

666  
А 76

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

На правах рукописи

АЛАНОВИЧ ЗИНАИДА ВАСИЛЬЕВНА

УДК 666.295.01:666.646

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГЛАЗУРИ  
С Пониженной температурой обжига  
для строительной керамики

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1983

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова.

Научный руководитель - заслуженный деятель науки и техники БССР, доктор технических наук, профессор БОБКОВА НИЧЕЛЬ МИРОНОВНА.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор ДЕМИДОВИЧ БОРИС КОНСТАНТИНОВИЧ (Минский научно-исследовательский институт строительных материалов); кандидат технических наук, старший научный сотрудник ГОРОДЕЦКАЯ ОЛЬГА ГРИГОРЬЕВНА (Белорусский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт).

Ведущая организация - Рижский политехнический институт

Защита состоится "10" января 1984 г. в 14 часов на заседании Специализированного Совета К.056.01.04 в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова по адресу: 220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13-а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан " 5 " декабря 1983 г.

Ученый секретарь  
Специализированного Совета,  
кандидат технических наук,  
доцент

Е.М.ДЯТЛОВА



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из основных направлений развития керамической промышленности в одиннадцатой пятилетке является существенный прирост производства отделочных материалов.

Увеличение выпуска и расширение ассортимента продукции осуществляется за счет технического перевооружения предприятий с внедрением поточно-конвейерных линий со шелевыми роликовыми и сетчатыми печами, в которых глазурный обжиг осуществляется за 25-30 минут, вместо многочасового обжига в туннельных печах.

Наряду с этим, главной тенденцией совершенствования керамического производства является снижение температуры обжига при малой продолжительности его.

Применяемые в промышленности составы легкоплавких глазурей имеют в основном температуру политого обжига 930-980°C. Снижение температуры до 850-900°C позволит значительно уменьшить затраты энергии на технологический процесс, удлинить сроки службы металлических роликов, сетчатых конвейеров и печных агрегатов. Низкая температура обжига позволяет значительно разнообразить окраску цветных плиток, применять более дешевые красители и получать насыщенные цвета покрытий.

Кроме того, существует ряд нерешенных задач, не связанных с ускорением обжига. К таковым относятся, исключение токсичных и дефицитных компонентов из состава покрытий, а также создание глазурей, применение которых обеспечило бы выпуск качественной продукции при экономном расходовании сырьевых материалов и использовании местных глин, придающих в ряде случаев темную окраску керамике.

Цель работы. Исследование стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  и разработка на их основе легкоплавких глушенных белых и цветных глазурей для строительной керамики, выпускаемой в БССР по технологии со скоростными режимами обжига. Работа выполнялась по заданию ПО "Минскстройматериалы" согласно республиканской комплексной программе 55.03р и решала задачу получения покрытий с пониженной температурой обжига как для свстложущегося, так и для темножущегося черепка, полученного на основе местных глин,

В работе решались следующие задачи:

БИБЛИОТЕКА ВТИ  
им. С. М. КАРЛОВА

- изучить стеклообразование и кристаллизационную способность стекол в системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  в области составов, определенной расчетным путем;

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

- исследовать структурные особенности стекол системы и выявить взаимосвязь их со свойствами;

- изучить влияние термообработки на свойства и структуру стекол;

- разработать составы легкоплавких низкотемпературных глазурей для скоростных режимов обжига;

- изучить механизм глушения синтезированных глазурей;

- исследовать свойства и структуру опытных глазурей;

- провести промышленное апробирование разработанных глазурей и дать рекомендации по их применению в промышленности.

#### Научные результаты и новизна работы

Систематически исследована кальциевоборосиликатная система с небольшими добавками  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  в области составов, отвечающих заранее заданным свойствам и установленным методом математического планирования.

Установлено, что все опытные стекла относятся к слабокристаллизующимся при температурах 600-850°C. Выявлено определяющее влияние соотношения оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  на физико-химические свойства стекол и дана структурная интерпретация нелинейного изменения свойств стекол.

Установлено наличие четко выраженного ликвационного разделения в стеклах системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  с содержанием  $Al_2O_3$  5 % и ослабление или полное исчезновение ликвации в стеклах с повышением  $Al_2O_3$  до 7,5 %.

Выявлена особенность координационного перехода  $[BO_3] \rightarrow [BO_4]$  в кальциевоборосиликатных стеклах по сравнению с натриевоборосиликатными, характеризующаяся тем, что даже при значительном превышении содержания  $CaO$  над  $B_2O_3$  полный переход  $[BO_3]$  в  $[BO_4]$  не происходит.

Определена многостадийность формирования глушителя в глазурях. Установлено, что интенсивное глушение разработанных глазурей достигается за счет совместного влияния процессов ликвации и кристаллизации, что позволило получить хорошо заглушенные покрытия при введении незначительных количеств глушителя (2,5-5 %).



Разработаны составы легкоплавких глухих блестящих глазурей для светло- и темножущегося черепка с пониженными температурами обжига - 850-900°C.

Практическая ценность. Разработаны составы легкоплавких глухих глазурей (I/I; I7/2; I3/I), имеющие невысокую температуру обжига - 850-900°C.

Глазурь I/I внедрена в производство с выпуском промышленной партии изделий. Экономический эффект - 67 тыс.руб. в год при объеме производства 700 тыс.м<sup>2</sup>.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на 4 научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БТИ 1980-1983 г.г., на XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций (Вильнюс, 1981 г.), на Всесоюзном совещании по неорганическим жаростойким материалам, их применению и внедрению в народном хозяйстве (Кемерово, 1982 г.), на конференции молодых ученых "Проблемы химической технологии, структурообразования и свойств современных строительных материалов" (Киев, 1983 г.). По теме диссертации опубликовано 3 работы, получено одно авторское свидетельство и дв. положительных решения о выдаче авторских свидетельств.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы и экспериментальной части, включающей 5 разделов, описания опытно-промышленного апробирования синтезированных глазурей, основных выводов и приложений. Содержание работы изложено на 146 страницах машинописного текста, ~~57~~ 57 рисунков, 26 таблиц. Список использованной литературы включает 185 наименований.

#### Содержание работы

В аналитическом обзоре литературы рассмотрено состояние вопроса в области исследований и получения легкоплавких глухих глазурей для строительной керамики с температурами полнотого обжига, не превышающими 1000°C. Среди известных составов таких глазурей выделены 4 группы:

- 1) циркон-содержащие глазури;
- 2) фосфор-содержащие глазури;
- 3) глазури ликвидационного типа;
- 4) глазури на основе недефицитного сырья.

Особенно подробно рассмотрена самая обширная группа циркониевых глазурей.

Отдельно представлены и проанализированы составы легко-

плавких борноциркониевых глазурей, используемых в промышленности.

В связи с тем, что в литературе отсутствуют данные о систематическом исследовании шестикомпонентной системы  $Na_2O - CaO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ , являющейся наиболее перспективной с точки зрения получения низкотемпературных глазурей, приведены сведения об исследованиях в некоторых частных системах, входящих в нее.

Исходя из анализа обзора литературы обоснованы цели и задачи исследования.

## Экспериментальная часть

### I. Методы исследования

Синтез опытных стекол производился путем сплавления шихт, приготовленных из реактивов квалификации "ч" и "чда" и обогащенного кварцевого песка. Стекла варились в газовой печи при температуре  $1350^{\circ}C$  с экспозицией при максимальной температуре в течение 2-х часов. Выработка стекломассы производилась путем отливки на металлическую плиту, а также гранулированием в холодной воде.

Кристаллизационная способность стекол изучалась после термообработки в градиентной печи в интервале температур  $600-1000^{\circ}C$  с выдержкой стекол в печи на лодочке в течение I часа.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол и глазурей измерялся dilatометрическим методом в интервале  $20-400^{\circ}C$  в соответствии с ГОСТ 10978-69.

Температура начала размягчения определялась dilatометрическим методом, а также методом погружения стержня в стекло под нагрузкой 100 г. Положение стержня фиксировалось индикатором часового типа с ценой деления 0,01 мм.

Плотность измерялась методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 9553-74).

Микротвердость определялась на микротвердомере ПМТ-3. О микротвердости судили по размерам диагонали отпечатка, получаемого при вдавливании в образец квадратной алмазной пирамиды с углом между гранями  $136^{\circ}$  под нагрузкой 100 г.

Дериватограммы стекол и глазурей снимались в интервале  $20-1000^{\circ}C$  на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрден.

Электронно-микроскопическое исследование структуры стекол и глазурных покрытий проводили на электронном микроскопе УЭМБ-

100К методом платиноугольных реплик.

Рентгенофазовый анализ стекол и глазурных покрытий на керамике выполнялся на установках УРС-50 и ДРОН-2.

ИК-спектры поглощения стекол и глазурей в области 400-1700  $\text{см}^{-1}$  сняты на 2-лучевом спектрофотометре ИР-20.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре РЭ-1306 при чувствительности  $5 \cdot 10^{10}$  спин/э, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Образцы стекол облучались  $\gamma$ -радиацией ( $\text{Co}^{60}$ ) при 300 К до дозы 258 Грэй ( $10^6 \text{Р}$ ). Для определения  $g$ -фактора использовался  $\alpha$ -децил- $\beta$ -пикрилгидразил.

Температуры спекания, начала и конца интервала обжига, оптимального обжига определялись с помощью метода, разработанного в НИИ.

Растекаемость глазурей определялась по методу, разработанному НИИСТО для эмалей.

Смачивающая способность оценивалась по величине краевого угла смачивания  $\theta$ . Измерение производилось при помощи горизонтальною микроскопа (МГ), с ценой деления угломерной шкалы гониометрического окуляра  $1^\circ$ .

Термическая стойкость определялась по ГОСТу 6141-82.

Коэффициенты диффузного и зеркального отражения определялись на фотоблескомере ФБ-2.

Химическая устойчивость стекол к воде определялась по ГОСТу 473.1-72.

## 2. Стеклообразование и кристаллизация стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$

Выбор области составов для исследований проводился с учетом данных литературы о системах, в которых может быть достигнута высокая легкоплавкость стекол, а также с помощью метода расчета составов глазурей, предложенного Г.В.Николевым и Г.Е. Штефан. Для расчета составов глазурей с заранее заданными свойствами использовали составы и свойства эвтектик и эмпирических смесей, которые плавятся при минимальных температурах. Задавшись требуемыми параметрами (ТКЛР -  $55 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , температура разлива -  $850^\circ\text{C}$ , модуль упругости - 650,0 МПа, поверхностное натяжение - 280 мН/м), составляли систему пяти линейных уравнений. Неизвестными в уравнениях являются количества выбранных эвтектик или эмпирических смесей в долях единицы, а коэффициентами при неизвестных служат соответствующие для



каждого уравнения свойства тех же эвтектик, рассчитанные по правилу аддитивности свойств или найденные экспериментально. Решение 126 систем из 5 линейных уравнений осуществлялось на ЭВМ ЕС-1020. Проектирование области составов методом математического планирования позволило значительно сократить число синтезируемых стекол и более тщательно изучить выбранную область.

Синтез и исследование стекол проводились в системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ , основу которой составляет кальциевоборосиликатная система с введением незначительных количеств  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ . Три исследованные сечения системы различались между собой содержанием  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  (рис.1).

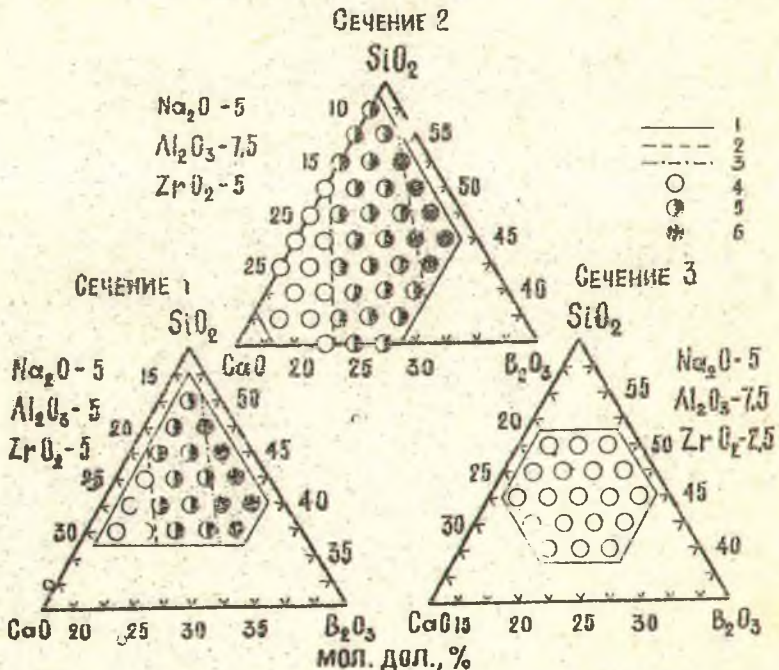


Рис.1. Области изученных составов и кристаллизация стекол в системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  после термообработки при  $1000^\circ C$ .

Условные обозначения: 1 - граница области изученных составов; 2 - граница области прозрачных стекол; 3 - граница области сильно глушеных стекол; 4 - прозрачное стекло; 5 - слабая опалесценция; 6 - сильное глушение.



В результате изучения стеклообразующих свойств стекол установлено, что все стекла исследуемой системы обладают хорошими варочными и выработочными свойствами. В сечениях с содержанием 2,5 %  $ZrO_2^*$  все стекла получены прозрачными, и в сечениях с 5,0 %  $ZrO_2$  в ряде случаев на фоне прозрачной стеклофазы наблюдаются хлопьевидные включения, вызванные выделением соединений циркония из расплава при его охлаждении.

Исследованием кристаллизационной способности стекол установлено, что все стекла относятся к слабокристаллизующимся при температурах 600-850°C. Поэтому границы кристаллизующихся и некристаллизующихся стекол нанесены для температуры 1000°C (рис.1). Положение границ определяется величиной отношения  $CaO$  к  $B_2O_3$ . В сечении 5,0 %  $ZrO_2$  и 7,5 %  $Al_2O_3$  граница кристаллизующихся стекол проходит по линии составов, в которых содержание борного ангидрида превышает содержание оксида кальция в 2 раза, а в сечении с 5,0%  $ZrO_2$  и 5,0 %  $Al_2O_3$  - в 1,5 раза. Стекла сечения 3 с пониженным содержанием  $ZrO_2$  (2,5 %) не кристаллизуются во всем интервале градиентной термообработки от 600 до 1000°C. В сечениях 1 и 2 в область некристаллизующихся стекол попадают составы, в которых отношение  $CaO/B_2O_3 > 1$ .

Изучение кристаллизационной способности стекол методом дифференциальной не-термического анализа подтвердило зависимость кристаллизационных свойств стекол от содержания в них  $CaO$  и  $B_2O_3$ .

### 3. Физико-химические свойства стекол системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Систематическое изучение основных физико-химических свойств стекол позволило установить существенную зависимость их не только от состава, но и от структурных особенностей стекла.

ТКЛР является важнейшей характеристикой глазурных стекол, определяющей термостойкость покрытий. Принимая во внимание, что применимость метода А.А.Аппена ограничена содержанием 45-50 %  $SiO_2$ , а исследуемые стекла содержат менее 50 %  $SiO_2$ , была предпринята попытка расчета ТКЛР стекол по их структурно-энергетическим показателям по методу А.А.Новогашина и Н.Н.Серегина. Однако метод А.А.Аппена оказался более точным даже при распространении его на малокремнеземистую область составов.

\* здесь и далее молярные доли, %

Анализ зависимостей таких свойств стекла как плотность и микротвердость от состава позволил выявить определяющее влияние отношения  $CaO/B_2O_3$  на их характер. Если стекла сечения I имеют линейную зависимость свойств от состава, то концентрационные кривые стекла сечения 2 характеризуются перегибами в точках, где  $CaO/B_2O_3 > 1$  (рис.2).

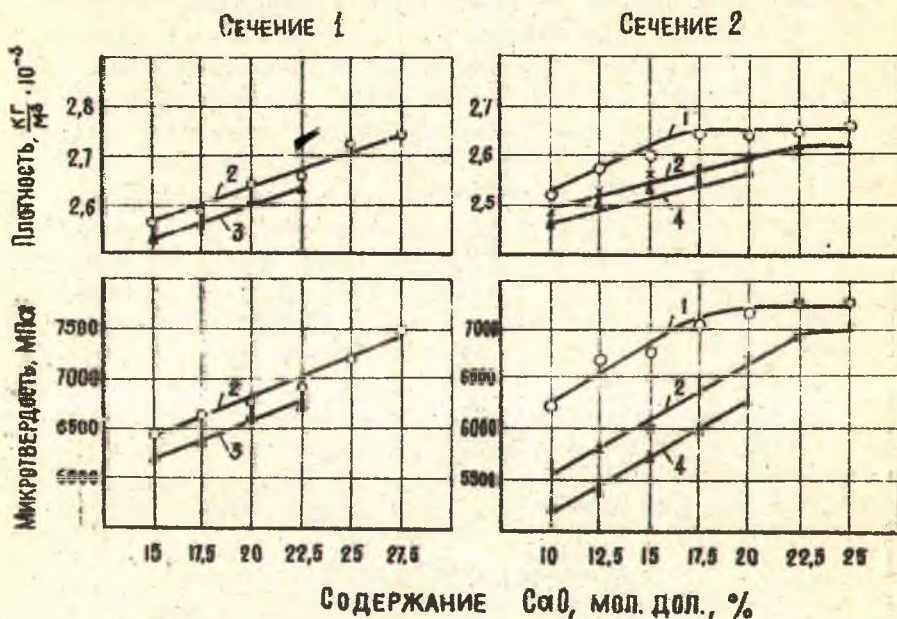


Рис.2. Физико-химические свойства стекол в зависимости от содержания  $CaO$ . Содержание  $B_2O_3$  (мол. доли, %) (1-15; 2-20; 3-25; 4-27,5)

#### 4. Исследование структуры стекол системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Комплексное изучение структуры стекол дало возможность установить взаимосвязь физико-химических свойств стекол и их структуры. Как свидетельствуют данные ЭМ-исследования, перегибы на концентрационных кривых вызваны переходом от однофазных структур к двухфазным. Структура стекол сечения I характеризуется более или менее выраженными ликвационными микроненодородностями. Увеличение в стеклах содержания  $Al_2O_3$  с 5 до 7,5 % приводит к значительной их гомогенизации. Область однофазных стекол в сечении 2 включает составы, в которых

$CaO/B_2O_3 \gg 1$ , с уменьшением этого отношения степень дифференциации усиливается.

Ликвация в стеклах оказывает существенное влияние на их кристаллизационную способность: она усиливает кристаллизацию, чем и объясняется большая склонность к кристаллизации стекол сечения 1. В сечении 2 область некристаллизующихся стекол совпадает с областью однородных неликвирующих составов.

Увеличение  $CaO$  в стеклах приводит к уменьшению размеров и количества ликвационных неоднородностей, что особенно заметно в сечении 2, в котором ликвация менее развита и ошутим переход от неоднородных стекол к однородным.  $B_2O_3$  приводит к незначительному усилению фазового разделения.

Методами ИК-спектроскопии и ЭПР установлено присутствие в стеклах структурных группировок  $[SiO_4]^-$ ;  $[BO_3]$ ;  $[BO_4]$  и  $[AlO_4]$ . Сопоставление ИК-спектров стекол с различным содержанием  $CaO$ , вводимым вместо  $SiO_2$  от 10 % до 25 %, показывает активное влияние  $CaO$  на координационное состояние ионов бора.

Слабо удерживая свой кислород, оксид кальция удовлетворяет координационные требования бора. Однако, хотя количества достаточно для полного перевода  $[BO_3]$  в  $[BO_4]$ , в многокальциевых составах исследуемой системы  $[BO_3]$  полностью не переходит в  $[BO_4]$ , часть  $CaO$  идет на деполимеризацию кремнекислородной сетки. В этом состоит отличительная особенность координационного перехода в кальциевых боросиликатных стеклах по сравнению с натриево-боросиликатными.

Рост в исследуемых стеклах содержания  $CaO$  за счет  $B_2O_3$  приводит к снижению степени полимеризации сетки стекла. Полосы поглощения в области 1010–1100  $cm^{-1}$  становятся более размытыми за счет увеличения при этом групп  $[BO_3]$ , полосы которых накладываются на характерные полосы групп  $[SiO_4]$ .

Присутствие в стеклах исследуемой системы групп  $[BO_4]$  подтверждается четырехкомпонентными спектрами электронного парамагнитного резонанса.

Изучением влияния термообработки на структуру стекла установлено, что термообработка стекла выше 750°C с экспозицией при максимальной температуре в течение 2 часов, приводит к их глушению. Однако по данным РФА, при этом отсутствуют кристаллические образования. Термообработка при этих температурах приводит к интенсификации процессов ликвации, за счет чего и достигается глушение стекол. С повышением температуры происходит укрупнение



и рост числа капель, а затем осуществляется переход к сильно развитой двухкарасной структуре. ИК-спектроскопическое исследование термообработанных стекол показывает, что термообработка приводит к нарастанию количества трехкоординированного бора, что обусловлено ликвационными явлениями.

Результаты исследования свойств и структуры стекол позволили установить, что стекла изучаемой системы могут служить основой для получения легкоплавких глухих глазурных покрытий с необходимыми свойствами.

Свойства исследованных стекол находятся в пределах:

- ТКЛР 46,0-62,0.  $10^{-7}$  град<sup>-1</sup>
- температура начала размягчения 625-680°C
- плотность 2,46-2,64.  $10^3$  кг/м<sup>3</sup>
- микротвердость 5300-7490 МПа.

В соответствии с поставленными задачами был осуществлен выбор оптимальных составов стекол для разработки практических составов глазурей.

#### 5. Разработка составов глазурей и получение глазурных покрытий

С целью улучшения таких свойств глазурей, как плавкость, блеск, сцепление с керамической основой, глушения оптимальные составы из сечения I были модифицированы добавками BaO и ZnO в количестве от 2,5 до 5 %. Изучены свойства глазурей и их структура. Установлено, что при замене CaO на 2,5 % BaO и (2,5-5,0) % ZnO значительно повышается легкоплавкость не только за счет многокомпонентности системы, но и за счет ввода катионов, резко отличающихся энергетическими и кристаллохимическими характеристиками. Введение оксида цинка приводит к усилению фазового разделения в стеклах, чем и объясняется получение на основе их хорошо заглушенных покрытий.

Для более полного выяснения динамики процессов, происходящих в стеклах в результате их повторного нагревания в области 600-950°C, изучено влияние термообработки на структуру и свойства стекол системы Na<sub>2</sub>O-CaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> с добавками BaO и ZnO. Установлено, что при температурах выше 750°C стекла опалесцируют и характеризуются хорошо развитой двухкарасной или капельной структурой.

Принимая во внимание тот факт, что фритта наносится на керамику в порошкообразном состоянии и с целью приближения к ус-

ловиям обжига глазурного стекла на черепке, наряду с монолитными образцами термообработке подвергались порошкообразные образцы из крупки фритт, которая измельчалась до тонкости помола, соответствующей тонкости помола глазури.

Установлено, что при измельчении стекла процессы ликвации заметно интенсифицируются, о чем свидетельствует их сильная опалесценция и наличие на ЭМ-снимках равномерно распределенных капель размерами 0,1-0,3 мкм. Отсутствие в них кристаллических фаз подтверждает вывод о глушении стекол только за счет тонкодисперсной ликвации.

На основании изучения свойств керамической подложки и определения физико-химических свойств стекол, а также комплексного исследования глазури в тем зратурном градиенте по методу, разработанному в Рижском политехническом институте, в качестве оптимальных выбран ряд отекол из сечения 1, модифицированных  $BaO$  и  $ZnO$ , а также из сечения 2 и 3, в которые была произведена частичная замена  $CaO$  на  $ZnO$ . Такая замена обеспечила снижение температуры начала плавления глазури, снижение вязкости глазурного расплава, а также повышение таких показателей как белизна и блеск. Составы оптимальных фритт приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I  
Химический состав оптимальных фритт

Шифр глазури!	Содержание оксидов, мол. доли, %								
	$SiO_2$	$B_2O_3$	$CaO$	$BaO$	$ZnO$	$ZrO_2$	$Na_2O$	$M_2O_3$	
13/1	82,5	25,0	12,5	2,5	2,5	5,0	5,0	5,0	
17/2	40,0	27,5	10,0	2,5	5,0	5,0	5,0	5,0	
18/1	37,5	27,5	15,0	2,5	2,5	5,0	5,0	5,0	
1/1	45,0	20,0	12,5	-	5,0	5,0	5,0	7,5	
20	45,0	20,0	12,5	-	7,5	2,5	5,0	7,5	

На оптимальных составах подробно изучен механизм глушения глазури при нанесении их на керамическую подложку и введении в качестве шликерообразующих добавок глины и триполифосфата натрия.

Выявлено, что сильное глушение глазури даже при незначительном содержании  $ZrO_2$  достигается за счет совместного действия двух типов фазового разделения - ликвации и кристаллизации. Кроме того, ликвация способствует глушению, за счет повышения

степени дисперсности кристаллической фазы при ее выделении из каплевидной. Использование комбинированного влияния процессов ликвации и кристаллизации для гдушения глазури позволяет значительно сократить количество дорогостоящих материалов, используемых в качестве кристаллических гдушителей.

С целью использования недефицитных сырьевых материалов, а также для снижения стоимости оптимальных глазурей было изучено влияние вида сырьевых материалов, используемых для варки фритта на свойства глазурного покрытия.

Разработанные составы прошли успешную промышленную апробацию в условиях Минского фарфорового завода и ПО "Минхстройматериалы".

Глазури были использованы для глазурования облицовочных плиток двухкратного обжига, изготовленных как из беложгущейся керамической массы, так и из красножгущейся.

Синтезированные составы глазурей технологичны, отличаются высокими блеском и белизной, имеют хорошее гдушение. Облицовочные плитки покрытые глазурями составов I/1, 20 и I7/2 соответствуют требованиям ГОСТ 6141-82. "Плитки керамические глазурованные для внутренней облицовки стен". На основе указанных глазурей выпущены и реализованы промышленные партии глазурованных цветных облицовочных плиток. Основные свойства глазурей I7/2 и I/1 приведены в табл.2.

На составы I3/1; I7/2; I3/1; I/1 получены авторское свидетельство и положительные решения о выдаче авторских свидетельств.®

Т а б л и ц а 2

Основные свойства синтезированных глазурей

Свойства	Единица измерения		Состав	
	1	2	3	4
Температура варки	К		1575-1623	1523-1623
Продолжительность варки	мин		2100-2400	2100-2400
Температурный интервал обжига	°С		810-930	790-970
Оптимальная температура обжига	°С		820	850
Продолжительность обжига	мин		35	40
Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 20-400°С	град <sup>-1</sup>		60,02	55,3
Кривой угол скачивания	рад		2,13-1,22	1,66-1,83



Продолж. табл. 2

	1	2	3	4
Водоустойчивость (потери массы при кипячении фритты в воде)		%	0,04	0,06
Белизна		%	86	92
Блеск		%	70	74
Растекаемость при 850°C		мм	90	150
Термостойкость		К	448	448
Расход глазури на плитку		г	16-18	16-18

### Основные результаты работы и выводы

1. Систематически исследована кальциевоборосиликатная система с небольшими добавками  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  в области составов, установленной методом Г.В. Куколева и Г.Е. Штефан и отвечающей заранее заданным свойствам с содержанием оксидов:  $Na_2O$  5,0;  $CaO$  10,0-27,5;  $B_2O_3$  15,0-30,0;  $Al_2O_3$  5,0-7,5;  $SiO_2$  35,0-57,5;  $ZrO_2$  2,5-5,0.

2. Установлено, что все изученные стекла относятся к слабокристаллизующимся при температурах 600-850°C. Определяющим фактором, влияющим на положение границ кристаллизующихся и некристаллизующихся при 1000°C стекол, является отношение  $CaO$  к  $B_2O_3$ . В сечении с 7,5%  $Al_2O_3$  и 5,0%  $ZrO_2$  граница области кристаллизующихся стекол при 1000°C проходит по линии составов, в которых содержание борного ангидрида превышает содержание оксида кальция в 2 раза, а в сечении с 5,0%  $Al_2O_3$  и 5,0%  $ZrO_2$  - в 1,5 раза. Стекла сечения 3 с пониженным содержанием  $ZrO_2$  (2,5%) не кристаллизуются в интервале температур 600-1000°C. В сечениях 1 и 2 граница некристаллизующихся стекол проходит по линии составов, в которых отношение  $CaO/B_2O_3 \approx 1$ .

3. Существенное влияние на зависимость физико-химических свойств стекол от состава оказывает также величина отношения  $CaO/B_2O_3$ . Концентрационные кривые стекол сечения 2 характеризуются перегибами вблизи составов, в которых  $CaO/B_2O_3 \approx 1$ .

4. Изучение структуры стекол методом электронной микроскопии подтвердило зависимость свойств стекол от соотношения оксида кальция и борного ангидрида, которые существенно влияют на структуру стекол.

Перегибы на концентрационных кривых связываются с переходом от однофазных структур к двухфазным. Отсутствие перегибов на концентрационных кривых сечения I, все стекла которого характеризуются ликвационной структурой, подтверждает этот вывод.

5. Экспериментально установлено, что в системе  $Na_2O$ - $CaO$ - $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$  переход от стекол с 5,0 %  $Al_2O_3$  к стеклам с 7,5 %  $Al_2O_3$  приводит к значительной гомогенизации их, но в сечении с 7,5 %  $Al_2O_3$  уменьшение отношения  $CaO/B_2O_3$  ведет к усилению степени дифференциации.

6. В стеклах исследуемой системы методами ИКС и ЭПР установлено присутствие следующих структурных группировок:  $[SiO_4]$ ,  $[BO_3]$ ,  $[BO_4]$ ,  $[AlO_4]$ . Изучен характер изменения координационного состояния элементов в зависимости от химического состава стекла. Во всех исследуемых стеклах присутствует тригонально координированный бор. В многокальциевых составах присутствуют одновременно группировки  $[BO_3]$  и  $[BO_4]$ , а часть  $CaO$  связывается с кремнийкислородными комплексами, снижая степень полимеризации тетраэдров  $[SiO_4]$ .

Увеличение содержания  $B_2O_3$  сопровождается увеличением степени полимеризации кремнийкислородного каркаса, но при этом происходит накопление групп  $[BO_3]$ .

7. Выявлена особенность координационного перехода  $[BO_3] \rightarrow [BO_4]$  в кальциевоборосиликатных стеклах по сравнению с натриевоборосиликатными, характеризующаяся тем, что даже при значительном превышении содержания  $CaO$  над  $B_2O_3$  полный переход  $[BO_3]$  в  $[BO_4]$  не происходит.

8. Установлено, что термообработка стекол при температурах  $700^\circ C$  и выше приводит к опалесценции их за счет усиления ликвационных явлений. Методами электронной микроскопии и РФА доказано отсутствие в термообработанных стеклах кристаллических фаз и что фазовое разделение обусловлено только ликвационными явлениями спинодального и бинадального типов.

9. При изучении механизма глушения глазурей, установлена многостадийность этого процесса. Выявлено, что интенсивное глушение глазурей достигается за счет совместного действия процессов ликвации и кристаллизации, что позволило уменьшить количество дорогостоящих материалов, используемых в качестве кристаллических глушителей.

Ю. На основании комплексного исследования технологических и физико-химических свойств глазурей разработаны легкоплавкие составы I/I; 20; I3/I; I7/2 с температурами обжига 850-900°C.

Проведенная промышленная апробация разработанных составов I7/2 и I/I с пониженными температурами обжига на ПО "Минскстройматериалы" подтвердила возможность их применения на предприятиях строительной керамики.

Выпущены и реализованы промышленные партии облицовочных плиток с применением глазурей. Глазурь I/I рецензирована к внедрению с экономическим эффектом 67 тыс. руб.

Решением Госкомитета по делам открытий и изобретений на глазурь I/I получено авторское свидетельство, а на составы I3/I, I7/2, I8/I - положительное решение о выдаче двух авторских свидетельств.

Материалы диссертации докладывались на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БТИ им. С.М.Кирова (Минск, 1980-1983 г.г.), на XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций (Вильнюс, 1981 г.), на Всесоюзном совещании по неорганическим жаростойким материалам, их применению и внедрению в народном хозяйстве (Кемерово, 1982 г.), на конференции молодых ученых "Проблемы химической технологии, структурообразования и свойств современных строительных материалов" (Киев, 1983 г.).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Апанович З.В. Исследование легкоплавких глазурей в системе:  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ . - В сб.: Тезисы докладов XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций. - Вильнюс, 1981. - 174 с.

2. Гайдевич С.А., Апанович З.В. Исследование области легкоплавких стекол в системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ . - Стекло, ситаллы и силикаты, 1982, вып. II, с.57-63.

3. Разработка стекловидных покрытий по керамике для скоростных режимов обжига. /Н.М.Бобкова, З.В.Апанович, С.А.Гайдевич и др. - В сб.: Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство. - Кемерово, 1982, с.224-225.



4. А.с.908758 (СССР). Глушеная глазурь./Н.М.Бобкова, В.В.Тижовка, З.В.Апанович, Ж.С.Тижовка.- Опул.в Б.И., 1982, № 8.

5. Положительное решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 3605818/29-33. Глушеная глазурь./Н.М.Бобкова, З.В.Апанович, С.А.Гайлевич, А.А.Степанчук. от 22 сентября 1983 г.

6. Положительное решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 3528014/29-33. Глазурь./Н.М.Бобкова, З.В.Апанович, С.А.Гайлевич, И.М.Быковец, Я.И.Моисеева от 13 октября 1983 г.

*Фланов*

Зинаида Васильевна Апанович

ЛЕГКИЕ ГЛАЗУРИ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ОБЖИГА  
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Подписано в печать 1.12.1983. АТ 21727. Формат 60x84 I/16  
Печать офсетная. Усл.печ.л.0,93.Уч.изд.л.1,0.Тираж 100 экз.

» Заказ 671. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского ордена Трудового  
Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова  
220630, Минск, Свердлова, 13.