

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГЛАЗУРНЫХ СТЕКОЛ

И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

Актуальность разработки цирконийсодержащих глазурных стекол заключается в необходимости повышения белизны и укрывистости покрытий для маскировки разнотонного и недостаточно декоративного цвета майоликовых изделий, обусловленного повсеместным использованием в составах масс железосодержащих местных глин.

При разработке блестящих глушеных глазурей выбраны многокальциевые алюмоборосодержащие стекла с низким содержанием диоксида циркония — 4 % (здесь и далее — молярное содержание) и оксида бора не более 15 %. Установление характерных для указанной системы процессов фазового разделения — ликвации и кристаллизации — с целью синтеза глушеных глазурей с заданным комплексом свойств составляет задачу нашего исследования. Для ее реализации синтезированы стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ при значительном содержании CaO, стимулирующем явления метастабильной ликвации в стеклах. Содержание основных оксидов изменялось в следующих пределах (%): 6,0 – 13,5 Na_2O , 5,0 – 17,5 B_2O_3 , 5,0 – 15,0 Al_2O_3 .

Полученные стекла можно разделить на три типа: прозрачные, глушеные, а также с частичным глушением в виде хлопьевидных включений или белых разводов. Глушение стекол определяется ограниченной растворимостью цирконийсодержащих компонентов в силикатном расплаве и выделением кристаллов соединений циркония при охлаждении, в связи с чем границы прозрачных стекол являются одновременно изотермами растворимости ZrO_2 в расплаве. Влияние различных оксидов на стеклообразование и глушение циркониевых стекол объясняется растворимостью циркониевых соединений.

Так, положительное влияние Na_2O и CaO обусловлено тем, что с повышением основности стекла увеличивается число ионов-модификаторов и создаются благоприятные условия для перехода Zr^{4+} из катионной части структуры в смешанный анионный каркас стекла в виде шестикординированных группировок $[\text{ZrO}_6]^{2-}$. В данном случае улучшается растворимость ZrO_2 пропорционально содержанию оксидов щелочного и щелочно-земельного металлов. Эффект глушения при этом ослабляется. Оксид алюминия также оказывает заметное влияние на растворимость ZrO_2 . При увеличении количества Al_2O_3 свыше 10,0 % область заглушенных стекол расширяется. Очевидно, ионы алюминия в опытных стеклах находятся в четырехкординированном состоянии за счет образования

комплексных группировок $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$ и $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Ca}_{0,5}$. С повышением содержания Al_2O_3 основное количество ионов-модификаторов будет связано в данных группировках. В этом случае возрастает избыточное количество ZrO_2 , остающегося в катионной части структуры и обуславливающего глушение. Менее заметное влияние на процессы глушения оказывает B_2O_3 .

Увеличение содержания Na_2O , как и следовало ожидать, значительно снижает вязкость стекол, а повышение содержания Al_2O_3 свыше 10,0 % существенно ее повышает.

Исследование стекол методом ДТА показывает, что для всех сечений характерно раздвоение эндотермических эффектов в области температур 610 – 700 °С, которое обусловлено изменением теплоемкости стекла при размягчении, а также фазовым разделением жидкостного типа, т. е. ликвацией. На термограммах также зафиксированы экзотермические эффекты в интервале температур 930 – 1000 °С, интенсивность которых определяется содержанием CaO и соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ в составе стекла.

Резкий подъем кривых ДТА говорит о более высокой кристаллизационной способности стекол с повышенным содержанием CaO. При минимальном его содержании, составляющем 7,5 %, явления кристаллизации наблюдаются при содержании 12,5 – 15,0 % B_2O_3 и минимальных количествах Al_2O_3 — 5,0 – 7,5 %. При увеличении количества CaO до 15,0 % максимальная степень кристаллизации отмечается в образцах, содержащих 7,5 и 10,0 % B_2O_3 и 10,0 – 12,5 % Al_2O_3 .

Электронно-микроскопические исследования стекол свидетельствуют о ликвационном характере фазового разделения как в визуально прозрачных, так и в опалесцирующих и заглушенных при выработке стеклах. На ликвационную природу неоднородностей указывает их рентгеноаморфность. Установлено, что наиболее существенное влияние на глушение бесциркониевых стекол оказывает CaO. При эквимоларной замене Na_2O на CaO количество капель в единице объема значительно возрастает, изменяется характер ликвационного разделения. Так, при содержании 7,5 % CaO наблюдается ликвационное разделение переходного типа: присутствуют как капельные, так и двухкаркасные образования. Размеры неоднородностей двухкаркасного типа составляют 0,4 – 1,0 мкм, капельных — 0,1 – 0,3 мкм. При замене Na_2O на CaO в количестве до 10,0 % характер ликвации становится капельным, капли размером около 0,2 мкм равномерно распределяются в матрице стекла, значительно увеличивается

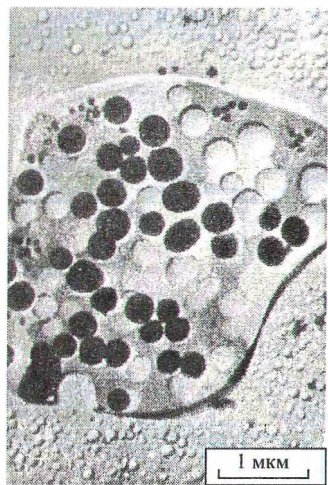


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок стекла состава $10,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10,5\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 52,5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{ZrO}_2$, исследованного методом рентгено-спектального микрозондового анализа

их количество в единице объема. Повышение содержания CaO до 15,0 % приводит к уменьшению размера капель примерно вдвое, в таком же соотношении возрастает и их число в единице объема. Что же касается зависимости характера ликвации от количества B_2O_3 , то диаметр неоднородностей с увеличением содержания B_2O_3 возрастает незначительно, преобладает капельный тип ликвации.

Активно подавляет ликвационные процессы в стеклах исследуемой системы Al_2O_3 . Для стекол с низким содержанием Al_2O_3 характерен переходной тип ликвации. При повышении содержания Al_2O_3 неоднородности размером более 1 мкм уменьшаются, обособляясь в отдельные капли, при содержании 10,0 % Al_2O_3 размеры их составляют 0,1 – 0,3 мкм. Количество неоднородностей в единице объема по мере увеличения содержания Al_2O_3 также снижается, что свидетельствует о перестройке структуры стекла.

Для определения элементного состава фаз ликвирующих стекол был проведен локальный рентгено-спектальный анализ. Выращивание капли в монолите стекла (рис. 1) проводили в течение 36 ч при температуре 750 – 780 °С. В результате длительной термообработки выращены капли размером более 3 мкм. По данным рентгено-спектального анализа можно заключить, что матрица стекла сформирована алюмосиликатной высокополимеризованной составляющей, включающей Na_2O , так как Na^+ фактически весь локализован на тетраэдрах $[\text{AlO}_4]$. Капельная область представлена низкремнеземистой кальциево-боратной составляющей, содержащей также цирконий.

Изучение влияния термообработки на структуру заглушенных и прозрачных исходных стекол выполняли методом принудительной кристаллизации в интервале температур 650 – 1000 °С в градиентной печи, а также путем длительной термообработки при выбранном режиме. Стекла с низким содержанием Al_2O_3 не склонны к кристаллизации. Полное отсутствие ZrO_2 в кристаллической фазе на первых стадиях термообработки, очевидно, является следствием вхождения ионов циркония в общий анионный каркас в виде шестикоординированных группировок $[\text{ZrO}_6]^{2-}\text{Na}_2^+$ и

$[\text{ZrO}_6]^{2-}\text{Ca}^{2+}$. Участие ионов-модификаторов в образовании электронейтральных комплексных группировок и обуславливает высокую степень связанности кремнекислородного каркаса.

При увеличении содержания Al_2O_3 и CaO растет склонность стекол к кристаллизации. В составе продуктов кристаллизации присутствует руффит — тетрагональная модификация ZrO_2 , ZrSiO_4 и в некоторых составах — ортосиликат натрия. Склонность опытных стекол к кристаллизации с повышением содержания Al_2O_3 также определяется особенностями структуры цирконийсодержащих алюмоборосиликатных стекол. Дефицит слабо связанного кислорода, привносимого оксидами-модификаторами, ограничивает число ионов Zr^{4+} , которые могут входить в общий анионный каркас в виде группировок $[\text{ZrO}_6]^{2-}\text{R}_2^+$ и $[\text{ZrO}_6]^{2-}\text{R}^{2+}$. В этом случае избыточное количество Zr^{4+} остается в катионной части структуры в виде групп $[\text{ZrO}_8]$. Вхождение крупных циркониевых групп в катионную часть стекла разрыхляет его структуру и стимулирует кристаллизацию циркониевых соединений в процессе термообработки.

Электронно-микроскопическое исследование стекол всех типов (прозрачных, частично и полностью заглушенных и с поверхностной пленкой) показало, что они имеют ликвационную структуру, которая еще заметнее проявляется при термообработке в интервале температур 650 – 900 °С. Так, в процессе термообработки при 700 °С в течение 2 ч выявлена более четкая ликвационная структура в визуальном прозрачных стеклах. Ликвационные неоднородности в исходных стеклах имеют двухкаркасный тип, размер их составляет 0,2 – 0,4 мкм. При термообработке наблюдается переход к капельному типу ликвации, который все более проявляется с повышением температуры от 700 до 850 °С. Преобладающий размер капель — 0,03 – 0,10 мкм. При термообработке в интервале температур 900 – 1000 °С отмечается появление кристаллических фаз, которые представлены руффитом ZrO_2 , цирконом ZrSiO_4 и ортосиликатом натрия Na_2SiO_4 . Форма новообразований близка к крестовидным двойникам и звездочкам и характерна для руффита. Дальнейшее повышение температуры приводит к изменению габитуса и размеров кристаллов: они приобретают призматическую форму и размеры до 0,5 – 1,0 мкм.

Процесс роста кристаллических образований фиксируется уже при температуре 850 °С, когда на ликвационных неоднородностях возникают новообразования, габитус которых отдаленно напоминает призматический. Размеры кристаллических неоднородностей составляют 0,2 – 0,4 мкм. Ликвация в образцах, термообработанных при температуре 900 °С и выше, не наблюдается.

Подобные фазовые переходы отмечаются и в ликвирующих стеклах, которые характеризуются частичным глушением при выработке. В исходных стеклах имеются ликвационные неоднородности двухкаркасного типа, при термообработке происходит переход к капельному типу ликвации с размером неоднородно-

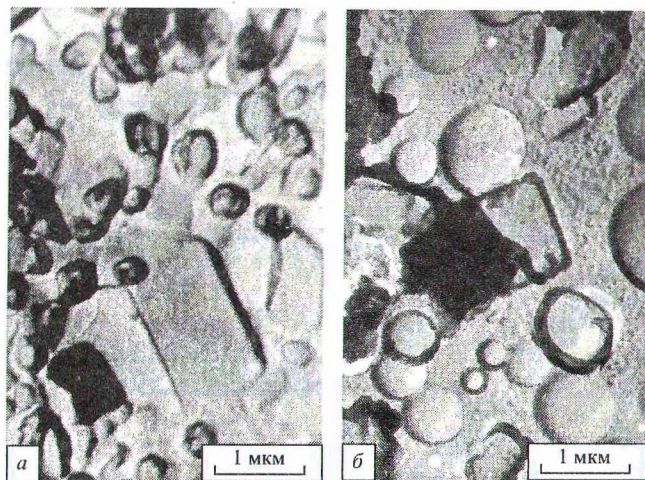


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки продуктов термообработки стекол составов $13,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 7,5\text{CaO} \cdot 7,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2 \cdot 4\text{ZrO}_2$ (а) и $10,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10,5\text{CaO} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2 \cdot 4\text{ZrO}_2$ (б)

стей до 0,2 – 0,3 мкм. Капли являются центрами зарождения кристаллических неоднородностей (рис. 2). С повышением температуры термообработки кристаллы приобретают все более четкую призматическую огранку с размерами по длине от 0,2 до 1,0 мкм и при температуре 1050 °С образуют сростки. Основные кристаллические фазы продуктов термообработки стекол при 950 – 1000 °С — руффит и циркон.

Заглушенные в процессе варки стекла сохраняют глушение в интервале температур 850 – 1100 °С. При этом отмечаются легкая матовость и усиление глушения, обусловленное поверхностной пленочной кристаллизацией.

В продуктах кристаллизации стекол вид кристаллических образований определяется химическим составом стекла. Так, интенсивность дифракционных максимумов циркониевых кристаллических фаз повышается, а ортосиликата натрия падает с увеличением количества Al_2O_3 (рис. 3). Следует отметить положительное влияние CaO на увеличение количества циркониевых новообразований, хотя в литературе имеются данные о противоположном воздействии CaO на заглушенность цирконийсодержащих стекол [1, 2].

Особенность исследованных стекол — первоочередная кристаллизация более высокосимметричной тетрагональной формы ZrO_2 , что, очевидно, обусловлено снижением поверхностной энергии на границе раздела кристаллический зародыш — стекло благодаря ликвационному разделению.

Исследование влияния термообработки в изотермическом режиме при температуре 800 °С в течение 4 – 6 ч на структуру ликвирующих стекол показало, что для них характерны явления вторичного расслаивания, особенно у образцов с повышенным содержанием CaO (15,0 %). Размер более крупных неоднородностей составляет 0,6 – 0,7 мкм, вторичные капли имеют размер не более 0,05 – 0,10 мкм.

Исследование особенностей кинетики и морфологии фазового разделения в стеклах данной системы

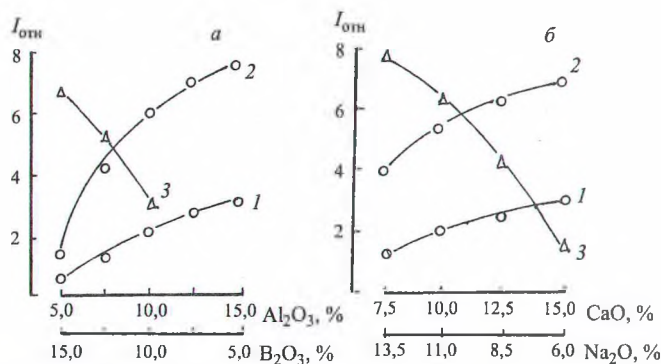


Рис. 3. Зависимость относительного количества кристаллических фаз в продуктах термообработки при температуре 950 °С от содержания Al_2O_3 (а) и CaO (б)
1 — руффит ($d = 0,294$ нм); 2 — циркон ($d = 0,303$ нм); 3 — ортосиликат натрия ($d = 0,681$ нм)

проведено по методике [3] путем статистической обработки электронно-микроскопических снимков и обесчета количественных характеристик ликвационной структуры: общего числа частиц в единице объема, функции распределения частиц по размерам, соотношения объемов сосуществующих фаз и среднего радиуса частиц. Исследования выполняли на образцах, полученных охлаждением из расплава и термообработанных в изотермическом режиме при температуре 700 – 900 °С в течение 24 ч.

Установлено, что на начальных стадиях термообработки ликвация имеет двухкарасный характер. Переход к бинадальному типу ликвации происходит сравнительно медленно: при температуре 650 °С капельная структура появляется при выдержке в течение 18 ч, повышение температуры до 750 °С приводит к образованию капель шаровидной формы за 2 – 3 ч. Отсюда следует, что либо вводимые оксиды изменяют механизм фазового распада, либо различия в морфологии фаз выражают особенности ранней и поздней его стадий при едином механизме распада. Зависимости относительного объема капельной фазы от продолжительности и температуры термообработки, среднего радиуса частиц и общего числа частиц в единице объема стекла состава $10,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10,5\text{CaO} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 52,5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{ZrO}_2$ приведены на рис. 4. Анализируя результаты исследований, можно заключить, что равновесное состояние стекловидных фаз в цирконийсодержащих стеклах достигается сравнительно медленно и переход к капельной структуре требует более длительной термообработки.

Таким образом, механизм фазового разделения в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ определяется ZrO_2 . Его гомогенизирующее влияние проявляется в замедлении процессов формирования равновесной ликвационной капельной структуры.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) позволила сделать некоторые выводы о ближнем порядке в их структуре и координации элементов. Спектры КР исходных стекол (рис. 5) характеризуются наличием трех уширенных полос в области 800 и 1000 см^{-1} . Сравнивая спектры, известные по литера-

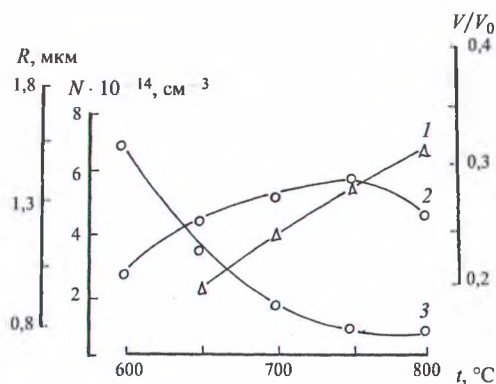


Рис. 4. Зависимость относительного объема капельной фазы V/V_0 (1), среднего радиуса частиц R (2) и общего числа частиц в единице объема стекла N (3) от температуры термообработки t при продолжительности 24 ч

турным источникам [4–7] и полученные при исследовании, можно сделать следующие выводы. Полосы в области 460 и 1000 см^{-1} соответствуют комбинационному рассеянию, свойственному, по данным работы [8], группировкам $[\text{SiO}_4]$, а полоса при 800 см^{-1} — тригонально координированному бору [7]. Слабая полоса в области 610–620 см^{-1} присуща тетраэдрически координированному бору.

По мере увеличения содержания Al_2O_3 наблюдается постепенное сужение полос, характер спектров резко изменяется. Появление интенсивных узких полос с максимумами при 100, 180, 190, 335, 350, 395, 470 и 620 см^{-1} свидетельствует об изменении координационного числа Zr^{4+} от 6 до 8 и кристаллизации ZrO_2 [4]. Последовательное введение Al_2O_3 оставляет ионам циркония достаточно возможностей для нахождения в анионной части структуры стекла, и все же часть их в виде групп $[\text{ZrO}_8]$ остается в катионной части, стимулируя выделение кристаллов. Кристаллическая фаза в исходных стеклах при анализе методом РФА не обнаружена вследствие ее малого количества. Использование спектроскопического метода исследования позволяет наглядно подтвердить влияние Al_2O_3 на растворимость соединений циркония в исследуемых стеклах. В спектрах стекол, содержащих максимальное количество Al_2O_3 (15,0 %), наблюдается снижение интенсивности спектральных полос, что может свидетельствовать о замедлении процессов кристаллизации. Это, очевидно, вызвано резким нарастанием вязкости опытных стекол при повышении содержания Al_2O_3 , вследствие чего уменьшается скорость образования кристаллов и замедляется их рост.

Исследование структуры стекол методом спектроскопии КР подтвердило присутствие трех- и четырехкоординированного бора. Повышение содержания оксида алюминия снижает предел растворимости циркония и способствует кристаллизации его из расплава в виде кристаллической модификации ZrO_2 — руффита.

Стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ в исследуемой области составов обладают высокими физико-химическими показателями: микротвер-

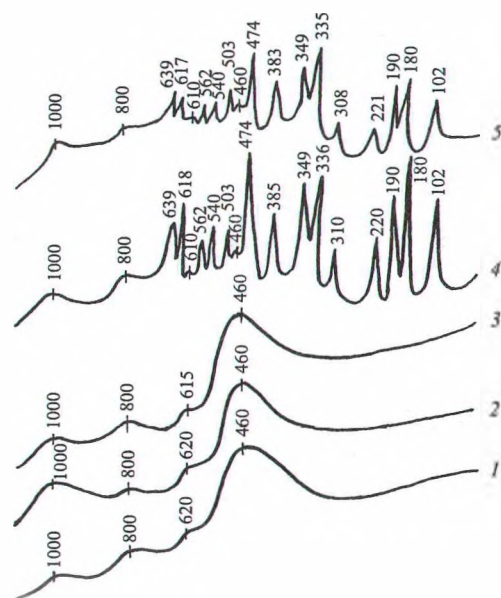


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния стекол, содержащих 10,5 % Na_2O , при соотношении $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$, равном 3,50 (1), 2,00 (2), 1,25 (3), 0,50 (4) и 0,20 (5)

дость находится в пределах 5200–5850 МПа, плотность — 2590–2640 кг/м^3 , химическая стойкость (потери массы) — 0,5–1,0 % в H_2O , 5,27–8,26 % в 1 н. HCl , 0,5–1,0 % в 1 н. NaOH . По ТКЛР указанные составы обеспечивают согласованность термического расширения с керамической основой, что дает гарантию высокого качества глазурного покрытия.

Результаты обжига покрытий в интервале температур 700–1100 $^{\circ}\text{C}$ показали, что на основе стекол указанной системы могут быть получены глазури разного качества и фактуры — матовые, блестящие, полуматовые, в основном глухие, и с различной температурой наплавления — от 920 до 1000 $^{\circ}\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oel H., Lechenmayr H., Dietzel A. Die Zirkontrübung bei Glasuren und Emails // Ber. Deutsch. Keram. Gesch. — 1965. — Bd. 42. — № 12. — S. 462–467.
2. Петцольд А. П. Эмаль. — М.: Металлургиздат, 1958. — 512 с.
3. Морозова Э. В., Калинин А. М., Филипович В. Н. Количественный анализ капельного фазового разделения на примере натриевоборосиликатного стекла с добавкой оксида ZrO_2 и без него // Физ. и хим. стекла. — 1986. — Т. 12. — № 4. — С. 395–405.
4. Phillippi C. M., Mazdhyasni K. S. Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs // J. Amer. Ceram. Soc. — 1971. — V. 54. — № 5. — P. 254–258.
5. Бобкова Н. М., Левицкий И. А., Гийлевич С. А. ИК-спектры глазурей с пониженным содержанием B_2O_3 // Ж-л прикл. спектр. — 1996. — Т. 63. — № 5. — С. 870–872.
6. Применение спектров комбинационного рассеяния света / Р. С. Тобиас, И. А. Конингсгайн, О. С. Мортенсен и др. — М.: Мир, 1977. — 586 с.
7. Януш О. В., Кабанов В. О., Мухитдинова И. А. Исследование натриевооборотных стекол методом спектроскопии КР // Физ. и хим. стекла. — 1988. — Т. 14. — № 3. — С. 330–341.
8. Konijnendijk W. L. The Structure of Borosilicate Glasses // Phit. Rep. Suppl. — 1975. — № 1. — P. 243–246.