

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛАЗУРЕЙ

Н. М. Бобкова, Л. В. Болобан, С. А. Гайлевич

Белорусский государственный технологический университет

В связи с широким применением керамических облицовочных материалов, а также повышением требований к ним необходимо создание новых видов высококачественных эффективных изделий строительного и бытового назначения. В этом отношении особый интерес вызывают глазури, глушенные оксидом титана. Оксид титана известен как эффективный глушитель силикатных стекол, глазурей и эмалей благодаря высокому значению показателя преломления титаносодержащих кристаллических фаз и способности к кристаллизации в тонкодисперсном состоянии. Использование оксида титана для синтеза глухих глазурей позволяет получить не только хорошо заглушенную, блестящую, но и шелковисто-матовую поверхность.

Оксид титана как глушитель может служить альтернативой таким известным глушителям, как фтор и оксид цинка. При внедрении титаносодержащих глазурей можно отказаться от применения покрытий, заглушенных соединениями циркония, которым присуща природная радиоактивность. Кроме того, ввиду тугоплавкости последних возникает необходимость введения в глазурные стекла повышенных количеств дорогостоящего сырья и вредных фтористых соединений.

Несмотря на хорошие глушащие свойства диоксида титана в литературе ограничены сведения об использовании глухих титановых глазурей. Незначительное применение соединений титана в качестве глушителя глазурных покрытий связано с недостаточным изучением влияния химического состава на формирование титаносодержащих фаз и физико-химические и эксплуатационные свойства глазурей (цвет, равномерность окрашивания, качество поверхности, растекаемость и др.). Глазурные стекла при их глушении соединениями титана часто приобретают нежелательные тона желто-коричневого оттенка вследствие выделения глушителя в виде рутила. Известно, что при температурах порядка 850°C и выше анатаз, обеспечивающий белое окрашивание, необратимо переходит в рутил, в кристаллическую решетку которого легко входят различные примеси (например, оксид железа) с образованием сильно окрашенных комплексов [1]. Кроме анатаза белое окрашивание обеспечивают такие фазы, как титанаты и титаносиликаты, но процессы их выделения в глазурных стеклах недостаточно изучены.

Исследования, проведенные в Рижском политехническом институте [2] по синтезу титанокальциевых эмалей со сфеновым или перовскитовым глушением, а также работы И. Азимова и А. П. Иркаходжаевой [3, 4]

показали, что такие покрытия менее склонны к образованию нежелательных оттенков.

В работе [5] была изучена возможность регулирования окраски титановых глазурей на основе применения кальцийсодержащих боросиликатных фритт и введением в составы титановых стекол определенного количества оксидов щелочных металлов. Установлено, что белое покрытие обеспечивается выделением в качестве глушащей фазы сфена $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, а желтое — рутила TiO_2 . В случае кальцийсодержащих боросиликатных расплавов сфен выделяется при достаточном количестве оксидов щелочных металлов (более 7% по массе). При уменьшенном содержании (менее 3% по массе) оксидов щелочных металлов выделяется рутил и покрытие приобретает желтый цвет.

Авторы данных работ связывают тип выделения фазы со степенью кислотности расплава, которую выражают формулой

$$K = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\text{RO} + \text{RO}_2}$$

Рекомендуются следующие значения показателя кислотности для прогнозирования глушащих кристаллических фаз и цвета покрытия. Белое глушение ожидается при $K > 10$, когда выделяется анатаз, или в интервале 3,5 – 5, когда выделяется только сфен. В области составов с показателем кислотности 5 – 10 ожидаются заглушенные желтые и кремовые покрытия, поскольку выделяется рутил с анатазом или сфеном. При $K < 3,5$ глазури вообще не глушатся. Однако следует отметить, что такой показатель кислотности носит неопределенный характер. По степени кислотности сильно различаются оксиды числителя, а по степени основности — оксиды знаменателя. Поэтому замена, например, Na_2O на CaO при сохранении их суммы неоднозначно будет влиять на степень кислотности или основности стекол.

В связи с этим вопрос взаимосвязи между химическим составом стекла и характером выделяющихся кристаллических фаз остается открытым. По-видимому, определение областей выделения кристаллических фаз на соответствующих диаграммах может дать более достоверную информацию.

Перспективно применение титановых глазурей, содержащих значительное количество оксида кальция, поскольку для их синтеза вместо борной кислоты или буры можно ввести менее дефицитный борат кальция,

обеспечивающий, кроме того, снижение улетучивания B_2O_3 в процессе варки.

Однако титанокальциевые стекла более чувствительны к различным технологическим факторам и колебаниям химического состава, чем обычные титановые. В отличие от бескальциевых титановых стекол, при наплавлении которых в качестве кристаллической фазы выделяется глушитель диоксид титана в виде анатаза или рутила, в титанокальциевых возможно выделение нескольких кристаллических фаз, содержащих соединения титана (рутил, перовскит, сфен, анатаз), обеспечивающих глушение, а также других кристаллических фаз, например анортита $CaAl_2Si_2O_8$.

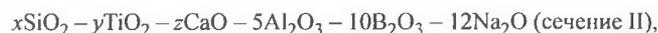
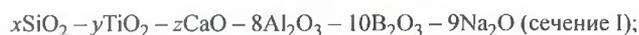
Кроме того, до сих пор нет единой точки зрения о характере влияния CaO на процесс глушения титановых стекол. Так, И. Азимов [6] установил, что при соблюдении в составе глазури соотношения $TiO_2 : CaO \leq 1,43$ выпадающая кристаллическая фаза состоит только из сфена, а при увеличении содержания TiO_2 выпадает также рутил. С другой стороны, в литературе встречаются составы с соотношением $TiO_2 : CaO = 1,53$, также обеспечивающие хорошую кристаллизацию сфена. Предельное значение этого отношения для рутила составляет $1,6 - 1,7$ [7].

В работе [8] установлено, что фазовый состав, цвет и другие свойства покрытий можно регулировать изменением содержания кремнезема в составах стекол. Глазури, бедные кремнеземом ($SiO_2 < 20\%$ по массе), дают серовато-желтое покрытие с матовой поверхностью. Покрытия, содержащие от 23,3 до 40% SiO_2 (по массе) окрашены в желтый цвет, содержащие от 45 до 55% SiO_2 , окрашены в кремовый цвет. Покрытия, содержащие более 55% кремнезема, обеспечивают белое глушение. Однако очевидно, что эти процессы зависят не только от содержания SiO_2 .

Анализ литературных данных показал, что в зависимости от соотношения различных компонентов фритты меняются фазовый состав и окраска покрытия даже при одинаковом значении показателя кислотности. Нет единой точки зрения на характер влияния ок-

сидов кальция, щелочных металлов, алюминия и кремнезема. Все это приводит к выводу, что необходимо проведение систематического исследования процессов фазообразования при кристаллизации в системе $SiO_2 - TiO_2 - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O$, содержащей наиболее распространенные компоненты глазурных стекол.

С этой целью нами были синтезированы стекла в следующих сечениях системы (рис. 1):



где x — изменяется от 38 до 58%, y — от 5 до 20%, z — от 5 до 25% (молярное содержание).

В данных сечениях была исследована стеклообразующая способность составов при температуре $1400^\circ C$. Как показали экспериментальные данные (см. рис. 1), прозрачные стекла в исследуемых сечениях образуются в областях, примыкающих к сторонам $SiO_2 - CaO$ и $CaO - TiO_2$. Области стекол, кристаллизующихся при охлаждении, примыкают к стороне $SiO_2 - TiO_2$. При сопоставлении областей стеклообразующих составов в исследуемых сечениях системы установлено, что способность к стеклообразованию находится в определенной зависимости от содержания Al_2O_3 и Na_2O . При уменьшении содержания Na_2O и увеличении количества Al_2O_3 сужается область кристаллизующихся при выработке стекол, стеклообразное состояние стабилизируется.

Методом рентгенофазового анализа ориентировочно установлены области выделения кристаллических фаз, образующихся в результате кристаллизации стекол при термообработке исходных стекол, а также глазурных покрытий на основе стекол исследуемых сечений системы. Рентгенофазовый анализ проводили для стекол, закристаллизованных при температуре $950^\circ C$ в течение 1 ч. Температура выбрана по результатам градиентной кристаллизации и находится в соответствии с интервалом интенсивной объемной кристаллизации для большинства составов. Рентгенофазовый анализ глазурных покрытий проводили при температуре термообработки $900^\circ C$ в течение 30 мин (температура $900^\circ C$ выбрана как среднее значение максимальной температуры скоростного обжига глазурных покрытий для облицовочных плиток).

Области выделения кристаллических фаз показаны на рис. 2. Сопоставление областей выделения фаз дает возможность выявить определенную закономерность в их расположении на диаграмме состояния. Основными фазами в исследуемых составах являются сфен, анортит, рутил. В отдельных случаях может наблюдаться незначительное

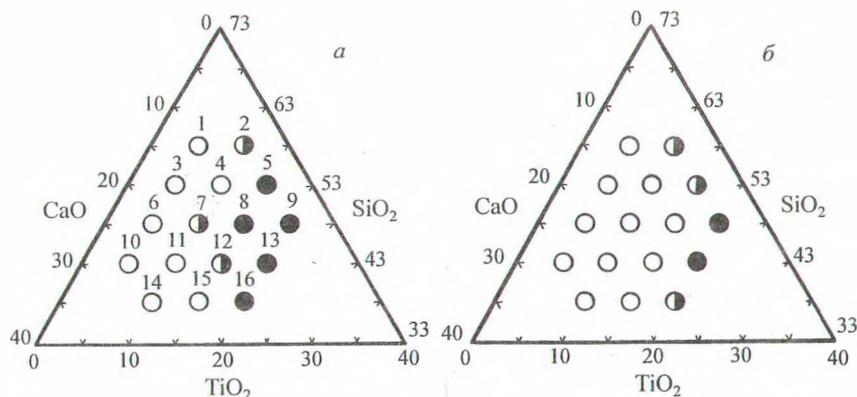


Рис. 1. Стеклообразующая способность опытных составов (указано молярное содержание)

a — сечение I; *b* — сечение II; ○ — прозрачное стекло; ◐ — частично заглущенное стекло; ● — равномерно заглущенное стекло; цифры у точек соответствуют номерам составов стекол

выделение перовскита (при содержании менее 10% TiO_2).

В серии составов сечения I наиболее обширную область занимает сфен. Во многих составах он выделяется совместно с анортитом. При переходе к глазурям область сфена несколько сужается, но активизируется выделение рутила. Поэтому часть покрытий приобретает желтоватую окраску.

В сечении II несмотря на снижение содержания Al_2O_3 наблюдается более активное образование алюмосиликата кальция. Область выделения сфена сужается. Очевидно, это обусловлено меньшей вязкостью стекол, содержащих большее количество Na_2O , что приводит к опережающему выделению анортита. При переходе к глазурям образование анортита еще более активизируется. Совместное выделение сфена и анортита в глазурях обуславливает их белую окраску, но в зависимости от количественного соотношения между ними качество покрытия меняется от блестящего при преобладании сфена до грубо матового при преобладании анортита. Последний формирует достаточно крупные кристаллы, способные выступать над поверхностью покрытия, что вызывает диффузное отражение света.

Особенности выделения кристаллических фаз в изученной системе позволяют предположить, что получение белых глазурных покрытий в титансодержащей системе определяется не только качественным соотношением оксидов (т.е. химическим составом). Как указывалось в работе [5], тип формирующихся титансодержащих фаз и цвет глазурей можно оценивать по показателю кислотности.

Однако в нашем случае закономерности выделения фаз не согласуются со значениями предложенного показателя. Так, при одном и том же значении К можно получить как чисто белые глазури с выделением сфена и анортита, так и желтые с кристаллизацией рутила. Например (см. рис. 1, а), составы 1, 4 и 13 имеют $K = 3,8$, но состав 13 дает устойчивое желтое покрытие с рутилом, а состав 1 — белое со сфеном и анортитом. Не получают прозрачные покрытия и при $K < 3,5$.

Очевидно, что характер выделяющихся титансодержащих фаз определяется не только химическим составом или кислотностью, но и другими факторами. Вместе с тем в изученных сечениях прослеживается следующая закономерность — при малом молярном содержании TiO_2 (5%) основными кристаллическими фазами являются анортит или анортит со сфеном, при

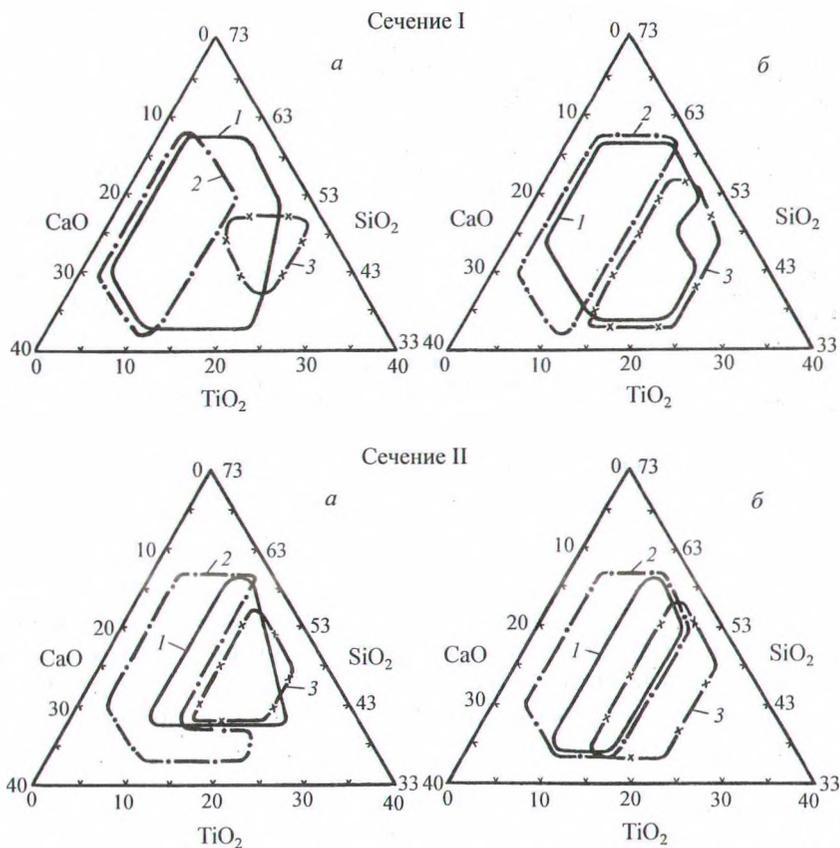


Рис. 2. Фазовый состав продуктов термообработки стекол (а) и глазурей (б). Указано молярное содержание
1 — сфен; 2 — анортит; 3 — рутил

содержании TiO_2 , равном 10–15%, превалирующей фазой становится сфен (или сфен с анортитом), а при 15–20% TiO_2 активно выделяется рутил или рутил со сфеном.

Таким образом, на химический состав определяющее влияние оказывает диоксид титана, а не оксид кальция, влияющий на кислотность стекла.

Характерно, что в нашем случае выделение рутила наблюдается в составах с равным или преобладающим содержанием TiO_2 по сравнению с CaO , а сфен формируется преимущественно в составах с соотношением $\text{TiO}_2 : \text{CaO} \leq 1$.

Сопоставляя приведенные данные, можно сделать вывод о сложном характере взаимодействия компонентов при термообработке стекол и далеко безусловном влиянии такого показателя, как кислотность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейнберг Ю. А. Стекловидные покрытия для керамики. — Л.: Стройиздат, 1978. — 200 с.
2. Пауки П. Г., Редала С. Е., Ковнер М. И. Кальцийсодержащие титановые эмали // Химическая технология и химия. — Рига, 1987. — Вып. 2. — С. 12–15.
3. Азимов И. Разработка и исследование белых титановых доломитовых эмалей по лессовой керамике: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л., 1961. — 19 с.

4. *Иркаходжаева А. П.* Разработка и физико-химическое исследование глазурей, заглушенных кристалликами силикатных соединений титана с двухвалентными металлами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Ташкент, 1968. — 23 с.
5. Влияние некоторых компонентов на свойства титановых глазурей / *П. Г. Пауки, И. Э. Шперберга, А. П. Раман* и др. // Межвуз. научн. сб. "Неорганические стекла, покрытия и материалы". — Рига, 1987. — С. 163 – 169.
6. *Азимов И., Августиник А. И.* Белые эмали по керамике из лесовидных суглинков // Узб. хим. ж-л. — 1958. — № 4. — С. 59 – 70.
7. *Сиражиддинов Н. А., Иркаходжаева А. П.* Глушеные титан-содержащие глазури. — Ташкент: Фан, 1988. — 128 с.
8. Исследование глазурей и композиционных покрытий с титановым глушением / *П. Г. Пауки, И. Э. Шперберга, А. П. Раман* и др. // Межвуз. научн. сб. "Неорганические стекла, покрытия и материалы". — Рига, 1989. — С. 193 – 197.

УДК 666.32

ГЛИНЫ ХОЛМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. К. Карклит, С. Г. Сенников

Санкт-Петербургский институт огнеупоров

В Санкт-Петербургском институте огнеупоров была испытана проба глины Холмского месторождения (Новгородская обл.). Ее химический состав следующий (%): 62,81 SiO₂, 0,96 TiO₂, 16,29 Al₂O₃, 7,0 Fe₂O₃, 0,88 CaO, 0,68 MgO, 3,56 K₂O, 0,67 Na₂O, 4,48 п.п.; SO₃ не обнаружен. Огнеупорность глины около 1300°C. Соотношение молей Al₂O₃: SiO₂ составляет 0,15, сумма мольных долей других оксидов 0,16. По известной диаграмме Августиника глина относится к кирпичным и близка к области черепичных (нижняя граница Al₂O₃: SiO₂ равна 0,16 – 0,17).

Найденные по рентгенограмме межплоскостные расстояния *d/n* и относительные интенсивности *I* минералов холмской глины и их эталонные значения приведены в табл. 1. Глина представлена иллитом, кварцем, каолинитом, монтмориллонитом и полевым шпатом — микроклином. По данным микроскопического анализа, фракция > 0,088 мм сложена светло- и темноокрашенными зернами кварца, полевого шпата, слюды и гематита. Основу фракции 0,088 – 0,06 мм составляют кварц и полевой шпат, в меньшем количестве содержатся гематит и слюда, редко — рутил и роговая обманка. Иммерсионный анализ пробы глины показал, что глинистая составляющая представлена каолинитом, иллитом и, возможно, монтмориллонитом, примеси — кварц, калийнатриевый полевой шпат, мусковит с размерами зерен 0,03 – 0,07 мм, примазки гидроксидов железа; в качестве аксессуаров встречаются турмалин, рутил, пироксен, сфен. При воздействии HCl карбонатных включений не обнаружено.

По гранулометрическому составу глина характеризуется малым содержанием крупных включений (%): > 5 мм — 0,01, 5 – 3 мм — 0,01, 3 – 2 мм — 0,01, 2 – 1 мм — 0,08, 1 – 0,5 мм — 0,13, 0,5 – 0,2 мм — 0,3, 0,2 – 0,09 мм — 1,4, 0,09 – 0,063 мм — 0,36.

Таблица 1

Глина		Эталон									
		кварц		монтмориллонит		иллит		микроклин		каолинит	
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
15,22	7	—	—	15,0	100	—	—	—	—	—	—
10,27	10	—	—	—	—	9,9	80	—	—	—	—
7,37	7	—	—	—	—	—	—	—	—	7,15	100
5,03	3	—	—	5,01	60	4,90	60	—	—	—	—
4,53	4	—	—	4,50	80	4,46	100	—	—	—	—
4,28	20	4,26	35	—	—	3,88	60	4,22	45	—	—
3,60	3	—	—	—	—	—	—	—	—	3,57	100
3,37	100	3,34	100	—	—	3,36	100	—	—	—	—
3,28	3	—	—	—	—	—	—	3,29	50	—	—
3,21	10	—	—	3,02	100	—	—	3,24	100	—	—
2,59	3	—	—	—	—	—	—	—	—	2,55	70
2,48	8	2,46	12	2,50	40	2,39	60	—	—	2,48	80
2,30	3	2,28	12	—	—	—	—	—	—	2,33	90
2,14	7	—	—	—	—	2,14	60	—	—	—	—
1,99	4	—	—	—	—	1,99	60	—	—	1,99	70
1,82	7	1,82	17	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Температура обжига, °C	Усадка, %		Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
	общая	огневая				
Плитки						
900	9,0	0,1	14,2	1,94	27,3	—
950	9,7	0,9	12,7	2,01	25,9	—
1000	11,4	2,7	9,3	2,14	19,8	—
1050	14,0	4,6	3,5	2,39	8,2	—
Кубики						
900	12,0	0,1	15,1	1,91	29,0	49,8
950	11,9	0,1	13,3	1,98	26,3	44,7
1000	13,7	1,9	9,8	2,12	20,8	57,0
1050	18,6	6,8	3,0	2,36	7,2	10,0