

ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА ПОВЫШЕННОЙ БЕЛИЗНЫ

Левицкий И.А., Редько Е.И.

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

+375-17-363-93-08

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

Сырьевая композиция для получения глазурей включала следующие компоненты, мас. %: полевой шпат марки ПШС–0,02–21 в количестве 22,5–32,5; глинозем марки NO–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; глина «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 высушенного до влажности не более 0,5 % керамогранита и подвергались сушке при температуре 102 ± 2 °С с последующим обжигом в производственной конвейерной печи при температуре 1200 ± 5 °С в течение 50 ± 2 мин.

Обширная область качественных глазурей характеризовалась глушеным матовым покрытием белого цвета с хорошим равномерным разливом и отсутствием дефектов.

Значения белизны синтезированных 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 dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzch (Германия) в интервале температур 20– 400 °С, составил $(62,9– 74,9) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при ТКЛР керамической основы $76,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

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 Bruker (Германия) позволило установить, что основными кристаллическими фазами, присутствующими в глазурном покрытии, являются сфен $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$ и α -корунд. Присутствовал также анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Проведенные исследования фазового состава позволили объяснить причину формирования покрытий белого цвета.

Исследования [1, 2] рижских ученых показало, что тип формирующихся кристаллических фаз в титансодержащих глазурях связаны со степенью кислотности расплава, которая выражается следующей формулой: $K = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) / (\text{R}_2\text{O} + \text{RO})$, где $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$; $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. Ими определено, что при значениях К меньше 10 наблюдается выделение анатаза с обеспечением белого цвета глазурей, при значениях К = 3,5–5 выделяется сфен и покрытие сохраняет белый цвет. При значениях К от 5 до 10 формируются глазури желтого или кремового цвета, поскольку выделяется рутил, анатаз и сфен.

Проведенные нами вычисления показывают, что значения коэффициента кислотности в синтезированных составах белого цвета составляет 1,7–2,0. Соотношение TiO_2/CaO находится в интервале 0,46–0,54, что соответствует литературным данным [1, 2].

Микронзондовый анализ покрытий 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. Размер их составляет от 1,2 до 10 мкм. Кристаллы сцементированы 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 %. Присутствие 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.

Сформированная структура и фазовый состав глазурных покрытий обеспечили высокие значения термостойкости, составляющие 175–1750 °С 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 °С 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 $MgCO_3$, входящего в состав доломита, характеризуется глубоким эндоэффектом с максимумом при 749–770 °С с образованием MgO и $CaCO_3$.

Экзотермические эффекты при 863–872 °С обусловлены формированием кристаллических новообразований.

В интервале температур 1143–1173 °С эндоэффекты малой интенсивности связаны с плавлением составляющих компонентов глазурной шихты.

Проведенные исследования в заводских условиях «Березастройматериалы» показали возможность получения титансодержащих матовых покрытий белого цвета для керамогранита, обладающих высокими значениями физико-химических и эксплуатационных свойств.

Литература

1. 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.
2. Исследование глазурей и композиционных покрытий с титановым глушением / П. Г. Паукш [и др.] // Неорганические стекла, покрытия и материалы : Сб. ст. – Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1989. – Вып. 8. – С. 193–197.