

666  
Л37

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 666.295: 66.64

ЛЕВИЦКИЙ ИВАН АДАМОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
СИНТЕЗА СТЕКЛОВИДНЫХ ПОКРЫТИЙ  
ПО КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ  
РЕГУЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

**05.17.11 - Технология керамических, силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов**

**· Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук**

Минск 1999

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете

Научный консультант - заслуженный деятель науки и техники Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор Бобкова Н.М.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор Рыщенко М.И.

доктор химических наук, профессор Яглов В.Н.

доктор технических наук, профессор Демидович Б.К.

Оппонирующая организация - государственное предприятие «Научно-исследовательский институт строительных материалов» (ГП «НИИСМ»)

Защита состоится « 25 » ноября 1999 г. в 14 часов в аудитории 240 корп.4 на заседании совета по защите диссертаций Д.02.08.03 Белорусском государственном технологическом университете (220009, г.Минск, ул.Свердлова, 13а).

Телефон ученого секретаря совета: 227-43-08.

Работу можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического университета.

« 25 » октября 1999 г.

С.А.Гайлевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы диссертации.* Несмотря на значительный объем исследований в области теории и практики синтеза стеклообразных покрытий для керамических изделий строительного и бытового назначения и множество рецептур глазурей, известные разработки несут, как правило, прикладной характер и вопросы взаимосвязи фазового состава и структуры глазурных покрытий с их свойствами не рассмотрены в должной мере. Разработка научных основ регулирования фазовых переходов в глазурях щелочесодержащих боросиликатных систем является актуальной задачей, позволяющей осуществлять структурно-управляемый синтез стекловидных покрытий с заданным комплексом свойств.

Проблема совершенствования рецептур применяемых и создания новых, разнообразных по качеству, техническим и художественно-эстетическим свойствам глазурных покрытий остается весьма актуальной задачей. Это диктуется широким ассортиментом изготавливаемых керамических изделий и его частой сменяемостью, обусловленной спросом внешнего и внутреннего рынка, а также разнообразием составов керамических масс на основе местного минерального сырья.

Весьма актуальным для Беларуси является сокращение расхода импортруемых и дорогостоящих сырьевых материалов и вывод из промышленных рецептур глазурей токсичных составляющих (оксидов свинца, цинка, углекислого бария и др.). Следует отметить, что при всем многообразии применяемых глазурей по-прежнему актуальной задачей является синтез легкоплавких прозрачных и малоборных глушенных глазурей высокой степени белизны.

*Связь работы с крупными программами.* Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета.

Выполнение исследований по указанной теме стимулировалось решениями директивных органов и планами НИР в рамках следующих научно-исследовательских программ:

1. Союзной научно-технической программой 0.36.02 и координационным планом НИИстройкерамики на 1983-1985 г.г., утвержденной постановлением ГКНТ № 491/244 от 8.12.81 г. по теме 83-01, «Разработать составы и технологию получения термостойких глазурей и керамических пигментов на основе природного сырья для декорирования изделий из майолики», № гос. регистрации 01860002631 (1983-1985 г.г.).

70ар

БЕЛОРУССКИЙ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Минский район, г. Минск, ул. Мухоморова, 15

2. Заданием 05.06.Т, утвержденным постановлением ГКНТ №555 от 30.10.85г. и координационным планом НИИСтройкерамики МПСТМ СССР на 1986-1990 г. от 28.03.86г. по теме 86-16 «Разработать составы масс и технологию производства керамических изделий на основе местного сырья и отходов производства», № гос.регистрации 01860040181 (1986-1990 г.г.).

3. Заданием Совета Министров БССР № 205 от 29.07.88г. по теме «Разработать и внедрить в серийное производство технологии получения материалов различного назначения с использованием промышленных отходов НПК МЭ «Сигнал» и ПО «Горизонт», № гос. регистрации 0890061121 (1989-1991 г.г.).

4. Заданием Минстройархитектуры РБ, приказ № 367 от 27.01.94г. по теме 158 -94 «Комплексное исследование сырьевых ресурсов Республики Беларусь (каолины, тугоплавкие и огнеупорные глины, бентониты и др.) с целью использования для получения строительных материалов различного назначения»; № гос.регистрации 19941103 (1994-1996 г.г.).

5. Решением Кабинета Министров РБ № 05/9-303 от 09.05.96г. по теме «Изучение особенностей формирования структуры и фазового состава керамической основы и глазурных покрытий при однократном обжиге майоликовых изделий», № гос.регистрации 19963134 (1996-1997 г.г.).

6. Заданием Минстройархитектуры РБ, приказ № 417 от 14.03.97г. по теме 97-058 «Разработка составов масс и ресурсосберегающие технологии получения новых видов облицовочной керамики с повышенными эксплуатационными и эстетическими свойствами», № гос.регистрации 19974497 (1997-1999 г.г.) и др.

*Цели и задачи исследования.* Целью исследований диссертационной работы является разработка физико-химических закономерностей синтеза глазурных покрытий для керамических изделий на основе регулирования процессов фазового разделения.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

изучить особенности структуры и свойства керамических изделий, подлежащих глазурированию;

комплексно исследовать процессы стеклообразования, кристаллизационную способность стекол и фазовый состав продуктов кристаллизации, структуру стекол и глазурных покрытий во взаимосвязи с физико-химическими свойствами стеклообразных материалов;

изучить особенности фазообразования при формировании однофазных, двухфазных ликвирующих, двухфазных кристаллизующихся и многофазных покрытий и на основе полученных зависимо-

стей установить основные закономерности проектирования составов глазурей с заданным комплексом свойств;

установить влияние оксидов-модификаторов на характеристики покрытий, разработать конкретные составы легкоплавких глазурей скоростного и продолжительных режимов обжига с различной фактурой;

изучить процессы формирования промежуточной контактной зоны глазурь-керамическая основа и влияния ее на свойства покрытий;

разработать технологию глазурей, провести их опытно-промышленную апробацию внедрить в производство.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются стеклообразные боро- и алюмоборосиликатные системы, служащие основой для синтеза легкоплавких глазурей для керамических изделий: облицовочных плиток, майоликовых изделий, изразцов, интерьерной керамики. Предметом исследования являются глазури различного назначения, свойств и фактуры: прозрачные скоростного и длительного обжига, глушеные блестящие и матовые, цветные, кристаллические и др.

**Методология и методы проведенного исследования.** В основу работы положена методология синтеза глазурных покрытий на основе систематического изучения стеклообразных систем, на базе которых ведется их разработка. Детальное исследование стеклообразования, кристаллизационной способности, изучение структуры и фазового состава стекол во взаимосвязи со свойствами в отличие от применяемых многими исследователями методик изучения только покрытий позволило более достоверно, комплексно и целенаправленно определить области стекол, пригодных для синтеза на их основе глазурей с заданными свойствами, и обеспечить оптимальное сочетание свойств глазурного покрытия и керамической основы.

В работе применены современные методы исследования: комбинационного рассеяния света, электронного парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса, лазерной масс-спектроскопии и др. Обработка экспериментальных данных и оптимизация составов стекол и глазурей производились с привлечением методов планирования и математической статистики.

**Научная новизна и значимость полученных результатов.** Проведены систематические исследования взаимосвязи химический состав – условия синтеза – структура – свойства в широкой области составов систем  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ , что позволило определить концентрационные границы глазуриобразующих составов с пониженным содержанием оксида бора (12-17 мол. %), оценить роль одно- и двухзарядных катионов-модификаторов в координационных переходах  $[\text{BO}_3] \rightarrow [\text{BO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_4] \rightarrow [\text{AlO}_6]$ ,  $[\text{TiO}_4] \rightarrow [\text{TiO}_6]$ ,  $[\text{FeO}_4] \rightarrow [\text{FeO}_6]$ ,  $[\text{ZrO}_6] \rightarrow [\text{ZrO}_8]$ , определяющих природу фазового разделения в стеклах и покрытиях, теоретически обосновать и экспериментально доказать возможность регулирования процессов фазового разделения путем их активизации либо подавления при синтезе одно-, двух- и многофазных глазурей широкого назначения и как следствие обеспечения требуемых свойств глазурных покрытий за счет направленного управления их структурой, разработать схему структурно-управляемого синтеза стекловидных покрытий по керамике, что вносит вклад в теорию стеклообразного состояния и ликвационных явлений в стеклообразных материалах.

Разработаны принципы подавления ликвационных процессов в алюмоборосиликатных системах, заключающиеся в замене комплексов  $[\text{BO}_4]\text{Na}$  на  $[\text{AlO}_4]\text{Na}$  и обеспечении условий для формирования единой алюмоборокремнекислородной структурной сетки. На основе реализации этих принципов впервые получены прозрачные глазури для скоростных режимов обжига с температурой наплавления до  $900^\circ\text{C}$ .

Доказана возможность активизации ликвационных процессов в боросиликатных системах при сохранении стабильности стеклообразного состояния за счет введения двухзарядных катионов с большой силой поля ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), что обеспечивает синтез двухфазных глуше-ных глазурей ликвационного типа.

В натриевоалюмоборосиликатных системах с введением  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  реализованы принципы регулирования фазового разделения двойного типа - ликвационного и кристаллизационного - с целью создания многофазных стекловидных покрытий с высокой степенью глушения. Установлена особенность развития ликвационных явлений в таких системах, обусловленная входением ионов  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в состав одной из стекловидных фаз, что стимулирует последующую ее кристаллизацию.

*Практическая значимость полученных результатов.* Установлены закономерности регулирования фазовых переходов в поликомпонентных боросиликатных стеклообразующих системах и покрытиях на их основе, что позволило разработать составы и технологию

получения легкоплавких однофазных, ликвационных, ликвационно-кристаллизационных глазурей с заданными свойствами для керамических изделий широкого ассортимента и управлять их качеством.

В результате выполнения работы предложено 22 состава глазурных покрытий, которые прошли заводские испытания и нашли применение в промышленном производстве.

Малоборные однофазные глазурные покрытия внедрены на ОАО «Белхудожкерамика» (г.п. Радошковичи), Ивенецкой фабрике художественной керамики, заводе художественной керамики «Речицкая керамика», НИИ «Респект», прошли испытание на ОАО «Керамин» и находятся в стадии промышленного освоения. Составы глушевых и цветных глазурей внедрены на ОАО «Керамин», Волковыском ПОСМ, а также прошли апробацию на других предприятиях.

Эффективность использования синтезированных составов обеспечивается снижением расхода боросодержащего и цирконийсодержащего сырья, что составляет 126896 у.е. Исключены из составов глазурей оксид цинка, барий углекислый, фтористые составляющие, что обеспечило оздоровление условий труда работающих и улучшило экологическую ситуацию на производстве.

Новизна и оригинальность рецептур глазурей защищена 20 авторскими свидетельствами СССР и 3 патентами России и Беларуси

Полученные результаты могут служить коммерческим продуктом для использования на предприятиях по производству керамической продукции сходных характеристик и свойств.

#### *Основные положения диссертации, выносимые на защиту.*

На защиту выносятся результаты теоретического и практического использования принципов синтеза глазурных покрытий на основе регулирования фазового разделения:

результаты исследований титан-, железо-, цирконийсодержащих боросиликатных и алюмоборосиликатных стекол, включающих оксиды щелочных и (или) щелочноземельных металлов, позволившие получить научные данные о стеклообразовании, основных свойствах и структуре поликомпонентных силикатных стекол, взаимосвязи «химический состав-условия синтеза-структура-свойства»;

установленные закономерности фазового разделения и образования новых фаз в системах, содержащих оксиды-модификаторы:  $K_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$  и другие;

полученные данные по свойствам и составу фаз, кинетике и морфологии фазового разделения, разработанные методы управления процессами фазообразования;

предложенная методология исследования отходов производства и схема утилизации гальванических шламов различных типов в составах глазурных стекол;

разработанные составы и способы получения легкоплавких однофазных, двухфазных глушенных и многофазных глазурных покрытий;

установленные закономерности влияния контактной зоны керамическая основа - глазурь на качество глазурного покрытия;

предложенная схема регулирования фазового состава в глазурных системах.

*Личный вклад соискателя.* Участие автора диссертационной работы выражается в постановке задачи исследования и обеспечении ее реализации; проведении экспериментальных исследований, отраженных в работе; анализе результатов исследований, интерпретации полученных результатов; обобщении и формулировке основных положений и выводов. Автором также осуществлена подготовка монографии, докладов и публикаций по результатам исследований, проведение испытаний составов в заводских условиях и их внедрение на ряде промышленных предприятий.

Степень участия соавторов совместных работ выражается в проведении экспериментальных исследований под руководством и при непосредственном участии автора работы, обсуждении полученных результатов, написании совместных публикаций по результатам исследований, участии в промышленных испытаниях и внедрении работ.

В работе частично использованы результаты кандидатской диссертации Т.В.Колонтаевой, выполненной под руководством профессора Бобковой Н.М. и доцента Левицкого И.А.

*Апробация результатов диссертации.* Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, представлены на следующих съездах, симпозиумах, конференциях и совещаниях:

XVIII Международный конгресс по стеклу (г.Сан-Франциско, США, 1998г.); IX Международный симпозиум по керамике (г.Болонья, Италия, 1998г.); XV (г.Минск, РБ, 1993г.) и XVI (г.С.-Петербург, Россия, 1998г.) Менделеевских съездах по общей и прикладной химии; VIII международной конференции «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (С.-Петербург, Россия, 1998г.); 12 международной конференции по строительным материалам (г.Веймар, ФРГ, 1994г); научном семинаре по покрытиям и краскам (г.Эрланген-Нюрберг, ФРГ, 1993г); Всесоюзных совещаниях: «Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство» (Кемерово, 1982г.), «Научно-технический прогресс в произ-



водстве стекла» (Москва, 198 г.); Международных научно-технических конференциях: «Современные проблемы строительного материаловедения» (г. Самара, Россия, 1995 г.), «Ресурсосберегающие технологии строительных материалов и конструкций» (г. Белгород, Россия, 1993 г.), «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе» (г. Минск, РБ, 1997 г.), «Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов» (г. Константиновка, Украина, 1997 г.); I, II и III научно-технической конференциях «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (г. Гродно, РБ, 1994, 1996 и 1998 г.г.); Всероссийском совещании «Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики» (г. Москва, Россия, 1995 г.); Республиканских научно-технических конференциях: «Пути использования и экономии материальных ресурсов в народном хозяйстве» (г. Гомель, 1982 г.), «О роли научно-технических достижений в снижении себестоимости производства строительных материалов Республики Беларусь» (г. Минск, 1997 г.), «Пути энергосбережения при производстве строительных материалов» (г. Минск, 1998 г.), «Создание новых конкурентноспособных ресурсосберегающих технологий производства материалов и конструкций» (г. Минск, 1998 г.); Заседаниях секции керамики межреспубликанского Координационного Совета местной промышленности (г. Москва, 1972; г. Алма-Ата, 1975; г. Каунас, 1978; г. Самарканд, 1981; г. Минск, 1984; г. Рига, 1989 г.г.); Заседаниях секции керамики ГК по науке и технике СССР (г. Свердловск, 1989 г.), на 45-62 конференциях профессорско-преподавательского состава БГТУ (г. Минск, 1981-1998 г.г.).

*Опубликованность результатов.* Результаты исследований по теме диссертационной работы опубликованы в одной монографии, 32 статьях в научных журналах и сборниках, 14 тезисах докладов и выступлений на конференциях, 23 описаниях изобретений и патентов. Без соавторов опубликована монография и 6 работ. Общее количество страниц опубликованных материалов составляет 680 страниц.

*Структура и объем диссертации.* Диссертация включает введение, общую характеристику работы, 12 глав и 13 приложений.

Полный объем диссертационной работы составляет 434 страницы. В работе приведено 185 рисунков, 21 таблица. Объем, занимаемый иллюстрациями и таблицами, составляет 145 страниц. В работе содержится 12 приложений на 32 страницах. Перечень литературных источников включает 5<sup>05</sup> наименований, приведенных на 44 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 диссертационной работы рассмотрено состояние исследований в области синтеза легкоплавких глазурных покрытий с точки зрения явлений фазового разделения. Изложены современные представления о процессах фазового разделения - ликвации и кристаллизации - в стеклах и покрытиях на их основе, а также возможные методы устранения образования вторичных фаз при синтезе прозрачных глазурей. Обобщены результаты исследований в области получения глушенных цирконий- и титансодержащих глазурей, показана роль оксидов-модификаторов в структуре указанных покрытий. Отмечены особенности формирования структуры и фазового состава матовых покрытий. Рассмотрены работы в области получения декоративных цветных и кристаллических глазурей.

Анализ обзора литературы показывает, что, несмотря на многочисленные работы исследователей, теоретические основы синтеза глазурей разработаны не в достаточной степени. Практически не решена проблема синтеза легкоплавких однофазных мало- и среднеборных составов, а также глушенных глазурей со сниженным содержанием дорогостоящих глушащих компонентов. Общей теории развития процесса ликвации уделено достаточно много внимания, вместе с тем практические вопросы, связанные с жидкофазным разделением в многокомпонентных глазурных стеклах и покрытиях, требуют дальнейшей разработки.

В главе 2 приведены основные методы исследований и аппаратура для их реализации. Для изучения структуры стекол методом комбинационного рассеяния света применяли спектрометр Spex Rumolog-4. Спектры электронного парамагнитного резонанса получены на радиоспектрометре РЭ-1906. Исследование спектральных характеристик стекол в инфракрасной области спектра проводили на спектрофотометрах UR-20 и Specord IR 75. Микроструктуру образцов исследовали с помощью просвечивающих электронных микроскопов УЭМВ-100К и ЭМ-14, а также сканирующего микроскопа РЭММА-70Р и JEOLС JSM-25М. Мессбауэровская спектроскопия проводилась с использованием установки ЯГРС-4 с анализатором импульсов NTA-1024. Локальный рентгеноспектральный анализ выполнялся на рентгеновском микроанализаторе «Сомбах». Количественный анализ химического состава материалов выполнялся с помощью лазерной масс-спектрографии на энергомасс-анализаторе «ЭМАЛ-2». Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2, ДРОН-3 и ДРОН-4.

В главе 3 работы приведены результаты синтеза и исследования керамических масс, подлежащих глазурованию. Дана краткая характеристика полиминерального глинистого сырья Республики Беларусь, применяемого в производстве облицовочных плиток, майоликовых изделий, изразцов и других видов изделий.

При синтезе керамических масс для майоликовых изделий установлено, что наиболее приемлемыми являются каолинито-гидро-слоистые глины с небольшой (до 5 мас.%) примесью монтмориллонита. Рациональное количественное соотношение местных глин в составах керамических масс обеспечивает расширение интервала спекшегося состояния до 70-100 °С. Установлено, что содержащиеся в местных глинах карбонатные примеси, включения свободного кварца, железистые составляющие оказывают существенное влияние на фазовый состав и свойства обожженного материала: образуются силикаты и алюмосиликаты кальция и магния, интенсивно растворяется свободный кварц. Применение нефелин-сиенита, металлургического шлака, стеклобоя, гранитных отсеков и других добавок позволяет комплексно воздействовать на формирование кристаллической и стекловидной фаз при обжиге изделий. Добавки щелочноземельных компонентов (мел, доломит, тальк, металлургические шлаки и др.) интенсифицируют выделение в керамике кристаллических фаз (анортит, волластонит и геленит), что обуславливает уменьшение влажностного расширения керамического черепка, и наоборот, введение щелочесодержащих компонентов (стеклобой, нефелиновый концентрат и др.) способствует образованию при обжиге стеклофазы, что приводит к увеличению влажностного расширения.

При разработке составов керамических масс необходимо учитывать содержание основных оксидов и их соотношения, которые в зависимости от назначения масс должны составлять: для облицовочных плиток сумма  $RO+R_2O$  - 18-22 мас.% при соотношении  $RO/R_2O \leq 1,3$  и содержании  $Al_2O_3$  не менее 16 мас.%; для майоликовых изделий минимальные значения водопоглощения обеспечиваются при содержании плавней  $RO+R_2O+Fe_2O_3$  16-20 мас.%, соотношениях  $RO/R_2O$  0,6-1,8,  $Al_2O_3/SiO_2$  0,25-0,28; для изразцов содержание  $CaO$  должно составлять не менее 10 мас.% при соотношении  $RO/R_2O$  1,5-4.

Глава 4 посвящена исследованию стекол системы  $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  с целью синтеза однофазных прозрачных глазурей. Определение области стеклообразования указанной системы осуществлялось в четырех сечениях со следующим содержанием составляющих, %\*: 5-92,5  $B_2O_3$ ; 2,5-32,5  $Al_2O_3$ ; 0-75  $SiO_2$  при содержании  $Na_2O$  2,5;

\* Здесь и далее по тексту составы приведены в молярных процентах

5,0; 7,5; 10 %. Выбор столь обширной области исследования связан с тем, что система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является базовой при разработке глазурей различной фактуры и назначения. Установлено, что область стеклообразования при температуре  $1450^\circ\text{C}$  с повышением количества  $\text{Na}_2\text{O}$  от 2,5 до 10 % расширяется в сторону увеличения максимального содержания  $\text{SiO}_2$  от 42,5 до 70 %, но ограничена содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , составляющим 20 %.

На кривых зависимости физико-химических свойств стекол (ТКЛР, микротвердости, плотности, температуры начала размягчения, химической устойчивости) с ростом содержания оксидов алюминия и бора имеется перегиб в области концентраций 10 и 25 % соответственно (рис. 1).

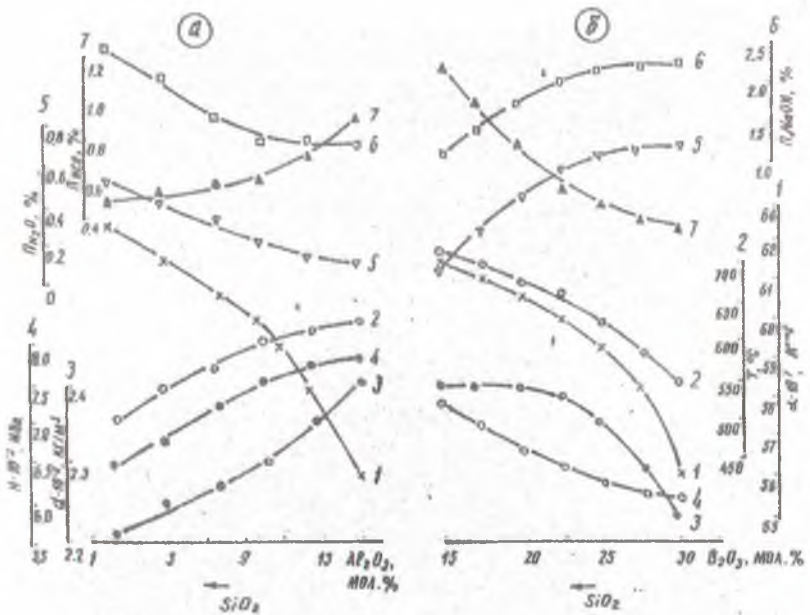


Рис. 1. Зависимость физико-химических свойств стекол сечений, %: а -  $10\text{Na}_2\text{O}-(30-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$  и б -  $10\text{Na}_2\text{O}-x\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3-(85-x)\text{SiO}_2$ : 1 - ТКЛР; 2 - температура начала размягчения; 3 - плотность; 4 - микротвердость; химическая устойчивость; 5 - к  $\text{H}_2\text{O}$ ; 6 - к 1n NaOH и 7 - к 1n HCl

В соответствии с данными спектроскопических методов исследования степень полимеризации структурных элементов стекол системы снижается с ростом содержания борного ангидрида вследствие

увеличения числа группировок  $[\text{BO}_3]$  (полоса поглощения на ИК спектрах в области  $1400 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность полосы, отвечающей группам  $[\text{BO}_3]$ , растет с увеличением содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  до соотношения  $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3 \leq 1/3$ . При соотношении  $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3 > 1/3$  бор может находиться в координации 3 и 4 одновременно. Накоплением трехкоординированного бора в структуре стекла и формированием им собственных тригональных структурных элементов, очевидно, и объясняются перегибы на кривых зависимостей физико-химических свойств стекол от содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Перегибы на кривых зависимостей "состав - свойство" при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 % связаны с появлением наряду с четырехкоординированным алюминием в составе комплексов  $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$  группировок шестикоординированного алюминия. С повышением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивается количество групп  $[\text{AlO}_6]$ , что способствует повышению плотности упаковки структурных элементов стекла. В отношении химической устойчивости следует отметить, что водо- и щелочестойкость опытных стекол более существенно повышается при соотношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ , т.е. в случае, когда большая часть ионов алюминия находится в четверной координации.

По данным электронной микроскопии в стеклах с содержанием  $\text{SiO}_2$  свыше 60 % отсутствуют признаки фазового разделения даже после их термообработки. По мере снижения содержания кремнезема развиваются ликвационные процессы, причем для малоборных стекол характерна капельная ликвационная структура, а для многоборных, содержащих более 35 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , - двухкарасная. Установлена гомогенизирующая роль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклах исследуемой системы, особенно небольших его добавок (2,5-7,5 %): с введением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  подавляется метастабильное фазовое разделение в стеклах исследуемой системы и покрытиях на их основе. Это связано со значительными структурными изменениями, происходящими в стекле в присутствии ионов алюминия: разрушением натриевообратных комплексов  $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$  и образованием натриевоалюминатных комплексов  $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$ , которые структурно совместимы с кремнекислородными тетраэдрами. Структура однофазных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , очевидно, характеризуется единым алюмоборокремнекислородной сеткой, образованной тетраэдрическими группировками:  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$ ,  $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$ .

При формировании глазурных покрытий на основе исследуемых стекол, составы которых характеризуются следующим соотношением оксидов:  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  0,45-0,70;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  0,03-0,09;  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  0,18-0,25;  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3$  - получены термически и химически устойчивые прозрачные покрытия при температуре обжига 940-980 °С и продол-

жительности 1-1,5 ч, предназначенные для декорирования изделий художественной и бытовой керамики. В последнем случае санитарно-гигиенические требования по миграции ионов бора обеспечиваются при содержании  $B_2O_3$  в покрытиях не более 18 %, при этом значительная часть ионов бора должна находиться в четырехкоординированном состоянии. Высокая степень прозрачности обеспечивается при отсутствии в глазурных покрытиях признаков фазового разделения (однофазная микроструктура) либо при наличии ликвационных микро неоднородностей размером до 0,08 мкм. При изменении указанных соотношений наблюдается опалесценция и частичное глушение покрытий вследствие развития ликвационных явлений. Такие составы могут служить основой для синтеза глушеных глазурей.

**Глава 5** посвящена исследованию стекол системы  $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  с целью синтеза глушеных глазурей. В соответствии с результатами исследований, изложенными в предыдущей главе, синтез стекол проводился в области составов, включающих, %: 10  $Na_2O$ , 12,5-30  $B_2O_3$ , 2,5-10  $Al_2O_3$ , 60-70  $SiO_2$ , при введении  $TiO_2$  в количестве 1, 3, 5, 7 и 10 % сверх 100 % в качестве глушителя. Подтверждена положительное влияние  $TiO_2$  на варочные и выработочные свойства стекол системы: добавка  $TiO_2$  снижает температуру варки стекол и их вязкость пропорционально количеству введенного  $TiO_2$ .

С ростом количества  $TiO_2$  снижается ТКЛР стекол, возрастают значения плотности, микротвердости, температуры начала размягчения, термостойкости. Химическая устойчивость стекол с введением диоксида титана увеличивается ко всем реагентам, но особенно существенно возрастает водо- и кислотоустойчивость. Характерной особенностью влияния  $TiO_2$  является нелинейность изменения структурночувствительных свойств с ростом его концентрации, что свидетельствует о возможном изменении координационного состояния титана. При концентрации  $TiO_2$  5 % на кривых «состав-свойство» наблюдаются перегибы, что по данным спектров КР отвечает максимальному количеству тетраэдрических комплексов титана. При дальнейшем увеличении концентрации  $TiO_2$  возрастает количество групп  $[TiO_6]$ , из-за несовместимости которых с высокосиликатной матрицей происходит жидкофазное разделение, в результате чего капельная фаза обогащается ионами титана.

По результатам комплексного исследования процессов фазового разделения установлено, что при термообработке синтезированных стекол, содержащих более 3% диоксида титана, процесс фазового распада протекает по следующей схеме: вначале возникают ликвационные титансодержащие неоднородности, а затем в них одновременно или последовательно кристаллизуются титансодержащие фазы - твер-

дый раствор типа аносовита  $Ti_2O_3$   $TiO_2$  и анатаз  $TiO_2$ . Последний с повышением температуры термообработки перекристаллизовывается в стабильную фазу - рутил. Наличие кристаллической фазы типа твердого раствора аносовита вследствие небольших размеров кристаллов фиксируется только спектрами КР - по данным РФА образцы рентгеноаморфны. Особенностью ликвационного разделения титансодержащих стекол является уменьшение размера ликвационных капель и рост их количества в единице объема с увеличением продолжительности термообработки. Очевидно, в исходных стеклах присутствуют группировки титаноокислородных полиэдров со структурой, близкой структуре выделяющихся в процессе термообработки титансодержащих кристаллических фаз.

При термообработке стекол системы  $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  и покрытий на их основе образуется многофазная структура, включающая две стекловидные и кристаллическую фазы. Установлено, что на скорость ликвационных и кристаллизационных превращений существенно влияет соотношение концентраций диоксида титана и оксида алюминия. Так, в стеклах, содержащих не менее 7 %  $TiO_2$ , кристаллы анатаза и твердого раствора типа аносовита образуются уже на стадии охлаждения расплава. Максимальная степень глушения стекол и покрытий на их основе обеспечивается при соотношении  $TiO_2/Al_2O_3$  1,4-2,0.

Регулирование фазового состава глазурных покрытий и, как следствие, их качественных характеристик обеспечивается изменением содержания  $TiO_2$  либо введением оксида-модификатора (CaO). При содержании  $TiO_2$  5-7% формируются блестящие глушенные покрытия цвета слоновой кости, который обусловлен выделением анатаза и рутила; выделение в качестве единственной кристаллической фазы рутила при повышенном содержании  $TiO_2$  предопределяет желтую окраску формируемых покрытий. Введение добавок CaO в состав стекол системы  $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  при соотношении  $TiO_2 : CaO \leq 1$  обеспечивает получение матовых глазурей белого цвета с бархатистой фактурой, что связано с выделением в качестве основных кристаллических фаз сфена и волластонита. Высокие показатели заглуженности синтезированных титансодержащих глазурей обеспечиваются как за счет выделения кристаллических образований, так и вследствие сохранения ликвационной структуры.

**Глава 6** посвящена исследованию ликвационных явлений в стеклах системы  $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-SiO_2$  с целью синтеза на их основе глушенных глазурей. Синтез глазурей, глушение которых обеспечилось бы главным образом за счет создания развитой ликвацион-

ной структуры, является достаточно сложной материаловедческой задачей.

В связи с этим синтез стекол проводился в широкой области составов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , включающей, %: 5-10  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2,5-5  $\text{MgO}$ ; 5-50  $\text{CaO}$ ; 5-40  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 35-70  $\text{SiO}_2$ . Во всех сечениях системы имеются обширные области опалесцирующих и заглушенных стекол. Наиболее обширны они при минимальном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  и максимальном  $\text{MgO}$ , однако эти стекла высоковязки и имеют неудовлетворительные выработочные свойства. С ростом содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  области заглушенных стекол сужаются.

По данным электронной микроскопии глушение стекол в этой системе в основном обусловлено ликвационными явлениями. Рентгеноспектральный анализ ликвирующих стекол показывает, что при переходе от высоко- к низкокремнеземистым стеклам с повышенным содержанием оксида кальция стеклам происходит инверсия ликвационных фаз. В первом случае матрица исследованных стекол обогащена  $\text{SiO}_2$ , в каплях сосредоточены  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и, очевидно,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В стеклах, содержащих более 20 %  $\text{CaO}$ , в исследуемом разрезе матрицу формирует фаза, обогащенная  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ , а  $\text{SiO}_2$  сосредоточен преимущественно в капельной фазе. Очевидно, инверсией ликвационных фаз можно объяснить перегибы на кривых зависимостей «состав-свойство» при содержании  $\text{CaO}$  15-20 % (рис. 2). Стекла с высококремнеземистой матрицей имеют значения ТКЛР ниже расчетных, более высокую температуру начала размягчения и микротвердость. Стекла, содержащие более 20 %  $\text{CaO}$ , имеют ТКЛР выше расчетного, микротвердость и температура начала размягчения ниже, плотность характеризуется положительной кривизной.

Особенностью ликвационного разделения в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является развитие явлений вторичного расслаивания при длительных изотермических выдержках, а при многоступенчатой термообработке - и расслаивания третьего порядка внутри вторичной стекловидной фазы. Поскольку вторичному расслаиванию легче подвергается фаза, обогащенная щелочью, то можно сделать вывод о преобладающем содержании ионов щелочного металла в капельной фазе, что подтверждено данными рентгеноспектрального микрозондового анализа.

Оценка кинетических параметров фазового разделения проводилась при статистической обработке электронно-микроскопических снимков стекол путем расчета следующих характеристик ликвационной структуры:  $R$  - среднего радиуса частиц,  $N$  - общего числа частиц в единице объема,  $f(R_i)$  - функции распределения частиц по размерам;  $V/V_0$  - соотношения объемов сосуществующих фаз. Установлено, что



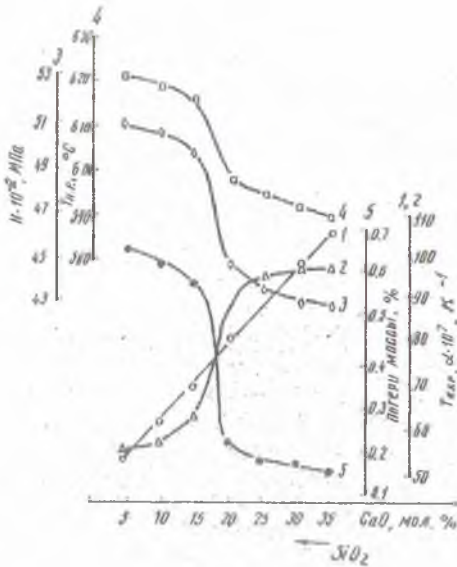


Рис.2. Зависимость физико-химических свойств стекол системы  $10\text{Na}_2\text{O}-2,5\text{MgO}-x\text{CaO}-20\text{B}_2\text{O}_3-(67,5-x)\text{SiO}_2$  от содержания CaO: 1 - расчетные значения ТКЛР; 2 - экспериментальные значения ТКЛР; 3 - потери массы стекол в  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4 - температура начала размягчения; 5 - микротвердость

с ростом содержания CaO повышается температура ликвации и скорость зарождения ликвационных неоднородностей, замедляется их рост. Это, очевидно, связано с поверхностной инактивностью CaO, от которой в значительной мере зависят поверхностное натяжение на границе раздела фаз, а также степень взаимной растворимости фаз. Для структуры исследуемых стекол характерна многомодальная функция распределения ликвационных неоднородностей по размерам от времени термообработки (рис.3). Последнее связано, очевидно, с одновременным протеканием процессов зарождения, растворения и роста микрон неоднородностей. Объем капельной фазы, близкий к равновесному, достигается после обработки стекла в течение 3 ч.

По данным спектроскопических методов исследования (ИКС, ЭПР) стекол установлено, что в ликвирующих стеклах ион бора представлен в двух координационных состояниях. С увеличением объема матричной фазы, обогащенной кремнеземом, растет интенсивность линий спектра ЭПР, связанных с парамагнитными центрами трехкоординированного бора, а с увеличением количества фазы, обо-

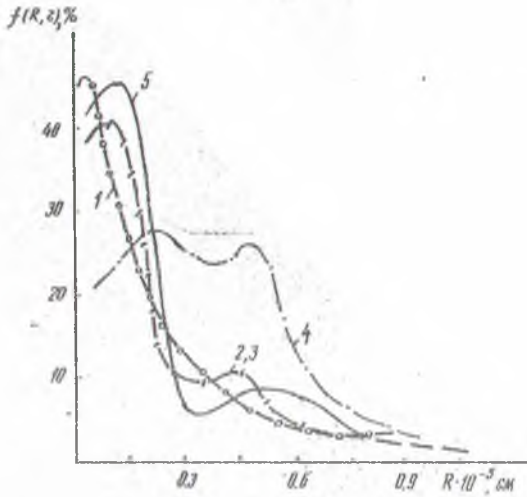


Рис.3. Изменение функции распределения по размерам капельной фазы стекла состава, %: 25R<sub>2</sub>O+R<sub>2</sub>O; 20 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 55 SiO<sub>2</sub> при продолжительности термообработки при 700 °С, ч: 1-1, 2-3, 3-6, 4-12, 5-24

гащенной CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O - четырехкоординированного. При переходе к неликвирующим составам регистрируются спектры ЭПР, характерные для групп [BO<sub>4</sub>]. Логичным является предположение, что трехкоординированный бор в ликвирующих стеклах находится преимущественно в фазе, обогащенной SiO<sub>2</sub>, а четырехкоординированный - в натриевокальциевоборатной. Особенностью координационного перехода [BO<sub>3</sub>] ⇌ [BO<sub>4</sub>] в исследуемых стеклах является то, что даже при соотношении (Na<sub>2</sub>O+MgO+CaO)/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1 полный переход ионов бора в четверную координацию не происходит.

Исследование влияния режима термообработки на фазовое разделение в стеклах системы Na<sub>2</sub>O-MgO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> показало, что в пределах областей несмешиваемости изучаемые стекла рентгеноаморфны при термообработке до 1100 °С. При содержании CaO более 30% фиксируется образование кристаллов волластонита. Характер ликвации в значительной степени определяется тепловой историей образцов стекол: изотермическая выдержка при более высоких температурах приводит к образованию капельной структуры, а более низких - двухкаркасной.

На основании проведенных исследований стекол системы Na<sub>2</sub>O-MgO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> синтезированы покрытия, глушение которых обеспечивается за счет формирования ликвационной структуры.

Область глазурей оптимальных составов характеризуется содержанием составляющих, %: 5,0-7,5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2,5-5  $\text{MgO}$ ; 10-20  $\text{CaO}$ ; 15-20  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 52,5-62,5  $\text{SiO}_2$ . Максимальная степень заглушенности обеспечивается при размерах ликвационных капель 0,2-0,7 мкм. Поскольку управление процессами метастабильного ликвационного разделения является сложной технологической задачей, для обеспечения стабильной белизны и заглушенности покрытий необходимо введение небольших добавок глушителя - 1,5-2,0 %  $\text{ZrO}_2$ .

В главе 7 излагаются результаты исследования стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с целью разработки легкоплавких глазурей для скоростных режимов обжига.

Синтез стекол проведен в многокомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при содержании оксидов, %: 7,5-10  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5-45  $\text{CaO}$ ; 5-35  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 2,5-7,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 37,5-75  $\text{SiO}_2$ . При введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве 2,5 % область прозрачных стекол ограничена составами, в которых количественное соотношение  $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3 < 1,0$ . При концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0-7,5 % проявляется его гомогенизирующая роль: признаки фазового разделения в стеклах на стадии стеклообразования практически отсутствуют.

Исследованием ликвации в стеклах исследуемой системы установлено, что с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 5,0-7,5 % объемная доля капельной фазы значительно снижается: уменьшается средний радиус микронеоднородностей и их число в единице объема. С ростом содержания  $\text{CaO}$  размер ликвационных капель растет. Мелкокапельную ликвационную структуру имеют стекла, содержащие до 10 %  $\text{CaO}$ : размер неоднородностей не превышает 0,15 мкм. Увеличение содержания оксида кальция до 25-30 % приводит к росту ликвационных капель до размеров 0,3-0,4 мкм.

Исследование физико-химических свойств стекол указанной системы: ТКЛР, микротвердости, температуры начала размягчения, химической устойчивости и др. - показывает, что зависимость показателей свойств от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в исследуемом интервале концентраций носит линейный характер, что свидетельствует об отсутствии структурной перестройки.

По данным ИК и КР спектроскопии установлено, что даже при соотношении  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$  присутствует как тетраэдрически, так и тригонально координированный бор, т.е. полный переход  $[\text{BO}_3]$  в  $[\text{BO}_4]$  не происходит.

При формировании глазурных покрытий на основе стекол системы установлена возможность получения как прозрачных однофазных, так и заглушенных вследствие фазового разделения покрытий. Основой для разработки прозрачных глазурей являются стекла, со-

держашие, %: 10 Na<sub>2</sub>O, 5-10 CaO, 15-20 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5-5,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55-67,5 SiO<sub>2</sub>. В области составов, содержащих 15-25 % CaO, формируются блестящие и матовые полуглазуренные покрытия. Однако степень глушения в таких покрытиях не обеспечивает хорошую укрывистость керамического черепка, поэтому для получения глушенных глазурей на основе данных составов необходимо вводить глушитель.

При модификации прозрачных глазурей добавками оксидов группы RO установлено, что при увеличении ионного радиуса катиона-модификатора в ряду Mg<sup>2+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-Sr<sup>2+</sup>-Ba<sup>2+</sup> происходит снижение степени жидкофазного разделения, что проявляется в уменьшении объема капельной фазы.

Установлено, что при эквимолекулярной замене Na<sub>2</sub>O на K<sub>2</sub>O в составе глазурных 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> с ростом содержания K<sub>2</sub>O усиливается степень глушения стекол и покрытий на их основе, что обусловлено развитием ликвационных явлений; увеличиваются как размеры капель, так и их количество в единице объема вплоть до слияния и образования двухкаркасной структуры. Особенно активно развивается жидкофазное разделение в стеклах и покрытиях при соотношении K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1.

Полученные нами данные по влиянию оксида калия на процессы фазового разделения в исследуемой системе не совпадают с общепринятой точкой зрения об усилении гомогенизирующего действия оксидов щелочных металлов с ростом ионного радиуса R<sup>+</sup>. Многокомпонентность состава исследуемых стекол системы Na<sub>2</sub>O(K<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> затрудняет структурную интерпретацию влияния отдельных оксидов на процессы ликвации. Можно предположить, что развитие ликвационных процессов при одновременном введении в борсодержащие стекла таких модификаторов, как K<sub>2</sub>O и CaO, связано как с изменением состава сосуществующих стекловидных фаз, так и с изменением кинетики фазового разделения: снижение поверхностного натяжения и низкотемпературной вязкости при введении K<sub>2</sub>O обуславливает увеличение скорости зарождения ликвационных неоднородностей.

Проведенные исследования позволили впервые обеспечить синтез прозрачной легкоплавкой (890-910 °C) глазури для скоростных режимов обжига с содержанием B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менее 20 %.

**Глава 8** посвящена исследованию цветных многофазных глазурей на основе 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>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Установлено положительное влияние Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вводимого в количестве от 2,5 до 35 % сверх 100 %, на варочные и выработочные 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>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при содержании компонентов, %: 7,5-10 Na<sub>2</sub>O; 5-10 CaO; 10-15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,5-5

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 65-70  $\text{SiO}_2$ . Максимальная растворимость оксида железа составляет 15 %. Сравнительно низкая температура синтеза ( $1400 \pm 20$  °C) и окислительная газовая среда обусловили присутствие в опытных стеклах ионов железа преимущественно в высшей степени окисления: соотношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  составляет 0,93 - 0,97.

Введение оксида железа в состав алюмоборосиликатных стекол интенсифицирует процессы фазового разделения. Из результатов оценки морфологии и исследования кинетики ликвационного разделения следует, что жидкофазный распад происходит уже в период охлаждения расплава стекла. Капельная стекловидная фаза в исходных стеклах увеличивается в объеме с ростом содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кинетика фазового разделения ликвационного типа на ранних стадиях термообработки может быть оценена условиями достижения равновесного состояния, которое характеризуется постоянством объемов сосуществующих фаз. В случае исследуемых стекол объем капельной фазы, близкий к равновесному, достигается в исследуемом стекле сравнительно быстро - за 4 ч. По данным локального рентгеноспектрального анализа элементного состава стекловидных фаз матричная фаза обогащена  $\text{SiO}_2$ , капельная -  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ : количество  $\text{SiO}_2$  в матрице стекла на 53 % больше, чем в капельной фазе, а количество  $\text{Na}_2\text{O}$  - на 32% меньше, чем в каплях. Что же касается оксида железа, то он сосредоточен преимущественно в капельной фазе, что, очевидно, является предпосылкой выделения из нее железосодержащих кристаллических образований. С ростом температуры термообработки стекол происходит переход от капельной к двухкарасной ликвационной структуре (750-900 °C); в температурном интервале термообработки 900-950 °C образуются кристаллы магнетита  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Данные ЯГР показали, что валентно-координационное состояние ионов железа определяется молярным соотношением  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ . При данном соотношении, большем 1, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в тетраэдрической координации, образуя, очевидно, наряду с ионами алюминия и бора комплексы  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]\text{Na}$  и  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]_2\text{Ca}$ . Для ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  характерна октаэдрическая координация. Для спектров стекол с соотношением  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) < 1$  характерен изомерный сдвиг, что связано с присутствием в стекле групп  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$  и  $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$ . Структурные изменения, связанные с координационными переходами  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ , проявляются на кривых зависимостей «состав-свойство» изменением хода при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10 %. С ростом содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в стеклах повышается их плотность, микротвер-

дость, устойчивость к 1 н NaOH, однако снижаются показатели водо- и кислотоустойчивости.

На основе железосодержащих стекол синтезированы цветные глазури преимущественно коричневой гаммы при следующем соотношении компонентов в их составе :  $(R_2O+RO)/B_2O_3$  0,4-1,2;  $B_2O_3/SiO_2$  0,2-0,5;  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  1-4. Лучшей декоративностью отличаются глазури с содержанием  $Fe_2O_3$  5-15 %, образующие полупрозрачные покрытия с зеркальным блеском и разливом без дефектов поверхности. Кристаллы пластинчатого габитуса располагаются преимущественно плоской стороной на поверхности глазурного стекла, что придает эффект перламутровости.

Разработана методика и проведена комплексная оценка железосодержащих шламов гальванического производства: известкового осаждения и ферриферрогидрозолевых. Состав последних представлен преимущественно оксидами железа. Наличие в шламах известкового осаждения значительного количества оксидов железа, оксида кальция в совокупности с другими красящими оксидами - CuO, ZnO, NiO,  $Cr_2O_3$  - является предпосылкой получения глазурей широкой цветовой гаммы преимущественно коричневых и черных тонов. Присутствие оксидов цинка и титана предопределяет интенсификацию процессов фазового разделения и получение заглушенных покрытий. Установленные при синтезе глазурей на основе стекол системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$  закономерности формирования глазурного слоя позволили разработать качественные цветные бесpigментные глазури коричневой цветовой гаммы с использованием гальванических шламов при их содержании от 10 до 32,5 мас.%. Проведенными химико-гигиеническими и медико-токсикологическими исследованиями подтверждено, что синтезированные глазури не являются источниками вредных выделений как в окружающий воздух, так и в водные вытяжки.

В главе 9 представлены результаты исследования механизма авантюринообразования в железосодержащих стеклах с целью разработки составов авантюриновых глазурей.

Исследование проводилось в области системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , содержащей, %: 10-12,5  $Na_2O$ ; 5-10 CaO; 15-25  $B_2O_3$ ; 2,5  $Al_2O_3$ ; 42,5-50  $SiO_2$ , с добавками  $Fe_2O_3$ , составляющими 10-15 %  $Fe_2O_3$ . При этом апробировались два возможных пути получения авантюриновых глазурей: введением оксида железа в состав глазурной шихты с последующим синтезом железосодержащих стекол; введением  $Fe_2O_3$  в состав фритты прозрачной глазури при ее помеле.

Исследованием стекол\* и композиций стекло-оксид железа методом ДТА в режиме «нагрев-охлаждение» установлено, что при ох-

лаждении образцов со скоростью не более  $5^\circ\text{C}$  в мин фиксируются экзотермические эффекты при температурах  $980-950^\circ\text{C}$  и  $680^\circ\text{C}$ . Первый из них обусловлен выделением железосодержащих фаз: гексагональных пластинчатых кристаллов гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и призматических и таблитчатых кристаллов фаялита  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ . Экзоэффекты небольшой интенсивности с максимумом при  $680^\circ\text{C}$  связаны с полиморфным превращением  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Относительная близость параметров кристаллических решеток гематита и фаялита предопределяет возможность эпитаксиального роста фаялита на гематитовой подложке. Авантюриновый эффект в глазурных покрытиях обеспечивается при образовании кристаллов размерами  $50-110$  мкм на глубине  $0,02-0,03$  мм. Оптимальные декоративные свойства имеют покрытия, в которых на перпендикулярном глазурном сколе площадь кристаллических образований составляет от 6 до 15 % от исследуемой площади. Эффект мерцания усиливается при устранении ликвационного разделения, обуславливающего рассеяние света.

Для получения авантюриновых покрытий определяющее значение имеет режим термообработки, включающий не только выдержку при максимальной температуре роста кристаллов, но и определенный режим охлаждения. Максимальный рост кристаллических образований при термообработке железосодержащих покрытий обеспечивается при следующих технологических режимах: подъем температуры до  $950^\circ\text{C}$  в течение  $1,5-2$  ч; выдержка при максимальной температуре  $1-1,5$  ч; охлаждение со скоростью  $60-100^\circ\text{C}$  до температуры  $680-700^\circ\text{C}$  и выдержке  $30-45$  мин.

Размер кристаллов зависит от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в составе глазури: с ростом количества оксида натрия обеспечиваются максимальные размеры кристаллов при более низких температурах термообработки; с ростом содержания оксида бора уменьшаются размеры кристаллов при одновременном увеличении их количества. Оптимальные соотношения количественного содержания оксидов:  $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$   $0,62-0,65$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$   $0,4-0,5$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$   $0,2-0,3$ . Для получения высокодекоративных покрытий предпочтительным является введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематита) в состав прозрачной фритты при приготовлении глазури. При термообработке покрытий гематит не полностью растворяется в расплаве стекла и на имеющихся кристаллических неоднородностях растут кристаллы крупных размеров.

**Глава 10** посвящена исследованию фазового разделения в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  с целью синтеза на их основе глушенных глазурей.

Особенностью исследуемых составов в сравнении с известными цирконийсодержащими глазуриями является то, что они находятся в малоборной области исследуемой системы, включающей, %: 6-13,5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 7,5-15,0  $\text{CaO}$ ; 5-20  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 5-15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 50-62,5  $\text{SiO}_2$ ; 4  $\text{ZrO}_2$ . Синтезированные стекла характеризуются опалесценцией или глушением различной степени. Появление заглушенных в процессе охлаждения стекол вызвано ограниченной растворимостью соединений циркония в расплаве.

Экспериментально установлено активное влияние ионов  $\text{Al}^{3+}$  на растворимость оксида циркония в расплаве стекла и зависимость ее от координационного состояния ионов  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{B}^{3+}$ . Правила предпочтительного перехода алюминия в четверную координацию дает  $\text{Al}^{3+}$  преимущество в использовании слабосвязанных ионов кислорода для удовлетворения своих координационных требований. Оставшаяся часть кислорода, вносимого оксидами-донорами, может использоваться ионами  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{B}^{3+}$  для участия в формировании анионного каркаса стекла в виде групп  $[\text{ZrO}_6]$  и  $[\text{BO}_4]$ . Поскольку для ионов бора более устойчивой является тригональная координация, а циркония - октаэдрическая, то допустимо предположить, что ионы циркония обладают преимуществом перед ионами бора в удовлетворении своих координационных требований. По данным ИК и КР спектроскопии, с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  появляются группы  $[\text{ZrO}_8]$ , которые остаются в катионной части структуры стекла, стимулируя выделение кристаллов тетрагонального  $\text{ZrO}_2$  - руффита, присутствие которого не регистрируется РФА и подтверждается лишь спектрами КР.

Локальный рентгеноспектральный анализ элементного состава фаз ликвирующих стекол позволил установить, что матрица стекла сформирована алюмосиликатной высокополимеризованной составляющей, включающей  $\text{Na}_2\text{O}$ . Капельная фаза представлена низкокремнеземистой кальциевоборатной составляющей, содержащей также цирконий. Особенностью кинетики и морфологии ликвационного фазового разделения в цирконийсодержащих глазурях в сравнении с системой  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является замедление процессов формирования равновесной ликвационной капельной структуры. Общее число ликвационных неоднородностей в единице объема с увеличением температуры снижается, однако увеличивается скорость их роста.

Исследованием второго этапа фазового разделения, протекающего в глазурях системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ , - кристаллизации - установлено, что вначале происходит формирование тетрагонального диоксида циркония, температура кристаллизации которого составляет 850-900 °C. На второй стадии (850-1000 °C) происходит



синтез циркона из тетрагонального  $ZrO_2$  и  $SiO_2$  из расплава. Особенностью кристаллизации глазурей с невысоким содержанием оксида бора (до 20 %) в сравнении с известными циркониевыми глазурями является выделение в качестве первичной кристаллической фазы твердого раствора на основе альбита и анортита - олигоклаза, а не цирконийсодержащих фаз.

По результатам наплавления глазурных стекол системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  выделены три области составов глазурных покрытий, существенно отличающихся по фазовому составу и фактуре. Формирование блестящих покрытий с высокой степенью глушения обеспечивается при выделении двух цирконийсодержащих фаз, имеющих высокие показатели преломления, - циркона и руффита. При термообработке покрытий с более низким содержанием  $B_2O_3$  наряду с цирконом и руффитом выделяется олигоклаз, и фактура покрытий зависит от количественного соотношения этих фаз: если олигоклаз является преобладающей кристаллической фазой, покрытие имеет матовую фактуру вплоть до камнеподобной матовости вследствие больших размеров кристаллов. При содержании  $Al_2O_3$  5,0-7,5 % глазури недостаточно заглушены, состав кристаллической фазы представлен наряду с цирконом, руффитом и олигоклазом также и ортосиликатом лития. Наличие ортосиликата натрия, обуславливая повышение блеска, негативно сказывается на заглушенности покрытий вследствие низкого показателя преломления данной фазы. В формируемых покрытиях наблюдаются явления посткристаллизационного ликвационного разделения, что усиливает их глушение.

Характерной особенностью синтезированных глазурей является повышенное количество кристаллических образований на поверхности огневого зеркала покрытия по сравнению с глубинными слоями. Это, очевидно, обусловлено более интенсивной диффузией нуклеационных комплексов  $ZrSiO_4$  к огневой поверхности для уменьшения имеющегося здесь избытка свободной энергии, а также более высокой концентрацией ионов циркония вследствие более интенсивного улетучивания боратных и щелочных составляющих из поверхностного слоя. Это более характерно для скоростных режимов обжига.

Установлены условия достижения максимальной степени глушения покрытий при минимальном количестве глушителя  $ZrO_2$ , составляющем 4 %.

рациональные соотношения основных составляющих компонентов системы, обеспечивающие выделение максимально возможного количества (до 92-97 % от теоретически возможного) цирконийсодержащих фаз - руффита и циркона, составляют:  $(R_2O+RO)/Al_2O_3$  2,2-5,  $(R_2O+RO)/B_2O_3$  1,4-1,7,  $ZrO_2/Al_2O_3$  0,35-0,5;

тонкодисперсность кристаллических образований (размеры кристаллов менее 0,4 мкм), что обеспечивается введением модификаторов, усиливающих фазовое разделение на начальных стадиях термообработки;

развитие посткристаллизационного ликвационного разделения при температуре 900-950 °С;

проведение обжига в оптимальном температурном интервале, в котором обеспечивается выделение в качестве основной кристаллической фазы руффита (850-950 °С);

вязкость расплава фритта при температуре 950 °С должна составлять не более  $\lg \eta = 2,6-3,5$  (Па·с).

На основании установленной взаимосвязи между составами исходных стекол и фазовым составом и фактурой глазурных покрытий разработаны глушенные блестящие и матовые глазури как для скоростных, так и длительных режимов обжига, предназначенные для декорирования облицовочной керамики, майоликовых изделий хозяйственного назначения, изразцов и др. Определено, что для обеспечения требуемых санитарных норм по миграции бора в 4%-ный раствор уксусной кислоты (не более 4 мг/л) из глазурного покрытия изделий бытовой керамики количество  $B_2O_3$  в составе не должно превышать 17% при соотношении  $((R_2O+RO) - Al_2O_3)/B_2O_3 < 1$ .

В главе 11 представлены результаты исследования особенностей формирования промежуточной зоны в системе глазурь-керамическая основа.

Исследование процессов, происходящих в контактном слое между глазурным покрытием и керамикой, проводилось с помощью электронного зонда MS-46 «Comebax» и сканирующего микроскопа JEOLS JSM-35M на образцах в виде поперечных сколов глазурованных керамических образцов по разрезам, перпендикулярным глазурному слою.

Степень и характер взаимодействия глазурей с черепком керамических изделий в каждом отдельном случае зависит прежде всего от температуры и времени выдержки при термообработке изделий, а также от структуры черепка и глазури. Поскольку взаимодействие легкоплавких глазурей с керамической основой обусловлено преимущественно вязким течением глазури, диффузионные процессы на границе раздела глазурь-керамика в интервале температур термообработки 950-1050 °С идут преимущественно за счет составляющих глазурного стекла. Прозрачные глазури, содержащие значительное количество плавней, при обжиге частично растворяют в себе поверхностный

слой изделия. Об этом свидетельствует наличие развитого промежуточного слоя, Контактный слой обогащается катионами  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , а также  $Na^+$  и  $Al^{3+}$ . Это приводит к развитию в указанной зоне и прилегающих к ней участках ликвации и образованию кристаллических фаз со структурой плагиоклаза, что является причиной такого дефекта глазурного слоя, как «борный шлеер».

Ввиду того, что диффузия катионов, входящих в состав керамического черепка и глазури, является термически активированным процессом, более активно она протекает с повышением температуры термообработки. Время выдержки при максимальной температуре в меньшей степени влияет на процесс диффузии. Более активное развитие контактной зоны глазурь-керамика обеспечивается при повышенных температурах обжига и длительной выдержке при максимальной температуре. В случае скоростного обжига данная зона практически отсутствует. С увеличением времени выдержки при максимальной температуре до 1,5-2 ч ширина контактной зоны составляет 30-70 мкм.

Наличие контактной зоны во многом определяет термостойкость глазурных покрытий. Показано, что имеющиеся литературные данные о том, что термической устойчивостью обладают глазури, ТКЛР которых на 40 % меньше или на 10 % больше, чем ТКЛР керамики, справедливы только при хорошо развитом контактном слое, составляющем 30-70 мкм.

Установлено, что для обеспечения достаточного уровня термостойкости при продолжительном режиме термообработки, включающем выдержку при максимальной температуре в течение 1,5-2 ч, соотношение ТКЛР глазурного покрытия и керамической основы должно составлять 0,7-1,1. Для изделий скоростного обжига при выдержке в зоне максимальных температур 10-15 мин данное соотношение составляет 0,75-0,85.

В главе 12 приведены данные по технологии разработанных глазурей. Указаны температурно-временные условия варки фритта, экспериментально определены потери компонентов шихты вследствие улетучивания, установлены качественные характеристики провара фритта. При варке глазурных фриттов ликвационного глушения для футеровки фриттоварочных печей необходимо использовать бакоровые огнеупоры вместо высокоглиноземистых, поскольку при переходе  $Al_2O_3$  из футеровки в стекольный расплав подавляется ликвационное разделение и снижается степень заглушенности покрытий.

Приведены оптимальные рецептуры прозрачных, глушенных, цветных, кристаллических глазурей, обеспечивающие требуемые реологические характеристики суспензий путем введения мельничных добавок, стабилизаторов, разжижителей и связующих составляющих. Отличительной особенностью рецептур прозрачных глазурей является повышенное содержание КМЦ (до 0,3 % сверх 100 %) и пониженное глинистых составляющих (до 2 % сверх 100 %). Указаны методы нанесения глазурных суспензий на керамические изделия, температурно-временные режимы скоростного обжига облицовочных плиток на конвейерных автоматизированных линиях и продолжительного обжига майоликовых изделий и изразцов в многоканальных и камерных электрических печах.

Разработанные составы глазурей внедрены на следующих предприятиях: прозрачная однофазная глазурь № 164 - на ОАО «Белхудожкерамика», фирме «Ceramics» (бывший Алма-Атинский завод художественной керамики); прозрачная глазурь № 189 - на ОАО «Белхудожкерамика», Ивенецкой фабрике художественной керамики, заводе «Речицкая керамика», НПП «Респект», глушенные титансодержащие глазури № 221 и № 10/8 - на ОАО «Белхудожкерамика»; глушенные глазури № 16 и 17 - на Волковыском ПОСМ; аванториновая глазурь № 13К - на ОАО «Белхудожкерамика»; декоративная глазурь «кракле» - на ОАО «Белхудожкерамика» и заводе «Речицкая керамика»; матовая глазурь № 2 - на ОАО «Белхудожкерамика», Ивенецкой фабрике художественной керамики. Успешную апробацию на ОАО «Керамин» прошли следующие глазури для облицовочной керамики: цирконийсодержащие глушенные глазури № 16 МБ и №16/4; цветные железосодержащие глазури; прозрачная глазурь №15, которая находится в стадии внедрения. На ГПП «Березастройматериалы» прошла апробацию глушенная глазурь № 12.

Апробация и внедрение разработанных глазурей в промышленное производство подтвердили оптимальность составов по комплексу свойств и действенность предложенных путей направленного регулирования фазового состава глазурных покрытий.

Характеристики разработанных глазурей представлены в таблице.

Таблица

Свойства свитеризованных глазурных покрытий

Свойства	Однофазные, №		Двухфазные, №		Многофазные, №		
	164; 189; 153; 81; 4/8; 14/13	15; 1-13	ликвационные ЛК-18, ЛК-30; ЛК-32	аванториновые новые ЛК; 28К	титановые 224; 10/8; 2	железистые 53; 57; 20/8; 20/16; 20/20; 20/25; 24ф; 18ф	циркониевые 17; 16МБ; 24; 12
Оптимальная температура наплавления, °С	940-1000	880-920	920-980	920-950	920-960	880-950	880-950
Продолжительность выдержки при максимальной температуре обжига, ч	1,5	0,2	1,5	2,0	1,5	1,0-1,5	0,2-1,5
ТКЛР в интервале 20-300 °С, α · 10 <sup>-7</sup> К <sup>-1</sup>	50,7-57,1	68-70,8	18,7-54,3	56-58	57,6-60,3	50,6-62,4	55,7-65,8
Термостойкость, °С	220-260	150-170	170-190	150-160	220-260	180-285	150-180
Блеск, %	75-80	83-85	62-65	83-85	76-83	77-85	75-83
Содержание В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	14,1-17,7	15,8-18,0	17,8-22,4	25-26,6	12,0-18,0	12,7-21,2	12,0-15,1
Миграция бора в 4%-ный раствор СН <sub>3</sub> СООН, мг/л	1,1-2,3	-	1,4-3,4	-	0,6-1,7	0,6-2,7	1,4-1,6
Цвет покрытия	Прозрачное	Прозрачное	Белый	Темно-коричневый с аванто-риновым эффектом	Слоновой кости, кремовый, желтый, белый	Красно-коричневый, черный	Белый

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате систематических комплексных исследований свойств и структуры стекол и стекловидных покрытий, выполненных в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ , впервые разработаны научные основы управления процессами фазового разделения в боро- и алюмоборосиликатных глазурных стеклах со сниженным содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Полученные закономерности позволили установить роль фазового разделения в формировании структуры и свойств глазурей различных типов и назначения, разработать составы глазурных стекол и технологические параметры формирования покрытий. На основе результатов выполненных исследований сделаны следующие выводы:

1. Установлена возможность синтеза стекол, сохраняющих однофазность при термообработке, в высококремнеземистой области систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Подавление ликвационного фазового разделения в них обеспечивается гомогенизирующим действием оксида алюминия. Структура однофазных стекол характеризуется единым алюмоборокремнекислородным каркасом, образованным тетраэдрическими элементами:  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$ ,  $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$ ,  $[\text{BO}_{4/2}]\text{Ca}_{0.5}$ . Проведенные исследования позволили впервые обеспечить синтез прозрачной легкоплавкой ( $890-910^\circ\text{C}$ ) глазури с содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  менее 20 % для скоростных режимов обжига /1, 5-7, 11, 29, 34-36, 44, 45/.

2. Впервые установлено, что в системе  $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  эквимолекулярная замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$  обуславливает более интенсивное развитие ликвационных явлений, особенно активно при соотношении  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ , хотя общепринятым является усиление гомогенизирующего действия оксидов щелочных металлов с ростом ионного радиуса  $R^+$ . Полагаем, что усиление ликвационного разделения в многокомпонентных стеклах при одновременном введении в борсодержащие стекла таких модификаторов, как  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$ , связано с изменением кинетики фазового разделения: снижение поверхностного натяжения и низкотемпературной вязкости при введении  $\text{K}_2\text{O}$  обуславливает увеличение скорости зарождения ликвационных неоднородностей /1, 29, 44, 45/.

3. Показано, что при введении диоксида титана в исходные однофазные стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  процесс фазового распада при их термообработке происходит по следующей схеме: вначале возникают неоднородности ликвационного типа, а затем в них

одновременно или последовательно кристаллизуются титансодержащие фазы - твердый раствор типа аносовита  $Ti_2O_2 \cdot TiO_2$  и анатаз  $TiO_2$ , который далее перекристаллизуется в стабильную фазу - рутил. Особенностью ликвационного разделения титансодержащих стекол является уменьшение размера ликвационных капель и рост их количества в единице объема с увеличением продолжительности термообработки. Установлено, что максимальная степень глушения титансодержащих покрытий обеспечивается при соотношении  $TiO_2/Al_2O_3$  1,4-2,0, при этом формируется многофазная структура, включающая две стекловидные и кристаллическую фазы. Регулированием фазового состава глазурей получены покрытия с различными качественными характеристиками: при содержании  $TiO_2$  5-7 % формируются блестящие глушенные покрытия цвета слоновой кости; выделение рутила при содержании  $TiO_2$  8-10 % предопределяет их желтую окраску; введение добавок  $CaO$  обеспечивает получение матовых глазурей белого цвета вследствие кристаллизации сфена и волластонита /1, 8, 11, 21, 35/.

4. Обеспечено дальнейшее развитие представлений о кинетике и морфологии ликвационного разделения в многокомпонентных глазурных стеклах. Установлено, что глушение как исходных стекол системы  $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ , так и продуктов их термообработки обусловлено лишь ликвационным разделением, особенностью которого является развитие явлений вторичного расслаивания при длительных изотермических выдержках. Для структуры исследуемых стекол характерна многомодальная функция распределения ликвационных неоднородностей по размерам от времени термообработки, что связано с одновременным протеканием процессов зарождения, растворения и роста микрон неоднородностей. В соответствии с данными локального рентгеноспектрального анализа при переходе от высококремнеземистых стекол к низкокремнеземистым, с повышенным содержанием оксида кальция, происходит инверсия ликвационных фаз. Инверсией ликвационных фаз объясняются, очевидно, перегибы на кривых зависимости «состав-свойство» при содержании  $CaO$  15-20%. Установлено, что при синтезе двухфазных ликвирующих покрытий на основе стекол системы  $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-SiO_2$  максимальная степень заглупленности обеспечивается при размерах ликвационных капель 0,2-0,7 мкм /1, 31/.

5. Установлено, что стеклообразующая система  $Na_2O-CaO-III_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$  может служить основой для получения декоративных глазурей различного назначения. Многофазность структуры железосодержащих глазурей обусловлена как усилением ликвационного разделения в присутствии ионов железа, так и выделением на на-

чальных этапах кристаллизации несиликатных фаз - гематита и магнетита. В соответствии с данными ЯГР показано, что валентно-координационное состояние ионов железа в структуре стекол определяется молярным соотношением  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ . При данном соотношении, большем 1, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в тетраэдрической координации, образуя, очевидно, комплексы  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]$   $\text{Na}^+$  и  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]_2\text{Ca}^{2+}$ ; а ионы  $\text{Fe}^{2+}$  - в октаэдрической координации. При  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) < 1$  присутствуют группы  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$  и  $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$ . Структурные изменения, связанные с координационными переходами  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ , проявляются на кривых зависимости «состав-свойство» изменением их хода.

Установленные при синтезе глазурей составов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  закономерности формирования глазурного слоя позволили разработать качественные цветные беспигментные глазури преимущественно коричневой цветовой гаммы с использованием железосодержащих гальванических шламов. Регулированием состава кристаллических фаз, представленных магнетитом, маггемитом либо гематитом, достигается получение покрытий широкой цветовой гаммы и разнообразной фактуры /1, 12-16, 18, 27, 37-40/.

6. Определен механизм возникновения авантюринового эффекта в глазурных покрытиях на основе стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . В процессе многоступенчатой термообработки из расплава выделяются кристаллы гематита, на которых происходит эпитаксиальный рост пластинчатых новообразований файалита. Авантюриновый эффект в глазурных покрытиях обеспечивается при образовании кристаллов размерами 50-110 мкм и относительной площади кристаллических образований на перпендикулярном глазурном сколе от 6 до 15 %. Эффект мерцания усиливается при устранении ликвационного разделения, обуславливающего рассеяние света. Показано, что размер кристаллов зависит от вязкостных характеристик глазурного стекла и увеличивается с ростом содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в составе глазури /1, 11, 48/.

7. Получены данные о механизме фазообразования в малоборной области системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  при содержании 10-15 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 4 %  $\text{ZrO}_2$ . Ликвация в стеклах исследуемой области отвечает бинодальному механизму. Особенностью кинетики ликвационного фазового разделения в цирконийсодержащих глазурях в сравнении с системой  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является замедление процессов формирования равновесной ликвационной структуры. Особенностью кристаллизации данных глазурей в сравнении с известными

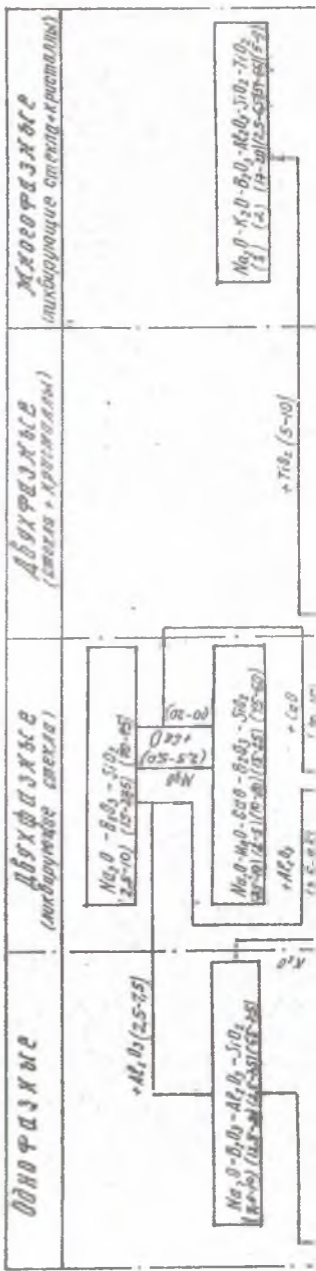
ми циркониевыми глазуриями является выделение в качестве первичной кристаллической фазы твердого раствора - олигоклаза, а не цирконийсодержащих фаз. Выделены три области составов глазурных покрытий, существенно отличающихся по фазовому составу и фактуре: в структуре блестящих покрытий преобладают циркон и руффит; матовых - олигоклаз; в полузаглушенных наряду с указанными фазами присутствует также и ортосиликат натрия. Интенсивное глушение формируемых покрытий достигается за счет формирования многофазной структуры: тонкодисперсной кристаллической фазы (не более 4 мкм) и ликвационных неоднородностей с размерами капель 0,2-0,7 мкм /1, 17, 19, 20, 22, 26, 30, 32, 33, 41-44, 46/.

8. Расширены представления о влиянии контактной зоны глазурь-керамика на эксплуатационные характеристики. Ввиду того, что диффузия катионов, входящих в состав керамического черепка и глазури, является термически активированным процессом, более активно она протекает с повышением температуры термообработки. В случае скоростного обжига контактная зона практически отсутствует; при выдержке 1,5-2 ч ширина контактной зоны составляет 30-70 мкм. Наличие контактной зоны во многом определяет термостойкость глазурного слоя. Установлено, что для обеспечения достаточного уровня термостойкости при продолжительном режиме термообработки соотношение ТКЛР глазурного покрытия и керамической основы должно составлять 0,7-1,1, при скоростном обжиге - 0,75-0,85 /1, 10, 28/.

9. На основе комплексного анализа результатов направленного воздействия на процессы фазового разделения в стеклах и глазурях разработана обобщающая схема регулирования фазового состава глазури: однофазных, двухфазных и многофазных. Предлагаемая схема и установленные оптимальные соотношения оксидов обеспечивают возможность проектирования глазури различного назначения в щелочесодержащих боро- и алюмоборосиликатных системах.

10. Разработана промышленная технология глазури. Разработанные составы глазури для бытовой и художественной керамики внедрены на: ОАО «Белхудожжерамика», Ивенецкой фабрике художественной керамики, заводе «Речицкая керамика», фирме «Ceramics» (Республика Казахстан), НПП «Респект» (г.Минск); для строительной керамики - на Волковысском ПОСМ. Прозрачные, цветные и глушенные глазури для облицовочной керамики прошли успешную промышленную апробацию на ОАО «Керамин» (г.Минск) и ГПП «Березастройматериалы» /3, 4, 9, 11, 44, 48, 50, 52, 54, 55, 59/. Суммарный экономический эффект от внедрения составляет 126896 у.е.

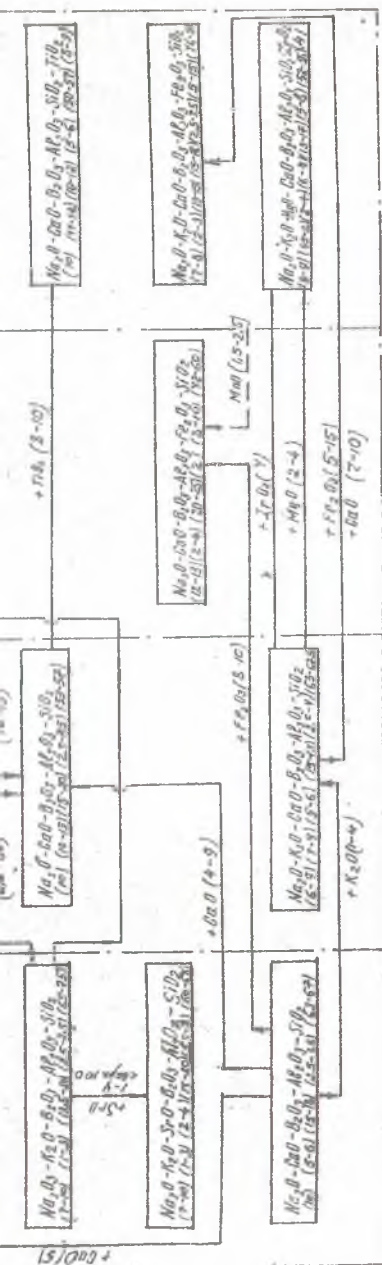
# СХЕМА регулирующих фазового состава глазурей





## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для строительной и бытовой керамики. - Минск: БГТУ, 1999. - 396 с.
2. Левицкий И.А. Новая технология и оборудование для производства гончарных изделий на предприятиях ММП БССР: Обзор информ. / Центр. бюро науч.-техн. информ. Минместпрома РСФСР. - М., 1974. - 20 с. (Мест. пр-ть, Сер. 2, Народ. худож. промыслы и произв. сувенир., Вып.1.)
3. Левицкий И.А. Эффективные методы декорирования и повышения качества гончарно-керамических изделий: Обзор информ. / Белор. науч.-иссл. ин-т науч.-техн. инф. и техн.-эконом. исслед. - Минск, 1977. - 25 с. (Сер. Местная пр-ть).
4. Левицкий И.А. Использование местного сырья и отходов производства для выпуска художественных изделий: Обзор информ. / Центр. бюро науч.-техн. информ. Минместпрома РСФСР. - М., 1981. - 21с. (Мест. пр-ть, Сер.2, Народ. худож. промыслы и произв. сувенир., Вып.1.)
5. Левицкий И.А., Русак В.И., Милевская Р.Н. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  // Стекло, ситаллы и силикаты: Сб. ст. / Ред. кол.: Н.М. Бобкова (гл. ред.) и др. - Минск: Вышэйшая школа, 1982. - Вып.11. - С.63-67.
6. Левицкий И.А., Русак В.И., Милевская Р.Н. Исследование физико-химических свойств стекол системы  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с целью получения термически и химически устойчивых прозрачных глазурей для бытовой керамики // Стекло, ситаллы и силикаты.: Сб. ст. / Ред. кол.: Н.М.Бобкова (гл. ред.) и др. - Минск: Вышэйшая школа, 1983. - Вып.12. - С.45-49.
7. Бобкова Н.М., Левицкий И.А., Милевская Р.Н. Прозрачные глазури повышенной химической и термической устойчивости // Стекло и керамика. - 1983. - № 5. - С.22-23.
8. Бобкова Н.М., Левицкий И.А., Милевская Р.Н. Влияние добавок диоксида титана на свойства глухих глазурей // Стекло и керамика. - 1983, № 10. - С. 25-27.
9. Левицкий И.А. Перспективы развития производства майоликовых изделий в Беларуси на базе местного минерального и вторичного сырья: Обзор информ. / Белор. науч.-иссл. ин-т науч.-техн. инф. и техн.-эконом. исслед. - Минск, 1984. - 36 с. (Сер. Организация и управления производ.).
10. Левицкий И.А., Бобкова Н.М. Взаимодействие перлитовых глазурей с керамической основой // Стекло и керамика. - 1986. - № 5. - С.22-23.



11. Левицкий И.А. Новые составы декоративных покрытий для изделий художественной керамики: Обзор. информ. / Центр. бюро науч.-техн. информ. Министерства мест. пр-ти РСФСР. - М., 1989. - 74 с. (Местная пр-ть, Сер. 2, Народ. худож. промыслы и произв. сувенир., Вып. 1).

12. Использование отходов электронного производства для получения декоративной керамики/Е.М.Дятлова, И.А.Левицкий, В.В.Тижовка, В.Г.Киселева // Стекло и керамика. - 1991. - № 3. - С.5-6.

13. Дятлова Е.М., Левицкий И.А., Тижовка В.В. Комплексная оценка отходов гальванического производства как источника вторичного сырья для силикатных материалов // Стекло и керамика. - 1992. - № 4. - С.2-4.

14. Левицкий И.А., Дятлова Е.М., Тижовка В.В. Использование гальванических шламов для получения цветных глазурей //Стекло и керамика. - 1992. - № 8. - С. 2- 4.

15. Дятлова Е.М., Юркевич Т.Н., Левицкий И.А. Синтез цветных глазурей с использованием отходов электрохимических производств // Стекло и керамика. - 1994. - № 7-8. - С. 5-6.

16. Yurkevich T.N., Diatlova E.M., Lewitsky I.A. Clay made building articles production by using of waste of different works / Jbausil.12. Internationale Baustofftagung, 22-24 Sept. 1994. - Tagungsbericht. - Weimar, 1994. - В. 2. - S.469-474.

17. Левицкий И.А., Бобкова Н.М., Гайлевич С.А. Легкоплавкие глазури с пониженным содержанием  $B_2O_3$  //Стекло и керамика. - 1995. - № 12. - С.17-21.

18. Использование гальванических шламов для получения керамических материалов/ И.А.Левицкий, Е.М.Дятлова, Л.Ф.Папко, В.В.Тижовка //Современные проблемы строительного материаловедения: Матер. межд. науч.-техн. конф., Самара, 23-26 мая 1995г. / Самарск. архит.-строи. акад. - Самара, 1995. - Ч.III. - С.35-37.

19. Левицкий И.А., Гайлевич С.А., Колонтаева Т.В. Легкоплавкие глазури для бытовой керамики // Стекло и керамика. - 1995. - № 7. - С. 22-25.

20. Бобкова Н.М., Левицкий И.А., Гайлевич С.А. ИК-спектры глазурей с пониженным содержанием  $B_2O_3$ //Жур. прикл. спектр. - 1996. - Т.63, №5. - С. 870-872.

21. Левицкий И.А., Гайлевич С.А. Матовые легкоплавкие глазури для изделий художественной керамики / Стекло и керамика.-1996.- № 3. - С.17-21.

22. Легкоплавкие глазури для керамики с использованием минерального сырья РБ / Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, С.А.Гайлевич, Т.В.Колонтаева // Ресурсосберегающие и экологически чистые техно-

логии: Тр. 2-ой науч.-техн. конф. / Под ред. А.И.Свириденка. - Гродно, 1997, - Ч. VI. - С.12-17.

23. Левицкий И.А., Бирюк В.А. Керамические массы для майоликовых изделий с улучшенными физико-химическими свойствами // Стекло и керамика. - 1997. - № 6. - С.13-16.

24. Левицкий И.А., Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я. Керамические плитки на основе минерального и вторичного сырья Республики Беларусь // Стекло и керамика. - 1997. - № 1. - С.12-16.

25. Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г. Керамические массы для производства печных изразцов//Стекло и керамика.-1997.-№1.-С.12-16.

26. Колонтаева Т.В., Бобкова Н.М., Левицкий И.А. Формирование фактуры малоборных циркониевых глазурей //Стекло и керамика. - 1997. - № 9. - С.19-23.

27. Использование гальванических шламов для получения силикатных материалов/И.А.Левицкий, Е.М.Дятлова, Л.Ф.Папко, В.В.Тижовка // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тр. 2-го науч.-техн. конф. / Под ред. А.И.Свириденка. - Гродно, 1997. - Ч.1. - С.143-147.

28. Левицкий И.А., Миненкова Г.Я. Нефриттованные легкоплавкие прозрачные глазури//Стекло и керамика. - 1998. -№8.-С.34-37.

29. Левицкий И.А., Папко Л.Ф., Гайлевич С.А. Особенности формирования прозрачного глазурного слоя на керамических облицовочных плитках // Стекло и керамика. - 1998. - № 12. - С. 22-25.

30. Левицкий И.А., Колонтаева Т.В. Матовые легкоплавкие циркониевые глазури //Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов: Тр./Укр. гос. ин-т стекла. - Константиновка, 1998. - С. 23-26.

31. Левицкий И.А. Легкоплавкие ликвидирующие глазури повышенной термостойкости // Прикладные исследования в технологии производства стекла и стеклокристаллических материалов: Тр. / Укр. гос. ин-т стекла. - Константиновка, 1998. - Т.4. - С. 27-31.

32. Lewyzy J., Kolontaeva T. Glasy coating on Basis of low borozirconia Glasses // Proceedings of the XVIII International Congress on Glass: Paper 245 in section c4 on the CD-ROM-San-Francisko. - Julu 1998.- 6p.

33. Особенности формирования структуры глазурных покрытий на основе малоборных цирконийсодержащих стекол / Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, С.А.Гайлевич, Т.В.Колонтаева // Стекло и керамика. - 1999. - № 1. - С. 19-22.

34. Бобкова Н.М., Левицкий И.А. Синтез термически и химически устойчивых глазурей для бытовой керамики на основе недефицитных сырьевых материалов // Пути рационального использования и эконо-

ми материальных ресурсов в народном хозяйстве: Тез. докл. респ. науч.-техн. конф. - Гомель, 15-16 сентября 1982. / Белор. науч.-иссл. ин-т науч.-техн. инф. и техн.-эконом. исслед. - Минск, 1982. - С.137-138.

35. Новые виды термически и химически устойчивых покрытий для бытовой керамики / Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, В.И.Русак, Р.Н.Милевская // Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство: Тез. докл. всес. совещ., Кемерово, 8-10 сент. 1982г. / Кемеровск. гос. ун-т. - Кемерово, 1982. - Т. 2. - С. 226.

36. Бобкова Н.М., Левицкий И.А. Прозрачные стекла системы  $R_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  как основа для получения прозрачных и заглущенных покрытий//Научно-технический прогресс в производстве стекла: Тез. докл. всес. совещ. М., 18-20 окт. 1983г. / ВДНХ СССР. - М., 1983. - С.156-157.

37. Левицкий И.А., Дятлова Е.М., Тижовка В.В. Комплексная оценка, кондиционирование и использование отходов электронного производства//Материалы юбилейной 55-ой науч.-техн.конференции БТИ по результатам науч.-исслед. работ, 7-9 февраля 1990г./БТИ. - Минск: БТИ. - С. 222-223.

38. Левицкий И.А., Тижовка В.В. Беспигментные цветные глазури с использованием шлама//Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций: Тез. докл. межд. науч.-техн. конф., Белгород, 20-22 апр. 1993г./Белгор. технол. ин-т строит. матер. - Белгород: Везелица, 1993. - Ч.1. - С. 97.

39. Левицкий И.А., Дятлова Е.М., Тижовка В.В. Исследование состава, свойств и структуры отходов гальванического производства с целью получения силикатных материалов различного назначения //15-ый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл., Минск, 24-29 мая 1993г. /Акад. наук Беларуси. - Минск: Наука и техника, 1993. - Т.1. - С.364-365.

40. Комплексное исследование отходов электронного производства как вторичных ресурсов для керамики и глазури / Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, Е.М.Дятлова, Т.Н.Юркевич // 15-ый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл., Минск, 24-29 мая 1993г. / Акад. наук Беларуси. - Минск: Наука и техника, 1993. - Т.2. - С.213-214.

41. Левицкий И.А., Гайлевич С.А., Колонтаева Т.В. Легкоплавкие глазури с пониженным содержанием  $B_2O_3$  для бытовой керамики // Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики: Тез. докл. М., 6-9 июня 1995г. / Российск. хим.-техн. ун-т им. Д.И.Менделеева - М., 1995. - С.100.

42. Исследование в области синтеза малоформных глазурей для строительной керамики/Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, С.А.Гайлевич, Т.В.Колонтаева // О роли научно-технических достижений в снижении себестоимости производства строительных материалов Республики Беларусь: Тез. докл. науч.-техн. семинара. - Минск, 1997. - С.41-42.

43. Левицкий И.А., Колонтаева Т.В. Процессы фазообразования в малоформных циркониевых глазурях // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тез. докл. 8-ой межд. конф., СПб., 18- 21 марта 1998г / Ин-т химии силикат - СПб., 1998. - С. 216.

44. Легкоплавкие глазури для облицовочной керамики с пониженной температурой обжига / И.А.Левицкий, Л.Ф.Папко, С.А.Гайлевич, Т.В.Колонтаева // Пути энергосбережения при производстве строительных материалов и конструкций: Тез. докл. и сообщ. науч.-техн. семинара / Минстройархитектуры РБ. - Минск, 1998. - С. 70-71.

45. Левицкий И.А., Папко Л.Ф., Миненкова Г.Я. Особенности формирования прозрачных легкоплавких покрытий // 16-ый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефер. докл. и сообщ., СПб, май 1998г. / Акад. наук России. - М. - Т.2. - С. 216

46. Lewyzyk I., Kolontaeva T. Aspetti particolari nella formazione di smalti alla zirconia, in funzione della temperatura e della durata del trattamento termico // Ceramica acta. - 1998, № 2/3. - P.108.

47. Aspetti particolari nella formazione di materiali ceramici a basso assorbimento d'acqua a partire da argille poliminerali bassofondenti / I.A.Levitsky, E.M.Dyatlova, V.A.Biryuk, Y.G.Pavlyukevic // Ceramica acta. - 1998, №2/3. -P.117.

48. А.с. 601244 СССР, МКИ<sup>2</sup> С 03 с 9/00. Глазурь / И.А.Левицкий, Ч.Ф.Хомич, Г.А.Терехович, П.М.Малинкович (СССР) - Бел. техн. ин-т. - №2417712/29-33; Заявл. 05.11.76; Оpubл. 05.04.78; Бюл. № 13 // Открыт. Изобрет. Пр. обр. Тов. зн. - 1978. - № 13. - С. 72.

49. А.с. 726043 СССР МКИ<sup>2</sup> С 03 с 9/00 Глазурь/И.А. Левицкий, З.В.Петрученя/Белор. проектно-технич. институт «Белмест-проект» - №2550196/29-33; Заявл. 06.12.77; Оpubл. 05.04.80. - Бюл. № 13 // Открыт. Изобрет. Пром. обр. Тов. зн. -1980.-№13.-С. 117.

50. А.с. 833639 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 с 9/00. Глазурь / И.А.Левицкий, Р.Н.Милевская, М.Г.Базилевский, В.И.Гриб; Бел. констр.-техн. ин-т местн. пр-ти научн.-произв. объедин. «Прогресс». - №2792731/29-33; Заявлено 09.07.79; Оpubл. 30.05.81, Бюл. № 20// Откр. Изобр. Пр. обр. Тов. зн. - 1981. - № 12. - С.60.

51. А.с. 874688 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 с 9/00. Прозрачная глазурь / И.А.Левицкий, Р.Н.Милевская, М.Г.Базилевский, А.Е.Турбович; Бел констр.-техн. ин-т местн пр-ти научн.-произв. объедин. «Прогресс» - №2840696/29-33; Заявлено 12.10.79, Оpubл. 23.10.81, Бюл. № 39// Откр. Изобр. Пр. обр. Тов. зн. - 1981. - № 39. - С. 134.

52. А.с. 893918 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 с 9/00. Глазурь/ Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, Р.Н.Милевская; Бел. констр.-техн. ин-т местн. пр-ти научн.-произв. объедин. «Прогресс». - № 2880014/29-33; Заявлено 05.02.80; Оpubл. 30.12.81, Бюл. № 48 // Откр. Изобр. Пр. обр. Тов. зн.-1981. - № 48. - С.124.
53. А.с. 923984 СССР МКИ<sup>3</sup> С 03 с 9/00 Глазурь/ И.А.Левицкий, Р.Н.Милевская /Белор. констр.-техн. ин-т местной пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс»- № 2943674/29-33; Заявл. 23.06.80; Оpubл. 30.04.82. - Бюл. №16//Открыт. Изобрет. Пром. обр. Тов. зн.-1982.-№ 16. - С.102.
54. А.с. 962231 СССР МКИ С 03 с 9/00 Глазурь/ Р.Н.Милевская, И.А.Левицкий, Г.А.Терехович/Белор. констр.-техн. ин-т местной пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс»- № 3264147/29-33; Заявл. 26.03.81; Оpubл. 30.09.82.- Бюл. № 36 // Открыт. Изобрет. Пром. обр. Тов. зн. - 1982. - № 36. - С. 106.
55. А.с. 1004285 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 03 с 9/00. Глушенная глазурь/ Н.М.Бобкова, В.И.Русак, И.А.Левицкий, Р.Н.Милевская; Белор. констр. -техн. ин-т местн. пр-ти, Белор. технолог. ин-т. - № 3362165/29-33; Заявлено 15.10.81; Оpubл. 15.03.83, Бюл. № 10//Откр. Изобр. - 1983. - № 10. - С.92.
56. А.с. 1025679 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 с 9/00. Прозрачная глазурь/ Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, В.И.Русак, Р.Н.Милевская; Бел. констр.-техн. ин-т местн. пр-ти научн.-произв. объедин. «Прогресс». - № 3400183/29-33; Заявлено 25.02.82; Оpubл. 30.06.83, Бюл. № 24 // Откр. Изобр. Пр. обр. Тов. зн. - 1983. - № 24. - С.65-66.
57. А.с. 1025675 СССР МКИ С 03 с 9/00 Цветная глазурь/ Милевская Р.Н., Левицкий И.А./Белор. констр.-техн. ин-т местной пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс» - № 3243510/29-33; Заявл. 31.12.80; Оpubл. 30.06.83.- Бюл. № 24 //Открыт. Изобрет. - 1983. - № 24. - С. 65.
58. А.с. 1090669 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 с 9/00. Глазурь/ Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, Р.Н.Милевская; Бел. констр.-техн. ин-т местн. пр-ти научн.-произв. объедин. «Прогресс». - № 3494532/29-33; Заявлено 27.09.82; Оpubл. 07.05.84, Бюл. № 17 // Откр. Изобр. Пр. обр. Тов. зн. - 1984. - № 17. - С.17.
59. А.с. 1134555 СССР, МКИ С 03 с 8/00. Глушенная глазурь / Р.Н.Милевская, И.А.Левицкий; Белор. констр.-техн. ин-т местн. пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс». - № 3648691/29-33; Заявл. 04.10.83; Оpubл. 15.01.85; Бюл. № 2 // Открыт. Изобрет. - 1985. - № 2. - С. 95.
60. А.с. 1154233 СССР МКИ С 03 8/10 Прозрачная глазурь для изделий из красных глини/Р.Н.Милевская, И.А.Левицкий/Белор. констр.-техн. ин-т местной пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс». - № 3652120/29-33; Заявл. 14.10.83. - Оpubл. 97.05.85. - Бюл. № 17 // Открыт. Изобрет. - 1985. - № 17. - С. 80.

61. А.с. 1175904 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 03 с 9/00. Глазурь / И.А.Левицкий, Р.Н.Милевская; Белор. констр.-техн. ин-т местн. пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс». - № 3739577/29-33; Заявлено 08.05.84; Опубликовано 30.08.85, Бюл.№32//Откр. Изобр. -1985.-№32.- С.110.

62. А.с. 1189826 СССР МКИ С 03 с 8/02 Глазурь/Милевская Р.Н., Левицкий И.А./Белор. констр.-техн. ин-т местной пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс» - № 3672389/29-33; Заявл. 09.12.83; Оpubл. 07.11.85.- Бюл. № 41//Открыт. Изобрет. - 1985. - № 41.- С. 98-99.

63. А.с. 1609757 СССР МКИ С 03 с 8/10 Глазурь/Левицкий И.А., Терехович Г.А., Прокопович Т.И./Белор. констр.-техн. ин-т местной пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс». - №4482177/29-33; Заявл. 15.09.88; Оpubл. 30.11.90. - Бюл. № 44//Открыт. Изобрет. -1990.- №44.-С. 65.

64. А.с. 1235833 СССР, МКИ С 03 с 8/06. Глазурь / Р.Н.Милевская, И.А.Левицкий; Белор. констр.-техн. ин-т местн. пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс». - № 3834460/29-33; Заявл. 02.01.85; Оpubл. 07.06.86; Бюл. № 21 // Открыт. Изобрет. -1986.-№21.-С. 79.

65. А.с. 1315402 СССР МКИ С 03 с 8/04 Матовая глазурь / Левицкий И.А., Терехович Г.А. / Белор. констр.-техн. ин-т местной пр-ти науч.-произв. объедин. «Прогресс».- № 3955788/29-33; Заявл. 23.09.85; Оpubл. 07.06.87.- Бюл. № 21//Открыт. Изобрет. Пром. обр. Тов. зн. - 1987. - № 21. - С. 95.

66. А.с. 1794902 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 03 с 8/06. Глазурь / И.А.Левицкий, Е.М.Дятлова, В.В.Тижовка, В.Г.Киселева; Бел. техн. ин-т. - №4932193/93; Заявл. 30.04.91; Оpubл. 15.02.93; Бюл. № 6 // Открыт. Изобрет. - 1993. - № 6. - С. 91.

67. А.с. 1794899 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 03 с 8/04. Глазурь / Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, Г.Я.Миненкова и О.Н.Иванов; Белор. технол. ин-т. - № 4933235/33; Заявл. 30.04.91; Оpubл. 15.02.93; Бюл. № 6 // Открыт. Изобрет. - 1993. - № 6. - С.91.

68. Пат. 1794900 РФ, МКИ<sup>5</sup> С 03 с 8/04. Глазурь / И.А.Левицкий, Г.Я.Миненкова, Е.М.Дятлова, В.В.Мазура (РБ). - № 4934164/33; Заявл. 06.05.91; Оpubл. 15.02.93; Бюл. № 6//Откр. Изобр. - 1993. - № 6.- С.91.

69. Пат. 2024446 РФ, МКИ<sup>5</sup> С 03 с 8/04. Глазурь / Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, Е.М.Дятлова, О.Н.Иванов (РБ). - № 4932324/33; Заявл. 30.04.91; Оpubл. 15.12.94; Бюл. № 23//Откр. Изобр.-1994.-№23. - С.91.

70. Положительное решение от 25.08.98 по заявке №А 950790 Глушенная глазурь/Н.М.Бобкова, И.А.Левицкий, С.А.Гайлевич, Т.В.Колонтаева (ВУ), Заявл. 21.07.95; Оpubл. 1998; Бюл. № 4//Аффицины бюлетьн / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. - 1998. - № 4. - С.91.

## РЭЗЮМЭ

Лявiцкi Иван Адамавiч

ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ ЗАКАНАМЕРНАСЦІ СІНТЭЗУ  
ШКЛОПАДОБНЫХ ПАКРЫЦЦЯЎ ПА КЕРАМІЦЫ  
НА АСНОВЕ РЭГУЛЯВАННЯ ФАЗАВЫХ ПЕРАХОДАЎ

ПРАЗРЫСТАЯ ПАЛІВА, ГЛУШАНАЯ ПАЛІВА, ЛІКВАЦЫЯ,  
ФАЗАВАЕ РАЗДЗЯЛЕННЕ, ШКЛОЎТВАРЭННЕ, ФАЗАВЫ  
САСТАЎ, КРЫШТАЛІЗАЦЫЯ, МІКРАЦВЁРДАСЦЬ, ВЯЗКАСЦЬ,  
ТЭРМАСТОЙКАСЦЬ, ШКЛОПАДОБНАЕ ПАКРЫЦЦЁ,  
ЗМОЧВАЛЬНАСЦЬ, ХІМІЧНАЯ ЎСТОЙЛІВАСЦЬ, КАНТАКТНЫ  
СЛОЙ

Аб'ектам даследавання з'яўляюцца легкаплаўкія паліўныя пакрыцці для абліцовачных плітак, кафлі, маёлікавых і іншых керамічных вырабаў, сінтэз якіх выкананы на аснове шклоўтвараючых сістэм  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  з паніжаным утрыманнем  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Мэта дысертацыйнай работы - сінтэз паліваў разнастайнага прызначэння і ўласцівасцяў на аснове рэгулявання фазавых пераўтварэнняў у вывучаемых сістэмах і ўстанаўленне агульных заканамернасцяў фарміравання паліваў.

У рабоце выкарыстаны сучасныя метады даследавання ўласцівасцяў структуры і фазовага саставу шкла і пакрыццяў на яго аснове: ядзерны гама-рэзананс (ЯГРС-4), інфрачырвоная спектраскапія (Specord IR-15, UR-20), спектраскапія камбінацыйнага рассеявання (Spex Rumolog-4), рентгенаграфічны (ДРОН-2, ДРОН-3), дыфэрэнцыяльна-тэрмічны (OD-108, Q-1500D), вісказіметрычны (Саратов-2М), мас-спектраскапічны (ЭМАЛ-2), электронна-мікраскапічны (ЭМ-14 і УЭМВ-100) і інш.

Устаноўлены асаблівасці шклоўтварэння ў даследаваных сістэмах, фазавы састаў і структура шкла і прадуктаў яго тэрмаапрацоўкі, якія дазволілі ўстанавіць ролю фазовага раздзялення ў фарміраванні структуры і забеспячэнні ўласцівасцяў паліваў рознай фактуры і прызначэння.

Распрацаваны саставы і тэхналагічныя рэжымы фарміравання аднафазных, ліквацийных, ліквацияна-крышталізацыйных тыпаў легкаплаўкіх паліваў для керамічных вырабаў шырокага асартыменту.

Створаныя саставы паліваў прайшлі апрабы на прамысловых прадпрыемствах і значная іх частка ўкаранёна ў вытворчасць пры атрыманні абліцовачных плітак і маёлікавых вырабаў, у тым ліку і кантактуючых з харчовымі прадуктамі.



## РЕЗЮМЕ

Левицкий Иван Адамович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА  
СТЕКЛОВИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО КЕРАМИКЕ  
НА ОСНОВЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

ПРОЗРАЧНАЯ ГЛАЗУРЬ, ГЛУШЕНАЯ ГЛАЗУРЬ, ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ, ЛИКВАЦИЯ, СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, МИКРОТВЕРДОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ, ТЕРМОСТОЙКОСТЬ, СМАЧИВАЕМОСТЬ, ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, СТЕКЛОВИДНОЕ ПОКРЫТИЕ, КОНТАКТНЫЙ СЛОЙ

Объектом исследования являются легкоплавкие глазурные покрытия для облицовочной плитки, изразцов, майоликовых и других керамических изделий, синтезированные на основе стеклообразующих систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  со сниженным содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Цель диссертационной работы - синтез глазурей разнообразного назначения и свойств на основе регулирования фазовых превращений в изучаемых системах и установление общих закономерностей формирования глазурных покрытий.

В работе использованы современные методы исследования свойств, структуры и фазового состава стекол и покрытий: ядерный гамма-резонанс (ЯГРС-4), инфракрасная спектроскопия (Specord IR 75, UR-20), спектроскопия комбинационного рассеяния (Spex Rnmolog-4), рентгенографический (ДРОН-2, ДРОН-3), дифференциально-термический (OD-108, Q-1500D), вискозиметрический (Саратов-2М), масс-спектроскопический (ЭМАЛ-2), электронномикроскопический (ЭМ-14 и УЭМВ-100) и др.

Установлены особенности стеклообразования в исследованных системах, изучены физико-химические свойства, фазовый состав и структура стекол и продуктов их термообработки, что позволило установить роль фазового разделения в формировании структуры и обеспечении свойств глазурных покрытий различной фактуры и назначения.

Разработаны составы и технологические режимы формирования однофазных, ликвационных, ликвационно-кристаллизационных типов легкоплавких глазурных покрытий для керамических изделий широкого ассортимента.

Разработанные составы глазурей прошли апробацию на промышленных предприятиях и значительная их часть внедрена в производство при декорировании облицовочных плиток и майоликовых изделий, в том числе контактирующих с пищевыми продуктами.

## SUMMARY

LEVITSKY IVAN A.

### THE PHYSICAL-CHEMICAL REGULARITIES OF SYNTHESIS OF GLASS COATINGS FOR CERAMICS ON THE BASE OF PHASE TRANSITIONS REGULATION

TRANSPARENT GLAZE, OPAQUE GLAZE, PHASE SEPARATION, LIQUATION, GLASSY SOLIDIFICATION, CRYSTALLIZATION, PHASE COMPOSITION, MICROHARDNESS, VISCOSITY, THERMAL SPALLING, WATERING, CHEMICAL RESISTANCE, GLASS COATING, CONTACT ZONE

The objects of this investigation are low-melting glaze coatings for wall tiles, stone tiles, majolica and other ceramic products synthesized on the base of the glass-forming systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  with low content of  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

The aim of the dissertational work is the synthesis of glazes of different applications and properties on the base of phase reduction regulation in the systems studied and the establishment of common forming regularities of glaze coatings.

Most advanced investigation methods of properties, structure and phase composition of glasses and glazes on their base have been applied: the method of nuclear  $\gamma$ -resonance, infra-red spectroscopy (Specord-15, UR-20), Raman-spectroscopy (Spex Rumolog-4), X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis (OD-108, Q-1500D), viscosimetry, mass spectroscopy, electron microscopy and others.

The peculiarities of glassy solidification in the systems under consideration have been established. The physical-chemical properties, phase composition, structure of glasses and their products at heat curing have been investigated. The influence of phase separation on structure forming and required properties of glaze coatings of different quality and applications have been shown.

The compositions and technological conditions of forming monophase, phase-separated and phase-separated-crystalline low-melting glaze coatings for ceramic products of different assortment have been developed.

The glaze compositions developed have undergone industrial tests. Most of them have been applied for the production of decoration of wall tiles and majolica wares contacting with food products.

Левицкий Иван Адамович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
СИНТЕЗА СТЕКЛОВИДНЫХ ПОКРЫТИЙ  
ПО КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ  
РЕГУЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Подписано в печать 12.10.99. Формат 60 x 84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 2,8. Усл. кр.-отг. 2,8. Уч.-изд. л. 2,4.

Тираж 100 экз. Заказ 482.

Белорусский государственный технологический университет  
220050, г.Минск, ул.Свердлова, 13а

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного  
технологического университета.  
220050, г.Минск, ул.Свердлова, 13