

661
к 59

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт имени С.М. Кирова

На правах рукописи

КОЗОРОГ МИХАИЛ ГРИГОРЬЕВИЧ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ
 $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
ТЕРМОСТОЙКИХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ ФАСАДНОЙ КЕРАМИКИ

Специальность 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 1980

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Белорусского технологического института им. С.М. Кирова

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор

БОБКОВА
НИНЕЛЬ МИРОНОВНА

Научный консультант
кандидат технических наук

ГОРОДЕЦКАЯ
ОЛЬГА ГРИГОРЬЕВНА

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
профессор

ЭЙДУК
ЮЛИЙ ЯНОВИЧ

Кандидат технических наук

АКУЛИЧ
СТАНИСЛАВ СТАНИСЛАВОВИЧ

Ведущее предприятие - Научно-исследовательский институт
строительных материалов МПСМ БССР

Защита состоится "22" *февраля* 1980 г. в "10" часов
на заседании специализированного совета (К.056.01.04) в Белорус-
ском технологическом институте имени С.М. Кирова, 220630, г. Минск,
ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ им. С.М. Ки-
рова.

Автореферат разослан "22" *января* 1980 г.

Ученый секретарь специализированного
Совета К.056.01.04 кандидат технических
наук, доцент

Е.М. ДЯТЛОВА

661
к 59

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из основных задач промышленности строительных материалов в десятой пятилетке является расширение ассортимента и повышение качества строительной керамики.

Применяемые в настоящее время промышленные составы глазурей для декорирования фасадных облицовочных плиток отличаются недостаточной цекоустойчивостью, снижающей качество и эстетический вид облицовки. Из-за отсутствия цекоустойчивых термостойких глазурей существующие ГОСТы вынуждены допускать наличие микротрещин на глазурованных фасадных материалах. В связи с этим Министерством стройматериалов БССР была поставлена задача по созданию новых термостойких цекоустойчивых глазурей для изделий строительной керамики, выпускаемых предприятиями республики.

5587 ар

На основе анализа литературных данных для синтеза легкоплавких глазурей с низким коэффициентом термического расширения была выбрана система $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$. На основе этой системы Беляевым Г.И. и Бариновым Ю.Д., Варгиным В.В. и Хейфецем В.С., а также Лесковым А.Л. синтезированы эмали по металлу, Эйдуксом Ю.Я. и Линдина Л.Ф. разработаны глазури применительно к керамике из глин Латвийской ССР. Данные по систематическому исследованию стекол системы $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ с целью получения легкоплавких глазурей с низким коэффициентом термического расширения для фасадной керамики в литературе отсутствуют.

Цель в настоящей работе явилось исследование стекол системы $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ и синтез на ее основе легкоплавких глазурей с низким коэффициентом термического расширения.

Задачи исследования:

- изучить условия стеклообразования и кристаллизации в системе $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$;
- установить основные закономерности изменения физико-механических свойств стекол системы от их химического состава;
- изучить структурные особенности, фазовый состав продуктов кристаллизации и механизм гашения стекол исследуемой системы, выяснить роль отдельных окислов в формировании их структуры;
- исследовать влияние добавок на свойства оптимальных составов стекол системы;

БИБЛИОТЕКА ВТИ
им. С. М. Кирова

- разработать составы легкоплавких цекоустойчивых глазурей, пригодных для фасадной керамики скоростного обжига;
- исследовать свойства и структурные особенности синтезированных глазурей;
- провести опытно-промышленную апробацию разработанных глазурей и дать рекомендации по их внедрению.

Научные результаты работы. Определены границы стеклообразования и исследована кристаллизационная способность опытных стекол в сечениях с содержанием Na_2O ; 7,5; 10 и 12,5 моль система $Na_2O-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$. Была выявлена влияние Na_2O , B_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 на свойства исследуемых стекол. Установлена нелинейность некоторых свойств опытных стекол в зависимости от содержания ZrO_2 . Установлено наличие метастабильного расслаивания в стеклах изучаемой системы и гомогенизирующее действие Zr^{4+} на их структуру. Исследован механизм глушения опытных стекол, показано, что глушение осуществляется кристаллизацией ZrO_2 из расплава и ликвиацией в стеклах. Установлена возможность синтеза на основе стекол системы $Na_2O-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ термостойких глазурей различного назначения: циркониевых с повышенной степенью белизны, менее заглушенных с повышенной способностью к окрашиванию пигментами, ликвиационных бесциркониевых и прозрачных циркониевых глазурей.

Практические результаты работы. Разработан и внедрен в производство на ПО "Минскстройматериалы" состав глазури 55 с повышенной степенью белизны. На стадии внедрения находится состав малоциркониевой заглушенной глазури 45, обладающей повышенной способностью к окрашиванию керамическими пигментами. Прозрачные глазури 67 и ЭП рекомендованы к внедрению в производство. Ликвационная бесциркониевая заглушенная глазурь проходит опытно-промышленную апробацию.

Синтезированные глазури легкоплавки, имеют повышенную термостойкость и износостойкость, морозоустойчивы. На глазури 55, 67 и ЭП получены авторские свидетельства, на глазурь 45 — положительное решение о выдаче авторского свидетельства.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на 4 научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БПИ (1975, 1976 гг.) и БИИ (1977, 1978 гг.) а также на научно-технической конференции "Перспективные направления в развитии науки и техники производства цемента, огнеупоров,

стекла, эмалей", Днепропетровск, 1975 г. Разработанные составы глазурей экспонировались на Республиканской строительной выставке (Минск, 1978, диплом I степени), ВДНХ БССР (диплом I степени), ВДНХ СССР (бронзовая медаль). Выпущены промышленные партии фасадных плиток с глазурами 55 и 45.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей 4 раздела, описания опытно-промышленного апробирования синтезированных глазурей, основных выводов и приложений, содержит 155 страниц машинописного текста, 26 рисунков, 5 таблиц. Список использованной литературы включает 211 наименований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Методы исследования

Синтез стекла производился плавлением шихт в фарфоровых тиглях. В качестве сырьевых материалов использовали обогащенный кварцевый песок и хлорактивы квалификации "ч" и "чда", а также цирконий концентрат. Стекла варились в газовой печи при температуре 1450°C с выдержкой 1 час. Выработка стекломассы производилась при температуре $1350 - 1400^{\circ}\text{C}$ отливкой на стальную плиту.

Кристаллизационная способность опытных прозрачных стекол определялась градиентным методом в интервале температур $650 - 1100^{\circ}\text{C}$.

Коэффициент термического расширения, температуры начала деформации и трансформации стекол и глазурей определялись на dilatометре ДКВ-4.

Микротвердость определялась на приборе ПМТ-3. Плотность измерялась в соответствии с ГОСТом 9553-74.

Вязкость образцов исследовали на вискозиметре "Саратов-2М".

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

Структурные особенности стекол исследовались с помощью электронного микроскопа УЭМБ-100К методом платиноугольных реплик. Инфракрасные спектры поглощения в области длин волн $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$ получены на приборе ИК-20.

Рентгенограммы снимались на установке УРС-50И с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение Cu K_α), детектор счетчик Гейгера и ДРОИ-1,5.

Температура спекания, появления блеска, начала и конца кристаллизации и оптимального обжига определялись комплексным методом обжига глазурного покрытия в температурном градиенте.

Растекаемость глазурей определялась по методике ГИКИ по длине растекания капли глазури в желобке керамической пластинки, установленной под углом 45° к горизонтали. Смачивающая способность оптимальных составов глазурей оценивалась по величине краевого угла смачивания θ .

Степень белизны глазурей определялась согласно требованиям МРТУ П7-571-67, истираемость - в соответствии с ГОСТом 6787-69, цекоустойчивость - с ГОСТом 6141-76, морозоустойчивость - с ГОСТом 7025-67.

2. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол в системе $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$

В результате исследования в системе $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ определены границы стеклообразования в сечениях с содержанием Na_2O 5; 7,5; 10 и 12,5 мол% при температуре 1400 - 1450 $^\circ$ C.

Установлено, что области прозрачных стекол располагаются вдоль бинарной линии $B_2O_3-SiO_2$ и закономерно расширяются с повышением содержания Na_2O в составах опытных стекол (рис.1).

Растворимость Li_2O в стеклах системы возрастает пропорционально содержанию Na_2O и достигает 17,5 мол% в сечении с 12,5 мол% Na_2O . Очевидно, увеличение количества ионов модификаторов способствует вхождению циркония в виде шестикординированных группировок $[LiO_6]$ в боркремнекислородный каркас стекла. Ион Li^{4+} вносит в стекло количество кислорода, недостаточное для построения его координационной сферы и использует слабо связанный кислород, вносимый в стекло ионами Na^+ . Недостаток ионов модификатора ограничивает число ионов Li^{4+} , способных войти в структуру стекла в виде стеклообразователя. Избыточное количество Li^{4+} в восьмикординированном состоянии $[LiO_8]$ выделяется из расплава при охлаждении в виде хлопьевидных включений.

Увеличение содержания B_2O_3 в составах опытных стекол вначале несколько расширяет область прозрачных стекол, по мере повышения его количества и снижения содержания Li_2O в составах заметно сокращает число прозрачных и увеличивает количество глухих стекол (рис.1). В стеклах исследуемой системы возможно нали-

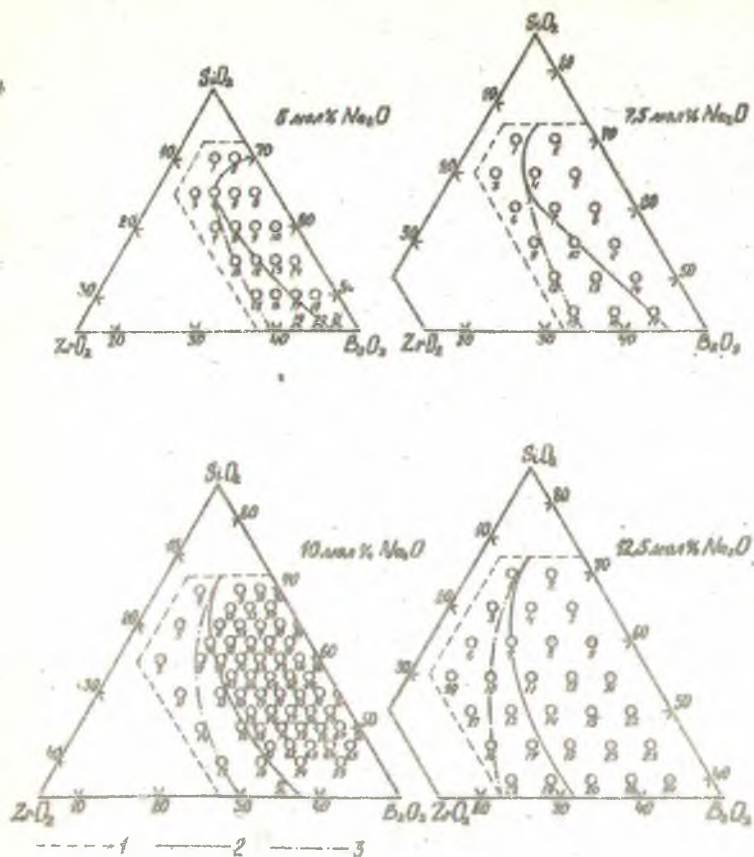


Рис. I. Стеклообразование в системе
 $Na_2O - B_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$

Условные обозначения:

- I - граница области изученных составов;
- 2 - граница области прозрачных стекол при $1450^{\circ}C$;
- 3 - граница области заглушенных стекол.

че группировок $[BO_3]$ и $[BO_4]$. Известно, что в расплавах с несколькими стеклообразующими окислами катионы-модификаторы взаимодействуют в первую очередь с более активными кислотными ради-калами. Следовательно, в исследуемых стеклах кислород, вносимый ионами Na^+ , расходуется в первую очередь на образование группировок $[BO_4]$, способных изоморфно замещать $[SiO_4]$ в структурной сетке стекла, Zn^{2+} не удерживается в структуре стекла и выделится из расплава.

Исследованием кристаллизационной способности стекол системы установлено, что в данной системе имеются области составов, не кристаллизующихся в широком интервале температур, кристаллизующихся при термообработке и небольшие области составов, глушение которых происходит при выработке стекол. Это исследование показало возможность синтеза как затупленных, так и прозрачных глазурей на основе стекол изучаемой системы.

Результаты дифференциально-термического анализа подтвердили выделение кристаллической фазы в циркониевых стеклах системы при термообработке. Наличие двойных эндотермических эффектов на кривых ДТА в области $350 - 650^\circ C$ позволило предположить в опытных стеклах ликвидацию, также способствующую их глушению.

Расчет коэффициентов термического расширения методом Аллена А.А., а также данные стеклообразования и кристаллизационной способности исследуемых стекол дали основание выбрать сечение с 10 мол% Na_2O в качестве основы для дальнейшего исследования.

3. Исследование свойств, структуры и механизма глушения стекол системы $Na_2O - B_2O_3 - ZnO_2 - SiO_2$ в сечении с 10 мол% Na_2O

Характерной особенностью исследуемой системы является то, что 3 из 4 ее катионов, B^{3+} , Zn^{2+} , Si^{4+} способны принимать участие в образовании структурной сетки стекла, а B^{3+} и Si^{4+} менять свое координационное состояние. ZnO_2 повышает плотность опытных стекол, что хорошо согласуется с результатами других исследователей.

Однако в изучаемой системе ZnO_2 , при первых ее добавках до 5 мол% несколько снижает вязкость и практически не влияет на КТР, микротвердость и температуру начала размягчения опытных стекол, что противоречит известным данным по влиянию циркония на свойства

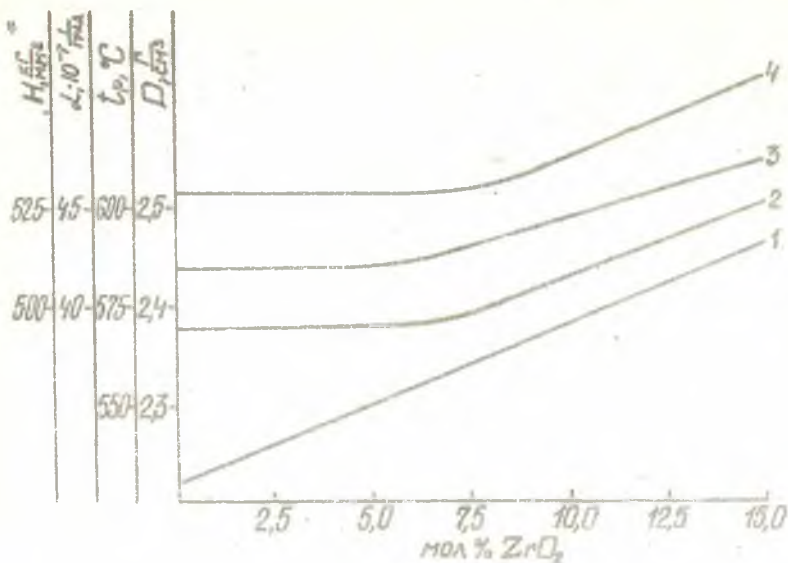


Рис. 2. Физико-механические свойства стекол системы $Na_2O-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ с 10 мол% Na_2O и 25 мол% B_2O_3 в зависимости от содержания ZrO_2 :

- 1 - плотность;
- 2 - dilatометрическая температура начала размягчения;
- 3 - коэффициент термического расширения;
- 4 - микротвердость.

силикатного стекла. Аномальное изменение свойств стекол с введением ZrO_2 можно объяснить тем, что опытные составы стекол, не содержащие ZrO_2 , находятся в области метастабильной ликвидации системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$. Метастабильное расслаивание предполагает образование двух (или более) фаз в стекле. В данном случае вероятно образование двух фаз: высококремнеземистой и натриево-обратной.

В стеклах с высоким содержанием ZrO_2 естественно предположить, что фаза обогащения кремнеземом образует прочную тугоплавкую матрицу стекла и оказывает решающее влияние на температуру начала размягчения, микротвердость, КТР и вязкость стекла, что и обуславливает повышение значений вышеуказанных свойств бесспирко-

ниевых стекол системы. Цирконий, при первых его добавках, постепенно гомогенизирует стекло, что сопровождается разрушением его высокремнеземистой матрицы. В этом случае Zr^{4+} препятствует расслаиванию стекла и практически не влияет на упрочнение его структуры или даже ослабляет ее. После завершения процесса гомогенизации последующие добавки Zr^{4+} приводят к обычному влиянию его на свойства стекла. Повышение коэффициента термического расширения опытных стекол с увеличением в их составе содержания ZrO_2 более 5 мол% обусловлено наличием в этих стеклах частиц кристаллической ZrO_2 (бадделита), количество которых растет с повышением концентрации ZrO_2 в стеклах. Как известно, бадделит имеет КТР порядка $72 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{град}}$.

Вывод о гомогенизирующем действии ZrO_2 на структуру стекла изучаемой системы подтверждается данными электронной микроскопии.

Повышение содержания B_2O_3 в составах опытных стекол приводит к снижению значений всех вышеуказанных свойств. Увеличение соотношения $\frac{B_2O_3}{Na_2O} > 3$ способствует появлению все большего количества трехкоординированного бора $[B_2O_3]$ в структуре стекла, формированию им собственной тригональной структуры и фазовому разделению в стекле.

Анализ активационных параметров вязкого течения стекол исследуемой системы позволил сделать вывод о каркасном характере структуры исследуемых стекол, вязкость которой возрастает с увеличением содержания ZrO_2 в стеклах. Энтропия активации вязкого течения при этом убывает от 47 э.ед. у бесциркониевого стекла до 41 э.ед. у стекла с 5 мол% ZrO_2 и до 11 э.ед. у стекла с 10 мол% ZrO_2 .

По данным ИК - спектроскопического исследования основная полоса поглощения в области $1080 - 1100 \text{ см}^{-1}$ практически не изменяет своего положения с увеличением в составах стекол содержания ZrO_2 за счет SiO_2 , или несколько смещает ее в коротковолновую область. Такая стабильность может быть объяснена тем, что в исследуемых стеклах ZrO_2 практически не снижает степени полимеризации кремнекислородного каркаса стекла, напротив, введение Zr^{4+} вместо Si^{4+} несколько повышает связность каркаса, о чем свидетельствует ослабление и исчезновение полосы поглощения $920 - 940 \text{ см}^{-1}$, связанной с наличием в структуре стекла немостиковых кислородных атомов $Si-O-$.

Таким образом ИК – спектры поглощения опытных стекол подтверждают данные других исследователей о способности Zr^{4+} встраиваться в структурную сетку стекла в шестикординированном состоянии $[ZrO_6]$ и выполнять роль стеклообразователя.

ИК – спектроскопическим исследованием термообработанных стекол системы установлено, что значительная часть Zr^{4+} находится в структуре стекла в неустойчивом состоянии и при термообработке до $1000^\circ C$ выделяется из расплава в высшей координации $[ZrO_6] \rightarrow [ZrO_8]$ в виде бадделита (появление и усиление полосы поглощения $745 - 750 \text{ см}^{-1}$).

Электронно-микроскопическое исследование структуры стекол данной системы четко выявляет наличие в них метастабильного расщепления. Установлено, что ликвация в опытных стеклах имеет капельную или двухкарасную структуру. При содержании B_2O_3 до 30 мол% ликвация капельная, свыше 30 мол% B_2O_3 – двухкарасная. Ликвация предшествует и способствует кристаллизации стекол системы, так как выделение натриевообратной составляющей в отдельную фазу снижает устойчивость циркониевокислородных комплексов $[ZrO_6]$, что приводит к выделению Zr^{4+} из расплава в высшей координации $[ZrO_8]$.

Результаты рентгенофазового анализа закаленных и термообработанных стекол системы показали, что в исходных стеклах наличие кристаллической фазы фиксируется лишь в составах, содержащих хлопьевидные включения и представлена бадделитом.

При термообработке прозрачных стекол в первую очередь кристаллизуется неустойчивая тетрагональная модификация ZrO_2 (руффит), которая, в зависимости от содержания B_2O_3 в составе стекла и режима термообработки, постепенно переходит в более устойчивую моноклинную форму (бадделит).

В результате исследования механизма глущения стекол изучаемой системы установлено, что глущение опытных стекол осуществляется двумя путями: а) непосредственным выделением ZrO_2 из расплава; б) за счет ликвационных явлений в стеклах.

4. Синтез и исследование свойств глазурей на основе оптимальных составов стекол

Оптимальными составами стекол для синтеза глазурей выбраны следующие составы сечения с 10 мол% Na_2O : состав 10 – для синтеза глущенных циркониевых глазурей, состав 7 – прозрачных глазурей.

рей и состав 29 - с целью синтеза глушевых ликвидующих бесциркониевых глазурей. Составы выбирались на основе экспериментальных данных КТР и наплавления тонкопелотных составов на керамической подложке в температурном градиенте 600 - 1100°C.

В связи с задачами промышленности строительных материалов по снижению содержания дефицитной ZrO_2 в составах практических глазурей опробован ряд составов с малым (менее 5 мол%) содержанием ZrO_2 .

Синтез глазурей осуществлен путем модификации оптимальных составов системы окислами RO (CaO, MgO, SrO, BaO) и введением Al_2O_3 . Окислы RO и Al_2O_3 вводились взамен Na_2O в количествах 2 - 4 мол%. Известно, что Na_2O способствует растворению ZrO_2 без последующей кристаллизации, а также повышает КТР опытных составов. Введение катионов Me^{2+} в состав опытных стекол снижает их КТР и повышает термостойкость вследствие повышения степени полимеризации кремнекислородного каркаса стекла. Ca^{2+} и Mg^{2+} , вводимые вместо Na^+ способствуют глушению стекла, повышая кислотность расплава, так как Me^{2+} , обладая большей силой поля, чем Me^+ , усиливает поляризацию "неомостиновых" ионов кислорода и уменьшает их подвижность в структуре стекла. BaO и SrO , вводимые вместо Na_2O , снижая КТР глазури, способны сохранить ее легкоплавкость и усилить блеск.

Al_2O_3 резко снижает растворимость ZrO_2 в опытных стеклах, так как Al^{3+} обладает более сильными, чем Zr^{4+} кислотными свойствами. Тетраэдры $[AlO_4]$ в первую очередь встраиваются в структурную сетку, используя кислород, вносимый Na^+ . Zr^{4+} остается в катионной части стекла или выделяется из расплава в высшей координации $[ZrO_8]$. Al_2O_3 нежелательно вводить в многоциркониевые глазури, так как ухудшаются варочные свойства глазури, но полезно ввести в малоциркониевые, содержащие повышенное количество плавней для усиления глушения (кристаллизация ZrO_2). Al_2O_3 снижает КТР и предотвращает расслаивание и появление опалесценции в прозрачных глазурях, гомогенизируя расплав.

В результате наплавления опытных составов глазурей в температурном градиенте на керамических фасадных плитках определен ряд составов, пригодных для фасадной керамики: 53, 55 и 45 - глушевые циркониевые глазури, 67 и III - прозрачные глазури, 68 - ликвидационная бесциркониевая заглушенная глазурь.

В результате исследования свойств разработанных составов гла-

зурей установлено, что их КТР находится в пределах $50-60 \cdot 10^{-7}$ град, температура наплавления $900-960^\circ\text{C}$. Глазури обладают повышенной термостойкостью, морозостойкостью и износостойкостью, глазурь № 55 имеет повышенную степень белизны.

Рентгенофазовый анализ глазурей 55 и 45 показал, что основной кристаллической фазой в них является $ZrSiO_4$ (0,443; 0,3302; 0,251 нм).

Электронно-микроскопическим исследованием установлено наличие большого количества кристаллов циркона размером 0,15 - 0,20 мкм в глазури 55, что обуславливает высокую степень ее глущения.

Структура глазури 45 характеризуется сочетанием отдельных кристаллов $ZrSiO_4$ размером до 1 мкм с ликвидационными каплями размером до 0,5 мкм, что обеспечивает хорошее глущение этой глазури при сравнительно малом содержании ZrO_2 .

ЭМ - снимки глазури 68 показали большое количество ликвидационных капель размером от 0,05 до 0,5 мкм в ее структуре, являющихся причиной глущения глазури.

На электронно-микроскопических снимках прозрачных глазурей 67 и 3П каких-либо неоднородностей не наблюдается.

ИК - спектроскопическое исследование структуры глазурей не выявило каких-либо существенных различий между их ИК - спектрами поглощения и спектрами поглощения исходных составов сечения с 10 мол% Na_2O .

Опытно-промышленное апробирование составов разработанных глазурей

Оптимальные составы заглущенных глазурей 53, 55 и 45 были сварены на Минском фарфоровом заводе во вращающейся печи при температуре 1350°C с выдержкой 3 часа при максимальной температуре. Результаты варки показали хорошую провариваемость глазурей. По "Минскстройматериалы" выпущена партия керамических фасадных плиток в количестве 400 м^2 с покрытием глазурью 55. Покрытие отличается повышенной степенью белизны, хорошим качеством поверхности, высокой термостойкостью и морозостойкостью. Глазурь 55 внедрена в производство. Экономический эффект от внедрения глазури при сравнительно небольшом объеме производства составляет свыше 5 тыс. рублей.

В связи с дефицитностью и дороговизной ZrO_2 на стадии внедрения находится малоциркониевая глазурь 45. Выпущенная партия ке-

Сравнительная характеристика свойств
разработанных газурей в промышленной газуре 33

№ п.п.	Свойства	Единица измерения				Газурь 55	Газурь 45	Газурь 33	
		СГС, МКС, МКГСС	СИ	СГС, МКС, МКГСС	СИ				СГС, МКС, МКГСС
1.	Оптимальная температура наплавления	°C	°K		930	910	1183	950	1223
2.	КТР в интервале 20 - 400°C	10^{-7} град. ⁻¹	10^{-7} град. ⁻¹		51,9	57,5	57,5	63,4	63,4
3.	Содержание ZrO_2	масс%	масс%		14,2	4,5	4,5	7,9	7,9
4.	Микротвердость	кг/мм ²	МПа		610	610	610	580	5800
5.	Истираемость	г/см ²	кг/м ²		0,08	0,075	0,75	0,17	1,7
6.	Белизна	%	%		88,5	80,2	80,2	78,3	78,3
7.	Термостойкость	°C	°K		240	160	453	140	413
8.	Морозостойкость	цикл	цикл		100	-	-	-	-
9.	Количество пигмента при одинаковой степени окра- шивания	%	%		4,5	2,0	2,0	3,0	3,0

керамической фасадной плитки в количестве более 2000 м² с глазурью 45 показала повышенную способность этой глазури к окрашиванию керамическими пигментами, хорошее качество поверхности, достаточную термостойкость. Экономический эффект от внедрения глазури 45 составляет свыше 38 тыс. рублей.

Составы бесциркониевых глухеных глазурей в настоящее время проходят опытно-промышленное апробирование. Прозрачные глазури 67 и ЭП рекомендованы к внедрению в производство.

На глазури 55, 67 и ЭП получены авторские свидетельства, на глазурь 45 — положительное решение о выдаче авторского свидетельства. Подана заявка на глухеную бесциркониевую глазурь 68.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. В системе $Na_2O - B_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ определены границы стеклообразования в сечениях с содержанием Na_2O 5; 7,5; 10 и 12,5 мол% при температуре 1400 — 1450°С. Установлено, что область прозрачных стекол располагается вдоль бинарной линии $SiO_2 - B_2O_3$ и закономерно расширяется с повышением содержания Na_2O в опытных стеклах.

Растворимость ZrO_2 в стеклах исследуемой системы возрастает пропорционально содержанию Na_2O и достигает 17,5 мол% в сечении с 12,5 мол% Na_2O .

Увеличение количества ионов модификаторов способствует вхождению Zr^{4+} в виде шестикоординированных группировок $[ZrO_6]$ в боркремнекислородный каркас стекла. Избыточное количество Zr^{4+} в восьмикоординированном состоянии выделяется из расплава при охлаждении в виде хлопьевидных включений ZrO_2 (бадделита).

2. Исследование кристаллизационной способности опытных стекол показало, что в системе имеются как кристаллизующиеся, так и некристаллизующиеся в широком интервале температур стекла, что позволило синтезировать глухие и прозрачные глазури на их основе.

Дифференциально-термический анализ опытных стекол дал основание предположить наличие ликвидационных явлений в них.

ZrO_2 и B_2O_3 в относительно больших количествах усиливают, а Na_2O и SiO_2 снижают кристаллизационную способность опытных стекол. С увеличением содержания B_2O_3 увеличивается кислотность расплава, а также склонность опытных стекол к фазовому распаду при термообработке, что снижает устойчивость циркониево-кислородных комплексов и приводит к выделению Zr^{4+} из рас-

глава в высшей координации $[ZrO_4]$ в геле бадделейта.

3. Исследование зависимости физико-механических свойств стекол от их химического состава позволило установить, что свойства опытных стекол, в основном, определяются характеристиками катионов, входящих в структурную сетку стекла, а также образованием определенных структурных группировок в стекле.

Повышенное содержание борного ангидрида при неизменном количестве Na_2O способствует образованию $[BO_3]$ -группировок и фазовому расщавлению опытных стекол, что приводит к нелинейности изменения таких свойств стекол, как температура начала размягчения, КТР, микротвердость и вязкость.

Экспериментально установлено, что первые добавки ZrO_2 (до 5 мол%) практически не влияют на значения вышеуказанных свойств, что связано с процессом постепенной гомогенизации стекол, находящихся в области метастабильного расщавления системы $Na_2O-B_2O_3-ZrO_2$. Лишь при последующих добавках ZrO_2 оказывает обычное действие, т.е. повышает значения температуры начала размягчения и микротвердости опытных стекол.

4. Анализ активационных параметров вязкого течения стекол изучаемой системы позволяет сделать вывод о каркасном характере структуры исследуемых стекол, уязвимость которой возрастает с увеличением содержания ZrO_2 в стеклах. Энтропия активации вязкого течения изменяется от 47 до 11 э.ед.

5. ИК-спектроскопическим исследованием структурных особенностей стекол системы установлено, что степень деполимеризации структурного каркаса их существенным образом зависит от соотношения $[BO_3]$ и $[BO_4]$ группировок в структуре стекла. С увеличением соотношения $B_2O_3/Na_2O > 3$ все большая доля B^{3+} присутствует в стекле в тройной координации $[BO_3]$. Бор образует собственную тригональную структуру, что ослабляет общий каркас стекла, деполимеризует его сетку.

Установлена способность Zr^{4+} встраиваться в структурную сетку стекла, повышать степень полимеризации кремнекислородного каркаса, что проявляется на ИК-спектрах в ослаблении и исчезновении полосы поглощения $920 - 940 \text{ см}^{-1}$ с введением двуокиси циркония в состав опытных стекол.

6. Электронно-микроскопическое исследование структуры стекол данной системы подтвердило наличие в них метастабильного расщавления.

Несмещаемость в опытных стеклах возникает вследствие несо-

вместимости кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]$ с борокислородными треугольниками $[BO_3]$. Термообработка стекол усиливает эту несовместимость.

Ликвация в исследуемых стеклах имеет капельную или двухкарасную структуру в зависимости от содержания B_2O_3 .

Ликвация предшествует и способствует кристаллизации оптических стекол, так как фазовое расслаивание снижает устойчивость $[ZrO_6]^-$ -комплексов в структуре стекла и приводит к кристаллизации Zr^{4+} из расплава в высшей координации $[ZrO_8]$.

7. Рентгенофазовым анализом в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ установлено выделение кристаллической фазы в виде тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO_2 .

При термообработке в первую очередь из расплава кристаллизуется неустойчивая тетрагональная форма ZrO_2 , которая, в зависимости от режима термообработки, постепенно переходит в более устойчивую моноклинную модификацию (бадделит).

8. На основании экспериментальных данных с учетом явления ликвации в оптических стеклах установлена возможность синтеза в исследуемой системе глухих и прозрачных циркониевых и глухих ликверующих бесциркониевых глазурей (составы 10, 7 и 29 сечения с 10 моль Na_2O соответственно).

9. Исследование свойств разработанных глазурей позволило установить их пригодность для фасадной керамики с КТР порядка $45-70 \cdot 10^{-7}$ град.

Разработанные глазури обладают низким, в пределах $45-60 \cdot 10^{-7}$ град коэффициентом термического расширения, температурой наплавления $900 - 960^\circ C$, высокой термостойкостью. Синтезированы глазури с повышенной степенью белизны 53 и 55, белизна которых составляет 87,5% и 88,5% соответственно. Согласно требованиям производства разработана малоциркониевая глазурь 45 с высокой способностью к окрашиванию керамическими пигментами.

Разработаны также прозрачные глазури для фасадной керамики 67 и 3П и ликвационная глухая глазурь 68.

10. Глазурь 55 внедрена в производство на ПО "Минскстройматериалы". Экономический эффект при сравнительно небольшом объеме производства от внедрения глазури 55 составляет 5096 рублей. На стадии внедрения находится и глазурь 45. Выпущенная партия керамической фасадной плитки в количестве $2000 м^2$ показала повышенную способность этой глазури к окрашиванию керамическими пигментами, хоро-

шее качество поверхности и достаточную термостойкость. Экономический эффект от внедрения глазури 45 составляет 38240 рублей.

Глазури 67, ЭП и 68 рекомендованы ПО "Минскстройматериалы" к внедрению в производство.

Решением Госкомитета по изобретениям на глазури 55, 67 и ЭП выданы авторские свидетельства, а на глазурь 45 получено положительное решение о выдаче авторского свидетельства.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. Бобкова Н.М., Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование областей стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Тезисы докладов научно-технической конференции "Перспективные направления в развитии науки и технологии производства цемента, огнеупоров, стекла, эмалей". Днепрпетровск, 1975.

2. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, "Высшая школа", 1977, вып.6, с.12 - 16.

3. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование структурных особенностей стекол системы $Na_2O-B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, "Высшая школа", 1978, вып.7, с.45 - 51.

4. Бобкова Н.М., Городецкая О.Г., Козорог М.Г., Гайлевич С.А., Тижовка И.С., Тижовка В.В., Яковская С.А. Стеклообразование и свойства стекол в цирконийсодержащих системах. - Тезисы докладов научно-технической конференции "Новые неорганические стекла". Рига, 1979, с.19.

Соискатель

Козор

(М.Г. Козорог)

ЛТ633 Подписано к печати 180180 . Формат 60 x 84 1/16
Объем печ. л. _____. Тираж 100 экз. Заказ 95 . Бесплатно
Отпечатано на ротопринтере комбината "Минскстрой" г. Минск,
ул.Керла Маркса, 1.