УДК 666.295.3

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
И.О. Пунько, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Большинство применяемых в настоящее время глушеных глазурей для керамогранита в своем составе содержат цирконийсодержащие составляющие, обеспечивающие им высокую белизну. Вместе с тем стоимость данного сырья на мировом рынке постепенно и очень значительно возрастает. В этой связи перспективным, на наш взгляд, является применение в составе глазурей диоксида титана, который характеризуется высоким показателем преломления, составляющим 2,6–2,9. Оксид титана в большинстве случаев при температуре обжига 1200±5 °С, характерной для керамогранита, вызывает кристаллизацию рутила, сообщающему глазурному покрытию окраску светло-желтого цвета.

Получение глазурных покрытий белого цвета при введении TiO_2 возможно при формировании в покрытии кристаллической фазы титаната (сфена) $CaOTiO[SiO_4]$ или других титансодержащих фаз.

Для получения полуфриттованных глазурей для керамогранита нами выбрана сырьевая композиция, включающая фритту и другие сырьевые материалы. Использовалась алюмосиликатная фритта 2/154 – производственный состав фритты ОАО «Керамин», содержание которой варьировалось в интервале 22,5–32,5 мас. %. Применялся также полевой шпат вишевогорский марки ПШС–0,02–21 (Россия) с интервалом содержания 22,5–32,5 мас. %, вводимый в качестве стеклообразователя. Содержание диоксид титана (Россия) варьировалось в интервале 7,5–15,0 мас. %. Постоянными добавками в исследованной сырьевой смеси применялись кварц молотый пылевидный Гомельского горно-обогатительного комбината, глинозем марки NO-105 (Германия), каолин марки АК–Prime (Украина), доломитовая мука марки КОНТР МЗО-1 Витебского ОАО «Доломит», глина огнеупорная «Веско-Гранитик» (Украина), волластонит (Россия). Суммарное содержание постоянных компонентов составляло 40 мас. %. Их соотношение устанавливалось в процессе проводимых исследований.

Сырьевые смеси подвергались мокрому тонкому помолу в шаровой мельнице типа Speedy-2 (Италия) до остатка на сите № 0056 (10085 отв./см^2) в количестве 0,2–0,5 %. Влажность глазурной суспензии составляла 45–50 %, плотность 1820±20 кг/м^3.

Глазурная суспензия проходила ситовое и магнитное обогащение и наносилась на поверхность высушенного до влагосодержания 1,5–2,0 % керамогранита, а затем обжигалась в газопламенной печи конвейерной линии FMP–2500 в заводских условиях ОАО «Керамин» при температуре 1200 °С и продолжительности 60±2 мин.

Обожженные глазурные покрытия отличались высокой заглушенностью, матовой поверхностью, равномерным разливом и имели белый и бело-желтоватый цвет. Дефекты покрытий отсутствовали.

В синтезированных составах сформировались две основные кристаллические фазы: титанат (сфен) и анортит, что установлено с помощью рентгенофазового анализа, проводимого на дифрактометре фирмы D8 ADVANCE Brucker (Германия).

Белизна покрытий белого цвета находилась в интервале 64–70 %, покрытия были матовыми – значения блеска составляли 11–16 % и определялись с помощью блеско-белизномера ФБ-2 (Россия).

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) для синтезированных покрытий составлял $(63{,}9–75{,}8)\cdot 10^{-7}$ K^{-1} при значении ТКЛР керамической основы – $76\cdot 10^{-7}$ K^{-1}.

Микротвердость покрытий находилась в интервале 7620–7890 МПа, по износостойкости покрытия отвечали 2-й степени. Глазурные покрытия обладали высокой химической стойкостью к раствору № 6 по ГОСТ 27180 при его воздействии в течение 6 ч.

Термостойкость покрытий составляла более 165 °С.

Структура синтезированных глазурей, исследованная с помощью сканирующего микроскопа JEOL JCM–5610 LV (Япония), представлена кристаллами преимущественно призматического габитуса размерами от 1,2 до 10,0 мкм, по разному ориентированными на поверхности огневого зеркала покрытия. Стекловидная фаза составляла не более 25%.

В литературе известно использование диоксида титана для получения глазурных покрытий высокой белизны. Авторами [1] установлена взаимосвязь показателя кислотности расплава, выражаемого формулой $K= (SiO_2+Al_2O_3+B_2O_3)/(RO(CaO+MgO)+R_2O(Na_2O+K_2O))$. Определено, что при K=3,5–5 происходит формирование сфена и обеспечивается белый цвет покрытия. При значении этого коэффициента от 5 до 10 происходит формирование глазурей желтого и кремового цветов. При этом отношение TiO_2/CaO составляет менее 1.

Исследованиями [2] установлено, что для титансодержащих глазурей белое глушение наблюдается в покрытиях, содержащих более 53 мас. % SiO_2.

Н.М. Бобковой [3] с сотрудниками определено, что в титансодержащих глазурях при значениях К = 3,8 обеспечивается устойчивое желтое глушение, а формирование покрытия белого цвета происходит за счет кристаллизации сфена или сфена и анортита и зависит от количества введенного TiO_2, которое для покрытий белого цвета составляет 10–15 мол. %.

Все указанное выше касается фриттованных покрытий, обжигаемых при температуре 1000–1070 °С.

Расчет значений коэффициента кислотности для синтезированных нами покрытий белого цвета за счет глушения сфена и анортита показал, что они находятся в интервале 1,98–2,26. Соотношение TiO_2/CaO при этом составляет 0,20–0,38. Содержание SiO_2 в покрытиях белого цвета составляет 36,0–43,0 мас. %, а содержание TiO_2 – 7,5–10,0 мас. %.

Таким образом, полученные нами результаты в большинстве своем не соответствуют выведенным ранее значениям. Причиной данного несоответствия является преимущественное наличие сырьевых компонентов в составе полуфриттованных покрытий для керамогранита и небольшое (22,5–32,5 мас. %) содержания фритты в них, а также более высокая температура обжига глазурей.

Таким образом, вопрос взаимосвязи между химическим составом глазурных шихт и характером выделяющихся кристаллических фаз остается открытым и требует дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние некоторых компонентов на свойства титановых глазурей / П. Г. Паукш и др. // Неорганические стекла, покрытия и материалы: С6. ст. – Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1983. – Вып. 2. – С. 163–169.

2. Азимов И. Разработка и исследование белых титановых и доломитовых эмалей по лессовой керамике: Автореф. дис. «канд. техн. наук»: 05.350 / Ленинградский техн. ин-т. – Л., 1961. – 17 с.

3. Бобкова Н. М., Болобан Л. В., Гайлевич С. А. Фазообразование в титансодержащих системах, используемых для получения глазурей // Стекло и керамика. – 1997. – № 1. – С. 17–19.