Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

З. А. НОСОВА и М. Е. ЯКОВЛЕВА

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАТОВОСТИ БОРНО-СВИНЦОВЫХ ГЛАЗУРЕЙ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 11 VIII 1954)

На одном из заводов облицовочных плиток при освоении борно-свинцовых глазурей наблюдалась матовость плиток, проявлявшаяся в разной степени в различные периоды работы.

Химические составы борно-свинцовых глазурей представлены в табл. 1. Температура обжига 1180—1160°.

При микроскопическом исследовании матовости как в отраженном, так и в проходящем свете установлено, что она может быть подразделена на два вида.

Первый вид матовости наблюдался только на глазури № 1. Появление матовости вызывается здесь кристаллизацией высокотемпературных модификаций кристобалита и тридимита как в виде тонкого налета, равномерно покрывающего всю поверхность глазурного слоя, так и в виде узких полос по его кромкам в местах вскипания. Установлено, что кристаллизация тридимита и кристобалита начинается с поверхности глазури и затем распространяется внутрь глазурного слоя, что ранее было экспериментально доказано М. А. Безбородовым и Ф. А. Курлянкиным (1) на примере кристаллизации кварцевого стекла.

На рис. 1 изображена структура матовой глазури в разрезе (*А*) и с поверхности (*Б*).

Кристобалит в глазури кристаллизуется в виде октаэдров, а тридимит — в виде треугольничков и шестилучевых звезд, как изображено на рис. 2.

При охлаждении глазури обе высокотемпературные модификации кремнезема в значительной степени переходят в низкотемпературный кристобалит, что показали оптические исследования и данные рентгена.

Аналогичные образования в борно-свинцовой глазури, обнаруженные как проявление брака в местах, где глазурь имеет ненормальный матовый вид, описал Шоблик (2). Однако автор уделяет внимание главным образом формам развития кристаллов, не затрагивая вопроса об их составе.

Нашей работой установлено, что указанная кристаллизация проявляется при обжиге глазурованной плитки в производственной печи в условиях восстановительной газовой атмосферы и при использовании мазута с высоким влагосодержанием. Та же глазурь при обжиге в электрических печах в окислительной газовой среде подобной кристаллизации не дает. Таким образом, кристаллизации кристобалита и тридимита в данной глазури способствует восстановительная газовая атмосфера в печи. Это положение подтверждает данные М. А. Безбородова и Ф. А. Курлянкина (1), которые экспериментально доказали, что газовая среда отражается на скорости кристаллизации кварцевого стекла: восстановительные газы (CO, H_2, H_2S) ускоряют ход кристал-

лизации по сравнению с окислительной и нейтральной средой (воздух, CO_2).

Второй вид матовости, наблюдавшийся на всех исследованных глазурях, но в более сильной степени проявленный на глазури № 2 (майоликовой), вызывается кристаллизацией ангидрида $CaSO_4$. На поверхности слоя матовость имеет характер налета различной плотности и нередко сопровождается травлением глазурного слоя (разъединенностью), что особенно резко проявляется при более высоких температурах обжига и, повидимому, связано с уменьшением вязкости глазури.

Ангидрид также развивается и в толще глазурного слоя в виде тонкозернистого агрегата.

То, что данный вид матовости определяется кристаллизацией ангидрида, установлено электронографическим, микрохимическим и оптическим методами. Электронографические данные приведены в табл. 2. Микрохимический анализ заключался в растворении налета в слабом растворе соляной кислоты, из которого после высыхания выпадали кристаллы гипса, хорошо различимые под микроскопом ([3]) благодаря своим характерным формам. Светопреломление ангидрита, определенное на зернах, развивающихся в толще глазури: $N_g = 1{,}614$; $N_p = 1{,}572$; угол оптических осей $+40°$, дисперсия $\nu > \rho$.

Таблица 1

Химический состав изученных глазурей

№№ глазурей	Окислы в %						
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	ZnO	PbO	$K_2O + Na_2O$
1	50,0	10,4	6,6	7,3	3,2	17,7	4,6
2	27,9	10,1	7,5	6,0	—	45,3	3,3
3	50,9	11,8	10,4	6,7	1,6	8,9	8,9

Формы кристаллов ангидрита в толще глазурного слоя неправильные, преобладающая величина зерен от 2 μ и меньше и редко достигает 30 μ. На поверхности глазурного слоя в тех случаях, когда матовость выражена очень слабо, кристаллы ангидрита имеют квадратную форму. Величина кристаллов до 10 μ: они редко соприкасаются друг с другом, как это изображено на рис. 3, *А*; иногда кристаллы призматические, размером до 20×10 μ. По мере усиления матовости увеличивается количество кристаллов ангидрита и при этом появляются зерна с округлыми очертаниями (см. рис. 3, *Б*). В интенсивно матовых участках кристаллы тесно соприкасаются друг с другом, отчего приобретают простые прямолинейные очертания и создают мозаичную структуру. Матовость на глазури № 2 характеризуется кристаллизацией крупных до 0,6 мм ромбов и шестигранников ангидрита, как изображено на рис. 4.

Таблица 2

Электронографические * данные для $CaSO_4$ с матовой поверхности глазури (d — межплоскостные расстояния в Å)

d	Интенсивность	d	Интенсивность
3,14	Средн.	2,03	Средн.
2,97	»	1,84	Слаб.
2,82	Сильн.	1,72	»
2,33	Слаб.	1,60	»
2,23	Средн.	1,42	»
2,13	Слаб.	—	—

* Получены в Институте стекла Л. А. Афанасьевым.

Образование матовости глазури за счет кристаллизации сульфата кальция вызывается наличием в печи сернистого газа, который

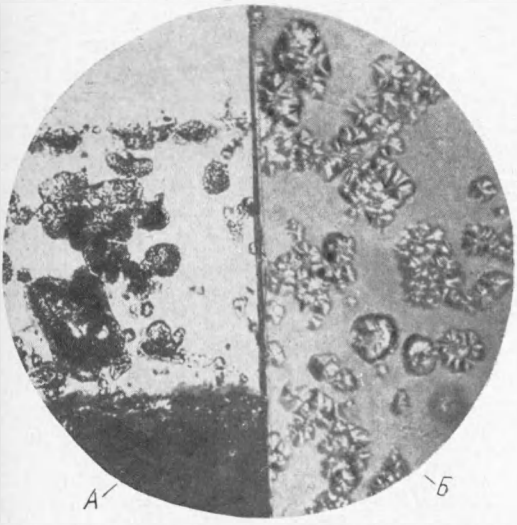


Рис. 1. Кристаллизация тридимита и кристобалита в глазури. *А* — в разрезе глазурного слоя; свет проходящий, ×230. *Б* — на поверхности глазурного слоя; свет отраженный, ×240

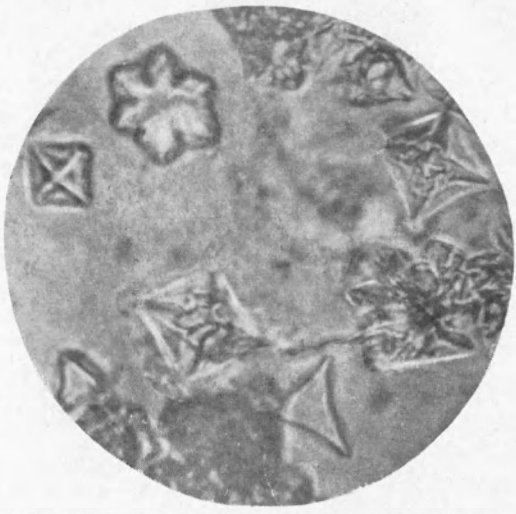


Рис. 2. Формы кристаллов тридимита и кристобалита; свет проходящий, ×700

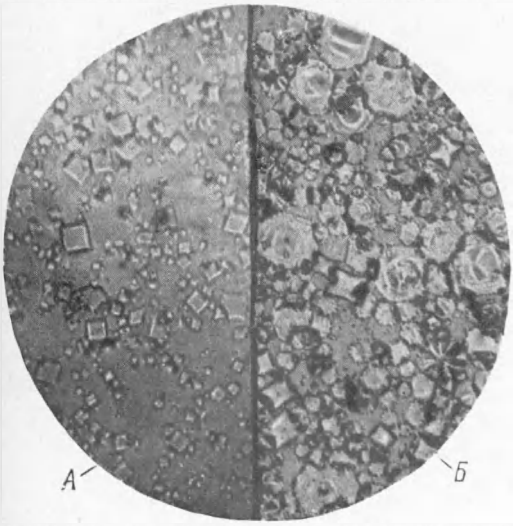


Рис. 3. Кристаллизация ангидрида на глазури № 3, свет отраженный. *А* — слабо выраженная матовость, ×410. *Б* — интенсивная матовость, ×106

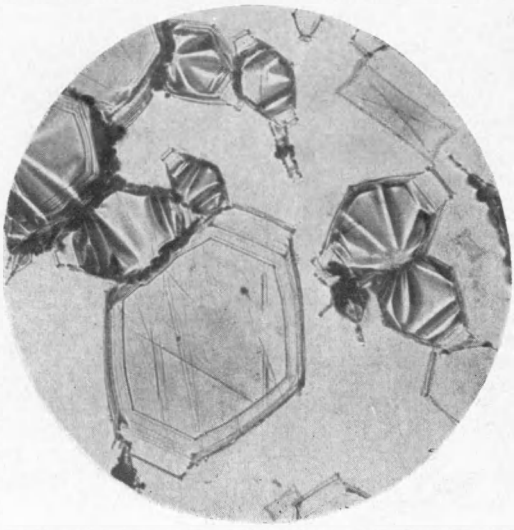


Рис. 4. Кристаллизация ангидрита на глазури № 2, свет отраженный, ×106

получается при сгорании серы из мазута и реагирует с глазурью, содержащей в своем составе CaO. Процесс кристаллизации усиливается присутствием в газовой атмосфере большого количества паров воды, поступающих вместе с мазутом.

При растворении ангидрита слабым раствором соляной кислоты матовость глазури сохранялась, причем сохранялись также контуры растворенных кристаллов. Это свидетельствует о том, что кристаллизация ангидрита протекала в период, когда глазурь была в размягченном состоянии.

Быстрое охлаждение изделий в первый период обжига и применение обезвоженного мазута резко уменьшили кристаллизацию сульфата кальция.

Общесоюзный научно-исследовательский
институт строительной керамики

Поступило
5 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Бозбородов, Ф. А. Курлянкин, Сборн. ст., посвящ. 70-летию со дня рождения и 45-летию научн. деятельности акад. Белянкина, 1946, стр. 536. [2] A. Schoblik, Sprechsaal für Keramik Glas, Emal, No. 18, 427 (1952). [3] К. Л. Маляров, Качественный микрохимический анализ, 1951.