

## ГЛУШЕНИЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Использование диоксида титана в составах полуфриттованных глазурей для керамогранита обеспечивает высокую степень глушения, требуемую химическую и термическую стойкость покрытий. Кроме того, соединения титана обуславливают уничтожение патогенных бактерий и вирусов в условиях мягкого ультрафиолетового излучения и самоочищение поверхности покрытия [1]. Диоксид титана применяют в качестве глушителя взамен соединений циркония, которые обладают высокой природной радиоактивностью.

Основной кристаллической фазой, формирующейся в процессе обжига покрытий при температуре 1180–1200 °С является рутил, который придает покрытиям желтую и кремовую окраску с различными оттенками. Вместе с тем, имеется ряд составов титансодержащих покрытий, в которых обеспечен синтез покрытий высокой степени белизны за счет формирования в них кристаллической фазы сфена  $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$  [2–3], что явилось задачей выполняемых исследований.

Для получения полуфриттованных глазурей для керамогранита исследовалась сырьевая композиция, включающая фритту и ряд сырьевых материалов. Использовалась алюмосиликатная фритта 2/154 – производственный состав фритты ОАО «Керамин», содержание которой варьировалось в интервале 22,5–32,5 мас. %. Вводился также полевой шпат вишевогорский марки ПШС–0,02–21 (Россия) с интервалом содержания 22,5–32,5 мас. %. Количество диоксида 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), волластонитовый концентрат (Россия). Суммарное содержание постоянных компонентов составляло 40 мас. %. Их соотношение устанавливалось в процессе проводимых исследований. В качестве электролита в состав глазури вводился триполифосфат натрия в количестве 0,5–0,7 % сверх 100 %.

Фритта вводилась в состав с целью снижения температуры образования стекловидного расплава и улучшения качества покрытия. Стеклообразующим компонентом является полевой шпат. Добавление волластонита обеспечивало снижение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), вероятности появления цека, повышения химической стойкости и твердости глазури. Содержание доломитовой муки обеспечивало снижению вязкости стеклофазы, что приводило к выходу пузырей и улучшению качества глазурного покрытия. Глинозем обеспечивал упрочнение структуры и повышение химической стойкости и истираемости покрытий. Назначение глинистых материалов – стабилизация глазурного шликера. При их введении повышалась адгезия глазури к керамическому черепку. Кварцевый песок добавлялся с целью обеспечения химической стойкости стекловидного глазурного покрытия и снижения ТКЛР.

Опытные глазури готовились совместным мокрым помолом в лабораторной шаровой мельнице типа Spedy-1 (Италия) до степени помола, обеспечивающей остаток на сите № 0056 (10085 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 0,2 %. Влажность глазурной суспензии составляла 45–50 %, плотность – 1820±20 кг/м<sup>3</sup>.

Глазурь наносилась с помощью фильеры на высушенную до влажности 1,5–2,0 % поверхность керамогранита, который обезвоживался в сушильном шкафу при температуре 105±1 °С до влажности не более 1,5 % и обжигался в газопламенной роликовой печи FMP-2500 в заводских условиях ОАО «Керамин» при температуре 1200±3 °С. Продолжительность обжига составляла 60±2 мин.

Обожженные глазурные покрытия отличались высокой заглуженностью, 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).

ТКЛР синтезированных покрытий составлял (63,9–75,8)·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup> при значении ТКЛР керамической основы – 76·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>.

Микротвердость глазурей находилась в интервале 7620–7890 МПа, по износостойкости покрытия отвечали 2-й степени, они 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), изображена на рис. 1. Установлено, что она сформирована 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 %.

Установлена [2] 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 бело-желтоватого цвета. При этом отношение  $TiO_2/CaO$  составляет менее 1.

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. %.

Н.М. Бобковой [3] с сотрудниками определено, что в титансодержащих глазурях при значениях  $K = 3,8$  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.

С помощью дифференциально-сканирующей калориметрии установлены следующие термические эффекты (рис. 2). При температурах 499–539 °С наблюдались эндотермические эффекты, которые связаны с удалением гидроксильной воды из глинистых минералов, а при 574–575 °С – эндоэффекты, обусловленные с переходом b-кварца в а-кварц. В интервале температур 757–781 °С эндоэффекты обусловлены разложением  $MgCO_3$ . При температурах 860–865 °С наблюдался экзотермический эффект, вызванный

кристаллизацией покрытий, а эндоэффекты при 1133–1175 °С плавлением глазурной суспензии.

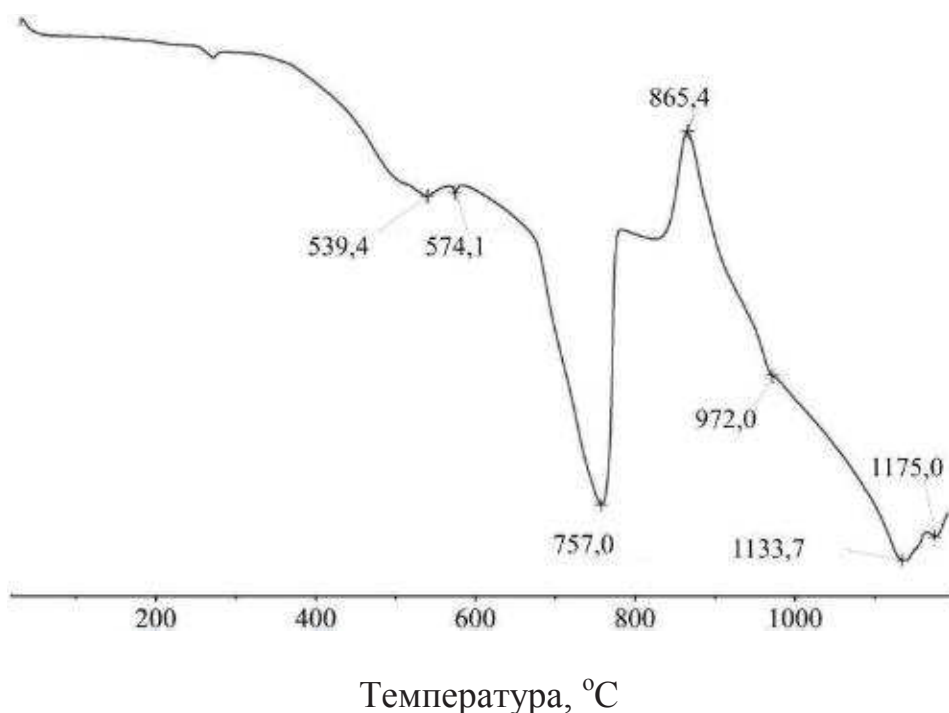


Рис 1. Дифференциально-сканирующая калориметрия

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.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity / Н. А. Foster [etal.] // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2007. – Vol. 90, iss. 6. – P. 1847–1868.

2. 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.

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