РФА и электронной микроскопии [6], а также исследований физико-химических свойств (рис. 1) свидетельствует о том, что первые добав-

ки окиси алюминия приводят к некоторой гомогенизации структуры стекла и закономерному увеличению показателей всех основных свойств, т.е. происходит определенное упрочнение структуры опытных стекол. Введение Al_2O_3 сверх оптимального (при данном соотношении компонентов) количества приводит к дефициту ионов-модификаторов, необходимых для перевода иона Zr^{4+} в шестерную координацию. Появляются группы $[ZrO_8]$, не встраивающиеся в общий алюмоборосиликатный каркас и обуславливающие появление кристаллической фазы-бадделейта. Относительная прочность связи ионов циркония в шестерной координации (0,41) выше, чем в восьмерной (0,28). Следовательно, группы $[ZrO_8]$ будут способствовать упрочнению структуры стекла в меньшей степени, чем $[ZrO_6]$. В результате изменяется ход кривых состав-свойство, на которых появляется характерный перегиб. Точка перегиба соответствует переходу от прозрачных к глухим стеклам, т.е. появлению в структуре стекла кристаллических включений.

Таким образом, экспериментально установлено, что Al_2O_3 снижает предельное количество цирконя, способного перейти в расплав. В результате появляется возможность снижения в составе глазурного стекла количества ZrO_2 при сохранении высокой степени глушения. Для подробного исследования этой возможности нами синтезированы три серии глазурных покрытий при постоянном содержании двуокиси циркония 2,5; 5,0 и 7,5 мол. % и последовательном изменении содержания окиси алюминия от 0 до 10 мол. % сверх 100%.

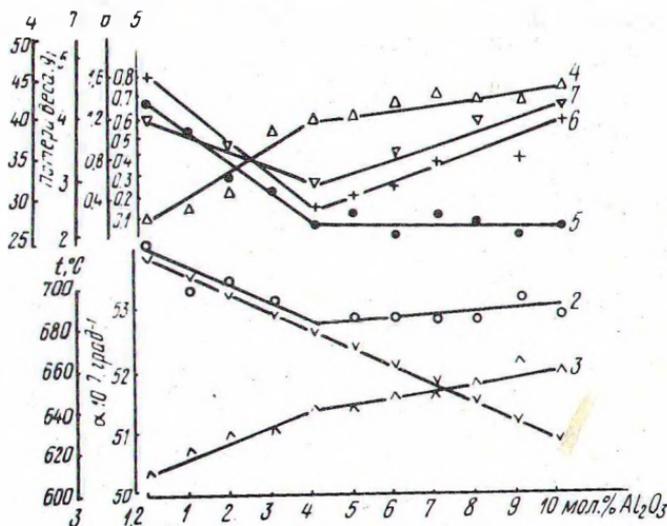


Рис. 1. Зависимость физико-химических свойств опытных стекол от содержания окиси алюминия:

- 1 — расчетный КТР; 2 — экспериментальные значения КТР;
- 3 — dilatометрическая температура размягчения; 4 — микротвердость; 5 — водостойчивость; 6 — кислотостойчивость; 7 — щелочестойчивость.

Al_2O_3 6–10 мол. %. На рис. 2 представлены рентгенограммы глазурей этой серии. Если составы с содержанием 0–2 мол. % Al_2O_3 рентгеноаморфны, то для глазурей с 3–5 мол. % Al_2O_3 в качестве кристаллической фазы зафиксирован циркон (ZrSiO_4). Начиная с состава с 4 мол. % Al_2O_3 наблюдаются появление и рост кристаллизационных пиков ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной модификации за счет снижения интенсивности пиков ZrSiO_4 . В составе с 7 мол. % Al_2O_3 циркон вообще исчезает и остаются лишь бадделейт и тетрагональная модификация ZrO_2 . Выделение в качестве кристаллической фазы бадделейта способствует глушению, так как он в большей степени склонен к образованию мелких кристаллов, чем циркон, и обладает более высоким показателем преломления. Этим и объясняется максимальное глушение составов с содержанием окиси алюминия 6–8 мол. %.

Окись алюминия, введенная в состав глазурного стекла сверх оптимального количества, вызывает некоторое снижение глушения, что, вероятно, связано с интенсивным нарастанием вязкости. Это согласуется с данными З.А.Носовой [1, 2] о том, что хорошо заглушенные глазури могут быть получены в определенном интервале вязкости $9 \cdot 10^3$ – $14 \cdot 10^3$ пуаз. На рентгенограммах покрытий с содержанием Al_2O_3 сверх оптимального количества (8 мол. %) наблюдается некоторое снижение кристаллизационных пиков. Кроме того, чрезмерное увеличение содержания алюминия приводит к снижению качества покрытия.

В результате исследования были синтезированы глазурные покрытия высокой степени белизны при сокращении содержания дефицитной ZrO_2 до 2,5 мол. %.

Л и т е р а т у р а

1. Н о с о в а З.А. Циркониевые глазури. — М., 1973. 2. Н о с о в а З.А. Циркониевые глазури для строительной керамики. — Тр. НИИСтройкерамика, 1967, вып. 27. 3. Б е л е в Г.И., Б а р и н о в Ю.Д. Глушение цирконом легкоплавких фритт. — В кн.: Глазури: их производство и применение. Рига, 1964. 4. В а р г и н В.В., Х е й ф е ц В.С. Зависимость некоторых свойств циркониевых эмалей от их состава. — В кн.: Эмаль и эмалирование металлов. — Л., 1967. 5. Б е л я е в Г.И., Б а р и н о в Ю.Д. Применение циркония и его соединений в промышленности. — Изв. АН УССР. Киев, 1962. 6. Б о б к о в а Н.М., Г о р о д е ц к а я О.Г., Я н к о в с к а я С.А. Влияние Al_2O_3 на кристаллизацию и степень глушения циркониевых стекол и глазурей. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1979.