

Студентка гр. 9 Рыбак О.А.  
Научный руководитель – Левицкий И.А.  
Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

Целью данной работы является разработка рецептур сырьевых композиций для получения матовых износостойких полуфриттованных покрытий для декорирования плиток для полов.

Плитки для полов подвергаются значительным истирающим воздействиям, что требует применение глазурных покрытий с высокой износостойкостью. Большинство предприятий Республики Беларусь для производства глазурных покрытий для декорирования плиток для полов используют готовые импортные смеси сырьевых составляющих – компосты, поставляемые из Италии. Глазури на их основе обладают высокими эксплуатационными свойствами, но в то же время характеризуются повышенной стоимостью. Поэтому актуальным является вопрос разработки износостойких глазурей для декорирования плиток для полов, в которых произведена замена импортируемых компостов на разработанные составы покрытий с использованием доступных сырьевых материалов.

Матовость – явление оптическое, связанное с присутствием множества поверхностей разделов, от которых свет отражается, преломляется и рассеивается. Известно, что получить матовую фактуру покрытия можно подбором соответствующего химического состава, обеспечивающего кристаллизацию требуемых фаз, кристаллы которых имеют относительно крупные размеры, выступающие над поверхностью покрытия и диффузно отражающие падающий свет.

Особое значение в составе глазурных покрытий играет стеклофритта, которая снижает температуру протекания реакций, ускоряет процесс взаимодействия реагирующих компонентов в сырьевой смеси, ускоряя процесс глазурирования.

Получение полуфриттованных покрытий осуществлялось на основе стеклофритты, полученной в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ , количество которой составляло в композиции 20–23 мас. %.

Основными компонентами, применяемыми для варки фритт, явились кварцевый песок, борная кислота, доломит, сода кальцинированная, поташ, цирконовый концентрат и технический глинозем. Компоненты шихты высушивались до влажности не более 0,5 % и измельчались до величины зерен не более 1 мм. Варка фритт осуществлялась при температуре  $1450 \pm 20^\circ\text{C}$  в фарфоровых тиглях в газовой пламенной печи со скоростью подъема температуры  $250^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Глазурные стекла характеризовались удовлетворительными варочными свойствами, расплав гранулировался в холодной проточной воде.

Наряду со стеклофриттой использовались кварцевый песок марки ВС-020, пегматит чупинский КПШМ 0,20–2, доломит марки А, волластонитовый концентрат ВП-25, технический глинозем ГК-2, оксид цинка и циркобит МО. Для улучшения реологических характеристик суспензии в составах глазурей применялся каолин просняновский КН-83.

Шихта исследованных составов подвергалась совместному мокрому помолу в шаровой мельнице до остатка на контрольном сите № 0063 – 0,1–0,3 %. Полученная суспензия с влажностью 30–40 % наносилась на предварительно высушенные образцы керамических плиток методом полива. ТКЛР черепка керамических плиток составляет  $(70-80) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Обжиг плиток проводился в газопламенной конвейерной печи типа RKS-1650 при температуре  $1160 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение  $43 \pm 1$  мин в условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

С целью обеспечения требуемых показателей текучести глазурных суспензий применялся триполифосфат натрия, количество которого составляло 0,03–0,06 % сверх 100 %.

Блеск и белизна покрытий определялись на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2 с использованием в качестве эталона при определении блеска увиолевого стекла, белизны – баритовой пластинки.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–400 °C при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Микротвердость глазурей определялась на приборе ПТМ-3М (ЛОМО, Россия) при нагрузке на индентор 200 г с обработкой данных с помощью фотоэлектронного микрометра (ОСБ «Спектр», Россия). Износостойкость покрытий определялась по ГОСТ 6787-90.

Полуфриттованные глазурные покрытия характеризовались матовой, шелковистой фактурой и величиной блеска в пределах 10–15 %. Значения микротвердости полуфриттованных глазурных покрытий изменялось в интервале 8960–9020 МПа, белизна – 83–89 %.

Значение ТКЛР покрытий составило  $(67-72) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  в интервале (20–400)°C, твердость по шкале Мооса – 7–8, по износостойкости они отвечали 3-ей степени.

Дифференциально-термический анализ глазурей выполнен с помощью дериватографа OD-102 фирмы «МОМ» (Венгрия). Установлено, что в интервале температур 120–125°C эндозффект связан с удалением физической влаги. При температуре  $560^\circ\text{C}$  отмечается эндотермический эффект, обусловленный

разложением каолинита. Диссоциация карбонатов характеризуется двумя эндоэффектами: при температуре 810–815°C, обусловленными разложением магнезита, и при 860–865°C – кальцита. Интенсивный экзоэффект при 910–915°C для полуфриттованной глазури свидетельствует о высокой интенсивности кристаллизационных процессов.

Рентгенограммы синтезированных материалов снимались на рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение –  $\text{CuK}\alpha$ , детектор – сцинтиляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов  $2\theta = 5\text{--}80^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  и накоплением импульсов в течение 2 с. Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comite on Powder Diffraction Standarts, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker».

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав полуфриттованных глазурных покрытий представлен цирконом ( $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ ) и диопсидом ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ), присутствует небольшое количество волластонита ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) и анортита ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), а также  $\alpha$ -кварца ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) и  $\alpha$ -корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Проведенные исследования зависимости истираемости и микротвердости покрытий от их фазового состава позволили установить, что указанные показатели определяются количеством циркона и диопсида, присутствующих в глазурном покрытии, а также размерами их кристаллических включений. С ростом в глазурном покрытии содержания циркона и диопсида и снижением размеров кристаллов значения микротвердости и износостойкости покрытий возрастали.

Методом сканирующей микроскопии с помощью микроскопа LEOLS JSM–35M (Япония) установлена гетерогенность глазурного покрытия, представленного стекловидной фазой, аморфизированным веществом и кристаллической фазой различного характера, которая является доминирующей. Диагностируются изометричные, призматические и остроугольные кристаллы с размерами от 0,1 до 6 мкм. Наблюдаются как единичные кристаллические образования, так и их скопления – конгломераты. Наибольшее количество остеклованной фазы наблюдается на поверхности огневого зеркала глазурного слоя. Имеются газообразные включения размером 0,1–0,5 мкм, расположенные, в основном, в глубинных слоях покрытия, что свидетельствует о практически полной дегазации глазурного слоя при однократном обжиге плиток для полов.

Проведенные испытания глазурных покрытий в условиях промышленного производства ОАО «Керамин» свидетельствуют о возможности внедрения разработанных рецептов импортзамещающих глазурных сырьевых смесей при обеспечении требуемых эксплуатационных свойств и декоративно-эстетических характеристик покрытий. Преимуществом синтезированных составов является отсутствие в сырьевых композициях компонентов первого класса опасности (особо опасных веществ) при снижении до минимума (3–5 мас.%) содержания веществ второго класса опасности. Наряду с экологическими преимуществами обеспечивается снижение расхода топливно-энергетических ресурсов за счет уменьшения количества фритты в сырьевых композициях.