

концентрации MoO_3 . Повышение температуры размягчения характерно для составов, имеющих нижний предел кристаллизации 545–575 °С, и свидетельствует, по-видимому, о структурных изменениях, происходящих в стеклах при нагреве образцов.

При введении V_2O_5 вместо CdO с постоянным содержанием MoO_3 характер изменения температуры размягчения и ТКЛР существенно меняется (рис. 4). С увеличением содержания V_2O_5 в стекле от 20 до 45 мол. % температура размягчения повышается, а ТКЛР — понижается. При дальнейшем росте V_2O_5 происходит обратное. Для объяснения такой зависимости, по-видимому, потребуются дополнительные исследования.

Таким образом, установлено, что в изученной системе стекла по $T_{\text{нр}}$ и ТКЛР удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для резистивных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резистивные пасты на основе окислов тугоплавких металлов. — Зарубежная электронная техника, 1974, № 7, с. 12–14.
2. Петцольд А. Эмаль. — М., 1958.
3. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1974.
4. Мирошниченко О.Я., Дорошенко В.П. Физико-химические свойства борно-молибденовых систем, содержащих CuO , MnO , ZnO , CdO , V_2O_5 . — В сб.: Проблемы развития металлургической промышленности. Запорожье, 1971, с. 184–187.
5. Мирошниченко О.Я., Дорошенко В.П. Изучение стеклообразования и свойств борно-молибденовых стекол, содержащих окислы щелочных и щелочно-земельных элементов. — Украинск. хим. журнал. Киев, 1971, т. 37, с. 1280–1284.
6. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М., 1970.

УДК 666.295

А.А. СТЕПАНЧУК, С.А. ГАЙЛЕВИЧ (БТИ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЛУШЕНЫХ ГЛАЗУРЕЙ*

Несмотря на большое разнообразие разработанных и применяемых в настоящее время глазурей для строительной керамики, практически все они характеризуются содержанием в своем составе специальных глушителей (соединения фтора, циркония, цинка и др.), являющихся токсичным или дефицитным сырьем.

Глушение стекол и покрытий на их основе методом ликвации является наиболее перспективным, поскольку дает возможность регулировать степень глушения, обеспечивает получение гладкой блестящей поверхности, лишенной дефектов, позволяет добиться высокой термостойкости изделий, обусловленной меньшим количеством оксидов щелочных металлов, а также отказаться от применения специальных глушителей [1].

В ряде работ указывается на возможность получения таких глушенных покрытий. Однако широкого распространения эти работы не получили из-за узкой температурной области устойчивого развития ликвационных явлений.

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

Нами выполнено исследование по использованию явления жидкофазового разделения стекол с целью получения заглушенных покрытий для фасадной керамики. В качестве основы нами выбраны системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Ba}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которые можно рассматривать как состоящие из ряда частных систем, имеющих обширные области стабильной и метастабильной ликвации.

Исследование стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, проведенное нами ранее [2], показало, что в ней образуется широкая область ликвирующих стекол, увеличивающаяся с повышением содержания B_2O_3 и уменьшением Na_2O .

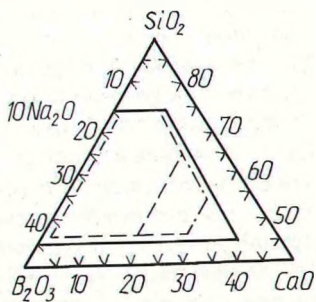
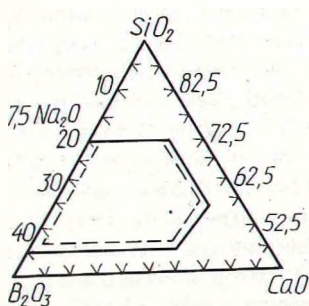
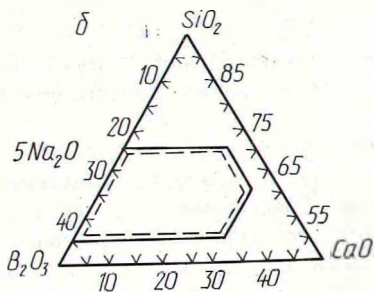
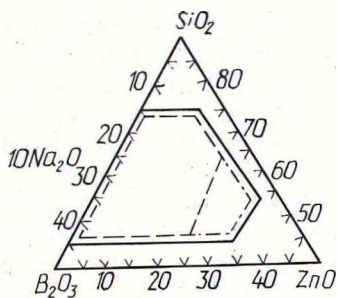
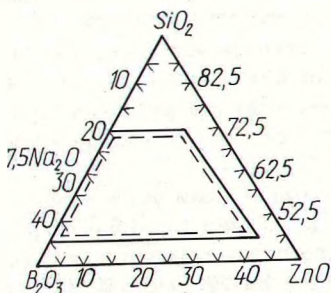
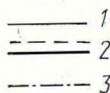
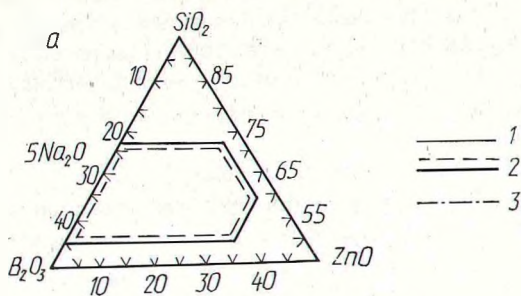
Для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ характерны те же закономерности, что и для цинксодержащей системы. В кальциевой же системе область заглушенных и опалесцирующих стекол значительно меньше.

Электронно-микроскопическое исследование исходных глушенных стекол четко выявило наличие в них метастабильного расслаивания. Наличие именно ликвационных явлений подтверждается рентгеноструктурным анализом, проведенным для стекол обеих систем. РФА не обнаруживает в них никаких кристаллических фаз.

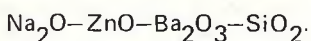
С помощью электронной микроскопии нами установлено, что области ликвирующих стекол в сечениях с содержанием Na_2O 5 и 7,5 мол. % в обеих системах совпадают с областью исследованных стекол, что соответствует следующему содержанию оксидов: SiO_2 45–72,5 мол. %; B_2O_3 5–50; ZnO 0–35; CaO 0–30 мол. %. В сечении с содержанием Na_2O 10 мол. % в цинксодержащей системе область ликвирующих стекол также совпадает с областью изученных составов, а в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ она значительно меньше. При содержании CaO более 25 мол. % стекла однородны и не ликвируют даже после термообработки. Граница области ликвирующих составов показана на рис. 1, а и б.

Ликвация в опытных стеклах формируется как капельного, так и двухкаркасного типа. При содержании B_2O_3 до 25 мол. % ликвация капельная, свыше 25 мол. % — двухкаркасная. Следует отметить, что цинковые стекла проявляют большую склонность к расслоению, чем кальциевые того же состава. Согласно работам Ф.Я. Галахова с сотрудниками [3], основная причина возникновения ликвации в окисных системах заключается в электростатическом силовом взаимодействии между ионами расплава и связанным с ним стремлением катионов-модификаторов и катионов-стеклообразователей окружить себя анионами кислорода в соответствии с координационными числами, обусловленными кристаллохимическими требованиями. При этом, чем больше сила поля катиона-модификатора, тем сильнее проявляется тенденция к ликвации. Сила поля катиона Zn^{+2} $z/r^2 - 3,63$, а $\text{Ca}^{+2} - 2,04$ (где z — валентность, r — ионный радиус). Поэтому в цинковой системе область заглушенных и опалесцирующих стекол шире, чем в кальциевой.

По аналогии с известными литературными данными [5] можно полагать, что матрица состоит преимущественно из кремнекислородного каркаса с очень малым количеством Na_2O и B_2O_3 . Вторая фаза состоит из натриево-боратных комплексов, и в нее входит практически весь ZnO или CaO_4 [4].

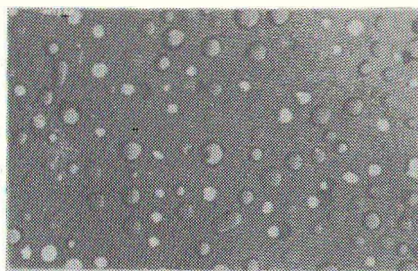


При помощи электронного микроскопа было изучено изменение структуры стекол при термообработке. При выдержке опытных стекол в течение 5 ч при температуре 500 °С никаких заметных изменений не происходило. При термообработке при более высоких температурах (600, 700, 800, 900 °С) наблюдается укрупнение капель; их размеры могут достигать более 2–3 мкм в диаметре. Максимальный рост капель происходит в том случае, когда после длительной выдержки в печи образец охлаждается не сразу, а постепенно, вместе с печью. Эти явления наблюдались для обеих систем. На рис. 2 показан рост капель вследствие термообработки при различных температурах стекла сечения с 5 мол. % Na_2O в системе

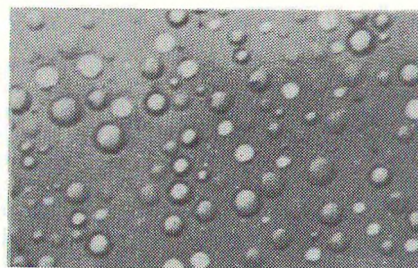


Исследование физико-химических свойств опытных стекол (температурного коэффициента линейного расширения, температуры начала размягчения, химической устойчивости по отношению к воде и т.д.) подтвердило пригодность этих стекол в качестве исходных с целью синтеза на их основе глазурей для строительной керамики.

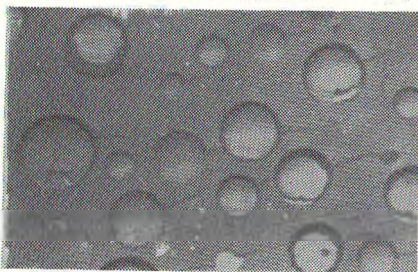
Промышленная апробация показала, что разработанные глазури технологичны, а керамические плитки имеют качественное глазурное покрытие, хорошую заглушенность и отвечают требованиям действующего стандарта.



Исх.



700 °С



800 °С

1 мкм

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекла сечения с 5 мол. % Na_2O системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, подвергнутого термообработке при различных температурах.

Рис. 1. Области ликвирующих стекол в системах: $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (а) и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (б).

1 — граница области изученных составов; 2 — граница области составов, ликвирующих при отливке стекла на плиту; 3 — граница области составов, ликвирующих в результате термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. — Л., 1978, с. 91—128.
2. Степанчук А.А., Борис Е.А., Корсак Т.В. Исследование стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1981, вып. 10, с. 26—30.
3. Галахов Ф.Я., Варшал Б.Г. О причинах ликвации в простых силикатных системах. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 6—10.
4. Гречаник Л.А., Бальская Л.А. Свойства расслаивающихся стекол в системе $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Na}_2\text{O}$. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 93—96.
5. Charles R.J. Phase separation in Borosilicate glasses. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, N 11, p. 559—563.

УДК 666.11.01:543

С.А. ГАЙЛЕВИЧ, канд.техн.наук (БТИ)

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СТЕКЛАХ Zn-СОДЕРЖАЩЕЙ БОРОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Ba}_2\text{O}_3-\text{ZnO}_2-\text{SiO}_2$ исследовалась с целью синтеза на ее основе матовых глазурей для фасадной керамики. Поэтому изучение поведения стекол при воздействии температуры, структурных изменений представляет интерес как научный, так и практический. С этой целью опытные стекла 4—3, 4—10, 4—18 и 4—25 с содержанием ZnO соответственно 5, 15, 25 и 35 мол. % сечения 4 с содержанием 15 мол. % B_2O_3 подвергались одностадийной термической обработке в области температур 750—1000 °С.

Оксид цинка в составы стекол вводился вместо SiO_2 .

Как было установлено ранее [1], структура исходных стекол неоднородна и характеризуется наличием ликвационных капель. Результаты исследования термообработанных стекол 4—3 и 4—18 методом электронной микроскопии представлены на рис. 1—2. Как видно из электронно-микроскопических снимков, начальный этап термообработки опытных стекол при температуре 750 °С не приводит к ощутимым структурным изменениям. Образцы термообработанных стекол, как и исходные, сохраняют микронеоднородное строение ликвационного характера. Количество капельной фазы увеличивается по мере увеличения содержания ZnO в стеклах. Отсутствие пиков кристаллической фазы на рентгенограммах образцов стекол (рис. 3—4) свидетельствует о стеклообразной природе микронеоднородностей. При содержании ZnO в составах стекол более 15 мол. % капли сливаются друг с другом с образованием двух непрерывных фаз (см. рис. 2).

Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к изменению структуры стекла. На электронно-микроскопических снимках стекол 4—3 прослеживается усиление ликвационных процессов. Отсутствие кристаллизации указанных стекол свидетельствует о прочном вхождении циркония в этих составах в структурную сетку стекла в виде групп (ZrO_6), что обуславливает высокую степень связности кремнекислородного каркаса. Снижение

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