

Разработанные составы глазурей с матовой поверхностью № 7 и 8 (см. табл. 1) защищены авторским свидетельством [3]. Глазури имеют хороший разлив, обладают высокими кроющей способностью и термостойкостью. Потери при истирании глазури составляют $0,05 \text{ г/см}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйдук Ю.Я. Скоростные методы контроля качества глазури и глазурных покрытий. — Стекло и керамика, 1962, № 3, с. 32–35. 2. Сахаров Н.А., Голлик Е.М. Матовые и блестящие цветные покрытия для шлакоситаллов. — В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 191–195. 3. А.с. № 626057 (СССР). Глазури/Н.М. Бобкова, Ж.С. Тижовка, О.Г. Городецкая и др. — Оpubл. в Б.И., 1978, № 36.

УДК 666.11.01:541.6 :666.295.2

И.А. ЛЕВИЦКИЙ (БелКТИМП),
~ В.И. РУСАК, канд. техн. наук (БТИ),
Р.Н. МИЛЕВСКАЯ (БелКТИМП)

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 ПРОЗРАЧНЫХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ БЫТОВОЙ КЕРАМИКИ*

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в зависимости от их составов. Данные литературы [1–4] свидетельствуют о возможности получения таких глазурей в выбранной системе.

Как показали выполненные нами исследования стеклообразования и расчет термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при содержании 10 мол. % Na_2O , в области концентрации SiO_2 75–30 мол. % получены устойчивые к кристаллизации в интервале температур 950–1100 °С стекла, обладающие низкой температурой начала размягчения (640–420 °С) и относительно небольшими значениями ТКЛР $(46,6-62,2) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Эти составы представляют интерес с точки зрения разработки на их основе покрытий для бытовой керамики, отвечающих указанным выше требованиям.

В указанной области были изучены ТКЛР, температура начала размягчения, плотность, микротвердость, химическая устойчивость стекол в зависимости от их химического состава.

Значение ТКЛР исследуемой области, как видно из рис. 1, уменьшается от 62,2 до $46,6 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ с повышением содержания в составах Al_2O_3 от 2,5 до 17,5 мол. %. B_2O_3 вызывает также существенное снижение ТКЛР.

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

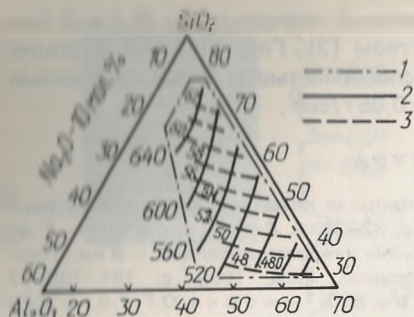


Рис. 1. Зависимость температуры начала размягчения и ТКЛР стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от состава: 1 — область изученных составов; 2 — температура начала размягчения; 3 — ТКЛР.

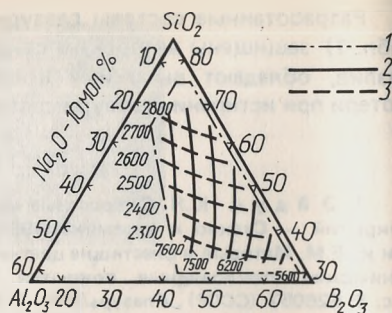


Рис. 2. Зависимость плотности и микротвердости стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от состава: 1 — область изученных составов; 2 — микротвердость; 3 — плотность.

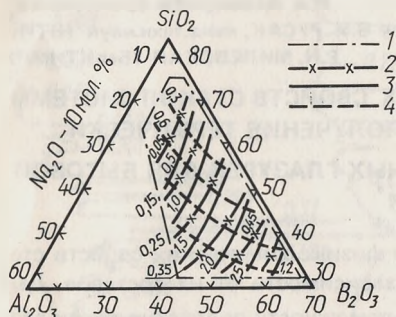


Рис. 3. Зависимость химической устойчивости (водостойкости, щелоче- и кислотостойкости) стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от состава: 1 — область изученных составов; 2 — водостойкость; 3 — щелочестойкость; 4 — кислотостойкость.

Известно, что оксид кремния в сложных алюмоборатных системах незначительно влияет на изменение ТКЛР, но при содержании свыше 50 мол. % влияние его становится ощутимым.

Для стекол с концентрацией оксида Al до 10 мол. % наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений ТКЛР в пределах ошибки эксперимента, составляющей 1–2 %. При концентрации Al_2O_3 свыше 10 мол. % расхождение между расчетными и экспериментальными данными превышает ошибку эксперимента (см. рис. 4). Несовпадение экспериментальных и расчетных значений ТКЛР, по-видимому, связано со структурными изменениями, происходящими в опытных стеклах.

В связи со сравнительно небольшими значениями ТКЛР опытных стекол у последних можно ожидать повышенные значения термостойкости.

В зависимости от химического состава величина температуры начала размягчения исследуемой системы (см. рис. 1) колеблется от 640 до 380 °C. Установлено, что температура начала размягчения (T_f) растет с увеличением в составах опытных стекол содержания SiO_2 и частично Al_2O_3 при его содержании до 10 мол. % и снижается при повышении концентрации B_2O_3 , что на-

ходится в прямой зависимости от прочности связей между ионами. С повышением содержания SiO_2 увеличивается степень полимеризации структурного каркаса и тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Это также способствует повышению стойкости стекла к разруляющему действию температурного поля. При увеличении содержания Al_2O_3 свыше 10 мол. % на кривой зависимости дилатметрической температуры размягчения от содержания Al_2O_3 наблюдается перегиб, что также свидетельствует о структурных изменениях в стекле.

Как показали исследования, величина плотности исследуемых стекол находится в пределах $2,4\text{--}2,8 \cdot 10^3$ кг/м³, незначительно возрастая с увеличением содержания в опытных составах SiO_2 и Al_2O_3 и падая с увеличением B_2O_3 (рис. 2). Последнее объясняется более высокой атомной массой кремния (28,09) и алюминия (26,98) в сравнении с бором (10,81). Но и на кривой плотности проявляется изгиб в области концентрации Al_2O_3 10 мол. %.

Увеличение плотности опытных стекол с повышением содержания SiO_2 проявляется наиболее ощутимо при небольших концентрациях Al_2O_3 (порядка 2,5–10 мол. %). В стеклах с высокой концентрацией Al_2O_3 рост содержания SiO_2 практически не влияет на плотность опытных стекол. Это так-

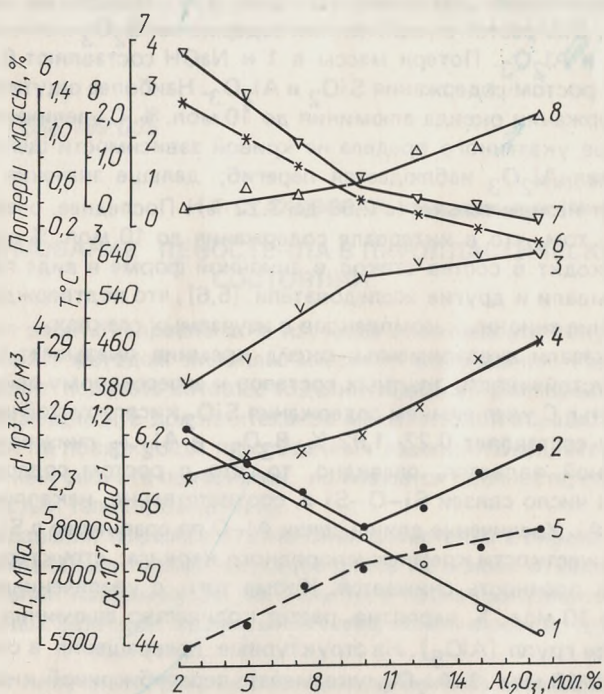


Рис. 4. Зависимость физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от содержания оксида алюминия:
 1 — расчетный ТКЛР; 2 — экспериментальное значение ТКЛР; 3 — температура размягчения; 4 — плотность; 5 — микротвердость; 6 — водоустойчивость; 7 — щелочустойчивость; 8 — кислотоустойчивость.

же, по-видимому, связано со структурными особенностями стекол, содержащих Al_2O_3 : увеличение его содержания выше 10 мол. %, по всей вероятности, ведет к образованию групп $[AlO_6]$, что способствует повышению плотности упаковки в структуре стекла, уменьшая количество пустот в кислородной сетке.

Как видно из рис. 2, микротвердость опытных стекол с увеличением в их составе содержания SiO_2 от 30 до 75 мол. % и Al_2O_3 от 2,5 до 17,0 мол. % возрастает от 5500 до 7800 МПа. На кривой зависимости микротвердости от содержания оксида алюминия при его содержании 10 мол. % наблюдается перегиб, свидетельствующий о структурных изменениях в стекле. Это позволяет полагать, что микротвердость опытных стекол определяется состоянием и прочностью химических связей между составляющими в стекле. С увеличением суммарной степени ковалентности связей при повышении содержания оксидов SiO_2 и Al_2O_3 микротвердость стекол увеличивается. Этому способствует также высокая валентность и малый ионный радиус катионов Si^{4+} ; Al^{3+} ; B^{3+} , создающих сравнительно прочные ковалентные связи с кислородом.

Экспериментальные данные показывают, что опытные стекла обладают высокой химической устойчивостью (рис. 3,4). Потеря их массы в воде 0,03–1,35 %. Она растет с увеличением содержания B_2O_3 и снижением содержания SiO_2 и Al_2O_3 . Потери массы в 1 н NaOH составляют 0,42–3,33 % и снижаются с ростом содержания SiO_2 и Al_2O_3 . Наиболее ощутимо это снижение при содержании оксида алюминия до 10 мол. %. С увеличением содержания его выше указанного предела на кривой зависимости щелочестойкости от содержания Al_2O_3 наблюдается перегиб; дальше значения щелочестойкости падают незначительно (с 2,98 до 3,22 %). Последнее, очевидно, свидетельствует о том, что в интервале содержания до 10 мол. % основная часть алюминия входит в состав стекол в анионной форме в виде групп $[AlO_4]$. На это указывали и другие исследователи [5,6], что подтверждает повышенное содержание анионных комплексов в изучаемых стеклах.

Как показали эксперименты, оксид кремния оказывает существенное влияние на устойчивость опытных составов к агрессивному действию 1 % соляной кислоты. С увеличением содержания SiO_2 кислотоустойчивость стекол возрастает и составляет 0,22–1,92 %. B_2O_3 и Al_2O_3 снижают этот показатель. Причиной является, очевидно, то, что с ростом содержания Al_2O_3 уменьшается число связей $Si-O-Si$ и, соответственно, накапливаются связи типа $Si-O-Al$. Увеличение длины связи $Al-O$ по сравнению с $Si-O$ вызывает уменьшение жесткости кремнекислородного каркаса; структурные связи ослабляются и прочность снижается. Кроме того, с увеличением содержания Al_2O_3 выше 10 мол. %, вероятно, растет количество алюминия в катионной форме в виде групп $[AlO_6]$. На структурные превращения в стеклах, содержащих более 10 мол. % Al_2O_3 , указывает перегиб кривой кислотоустойчивости.

В исследуемых составах в области концентрации Al_2O_3 10 мол. % четко проявляется перегиб на кривых состав–свойства, обусловленный, как подтверждают все полученные данные, переходом алюминия с четвертой координации в шестерную.

Проведенные исследования физико-химических свойств стекол от их составов позволили предположить, что в изученной области составов возможен синтез прозрачных глазурных покрытий, обладающих повышенными показателями физико-механических и термических характеристик, что и было подтверждено разработкой составов глазурных стекол с высокой термостойкостью и химической устойчивостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Устранение образования вторичных фаз в прозрачных алюмоборосиликатных глазурях/А.П. Раман, У.Я. Седмалис, Ю.Я. Эйдук, Д.А. Краге. — В сб.: Неорганические стекла, покрытия и мат-лы. Рига, 1974, вып. 1, с. 131—140. 2. Легкоплавкие стеклообразные покрытия на основе термостойких стекол/С.К. Душаускас-Дуж, Г.П. Седмале, Ю.Я. Эйдук и др. — Изв. АН Латв. ССР. Сер. химическая, 1965, № 4, с. 401—407. 3. А.с. № 416324 (СССР). Глазурь /А.П. Раман, А.К. Билькене, Д.А. Краге и др. — Оpubл. в Б.И., 1974, № 7. 4. Опыт разработки и внедрения алюмоборосиликатных глазурей для бальзамных кувшинов/А.П. Раман, И.П. Порман, В.Э. Швинка, Ю.Я. Эйдук. — В сб.: Химическая технология и химия. Рига, 1977, вып. 4, с. 70—77. 5. Влияние соотношения $\text{В}_2\text{О}_3\text{:R}_2\text{О}$ в щелочеборосиликатных стеклах на их химические свойства в связи с изменением структуры/С.П. Жданов, Л.С. Ястребова, Е.В. Коромальди, Л.А. Александрова. — В сб.: Стеклообразное состояние: Тр. Пятого всесоюз. совещ. Л., 1971, с. 302—306. 6. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5—12.

УДК 666.189.3:666.189.005

А.И. ТРИГУБОВИЧ,

Н.Э. СТАХОВСКАЯ, канд. техн. наук (Минск, НИИСМ)

ФОРМОВАНИЕ ПЕНОСТЕКЛА В ПИРОПЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Настоящая работа направлена на изучение возможности получения изделий из пеностекла методом пиропластического формования. Решение этого вопроса позволит получать готовые изделия заданных размеров и конфигурации, не нуждающиеся в дополнительной механической обработке. Наличие плотной корки на поверхности прессованных изделий повышает ряд ценных эксплуатационных свойств пеностекла; повышается прочность, снижается паропроницаемость и теплопроводность.

Для исследования процесса формования пеностекла в пиропластическом состоянии применялись пенообразующая смесь на основе отходов сортовой посуды с удельной поверхностью $4000 \text{ см}^2/\text{г}$, а также гранулированное пеностекло различных фракций, полученное путем вспенивания во вращающейся печи.

Шихту для получения гранулированного пеностекла готовили из боя сортового стекла Борисовского хрустального завода, содержащего SiO_2 — 73,01; Fe_2O_3 — 0,05; Al_2O_3 — 1,23; MgO — 3,50; CaO — 4,12; Na_2O — 13,50; K_2O — 2,00; SO_3 — 0,40 (% по массе). В качестве пенообразователя использовали сажу, мел или доломит.