

666  
Б90

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

На правах рукописи

УДК 666.295.01:666.646

БУКЕНГОЛЬЦ Елена Александровна

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ПРОЗРАЧНЫХ  
ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ ОБЛИЦОВОЧНОЙ ПЛИТКИ

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 1984

+

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и в Проблемной НИЛ стекла и силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

Научный руководитель - заслуженный деятель науки и техники БССР, доктор технических наук, профессор БОБКОВА Нинель Мироновна

Официальные оппоненты - Лауреат Государственной премии Латвийской ССР, доктор технических наук, профессор ПАУКШ Петр Германович (Рижский политехнический институт);

кандидат технических наук, старший научный сотрудник ХОДСКИЙ Лев Георгиевич (Институт общей и неорганической химии АН БССР)

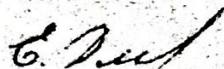
Ведущая организация - Белорусский конструкторско-технологический институт местной промышленности

Защита состоится "7" февраля 1984 г. в 10<sup>00</sup> 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, 13а, ауд. 240, корп. 4.

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

Автореферат разослан "6" ЯНВАРЯ 1984 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
к.т.н., доцент



Е.М. Дятлова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Решениями XXVI съезда КПСС в XI-й пятилетке намечено значительное увеличение объема производства и расширения ассортимента облицовочных материалов, в частности глазованных керамических плиток. В производстве керамических плиток в настоящее время применяются в основном глухие глазури. Применение прозрачных глазурей крайне ограничено, что вызвано трудностью получения стабильного прозрачного покрытия из-за его склонности к фазовому разделению в процессе обжига и охлаждения, а также невысокой термостойкости. Кроме того, применение скоростных режимов обжига облицовочной плитки с пониженной температурой обжига сделало практически неприменимыми существующие составы прозрачных глазурей. Вместе с тем использование прозрачных глазурей способствует значительному расширению ассортимента цветной облицовочной плитки и облицовочной плитки с рисунком.

Настоящая работа посвящена разработке новых составов прозрачных однофазных глазурей для облицовочной керамики, получаемой при скоростных режимах обжига на автоматизированных поточно-конвейерных линиях, и выполнялась в соответствии с заданием республиканской комплексной программы 55.03р., направленной на расширение ассортимента и совершенствование производства строительных материалов. В основу исследования положена система  $Na_2O - CaO - ZnO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$

Цель работы. На основании результатов комплексного исследования системы  $Na_2O - CaO - ZnO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  разработать легкоплавкие прозрачные глазури для облицовочной плитки из светлоглазующих масс с температурой обжига 900-950°C.

В задачу исследований входило:

- изучение стеклообразования в ряде сечений системы  $Na_2O - CaO - ZnO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ ;
- термодинамическое исследование основания опытной шестикомпонентной системы - тройной системы  $B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  - при помощи расчета кривых ликвидуса по уравнениям Шредера-Ле Шателье и Эпштейна-Хауланда в бинарном разрезе  $2Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  системы  $B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  и анализа диаграммы этого бинарного разреза с помощью закона предельно разбавленных растворов (расплавов) с целью установления возможности получения

ния однофазных неликвидирующихся стекол — основы для получения прозрачных глазурей;

- изучение кристаллизационной способности опытных стекол;
- определение взаимосвязи физико-химических свойств синтезированных стекол с их составом и структурой;
- изучение влияния параметров термообработки на структуру стекол;
- исследование возможности получения стекол с наименьшей склонностью к фазовому разделению в зависимости от их химического состава и температуры термообработки;
- разработка составов прозрачных однофазных глазурей, отличающихся хорошим качеством покрытия для производства облицовочной плитки по скоростным режимам обжига на автоматизированных поточно-конвейерных линиях;
- исследование свойств и структуры оптимальных составов глазурей;
- проведение опытно-промышленной апробации разработанных глазурей и разработка рекомендаций по их применению.

Научная новизна работы. В настоящей работе установлены границы стеклообразования в пяти сечениях системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , отличающихся друг от друга различным содержанием  $\text{ZnO}$ : от 0 до 10 мол.дол.,% с шагом 2,5 мол.дол.,%. Проведен термодинамический анализ системы  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , являющейся основанием исследуемой системы, который позволил предварительно оценить характер влияния оксидов бора, алюминия и кремния на возможность фазового разделения стекол. На основании расчетных данных установлена область оптимального содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  для синтеза стекол с ограниченной склонностью к фазовому разделению (мол.дол.,%):  $\text{SiO}_2$  60-65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,5-10;  $\text{B}_2\text{O}_3$  12,5-17,5.

Установлено двойное влияние оксида  $\text{Zn}$  на характер кристаллизации исследуемых стекол: увеличение содержания  $\text{ZnO}$  до 2,5 мол.дол.,% снижает кристаллизационную способность; дальнейшее повышение содержания  $\text{ZnO}$  усиливает ее, т.е. часть  $\text{ZnO}$  выступает в исследуемых стеклах в роли п. вня, а другая часть в роли катализатора кристаллизации.

Исследование физико-химических свойств стекол, а также изучение их кристаллизационной способности позволило подтвер-

дить наличие координационного перехода иона алюминия из четырех в шестикординированное состояние при  $(CaO + Na_2O) / Al_2O_3 \leq 1$ . Установлено, что ион бора находится в оптических стеклах в трехкординированном состоянии и не меняет его в исследуемой области составов.

Изучение влияния температуры и изменения содержания оксидов на структуру термообработанных стекол позволило выработать рекомендации по устранению фазового разделения в стеклах с содержанием  $B_2O_3$  до 20 мол. дол., %. Показано, что в стеклах, отличающихся структурой, близкой к однофазной, содержится не более 2,5 мол. дол., %  $ZnO$ , а с содержанием  $B_2O_3$  при  $(CaO + Na_2O) = 10$  мол. дол., % составляет от 12,5 до 15,0 мол. дол., % при  $B_2O_3 / SiO_2$  - от 0,13 до 0,20.

Установлена возможность синтеза в исследуемой системе прозрачных однофазных легкоплавких глазурей с температурой обжига  $900-950^\circ C$  для керамики с ТКЛР  $(65-75) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

Практическая ценность. Разработаны составы прозрачных однофазных глазурей (I8-I3; П-7; I8-I3I) с температурой обжига  $900-950^\circ C$  и продолжительностью обжигевого цикла 40-60 мин. Глазурь I8-I3I прошла успешную опытно-промышленную апробацию на ПО "Минскстройматериалы" и внедрена для глазуровки панелей, используемых при оформлении станции метрополитена г. Минска.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на пяти конференциях, опубликованы в 4 печатных работах. Составы глазурей защищены одним авторским свидетельством, а также получено положительное решение о выдаче авторского свидетельства.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы и экспериментальной части, включающей 5 разделов, описания опытно-промышленной апробации оптимального состава глазури, основных результатов и выводов, а также приложений, содержащих 126 страниц машинописного текста, 25 рисунков, 12 таблиц. Список использованной литературы включает 204 наименования.

Во введении и аналитическом обзоре литературы рассмотрено состояние вопроса в области получения прозрачных глазурей для строительной керамики. Приведены составы и свойства этих глазурей.

Рассмотрены процессы фазового разделения стекол и глазурей. Освещен механизм ликвации и кристаллизации стекол и глазурных покрытий, рассмотрено влияние отдельных оксидов на фазовый состав глазурных стекол, а также пути предотвращения разделения стекла на фазы.

На основании анализа литературных данных обоснованы цель и задачи исследования.

Методы исследования. Опытные стекла получали путем сплавления шихт в газовой печи при температуре  $1450^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч в окислительных условиях. Выработка стекломассы проводилась отливкой на металлическую плиту либо в воду для получения гранулята. Кристаллизационная способность стекол изучалась методом градиентной кристаллизации в интервале температур  $640-1200^{\circ}\text{C}$ . Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол и глазурей определялся на кварцевом dilatометре ДКВ-4 системы ГИС в интервале  $20-300^{\circ}\text{C}$  в соответствии с ГОСТ 10918-69; температура начала размягчения и температура стеклования — по перегибам на dilatометрической кривой. Химическая устойчивость опытных стекол определялась по ГОСТ 473.10-72, плотность — по ГОСТ 953-74.

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронных микроскопах УЭМБ-100К и ЭМ-14 методом платиноугольных реплик. Рентгенограммы стекол и глазурей получены на дифрактометрах УРС-50И и ДРОН-2. ИК-спектры поглощения в области  $400-1700\text{ см}^{-1}$  сняты на спектрометрах Spexord-75 и UR-20. Спектры ЭПР регистрировались при  $300\text{K}$  на радиоспектрометре РЗ-1306 в трехсантиметровом диапазоне. Температуры спекания, появления блеска, оптимальный температурный интервал обжига глазурей определялись с помощью комплексного метода обжига глазури в температурном градиенте, разработанным в Рижском политехническом институте. Растворимость глазурей определялась по растеканию капли глазури в желобке фарфоровой

подставки, наклоненной под углом  $45^\circ$ . Угол смачивания определялся с помощью горизонтального микроскопа МГ. Взаимодействие глазури с черепком изучалось методом растровой электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе РЭММА-200.

Исследование стеклообразования в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  проводилось в пяти сечениях исследуемой системы, отличающихся друг от друга различным содержанием  $\text{ZnO}$  от 0 до 10 мол.дол.,% с шагом 2,5 мол.дол.,%. В результате изучения стеклообразующих свойств расплавов на диаграмму системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  нанесены изотермы стеклообразования при  $1450 \pm 20^\circ\text{C}$ . Установлено, что склонность опытных стекол к глушению определяется, в первую очередь, содержанием оксида цинка. Увеличение содержания  $\text{ZnO}$  до 7,5 мол.дол.,% приводит к появлению опалесцирующих стекол, а до 10 мол.дол.,% - к появлению глушенных стекол.

Термодинамический анализ системы  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Обзор литературы показал, что получение прозрачных глазурей осложнено из-за их повышенной склонности к фазовому разделению в процессе обжига и охлаждения. Поэтому, с целью выявления области составов с наименьшей вероятностью разделения на фазы был проведен термодинамический анализ основания исследуемой системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  - системы  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (общее содержание  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{ZnO})$  не превышало 20 мол.дол.,%). Систему  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ориентировочно изучали Р.Гилиссе и У.Фостер (рис. I).

На диаграмме Р.Гилиссе и У.Фостера приближенно указаны поля кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Область составов, намеченная для исследования (см. рис. I) в пересчете на 100%, располагается вблизи пограничной линии, примыкающей к стороне  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ , и пересекается линией  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Для выявления закономерностей влияния оксидов, составляющих тройную систему на структуру стекол проведен расчет кривой ликвидуса для бинарной системы  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с последующей оценкой склонности этой системы к ликвации с помощью закона предельно разбавленных растворов (расплавов).

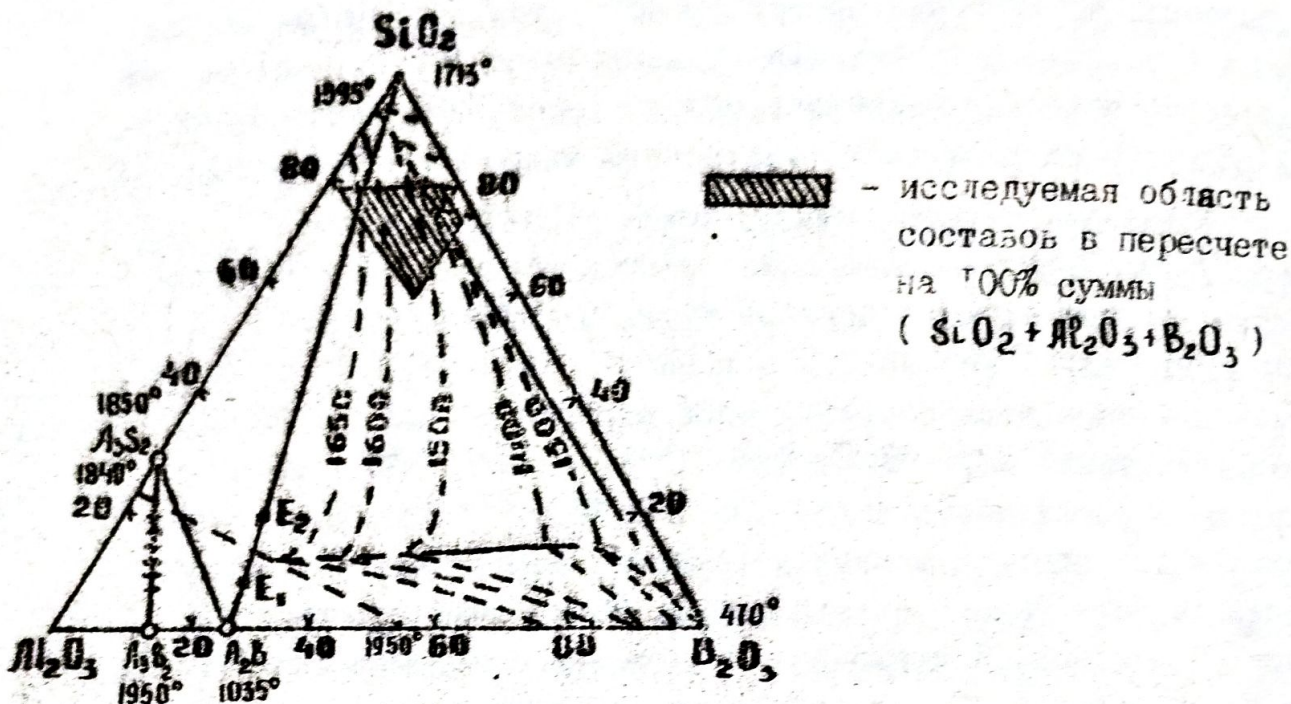


Рис. 1 Диаграмма состояния системы  $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  по Р. Гилиссе и У. Фостеру

Расчет кривых ликвидуса проводился по уравнениям Дреде-ра-Ле Шателье (1) и Эпштейна-Хауленда (2) на ЭВМ "Мир-2".

$$T(i) = \frac{T_{пл.}^{(i)}}{1 - \frac{R}{\Delta S_{пл.}^{(i)}} \cdot \ln x(i)} ; i = 1, 2 \quad (1)$$

$$T(i) = \frac{T_{пл.}^{(i)}}{1 - N_{(i)}^{-1} \cdot \ln x(i)} ; i = 1, 2 \quad (2)$$

при условии, что  $x_1 + x_2 = 1$ , где  $T(i)$  - текущая температура ликвидуса;  $T_{пл.}^{(i)}$  - температура плавления  $i$ -того компонента;  $N(i)$  - число атомов в формульной единице;  $x(i)$  - мольная доля  $i$ -того компонента;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

В результате установлено расчетное положение точки эвтектического состава по уравнению (1) -  $E_1$  и по уравнению (2) -  $E_2$ . Исследуемая область не включает в себя эвтектические составы, следовательно, составы стекол в изучаемой области, лежащие на прямой  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3 - SiO_2$ , должны отличаться большей склонностью к разделению на фазы, чем состав



$E_1(E_2)$ . Однако область эвтектики отличается повышенным содержанием  $Al_2O_3$ , что делает практически невозможным синтез глазурных стекол на ее основе.

Используя данные расчета кривой ликвидуса, была проведена оценка склонности бинарной системы  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3 - SiO_2$  к ликвации по методу Е.М. Милукова и Г.Т. Петровского, который позволяет количественно связать склонность бинарных систем эвтектического типа с формой и положением кривой ликвидуса. Склонность системы к ликвации оценивалась величиной усредненного "молекулярного" понижения температуры плавления кремнезема. Полученные при расчете данные показывают, что в системе  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3 - SiO_2$  следует ожидать появления метастабильной ликвации. Анализ результатов позволяет предположить, что увеличение содержания  $Al_2O_3$ , т.е. смещение составов от пограничной линии, примыкающей к грани  $SiO_2 - B_2O_3$ , к линии  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3 - SiO_2$  приведет к усилению склонности составов системы к разделению на фазы. На основании расчетных данных установлено, что область составов с пониженной склонностью к фазовому разделению будет располагаться вдоль пограничной кривой, примыкающей к стороне  $SiO_2 - B_2O_3$  и содержит примерно следующее соотношение компонентов (мол. дол., %):  $SiO_2$  60-65;  $Al_2O_3$  7,5-10;  $B_2O_3$  12,5-15,0. Однако, новизна примененного метода анализа системы  $B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  не дает возможности использовать полученные данные для шестикомпонентной системы без изучения влияния остальных компонентов на свойства и структуру стекол.

Исследование кристаллизационной способности и физико-химических свойств стекол системы  $Na_2O - CaO - ZnO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ . Проведенное исследование кристаллизационной способности стекол показало, что опытные стекла проявляют разнообразный характер кристаллизации: от стекол, дающих частичное или полное глушение, до стекол, не кристаллизующихся в интервале температур 550-1200°C. Установлено, что оксид  $Zn$  двояко влияет на кристаллизационную способность: при содержании до 2,5 мол. дол., % снижает ее, выше этого - усиливает кристаллизацию. Такое поведение  $ZnO$  наблюдалось ранее Н.Н. Карнауховой и Н.М. Павлушкиным и объясняется, по их мнению, тем, что оксид цинка играет в стекле двойную роль. Часть  $ZnO$  выступает в

стекле в роли плавня, другая часть - в качестве катализатора кристаллизации. Результаты исследования показали, что "величение содержания  $Al_2O_3$  более суммарного содержания оксидов  $CaO$  и  $Na_2O$  ведет к резкому усилению кристаллизационной способности опытных стекол, что позволяет в данном случае предположить изменение координационного состояния иона  $Al$  от четырех- к шестикоординированному. Установлено наличие ряда составов стекол, не кристаллизующихся при термообработке в интервале  $550-1200^\circ C$  в течение 1 ч, которые были приняты за основу при разработке прозрачных глазурей.

Изучение физико-химических свойств стекол, не кристаллизующихся после термообработки, подтвердило пригодность этих составов для получения легкоплавкого глазурного покрытия по керамике с ТКЛР, равным  $(65-75) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ . Исследование изменения свойств стекол в зависимости от содержания оксидов  $Al$ ,  $B$  и  $Zn$  показало, что ионы бора и цинка не меняют своего координационного состояния в исследуемой области составов, о чем свидетельствует прямолинейность хода зависимостей "состав-свойство". Увеличение содержания  $Al_2O_3$  более 10 мол. дол. % вызывает перегибы на кривых "состав-свойство". Резкое изменение свойств стекол при превышении содержания оксида  $Al$  над содержанием  $(CaO + Na_2O)$ , как и в случае исследования кристаллизационной способности, указывает на вероятный переход иона  $Al$  из четырех- в шестикоординированное состояние.

Исследование структуры стекол системы  $Na_2O - CaO - ZnO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ . Изучение структуры стекол, не плавящихся при термообработке методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показало, что наиболее однородным строением отличаются стекла с содержанием  $ZnO$  до 5 мол. дол. %. Стекла, содержащие 7,5 и 10 мол. дол. %  $ZnO$ , имеют четко выраженное микронеоднородное строение ликвационного характера. Следовательно, увеличение содержания оксида  $Zn$  в составе опытных стекол усиливает микронеоднородность. Это объясняется поляризующим воздействием иона  $Zn$  на ближайшее кислородное окружение, что способствует перераспределению ионов кислорода, в результате чего происходит разделение данных стекол на две жидкие фазы по мере увеличения содержания  $ZnO$ .

ИК-спектроскопическое исследование позволило установить, что в образовании структурной сетки стекол данной системы принимают участие тетраэдры  $[SiO_4]$  и  $[AlO_4]$ . Наблюдаемая широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра ( $1350-1550 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлена колебаниями связей трехкоординированного бора в комплексах с полимеризованными группами  $[BO_3]$ . ИК-спектры опытных стекол, содержащих от 5 до 20 мол. дол.  $B_2O_3$  не имеют существенных различий как по числу полос поглощения, так и по интенсивности пиков, что позволило предположить неизменность координационного состояния ионов бора в данной области составов.

Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных стекол, не содержащих  $ZnO$ , регистрируют с небольшим искажением полосу резонансного поглощения "пять линий + плечо", принадлежащие центрам (ПЦ) вида  $\begin{matrix} O \\ | \\ -O-B-O- \\ | \\ O \end{matrix}$ . На спектрах стекол, содержащих 5 и 10 мол. дол.  $ZnO$ , зарегистрированы интенсивные одиночные пики с  $g = 1,998 \pm 0,004$ , которые приписываются ПЦ с неспаренным электроном на цинке, и не регистрируются линии, принадлежащие четырехкоординированному бору. Таким образом, установлено, что бор в исследуемой области составов находится в тройной координации, независимо от содержания  $B_2O_3$ .

Изучение структуры стекол системы  $Na_2O - CaO - ZnO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  выявило ряд составов стекол, которые имеют структуру, близкую к однофазной, что особенно важно при синтезе прозрачных глазурных покрытий.

Исследование термообработанных стекол системы  $Na_2O - CaO - ZnO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ . Известно, что вторичная термообработка исходных глазурных стекол может существенно изменить их структуру, привести к образованию вторичных фаз и глушению глазури. В связи с этим методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа было изучено влияние температуры термообработки на фазовые превращения в стеклах, а также структура термообработанных стекол в зависимости от содержания отдельных оксидов. Для исследования влияния температуры термообработки на возможные процессы фазового разделения исходные стекла термообработаны при 850, 900 и 950°C в течение 2 ч. Данный интервал температур соответствует предполагаемому температурному интервалу политого обжига глазурных покрытий.

Результаты исследований показали, что имеющиеся в ряде стекол микронеоднородности носят ликвационный характер, причем изменение температуры термообработки в данном интервале незначительно меняет характер ликвационного разделения. Зависимость между характером фазового разделения и температурой термообработки выражена слабо. Однако, в основном, увеличение температуры термообработки ведет к незначительному увеличению размеров или количества неоднородностей. Полученные данные свидетельствуют о том, что двухчасовая низкотемпературная выдержка почти не изменяет характера структуры, образованной при более высоких температурах и последующая термообработка не гомогенизирует структуру стекол. Таким образом, оптимизация режима политого обжига должна проводиться исходя из требований, предъявляемым к глазурным покрытиям.

Исследование влияния оксидов на структуру проводилось на стеклах, термообработанных при  $950^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. Результаты исследования показали, что замена  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  в интервале от 5 до 20 мол.дол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  не способствует гомогенизации структуры стекол. По данным ЭМ и РФА увеличение содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 15 мол.дол. % вызывает в исходных стеклах при термообработке ликвационное разделение, а в структуре состава с 17,5 мол.дол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  одновременно присутствуют кристаллы тетрабората  $\text{B}$  ( $\text{B}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ) и ликвационные капли. Сравнивая полученные результаты с данными А.А.Аппена, следует отметить, что отношение  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  для этих стекол составляет более 0,20, а соотношение  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  меньше 1/2, что свидетельствует о принадлежности опытных стекол к системам, в которых  $\text{B}_2\text{O}_3$  усиливает кристаллизацию. Подобное влияние оксида  $\text{B}$  на структуру стекол можно объяснить с учетом его координационного состояния. Известно, что трехкоординированный бор повышает вероятность разделения стекла на фазы, в отличие от четырехкоординированного. Поскольку в исследуемых стеклах ион бора по данным ИКС и ЭПР, находится в трехкоординированном состоянии, то увеличение  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 15 мол.дол. % приводит сначала к ликвации, а до 17,5 мол.дол. % вызывает кристаллизацию исследуемых стекол.

Изучение изменения структуры термообработанных стекол при замене  $\text{M}_2\text{O}_3$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  показало, что замена оксида  $\text{M}$  на

борный ангидрид приводит к изменению характера ликвационного разделения от двухкарасного к капельному и не гомогенизирует структуру стекла.

Влияние  $ZnO$  на структуру термообработанных стекол носит двойной характер. Так, например, при замене  $Al_2O_3$  на  $ZnO$  видно, что увеличение содержания оксида  $Zn$  до 2,5 мол.дол.,% гомогенизирует структуру стекол, выделившиеся ранее кристаллы адмосиликата ( $Al_2SiO_5$ ) исчезают и структура становится одной. Однако, последующее увеличение  $ZnO$  до 5 мол.дол.,% приводит к появлению на электронно-микроскопических снимках отдельных капель, что свидетельствует о начале жидкостного фазового разделения. При увеличении содержания  $ZnO$  до 7,5 мол.дол.,% в стеклах имеет место четко выраженное разделение ликвационного характера. Подобное влияние  $ZnO$  на структуру термообработанных стекол наблюдалось также при замене эквивалентных количеств  $B_2O_3$  и  $SiO_2$  на оксид цинка.

В результате изучения термообработанных стекол выявлена оптимальная область составов для получения однородных стекол, которая содержит компоненты в следующем соотношении  $ZnO$  - 0-2,5 мол.дол.,% и  $B_2O_3$  при  $(CaO + Na_2O) = 10$  мол.дол.,% 12,5-15,0 мол.дол.,%, отношение  $B_2O_3/SiO_2$  должно соблюдаться в пределах от 0,13 до 0,20.

Исследование глазурей на основе оптимальных составов стекол. Комплексный метод обжига глазури в температурном градиенте, разработанный в Рижском политехническом институте, показал принципиальную возможность получения однофазных прозрачных глазурей на основе стекол двух сечений системы  $Na_2O - CaO - ZnO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ : сечения, не содержащего  $ZnO$ , и сечения с 2,5 мол.дол.,%  $ZnO$ . Температурный интервал наплавления данных глазурей составляет 900-980°C.

На основании изучения структуры прозрачных глазурей методами ЭМ и РФА установлено, что наиболее оптимальной структурой обладает покрытие 18/1 следующего состава (мол.дсл.,%):  $SiO_2$  67,5;  $Al_2O_3$  10;  $B_2O_3$  12,5;  $CaO$  5;  $Na_2O$  5, который взят за основу для окончательной доработки. Для улучшения технологических и физико-химических свойств и стабилизации однородной структуры состав 18/1 был модифицирован до-

базками оксидов крупных ионов Ba, Sr и K, в результате чего разработаны составы однофазных глазурей 18-13; П-7; 18-131, дающих при наплавлении качественное прозрачное покрытие без наколов и волссяных трещин. Сопоставление результатов наплавления глазурей 18-13; П-7 и 18-131 на керамическую плитку показало, что лучшими свойствами характеризуется состав 18-131, который был рекомендован для промышленного использования.

Для разработанных составов глазурей существенное значение имеют такие свойства как ТКЛР, растекаемость, термостойкость и др. В связи с этим предпринято определение указанных свойств для глазури оптимального состава 18-131.

Таблица I

Свойства оптимального состава глазурей 18-131

Свойства	Единицы измерения		Значения	
	СТС, МКС, МКГСС	СИ	СТС, МКС, МКГСС	СИ
I. Температура варки	°C	К	1350- 1400	1623- 1673
2. Продолжительность варки	ч	с	6,0	19200
3. Интервал обжига	°C	К	900- 980	1173- 1253
4. Оптимальная температура обжига	°C	К	950	1223
5. Продолжительность обжига	мин	с.	45	2500
6. ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-7}$	град <sup>-1</sup>	-	60,1	60,1
7. Термостойкость	°C	К	200	200
8. Блеск	%	-	78	-
9. Химическая устойчивость глазури к воде, потери массы	%	-	0,02	-
10. Растекаемость	мм	м	25	0,025
11. Краевой угол смачивания при оптимальной температуре обжига	град	рад	56	0,952
12. Величина промежуточного слоя между глазурью и керамикой после обжига при 950°C в течение 1 ч	мм	м	0,26	0,00026

Установлено, что оптимальный состав глазури отличается сравнительно невысоким температурным коэффициентом линейного расширения, что позволяет использовать его для керамического черепка с ТКЛР  $(65-75) \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Глазурь И8-И31 отличается высокими показателями блеска и термостойкости, хорошо окрашивается керамическими пигментами и позволяет использовать подглазурное декорирование. Данный состав отличается невысокой температурой обжига ( $t_{\text{обж.}} = 950^{\circ}\text{C}$ ) при продолжительности обжигового цикла до 1 ч, что позволяет использовать его для глазурования керамических облицовочных плиток, выпускаемых на поточно-конвейерных линиях со скоростными режимами обжига.

Опытно-промышленная апробация и внедрение оптимального состава И8-И31. Разработанный состав глазури И8-И31 был сварен на Минском фарфоровом заводе во вращающейся печи при температуре  $1350-1400^{\circ}\text{C}$  и длительностью варки 6 ч. Для приготовления шихты использовалось техническое сырье, применяемое заводом-изготовителем. Окончание варки фритты определялось взятием пробы. Результаты варки показали, что фритта состава И8-И31 обладает хорошими варочными и выработочными свойствами. Глазурь готовилась методом помола. Тонина помола - остаток на сите 0063 - 0,04%. Приготовленная глазурь И8-И31 имела состав: фритта И8-И31 - 98%, глина ВГО - 2%, NaCl - 1% сверх 100 и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 0,05% сверх 100. Опытная глазурь опробована в производстве облицовочных плиток из доломитовой массы. Перед глазурованием на обожженную керамическую плитку наносили рисунок методом шелкографии. Опытная глазурь имела хорошую текучесть, хорошее сцепление с керамической подложкой и необходимые сушильные свойства. Обжиг глазурованных керамических плиток производился на поточно-конвейерной линии СМЖ-177. Время обжига - 45 мин, температура обжига -  $950^{\circ}\text{C}$ . После обжига плитки имели блестящее прозрачное покрытие с хорошо просматриваемым рисунком. Глазурь термостойка. На основе глазури И8-И31 выпущена партия облицовочных керамических плиток с рисунком.

Разработанная глазурь И8-И31 внедрена для декорирования керамических панелей, используемых при оформлении станции метрополитена г. Минска.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , выбранной в качестве объекта исследования для разработки прозрачных легкоплавких глазурей, изучена стеклообразующая способность расплавов в области составов (мол. дол., %):  $\text{Na}_2\text{O}$  5,0;  $\text{CaO}$  5,0;  $\text{ZnO}$  0-10;  $\text{B}_2\text{O}_3$  5,0-20,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0-15,0;  $\text{SiO}_2$  45,0-70,0. В сечении, не содержащем  $\text{ZnO}$ , а также в сечениях с 2,5 и 5 мол. дол., %  $\text{ZnO}$  установлены обширные области прозрачных не кристаллизующихся при выработке стекол. Увеличение содержания  $\text{ZnO}$  до 7,5 мол. дол., % приводит к появлению опалесцирующих стекол, а до 10 мол. дол., % - глухеных стекол.

2. Термодинамический анализ системы  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , являющейся основанием исследуемой системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (сумма  $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{ZnO}$  не превышает 20 мол. дол., %), заключающийся в расчете кривой ликвидуса по уравнениям Шредера-Ле Шателье и Эпштейна-Хауленда для бинарного разреза  $2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  тройной системы с последующей оценкой склонности системы  $2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  кликвационному разделению при помощи закона предельно разбавленных растворов (расплавов), позволили предварительно оценить характер влияния оксидов бора, алюминия и кремния на структуру стекол. Для синтеза стекол с ограниченной склонностью к фазовому разделению предположительно установлена область оптимального содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  (мол. дол., %):  $\text{SiO}_2$  60-65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,5-10;  $\text{B}_2\text{O}_3$  12,5-17,5.

3. Исследование кристаллизационной способности стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  позволило выявить наличие областей некристаллизующихся при градиентной термобработке стекол, которые приняты за основу для разработки прозрачных глазурей. Установлено двойное влияние оксида  $\text{Zn}$  на характер кристаллизации исследуемых стекол: увеличение содержания  $\text{ZnO}$  до 2,5 мол. дол., % снижает кристаллизационную способность, дальнейшее повышение содержания оксида  $\text{Zn}$  усиливает ее. Это указывает на то, что часть  $\text{ZnO}$  выступает в исследуемых стеклах в роли плавня, а другая часть выступает в качестве катализатора кристаллизации. Резкое усиление кристаллизации стекол при отношении  $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$  обусловлено переходом иона  $\text{Al}$  из четверной в шестерную координацию.



4. При изучении зависимости физико-химических свойств стекол от содержания оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  установлено, что ионы бора и цинка не меняют своего координационного состояния в исследуемой области составов, а ион  $\text{Al}^{3+}$  переходит из четырех- в шестикординированное состояние при  $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$ . Пределы изменения исследуемых свойств, в частности ТКЛР и  $t_{\text{н.р.}}$ , подтвердили возможность синтеза на их основе легкоплавких глазурей с температурой наплавления  $900-950^\circ\text{C}$  для керамики с ТКЛР  $(65-75) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

5. Результаты исследования стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  методами ИКС, ЭПР, ЭМ и РФА позволяют утверждать, что в образовании их структурной сетки принимают участие тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$ . Установлено, что в исследуемой области составов ион бора находится в трехкоординированном состоянии и не меняет его при увеличении содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  от 5 до 20 мол. дол., %. Электронно-микроскопическое исследование выявило микронеоднородный характер структуры части опытных стекол, который обусловлен начальными стадиями жидкофазного разделения. Установлено, что увеличение  $\text{ZnO}$  свыше 2,5 мол. дол., % усиливает ликвацию.

6. Установлено, что термообработка стекол в интервале  $850-950^\circ\text{C}$  в течение 2 ч незначительно изменяет структуру исходных закаленных стекол. Данная термическая обработка ведет к небольшому росту числа или размеров неоднородностей по сравнению с исходными стеклами. Выявлен ряд составов стекол, не проявляющих после термообработки заметных признаков фазового разделения.

7. Исследование изменения структуры стекол, термообработанных при  $950^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  подтвердило двойной характер влияния оксида  $\text{Zn}$  на структуру стекол. Установлено, что увеличение  $\text{ZnO}$  до 2,5 мол. дол., % гомогенизирует структуру стекла. Дальнейшее увеличение  $\text{ZnO}$  приводит к развитию ликвационных явлений. Выявлено, что увеличение  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 15 мол. дол., % вызывает в термообработанных стеклах жидкофазовое разделение, а при содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  17,5 мол. дол., % - совместную ликвацию и кристаллизацию. Замена  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  не приводит к гомогенизации структуры опытных стекол, а лишь меняет характер жидкофазового разделения. Установлено, что для получение

ния стекол со структурой, близкой к однофазной, необходимо, чтобы содержание  $ZnO$  не превышало 2,5 мол. дол., %, а  $B_2O_3$  при  $(CaO+Na_2O) = 10$  мол. дол., % составляло 12,5-15,0 мол. дол., % при отношении  $B_2O_3/SiO_2$  от 0,13 до 0,20.

8. Разработаны составы легкоплавких прозрачных глазурей, отличающихся хорошим качеством покрытия и однофазной микроструктурой. Оптимальный состав И8-И31 прошел опытно-промышленную апробацию на ПО "Минскстройматериалы" и внедрен для глазуровки плителей при оформлении станции метрополитена г. Минска. По результатам работы получено I авторское свидетельство и I положительное решение по заявке на авторское свидетельство.

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

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Букенгольц Е.А. Исследование возможности получения прозрачных глазурей на основе системы  $SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - ZnO - CaO - Na_2O$  - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск: Высшая школа, 1983, вып. 12, с. 33-35.

2. Букенгольц Е.А., Гайлевич Е.А. Разработка составов прозрачных глазурей на основе использования недефицитных сырьевых материалов. - Тезисы докладов научно-технической конференции "Пути рационального использования и экономии материальных ресурсов в народном хозяйстве". Минск, 1982, с. 134-135.

3. Бобкова Н.М., Гайлевич С.А., Степанчук А.А., Букенгольц Е.А., Апанович З.Б. Разработка стекловидных покрытий по керамике для скоростных режимов обжига. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Неорганические жаростойкие материалы и их применение и внедрение в народное хозяйство". Кемерово, 1982, с. 224-225.

4. А.с. № 1025671 (СССР). Прозрачная глазурь. /Н.М.Бобкова, С.А.Гайлевич, Е.А.Букенгольц и др. - Оpubл. в Б.И. 1983, № 24.

5. Бобкова Н.М., Букенгольц Е.А., Гайлевич С.А. Глазурь. Положительное решение на выдачу а.с. по заявке № 3480030/29-33 от 8.09.1983 г.

*Букенгольц*

Елена Александровна Букенгольц  
Разработка составов прозрачных глазузей  
для облицовочной плитки

Подписано в печать 30.12.83 АТ 16974 Формат 60x84 1/16

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

Тираж 100 экз. Заказ 2. Бесплатно.

Отпечатано на ротационной машине ордена Трудового Красного  
Знамени технологического института имени С.М.Кирова

220630, Минск, Свердлова, 13.