

УДК 666.295.4:666.75

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
Е. И. Редько, студентка
(БГТУ, г. Минск)

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Глазурные покрытия плиток для керамогранита представляют собой стеклокристаллические композиции, в которых в процессе обжига формируются кристаллические фазы, равномерно распределенные в стекломатрице и обеспечивающие высокую термическую, химическую стойкость и износостойкость, а также другие физико-химические характеристики покрытий.

Известно, что диоксид титана в составе глазури придает им высокую степень глущения за счет формирования центров кристаллизации по всему объему покрытия. Кроме того, TiO_2 способен повышать вязкость расплава, тем самым обеспечивает высокую степень разлива глазури [1]. Кроме того, диоксид титана вызывает фотоиндуцированное уничтожение патогенных бактерий и вирусов в условиях действия «мягкого» ультрафиолетового излучения, а также самоочищение поверхности глазурного слоя [2].

Целью работы явилось разработка рецептур сырьевых композиций и получение полуфриттованных титансодержащих глазурей повышенной износостойкости для керамогранита, установление закономерностей изменения их физико-химических и эксплуатационных свойств во взаимосвязи со структурой и фазовым составом.

Сыревая композиция для получения глазурей включала следующие компоненты, мас. %: полевой шпат марки ПШС-0,02-21 в количестве 22,5–32,5; глинозем марки НО-105 – 7,5–15,0; многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2/154 (производственный состав ОАО «Керамин») – 20,0–30,0. Постоянными составляющими в композиции являлись, мас. %: доломит класса 4 марки А – 17,0 %, диоксид титана технический – 10 %, а также кварцевый песок марки ОВС-50; глину «Гранитик-Веско», каолин марки АК Prime и волластонитовый концентрат примерно в одинаковых соотношениях, суммарное количество которых составляет 13,0 %.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов сырьевой композиции в шаровой мельнице типа Speedy (Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % с введением 0,2 % сверх 100 % составляющих триполифосфата натрия с целью

повышения реологических характеристик. Влажность глазурной суспензии составляла 45–50 %, рабочая плотность – 1720 ± 20 кг/м³.

Полученные глазурные суспензии наносились на поверхность высушенной до влажности не более 0,5 % плитки и подвергались сушке при температуре 102 ± 2 °С с последующим обжигом в производственной конвейерной печи при температуре 1200 ± 5 °С в течение 49 ± 2 мин.

Обширная область качественных глазурей характеризовалась глушенным матовым покрытием белого цвета с хорошим равномерным разливом и отсутствием дефектов. Имелись немногочисленные составы, не обеспечивающие качественного покрытия, характеризующиеся шероховатостью глазурного покрытия, недостаточным разливом и наличием микроскопических неоднородностей.

Белизна глазурей определялась с помощью блескомера ФБ–2 с использованием в качестве эталона баритовой пластинки, блеск измеряли на этом же приборе в сравнении с эталоном – увиолевым стеклом. Значения белизны синтезированных качественных покрытий находились в интервале 65–70 %, показатели блеска составляли от 7 до 15 %, что позволило отнести их к матовым покрытиям.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) глазурей, определенный на электронном дилатометре DIL 402 PC фирмы Netzch (Германия), в интервале температур 20–400 °С, составил $(62,9 - 74,9) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ при ТКЛР керамической основы $76,8 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹.

Все глазурные покрытия являлись химически стойкими к раствору №3 по ГОСТ 27180 при воздействии его в течение 6 ч.

Изучение фазового состава с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Brucker (Германия) позволило установить, что основными кристаллическими фазами, присутствующими в глазурном покрытии, являются анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (0,320; 0,318 и 0,404 нм). Кроме того, присутствует сфен $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$, (0,324; 0,300; 0,261 нм).

Проведенные исследования фазового состава позволили объяснить причину формирования покрытий белого цвета. Известно, что в титаносодержащих глазурах в качестве основной кристаллической фазы формируется рутил, обеспечивающий покрытию окраску преимущественно желтого цвета с различными оттенками.

В ряде работ [1, 3–5] исследована возможность регулирования окраски титаносодержащих фриттованных подобного оксидного состава глазурей путем введения определенного количества оксидов щелочных металлов. Авторы [3] связывают тип выделяющихся фаз со степенью кислотности расплава, выражаемой формулой: $K = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 / \text{RO} + \text{R}_2\text{O})$, где $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$; $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

Установлена следующая взаимосвязь показателя кислотности с видом глашущих кристаллических фаз и цветом покрытия. При значения К меньше 10 наблюдается выделение анатаза с обеспечением белого цвета покрытия, как и при К=3,5–5, когда также обеспечивается выделение сфена. В области значений от 5 до 10 формируются заглушенные покрытия желтого или кремового цвета, поскольку выделяются рутил с анатазом и сфером. При значениях К меньше 3,5 глазури не глашутся.

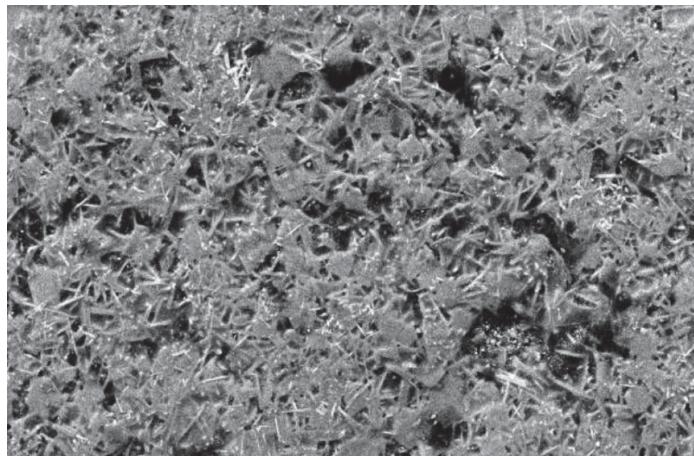
В работе [4] установлено, что фазовый состав, цвет и другие свойства возможно регулировать изменением содержания кремнезема в составах. Показано, что фриттованные глазури, содержащие SiO_2 менее 2 мас. % дают серовато-желтое покрытие с матовой поверхностью. Глазури, содержащие от 23,3 до 40,0 мас. % SiO_2 окрашены в желтый цвет; при содержании от 45 до 53 мас. % SiO_2 – в кремовый. Покрытия, содержащие более 53 мас. % SiO_2 , обеспечивают белое глашение.

В исследованиях Н. М. Бобковой с сотрудниками [5] при изучении процессов фазообразования во фриттованной глазурной системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ получены иные результаты. При К=3,8 обеспечено формирование устойчивого желтого покрытия за счет кристаллизации рутила. Установлено, что при содержании TiO_2 в количестве 5 мол. % основными кристаллическими фазами являются аортит или аортит и сфер; при содержании TiO_2 в количестве 10 – 15 мол. % превалирует сфер или сфер и аортит, а при 15 – 20 мол. % TiO_2 активно выделяется рутил или рутил со сфером. Показано также, что сфер формируется преимущественно в составах с соотношением $\text{TiO}_2\text{:CaO}$ менее 1.

Проведенные нами вычисления подтверждают выводы работ [3,5], сделанные в части кристаллизации анатаза и формирования глазурей белого цвета. В синтезированных нами полуфриттованных глазурях коэффициент кислотности К составляет 1,7 – 2,0, что согласуется с данными исследований [1]. Соотношение $\text{TiO}_2 / \text{CaO}$ в полученных нами покрытиях белого цвета также находится в соответствии с данными работы [3] и составляет 0,46 – 0,54. Что же касается содержания SiO_2 , то в синтезированных нами составах его количество варьирует от 35,6 до 39,3 мас. %, что не согласуется с выводами работы [5]. Причинами этого могут быть повышенная на 50–80 °С температура обжига покрытия в нашем случае, а также использование полуфриттованных составов.

Микрозондовый анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 JEOL (Япония). Изображения были получены с реальной поверхности образцов.

Структура синтезированных нами покрытий представлена преимущественно кристаллами призматического габитуса, по-разному ориентированными на поверхности глазури, что иллюстрирует рисунок.



— 50 мкм

Рисунок – Электронно-микроскопический снимок поверхности глазурного покрытия оптимального состава

Размер их составляет от 1,2 до 10 мкм. Кристаллы сцеплены стекловидной фазой и равномерно распределены по поверхности покрытия. Наличие указанных кристаллических фаз в глазури может свидетельствовать о том, что синтезированный материал обладает значительным количеством кристаллических образований, обеспечивающих высокую износостойкость покрытий. Стекловидная фаза в объеме покрытия не превышает 20 %. Совместное присутствие аортита и сфена обеспечивает белую окраску глазурей матовой бархатистой фактуры. Характерной особенностью синтезированных покрытий является увеличенное количество кристаллических образований на поверхности огневого зеркала покрытия по сравнению с глубинными слоями. Это, очевидно, обусловлено более интенсивной диффузией расплава к огневой поверхности для уменьшения имеющегося здесь избытка свободной энергии. Кроме того, это может быть обусловлено более длительным существованием границ раздела по сравнению с глубинными слоями, где поверхность раздела фаз внутри слоя перестает существовать еще до конца обжига из-за процессов спекания составляющих и удаления газовой фазы [1].

Сформированная структура и фазовый состав глазурных покрытий обеспечили высокие значения термостойкости, составляющие 175–1750 °C и 3-ю степень износостойкости покрытий.

Дифференциально-сканирующей калориметрией, выполненной на установке DSC 404 F3 фирмы Netzsch (Германия), изучены термические процессы, происходящие в сырьевой композиции глазурной шихты при нагревании. При температуре 271 – 280 °C наблюдается слабый эндоэффект, связанный с удалением физически связанной воды, содержащейся в сырьевых материалах.

Эндотермические эффекты при 495 – 498 °С обусловлены удалением гидроксильной воды из глинистых минералов, а при 573 °С – модификационное превращение кварца. Разложение MgCO₃, входящего в состав доломита, характеризуется глубоким эндоэффектом с максимумом при 749 – 770 °С с образованием MgO и CaCO₃. Экзотермические эффекты при 863 – 872 °С обусловлены кристаллизацией аортита. В интервале температур 1143 – 1173 °С эндоэффекты малой интенсивности связаны с плавлением составляющих компонентов глазурной шихты.

Проведенные исследования показали возможность получения титанодержащих матовых покрытий белого цвета для керамогранита, обладающих высокими значениями физико-химических и эксплуатационных свойств.

Литература

1. Левицкий, И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И. А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 395 с.
2. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity / H. A. Foster [etal.] // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2007. – Vol. 90, iss. 6. – P. 1847–1868.
3. Влияние некоторых компонентов на свойства титановых глазурей / П. Г. Паукш [и др.] // Неорганические стекла, покрытия и материалы: Сб. ст. – Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1983. – Вып. 2. – С. 163–169.
4. Исследование глазурей и композиционных покрытий с титановым глашением / П. Г. Паукш [и др.] // Неорганические стекла, покрытия и материалы : Сб. ст. – Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1989. – Вып. 8. – С. 193–197.
5. Бобкова, Н. М. Фазообразование в титанодержащих системах, используемых для получения глазурей / Н. М. Бобкова, Л. В. Болобан, С. А. Гайлевич // Стекло и керамика. – 1997. – № 1. – С. 17–19.