

666  
С 79

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

На правах рукописи

УДК 666.295.01:666.646

СТЕПАНЧУК Анна Александровна

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ  
С ЦЕЛЬЮ СИНТЕЗА ГЛУШЕНЫХ ГЛАЗУРЕЙ  
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

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

Минск 1984

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

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

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор УШАКОВ Даниил Федорович (Ленинградский технологический институт им.Ленсовета).

доктор технических наук, и.о. профессора ХОДАКОВСКАЯ Римма Яковлевна (Московский химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева).

Ведущая организация - Институт общей и неорганической химии АН БССР.

Защита диссертации состоится "13" марта 1984г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании специализированного совета К 056.01.04 в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова по адресу: 220630, Минск, ул.Свердлова, 13а.

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

Автореферат разослан "10" февраля 1984 г.

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



Е.М. Дятлова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Синтез и разработка технологии новых материалов является одной из главных задач современного материаловедения. Благодаря прогрессу в фундаментальных отраслях науки в настоящее время значительно расширились возможности получения материалов с различными свойствами на основе неорганических стекол. Однако, несмотря на большое разнообразие разработанных и применяемых в настоящее время глушащих глазурных покрытий для строительной керамики, практически все они характеризуются наличием в своем составе специальных глушителей — остродефицитных или токсичных соединений фтора, титана, циркония и т.д. Наибольшее распространение получали циркониевые глазури, полностью отвечающие требованиям действующего стандарта. Однако в настоящее время циркониевое сырье является остродефицитным. В связи с этим весьма актуальной является задача создания глушащих глазурей для строительной керамики, не содержащих в своем составе остродефицитных соединений циркония.

Анализ литературных данных, а также результатов исследований, проведенных на кафедре технологии силикатов БТИ им. С.М. Кирова показал, что эта задача может быть решена путем синтеза ликвидующих глазурей, глушение которых достигается в результате жидкофазового разделения.

В основу настоящей работы положено изучение ликвидационных явлений в кальциево- и пинковонатрийборосиликатных системах, которое представляет значительный интерес и для теории жидкофазового разделения в стеклах.

Цель работы. В результате комплексного систематического исследования ликвидационных явлений, структуры и свойств ликвидующих стекол в системах  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  синтезировать без использования специальных глушителей легкоплавкие глушащие глазури для строительной керамики, выпускаемой по технологии со скоростными режимами обжига.

Научная новизна работы. Впервые проведено комплексное систематическое исследование ликвидационных явлений в четырехкомпонентных системах  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . Изучены явления вторичной ликвидации и ликвидации более высоких порядков. Впервые определено направление конод в четырехкомпонентной системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ .

6885ap

Установлен состав сосуществующих фаз ликвидирующих стекол систем  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . Исследовано координационное состояние бора и цинка в исследуемых стеклах. Установлено, что в кальциевонатриевоборосиликатной системе трехкоординированный бор сосредоточен в основном в высококремнеземистой фазе, а четырехкоординированный - в натриевокальциевоборатной. Четырехкоординированный цинк находится в высококремнеземистой фазе, а шестикоординированный - в фазе, обогащенной бором. Установлена зависимость физико-химических свойств ликвидирующих стекол обеих систем от состава и характера фазового разделения.

Ключевые результаты работы. Разработаны и исследованы оптимальные составы ликвидирующих стекол и глазурных покрытий на их основе, обладающих комплексом технологических и физико-химических свойств, необходимых для получения глуше-ных ликвидирующих глазурей с высоким качеством покрытия. Проведена опытно-промышленная апробация разработанного оптимального состава глазури 22/6 на ПО "Минкстройматериалы". Ликвидирующая глазурь 22/6 рекомендована для фасадных керамических плиток. Выпущена и реализована промышленная партия фасадных плиток с глушеной ликвидирующей глазурью в количестве 5 тыс. м<sup>2</sup>.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на II научно-технических конференциях и совещаниях, опубликованы в 7 статьях. На разработанные составы получено 2 авторских свидетельства и 2 положительных решения на выдачу авторского свидетельства.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания опытно-промышленной апробации разработанного состава ликвидирующей глазури, выводов, списка литературы (204 наименования) и приложений. Содержание работы изложено на 150 страницах машинописного текста, 59 рисунков, 19 таблиц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### I. Методика исследования

Синтез опытных стекол производился путем сплавления шихт из реактивов квалификации "чда" и обогащенного кварце-



вого песка в пламенной газовой печи при температуре 1450°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа. Выработка стекломассы производилась отливкой на металлическую плиту, а также гра улированием в холодную воду.

Термическая обработка стекол проводилась в муфельных и силитовых печах при заданных температурах (в интервале от 600 до 1000°C). Кроме обработки при фиксированных температурах проводилась политермическая обработка в градиентной печи.

Дифференциально-термический анализ осуществлялся на термодателе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдеи в интервале температур 20 - 1000°C.

Рентгенограммы стекол и глазурей получены на дифрактометрах ДРОН-2 и УРС-50И.

Электронно-микроскопическое исследование структуры стекол и глазурей проводилось на электронных микроскопах ЭМ-14 и УЭМВ-1001 методом пластиново-угольных реплик.

Локальный рентгеноспектральный анализ элементного состава фаз ливярующего стекла производился с помощью электронного микроскопа на приборе "Camebax".

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) стекол снимался на радиоспектрометрах РЭ-1301; РЭ-1306 и ERS -230. Перед измерением ЭПР все стекла облучались при комнатной температуре на  $\gamma$ -источнике  $Co^{60}$ . Интегральные дозы облучения составляли  $1 \cdot 10^6$ р, за исключением специально оговоренных случаев.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол и глазурей измерялся на кварцевом dilatометре ДКВ-4 системы ГИС в интервале температур 20-400°C.

Микротвердость определялась на приборе ПИМТ-3 при нагрузке на индикатор 0,1 кг.

Плотность измерялась в соответствии с ГОСТ 9553-74.

Химическая устойчивость - по ГОСТ 10134-62 для стекол и по ГОСТ 473.10-81 для глазурей.

Температура начала размягчения стекол определялась методом погружения острья стержня в стекло под нагрузкой 0,1 кг.

Вязкость глазури определялась по методике ГИКИ по растеканию капли глазури в желобке керамической пластинки, установленной под углом 45° к горизонталу.

Смачивающая способность глазури оценивалась по величине краевого угла смачивания, который определялся по методике,

разработанной в РПИ.

Температурный интервал плавкости, температура спекания, появление блеска, начала и конца обжига определялись с помощью комплексного метода обжига глазурей в температурном градиенте, разработанного в РПИ.

Термостойкость глазурей определялась по ГОСТ 6142-82.

Степень белизны и блеск глаз, при замерялись на блескомере фотоэлектрическом ФБ-2.

Морозостойкость глазурных плиток определялась в соответствии с ГОСТ 7025-78.

## 2. Синтез и исследование структуры стекол в системах

Результаты исследования стеклообразования, структуры и фазового состава ликвирующих стекол систем  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  позволили установить ряд особенностей, характерных для малощелочных областей составов этих систем.

Изучение условий стеклообразования системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  было проведено в области составов\* : 0-20  $Na_2O$  ; 5-41  $CaO$  ; 5-45  $B_2O_3$  ; 37,5-75  $SiO_2$  при постоянном содержании 5; 7,5 и 10  $Na_2O$  (сечения 1, 2, 3 соответственно) и 10  $CaO$  (сечение 4) и системы  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  в области составов: 0-20  $Na_2O$  ; 5-55  $ZnO$  ; 5-50  $B_2O_3$  ; 30-75  $SiO_2$  при постоянном содержании 5; 7,5 и 10  $Na_2O$  (сечения 5, 6, 7 соответственно) и 10  $ZnO$  (сечение 8). На диаграммы состояния систем нанесены границы стеклообразования при 1450°C.

Исследование стеклообразования показало, что в обеих системах имеются области как прозрачных, так и опаловых, и заглуженных стекол. В системе  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  область стеклообразования шире, чем для аналогичных сечений системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ . С увеличением содержания  $Na_2O$  границы области стеклообразования в обеих системах расширяются, улучшаются технологические свойства стекол.

Наличие области опаловых и заглуженных стекол обусловлено ликвационными явлениями, что подтвердили данные РВА и электронной микроскопии. Увеличение содержания  $Na_2O$  до 15-20% приводит к снижению развития в стеклах ликвации вплоть до полного её исчезновения.

\* здесь и далее все составы приведены в мол.долях, %

Таким образом, исследование стеклообразования в указанных системах показало возможность получения в них стекол с устойчивым ликвидационным глушением и перспективность использования их в качестве основы для синтеза глушенных ликвидацией глазурей.

Поскольку свойства ликвирующих стекол определяются составом сосуществующих фаз и характером их распределения, наряду с установлением области ликвидации совершенно необходимой является задача построения конод в ликвирующей системе. Вопрос же о направлениях конод в четырехкомпонентных системах является совершенно неизученным.

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время отсутствует какой-либо эталонный метод определения направлений конод. О.В.Мазуриным с сотрудниками для трехкомпонентных систем детально разработан метод определения направлений конод с помощью изотерм стеклования, основанный на практической независимости температуры стеклования  $t_g$  легкоплавкой фазы двухфазного стекла от ее объемной доли и характера распределения. Этот метод является не менее надежным, чем другие и в то же время отличается простотой и доступностью. В связи с этим он был использован в настоящей работе для построения конод в системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$

Температура стеклования определялась по данным дифференциально-термического анализа. Образцы предварительно прогретались в течение 5 час. при  $700^\circ C$ . Были построены изотермы стеклования в сечениях с постоянным содержанием 7,5%  $Na_2O$  и постоянным содержанием 10%  $CaO$ . Они представляют собой прямые линии. Это дало возможность построить изотермические плоскости стеклования все фигуративные точки которых имеют одинаковую  $t_g$  одной из фаз. Установлено, что пересечение этой плоскостью граней тетраэдра  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  и  $CaO-B_2O_3-SiO_2$  совпадают с конодами, построенными для этих трехкомпонентных систем другими авторами. Это дало основание считать, что построенная плоскость является именно конодной, то есть все составы, попадающие в эту плоскость распадутся на фазы, лежащие в этой же плоскости. Коноды располагаются в конодной плоскости веерообразно, что удовлетворяет правилу не пересечения конод друг с другом, а крайние коноды соответствуют конодам тройных систем  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  и  $CaO-B_2O_3-SiO_2$



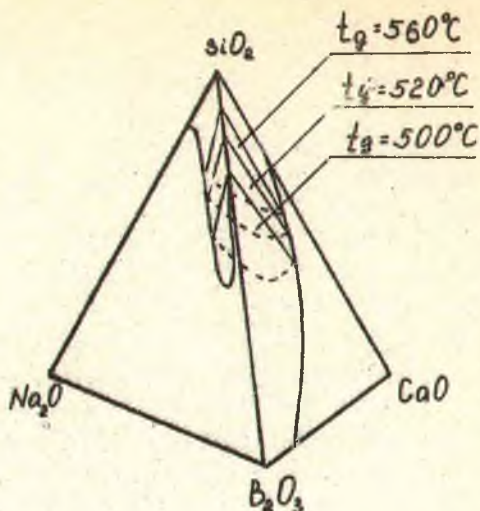


Рис.1. Расположение конодных плоскостей в системе  $Na_2O - CaO - B_2O_3 - SiO_2$ .

Все коноды, располагающиеся в одной конодной плоскости, имеют одну одинаковую фазу (или очень близкую по составу) соответствующую измеренной  $t_g$ , а состав второй фазы скользит вдоль бинодальной кривой, соответствующей данной конодной плоскости. В соответствии с установленными конодными плоскостями можно теоретически установить составы сосуществующих фаз при температуре  $700^\circ C$ . Так, для стекла состава (%) 72,5  $SiO_2$ ; 10  $B_2O_3$ ; 10  $CaO$ ; 7,5  $Na_2O$  теоретический состав сосуществующих при  $700^\circ C$  фаз приблизительно следующий: I фаза - 92  $SiO_2$ ; 5,5  $B_2O_3$ ; 1,5  $Na_2O$ ; 1,0  $CaO$ ; II фаза - 61,5  $SiO_2$ ; 12,5  $B_2O_3$ ; 15,0  $CaO$ ; 11,0  $Na_2O$ .

Методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью электронного микрозонда на приборе "Camebax" установлен элементный состав фаз некоторых стекол системы  $Na_2O - ZnO - B_2O_3 - SiO_2$ , содержащих 10 и 15%  $ZnO$ . Установлено, что в исследованных стеклах матрица обогащена  $SiO_2$ . В каплях сосредоточен  $B_2O_3$  и значительная часть  $ZnO$ .  $Na_2O$  располагается равномерно в обеих фазах.



Результаты исследования методом ЭПР  $\gamma$ -облученных стекол систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  позволили установить присутствие в этих стеклах парамагнитных центров, связанных с присутствием трех- и четырехкоординированного бора. Вследствие разного спин-орбитального взаимодействия захваченного электрона этих центров с окружающей решеткой линии ЭПР по разному смещены относительно  $g$ -фактора, равного 2. Близкое наложение линий сверхтонкой структуры (СТС), полученных от каждого из центров захвата, создает спектр того или иного исследуемого стекла.

При исследовании методом ЭПР стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  лежащих в одной конодной плоскости, соответствующей  $t_g = 520^\circ\text{C}$ , на линии, направление которой близко к направлению коноды, установлено, что с увеличением объема фазы, обогащенной кремнеземом, растет интенсивность спектра трехкоординированного бора (эталоном этого спектра является спектр стеклообразного  $\gamma$ -облученного  $\text{B}_2\text{O}_3$ , записанный в идентичных условиях), а с увеличением количества фазы, обогащенной  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  - четырехкоординированного бора (эталон этого спектра взят из литературных источников). При переходе к неликвирующим составам регистрировался спектр, присущий четырехкоординированному бору. Таким образом, можно утверждать, что в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  трехкоординированный бор в основном сосредоточен в фазе, обогащенной  $\text{SiO}_2$ , а четырехкоординированный - в натриевокальциевоборатной.

В системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  кроме парамагнитных центров (ПМЦ), связанных с ядрами бора, обнаружены интенсивные одиночные линии. Графическое вычитание из спектра, представляющего собой суперпозицию двух сигналов, сигнала, обусловленного присутствием бора, позволило выделить сигнал с  $g = 1,997$ , приписываемый ПМЦ, представляющему собой электрон, частично локализованный на вакантной 4S оболочке цинка. Установлено, что с увеличением содержания  $\text{ZnO}$  интенсивность этой линии уменьшается, что может быть объяснено различной ролью цинка в двух фазах ликвирующего стекла. Уменьшение сигнала с  $g = 1,997$  при увеличении содержания  $\text{ZnO}$  вызывается с переходом иона  $\text{Zn}^{2+}$  в шестикоординированное состояние, что, вследствие экранировки близлежащими ионами кислорода, не дает ему возможности захватывать электрон. А потому сигнал с  $g = 1,997$  должен быть обусловлен только четырехкоординированным цинком.

Поскольку при увеличении количества  $ZnO$  состав исследуемого стекла приближается к бинадальной кривой и увеличивается соответственно объем фазы, обогащенной бором и цинком, можно сделать заключение, что четырехкоординированный цинк находится в высококремнеземистой фазе, а шестикоординированный - в цинковоборатной.

### 3. Термообработка стекол систем $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ и $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ .

В результате исследования влияния режима термообработки на распределение областей несовместимости в исследуемых системах на диаграммы нанесены изотермы куполов ликвации. Термообработка при 700 и 800°C значительно расширяет границы области ликвации. В системе  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  область несовместимости после термообработки значительно шире, чем в кальциевой, что связывается с большей силой поля катиона  $Zn^{+2}$ .

Установлена зависимость характера фазового разделения от тепловой истории образца. В системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  активно развиваются явления вторичной ликвации. Путем различных многоступенчатых режимов термообработки установлена возможность синтеза в этой системе стекол с самой разнообразной структурой вплоть до получения ликвации более высоких порядков.

### 4. Исследование взаимосвязи свойств стекол с ликвационной структурой в системах $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ и $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ .

Исследование физико-химических свойств стекол показало их четкую зависимость от распределения фаз в ликвирующих стеклах. При движении фигуративных точек по разрезу конодной плоскости, близкому к направлению коноды, на кривых зависимости состав-свойство наблюдаются перегибы, соответствующие содержанию  $CaO$  15-20% и  $ZnO$  20-25%. Наличие перегибов объясняется, по нашему мнению, инверсией фаз. Так, при содержании  $CaO$  15% и менее в данном разрезе матрицу формирует высококремнеземистая фаза, определяющая в этом случае свойства стекол. Так, эти стекла характеризуются ТКР ниже усредненного и рассчитанного по методу А.А.Аппена, имеют более высокую тем-

температуру начала размягчения и микротвердость по сравнению со стеклами, матрица которых сформирована натриевокальциевой ортофосфатной фазой. Аналогичные закономерности характерны и для системы  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ .

Сильные зависимости состав (мас. дол., %) — плотность характеризуются положительной кривизной и не имеют сингулярных точек, что характерно для расслаивающихся составов.

С учетом полученных результатов было предпринято изучение возможности синтеза глушеных ликвидирующих глазурей для строительной керамики в обеих системах в сечениях, содержащих 7,5%  $Na_2O$ , поскольку стекла этих сечений обладают ТКЛР, обеспечивающим хорошую согласованность термического расширения стекла и керамики, что дает гарантии высокой термической устойчивости глазурного покрытия. Стекла этих сечений достаточно легко плавки и имеют обширные области ликвиации.

#### 5. Разработка состава и технологических параметров синтеза глушеной ликвидирующей глазури.

Построение конод в системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  существенно облегчило выбор оптимальных составов. Поскольку состав должен быть достаточно легкоплавким, стекла, имеющие  $t_g$  выше  $520^\circ C$  не рассматривались, т.к. они обладают высокой температурой начала размягчения.

Оптимальные составы выбирались с условием, чтобы после фазового разделения матрицу формировала фаза, обогащенная бором, т.к. такие стекла обладают большей текучестью. Кроме того, как показал эксперимент, эта фаза представляет собой более "длинное" стекло по сравнению с высококремнеземистой фазой, что очень важно для стабилизации процесса обжига глазури. Для обеспечения максимальной зглушенности состав выбирался так, чтобы количество меньшей по объему фазы составляло 20–30%. При этом количество  $B_2O_3$  ограничивалось 30% в связи с летучестью этого компонента и его высокой стоимостью.

Исходя из перечисленных условий в качестве оптимальных были выбраны составы, расположенные между конодными плоскостями с  $t_g = 520^\circ C$  и  $t_g = 500^\circ C$ . Аналогично выбирались и оптимальные составы в системе  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . Учитывалось, что содержание  $ZnO$  должно быть ограничено вследствие высокой



стоимости этого сырья.

Экспериментальное наплавление глазурей оптимальных составов на керамическую подложку показало, что в системе  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  получаются глазури, обладающие довольно широким интервалом обжига, но с недостаточной степенью задушенности. В системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  были получены хорошо заглашенные глазури, однако со сравнительно узким интервалом обжига. Учитывая, что достоинства глазурей, полученных в обеих системах, дополняют друг друга, были синтезированы усредненные составы, содержащие оксиды цинка и кальция. Установлено благоприятное влияние на качество покрытия добавки в оптимальные составы  $Al_2O_3$  в количестве 2,5% и частичной замены  $Na_2O$  на  $K_2O$ . Необходимость модифицирования составов была вызвана тем, что процессы, протекающие при обжиге в тонкоизмельченном слое глазури, взаимодействующим с керамическим черепком, не могут точно повторить процессы, идущие в монолитных образцах стекла. Оказывают свое влияние и мельничные добавки.

В соответствии с данными РФА и электронной микроскопии установлено, что первоначально опалесцирующая фритта превращается в заглашенное покрытие вследствие интенсификации процессов ликвации.

Комплексное исследование структуры, технологических и физико-химических свойств оптимальных глазурей позволило установить, что они пригодны для получения высококачественных покрытий для строительной керамики.

Сравнительное исследование важнейших технологических свойств разработанной глазури 22/6, имеющей следующий состав: 2,5  $Na_2O$  ; 5,0  $K_2O$  ; 8,75  $ZnO$  ; 8,75  $CaO$  ; 2,5  $Al_2O_3$  ; 27,5  $B_2O_3$  ; 45  $SiO_2$  и промышленного состава № 33, применяемого в ПО "Минскстройматериалы", аналогичного назначения, позволило установить ряд преимуществ разработанного состава, главные из которых заключаются в отсутствии остродефицитных пиркониевых соединений в составе глазури, пониженной температуре обжига, гладком разливе и высокой смачиваемости черепка.

#### 6. Опытное-промышленное апробирование разработанной ликвационной глазури.

Разработанный состав глазури 22/6 был сварен на Минском фарфоровом заводе во вращающейся печи при температуре 1300-



1350°C с выдержкой в течение 4 час. при максимальной температуре. Для приготовления шихты использовалось техническое сырье, применяемое заводом-изготовителем. Окончание варки фритты определялось взятием пробы. Результаты варки показали, что состав обладает хорошими варочными и выработочными свойствами. Опытные глазури опробованы в производстве керамических плиток для наружной облицовки зданий и сооружений на ПО "Минскстройматериалы" по технологии со скоростными режимами обжига. Глазурь наносилась на керамическую основу двукратного обжига (температура утильного обжига 1135°C, водопоглощение 3-6%, ТКЛР (58-61)·10<sup>-7</sup>град.<sup>-1</sup>).

Керамические плитки имеют качественное глазурное покрытие, хорошую заглушенность и полностью отвечают требованиям действующего стандарта. Выпущена и реализована промышленная партия фасадных плиток с глушеной ликвидирующей глазурью в количестве 5 тыс. м<sup>2</sup>. Ликвидирующая глазурь 22/6 рекомендована к внедрению на ПО "Минскстройматериалы".

Таблица I

Свойства разработанной глазури 22/6 и промышленной № 33

Наименование параметра	Состав 22/6	Состав № 33
Температурный интервал обжига, °C	850-920	950-980
Плавкость, °C	T <sub>1</sub>	848
	T <sub>2</sub>	962
	T <sub>3</sub>	1090
ТКЛР, ∙ 10 <sup>-7</sup> град. <sup>-1</sup>	57,2	56
Термостойкость, °C	150	-
Морозостойкость, °C	50	50
Химическая устойчивость к действию воды (потери массы, %)	0.02	-
Краевой угол смачивания при 920°C, рад	0.175	-
Растекаемость при оптимальной температуре обжига, м	0.07	0.03
Белизна, %	76	70

7. Основные результаты работ и выводы.

1. Изучены условия стеклообразования стекол систем  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  в области составов (%): 0-20  $Na_2O$ ; 5-45  $CaO$ ; 5-45  $B_2O_3$ ; 37,5-75  $SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  в области составов (%): 0-20  $Na_2O$ ; 5-55  $ZnO$ ; 5-50  $B_2O_3$ ; 30-75  $SiO_2$ . На диаграммы систем нанесены границы стеклообразования при 1450°C и границы областей ликвации. Установлено, что на основе систем  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  возможно получение стекол с устойчивым глушением в результате ликвационных процессов. Показана зависимость размеров области ликвации от характеристики катионов  $Zn^{+2}$  и  $Ca^{+2}$ . Расширение границы области ликвирующих стекол в системе  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  по сравнению с системой  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  является следствием большей силы поля катиона  $Zn^{+2}$  по сравнению с  $Ca^{+2}$ .

2. Установлена возможность применения метода изотерм стеклообразования для построения конод в системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ . Впервые построены коноды в высококремнеземистой части этой системы. Определено положение конодных плоскостей. Коноды располагаются в этих плоскостях веерообразно, сходясь у стороны  $B_2O_3-SiO_2$ . Все составы, соответствующие фигуративным точкам, расположенным в одной конодной плоскости, распадаются при ликвации на фазы, лежащие в этой же плоскости так, что одна из фаз имеет одинаковый (или очень близкий) состав, а фигуративные точки составов второй фазы скользят вдоль бинаодальной кривой сечения, соответствующего данной конодной плоскости.

3. С помощью построенных конод определен состав сосуществующих при 700°C фаз. Так, для стекла состава (%): 72,5  $SiO_2$ ; 10  $B_2O_3$ ; 10  $CaO$ ; 7,5  $Na_2O$  теоретический состав сосуществующих при температуре 700°C фаз следующий: I фаза - 1,5  $Na_2O$ ; 1,0  $CaO$ ; 5,5  $B_2O_3$ ; 92,0  $SiO_2$ ; II фаза - 11,0  $Na_2O$ ; 15,0  $CaO$ ; 12,5  $B_2O_3$ ; 61,5  $SiO_2$ .

4. Методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью электронного микронзонда на приборе "Camebax" установлен элементный состав фаз некоторых стекол системы  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  содержащих 10 и 15%  $ZnO$ . Показано, что в исследованных стеклах матрица обогащена  $SiO_2$ . В каплях сосредоточен  $B_2O_3$  и значительная часть  $ZnO$ .  $Na_2O$  располагается равномерно между обеими фазами.

5. Методом электронного парамагнитного резонанса установлено наличие в предварительно  $\gamma$ -облученных стеклах систем  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  парамагнитных центров, соответствующих трех- и четырехкоординированному бору. В системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  основная часть трехкоординированного бора находится в высококремнеземистой фазе, а четырехкоординированного - в фазе, обогащенной бором.

6. Установлено, что в стеклах системы  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  наряду со свободнорадикальными ПМЦ, связанными с бором, имеются ПМЦ со свободным электроном на пинке. В высококремнеземистой фазе пинк присутствует в четырехкоординированном состоянии, а в фазе, обогащенной бором, - в шестикоординированном.

7. В результате изучения изменения структуры в процессе термообработки на диаграммы состояния нанесены изотермы куполов ликвидации обеих систем при различных температурах. Установлено, что термообработка при 700 и 800°C существенно расширяет границы области ликвидации обеих систем.

8. Установлены закономерности характера фазового разделения при различных режимах термообработки. В системе  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  активно развиваются явления вторичной ликвидации. Показана возможность синтеза стекол с различной сложной структурой вплоть до ликвидации более высоких порядков путем изменения режимов термообработки.

9. Комплексное исследование физико-химических свойств стекол систем  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  позволило установить зависимость этих свойств от состава и характера распределения ликвирующих фаз в стекле. Установлено, что эти свойства определяются в основном составом и свойствами матричной фазы. Составы, в которых матрица сформирована высококремнеземистой фазой, характеризуются более низким ТКЛР, повышенной температурой начала размягчения и микротвердостью, низкой плотностью и несколько меньшей по сравнению с обогащенной бором фазой водоустойчивостью. На кривых зависимостей состав-свойство при движении фигуративных точек по разрезу конодной плоскости, близкому к направлению коноды, установлены перегибы, соответствующие инверсии фаз. Содержание  $CaO$  в местах перегибов составляет 15-20% и  $ZnO$  20-25%.

10. В результате проведенного исследования стекол систем



$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  на их основе синтезированы глухие ликвирующие глазури для фасадной керамики, выпускаемой по технологии со скоростными режимами обжига. Установлено, что наиболее благоприятное влияние на качество полученных покрытий оказывает совместное введение  $\text{CaO}$  и  $\text{ZnO}$ , введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве 2,5% и частичная замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$ . Глушение осуществляется в результате жидкофазового разделения. Ликвационная структура дает ряд преимуществ по сравнению с кристаллизующимися покрытиями: пониженная температура обжига, высокая растекаемость и смачиваемость, гладкий разлив, возможность регулирования степени заглуженности, отсутствие в составе остродефицитных соединений  $\text{ZrO}_2$ .

II. Промышленная апробация разработанной глухой ликвационной глазури 22/6 показала, что она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к покрытиям по фасадной керамике действующим стандартом. Выпущена и реализована промышленная партия фасадных плиток с глазурью 22/6 в количестве 5 тыс. м<sup>2</sup>. По результатам работы получено 2 авторских свидетельства и 2 положительных решения на выдачу авторского свидетельства.

Материалы диссертации докладывались на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БТИ им. С.М.Кирова (Минск, 1980-1984), на конференциях молодых ученых в Вильнюсе (1981), Киеве (1983), Всесоюзных совещаниях в Риге (1981), Кемерово (1982), Москве (1983), на XIII Международном симпозиуме по стеклу в Гамбурге (1983).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Степанчук А.А., Борис Е.А., Корсак Т.В. Исследование стеклообразования в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, Высшая школа, 1981, вып. 10, с.26-30.

2. Бобкова Н.М., Терещенко И.М., Бережная В.В., Степанчук А.А. Исследование боратных систем с целью синтеза глухих покрытий без введения глушителей. - В тез.: Всесоюзное совещание "Химия кислородных соединений бор". Рига, 1981, с. 22-23.

3. Бережная В.В., Степанчук А.А. Получение стекловидных



покрытий для строительной керамики, глазури, глазури. - В тез.: XI конференция молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций. Вильнюс, 1981, с.106.

4. Бобкова Н.М., Гайлевич С.А., Степанчук А.А., Букенгольц Е.А., Апанович З.В. Разработка стекловидных покрытий по керамике для скоростных режимов обжига. - В тез.: Неорганические жаростойкие материалы и их применение и внедрение в народное хозяйство. Кемерово, 1982, с.224-225.

5. Степанчук А.А., Гайлевич С.А. Использование ликвационных явлений для синтеза глазурей. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, Высшая школа, I. 33, вып.12, с.12-16.

6. Bobkova N.M., Gajlevich S.A., Stepanchuk A.A. *Immiscibility phenomena in Ca- and Zn-Boron-silicate systems and their practical application* - XIII International congress on glass. Paper and Poster Abstracts. 1983, p 146.

7. Бобкова Н.М., Степанчук А.А. Исследование стекол систем  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  методом электронного парамагнитного резонанса. - Вестн АН БССР. Сер.хим.наук, 1983, № 6, с. 54-56.

8. А.с. 948924 (СССР) Глухая глазурь. / Н.М.Бобкова, И.М.Терещенко, А.А.Степанчук и др. - Оpubл. в Б.И., 1982, № 29.

9. А.с. 1044609 (СССР). Глушеная глазурь./Н.М. Бобкова, С.А.Гайлевич, А.А.Степанчук, С.А.Янковская - Оpubл. в Б.И., 1983, № 36.

10. Положительное решение на выдачу а.с. по заявке № 3605818/29-33. Глушеная глазурь. /Н.М.Бобкова, З.В.Апанович, С.А.Гайлевич, А.А.Степанчук от 22 сентября 1983г.

11. Положительное решение на выдачу а.с. по заявке № 3618751/29-33. Глушеная глазурь./Н.М.Бобкова, А.А.Степанчук, С.А.Гайлевич от 10 января 1984г.

Анна Александровна Степанчук

Исследование ливационных явлений с целью синтеза  
глушеных глазурей для строительной керамики

Подписано в печать 31.01.84 . ЛТ 18542 Формат 60x34/16

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

Тираж 100 экз. Заказ 47 . Бесплатно.

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

220630, Минск, Свердлова, 13