

Полуфриттованные матовые глазурные покрытия плиток для полов

Студентка гр.9 Гвоздевич О.Ю.

Научный руководитель – Левицкий И.А.

Белорусский государственный технологический университет
г.Минск

Целью настоящего исследования является разработка рецептур сырьевых композиций для получения матовых износостойких полуфриттованных покрытий для декорирования плиток для полов, которые могут использоваться в местах с интенсивным движением людского потока и, соответственно, работать в условиях повышенного абразивного воздействия.

Синтез износостойких глазурных покрытий для декорирования плиток для полов остается актуальной задачей керамического производства, поскольку они занимают значительный объем в общем выпуске строительных материалов Республики Беларусь (ОАО «Керамин», ОАО «Березастройматериалы»).

До недавнего времени эта продукция изготавливалась с применением для глазурования импортируемых из Италии компостов (смесей отдозированных сырьевых материалов), что обеспечивало высокую износоустойчивость покрытий со степенью истирания не ниже 3 и соответствующие декоративно-эстетические характеристики.

В настоящее время ОАО «Керамин» перешло на изготовление плиток с использованием разработанных предприятием составов, однако стабильность износостойкости со значением 3 и более не в полной мере обеспечивается, особенно у покрытий темных тонов, обеспеченных применением керамических пигментов. Сырьевые композиции являются полуфриттованными и содержат 17,5 – 27,5 % фритты.

Задачей настоящего исследования являлось проведение структурно-управляемого синтеза износостойких покрытий, обеспечивающего в процессе обжига формирование максимального количества кристаллических фаз, высокую износоустойчивость, требуемую бархатисто-матовую фактуру. Одновременно решалась задача снижения количества фритты при рациональном сочетании ее с другими составляющими глазурной композиции. Обжиг проводился по температурно-временным режимам, существующим на производстве.

Получение полуфриттованных покрытий осуществлялось с использованием стеклофритт, синтезированных в системе $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, где $R_2O - Na_2O$ и K_2O , а $RO - CaO$ и MgO , отличающихся, в основном, содержанием щелочноземельных оксидов и ZrO_2 . Основными компонентами, применяемыми для варки фритт, являлись 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 ≤ 1 мм.

Варка фритт осуществлялась при температуре 1450 ± 20 °С в фарфоровых тиглях в газовой пламенной печи со скоростью подъема температуры 250 °С/ч. Глазурные стекла характеризовались удовлетворительными варочными свойствами, расплав гранулировался в холодной проточной воде.

Значения ТКЛР синтезированных глазурных фритт находились в интервале $(54,8-62,6) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, микротвердость составляла 7300–7450 МПа, что свидетельствует о высокой износостойкости стекловидной составляющей и, безусловно, оказывает положительное влияние на износостойкость синтезируемых полуфриттованных покрытий.

В состав сырьевых композиций для получения полуфриттованных покрытий наряду с фриттой вводились пегматит чупинский КПШМ 0,20–2 и доломит марки А. В качестве постоянных компонентов использовались кварцевый песок марки ВС–020, волластонитовый концентрат ВП–25, технический глинозем ГК–2, цинковые белила и циркобит марки МО. Для улучшения реологических характеристик суспензии в составах глазурей применялся каолин просяновский КН–83 и глина Веско-Гранитик. Содержание постоянных компонентов составляет 35 %.

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

Исследуемые сырьевые композиции получены по классической технологии совместным мокрым помолом в шаровой мельнице до остатка на контрольном сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 %. Полученная суспензия с влажностью 30–35 % наносилась на предварительно высушенные образцы керамических плиток методом полива. ТКЛР керамической основы составляет $(70-80) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Обжиг плиток проводился в газопламенной конвейерной печи типа RKS–1650 при температуре 1160 ± 10 °С в течение 43 ± 2 мин в условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Полученные однократным обжигом полуфриттованные глазури характеризовались матовой поверхностью бархатистой фактуры, хорошим разливом и отсутствием поверхностных дефектов в виде наколов, прочным сцеплением с керамической основой.

Блеск и белизна покрытий, определенные на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2 с использованием в качестве эталона при определении блеска увиолевого стекла, белизны – баритовой пластинки, составляли 15–25 % и 81–85 % соответственно.

ТКЛР синтезированных глазурей, измеренный на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–400 °С, составил $(67-72) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Поскольку его значения несколько ниже ТКЛР керамической основы, глазурное покрытие находится в состоянии сжатия, что предопределяет высокую прочность сцепления в системе «глазурь–керамика».

Микротвердость глазурей определялась на микротвердомере автоматическом Виккерса 402 MVD (Германия) при нагрузке на индентор 200 г. Значения микротвердости глазурных покрытий составляли 8960–9020 МПа, твердость по шкале Мооса – 7–8.

По износостойкости (ГОСТ 6787–90) покрытия отвечают 3-ей степени.

Дифференциально-термический анализ глазурей выполнен с помощью дериватографа OD–102 фирмы «МОМ» (Венгрия). Установлено, что в интервале температур 120–125 °С эндозэффект связан с удалением физической влаги. При температуре 560 °С отмечается эндотермический эффект, обусловленный разложением каолинита. Диссоциация карбонатов характеризуется двумя эндозэффектами: первым – при температуре 810–815 °С, обусловленным разложением доломита и декарбонизацией $MgCO_3$ и вторым – при 860–865 °С, обусловленным диссоциацией $CaCO_3$. Экзоэффект при 910–915 °С с крутой восходящей ветвью свидетельствует о высокой интенсивности кристаллизационных процессов, происходящих в глазурях при нагревании.

Рентгенограммы синтезированных материалов получены на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение – CuK_{α} , детектор – сцинтилляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов 2θ от 5 до 80° с шагом 0,1° 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». Установлено, что фазовый состав полуфриттованных глазурных покрытий представлен цирконом ($ZrSiO_4$), диопсидом ($CaMgSi_2O_6$), корундом ($\alpha-Al_2O_3$), небольшими количествами акерманита ($Ca_2MgSi_2O_7$) и синтетического анортита ($Al_3Ca_{0,5}Si_3O_{11}$), а также α -кварцем. Рациональное сочетание вышеуказанных кристаллических фаз обеспечивает высокие значения физико-механических свойств глазурных покрытий и, прежде всего, износостойкости и микротвердости. По уровню указанных свойств данные покрытия отвечают требованиям, предъявляемым к плиткам для настила полов.

Преимуществом синтезированных составов является отсутствие в сырьевых композициях компонентов первого класса опасности (особо опасных веществ) при снижении до минимума (не более 3 %) содержания веществ второго класса опасности (цинковые белила). Наряду с экологическими преимуществами обеспечивается снижение расхода топливно-энергетических ресурсов за счет уменьшения

количества фритты в сырьевых композициях и снижения содержания цинковых белил и цирконсодержащего компонента (циркосила либо циркобита).