

УДК 666.295.4:666.75

Студ. Т. И. Шайдуко

Науч. рук. проф. И.А. Левицкий

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ИЗНОСОСТОЙКИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ**

Глазурные покрытия, применяемые для декорирования плиток для полов, значительно улучшают физико-химические свойства и декоративные характеристики готовой продукции. Ровная и гладкая поверхность глазурного слоя способствует увеличению механической прочности, химической стойкости, долговечности, гигиеничности плиток и повышает их эксплуатационные свойства.

Традиционно в составах износостойких глазурных покрытий плиток для полов в качестве глушителя применяется циркон. Так, на предприятиях Республики Беларусь для получения глазурованных керамических плиток для полов его количество составляет до 10–11 %. Однако из-за дефицита на рынке циркона, обусловленного активным строительством новых атомных электростанций в ряде стран (Китай, Индия, Южная Корея и США), быстрым увеличением производства керамической плитки по всему миру и высоких цен на него, производители керамических плиток проводят частичную или полную замену этого компонента на другие сырьевые материалы [1]. Вследствие этого значительная часть современных исследовательских работ посвящена разработке бесциркониевых составов глазурных композиций белого цвета с использованием  $TiO_2$  взамен  $ZrO_2$  [2, 3]. Для получения износостойких покрытий плиток для полов диоксид титана применяется с целью стимуляции процесса образования основной кристаллической фазы и вводится в состав глазурных композиций в небольших количествах (1–5 %) [4, 5].

С учетом вышеперечисленного в данном исследовании изучалась возможность получения матовых бархатистых на ощупь износостойких покрытий, не содержащих в своем составе циркониевых соединений, с использованием в качестве глушителя диоксида титана. Одновременно решалась задача снижения содержания фритты в составе глазурной композиции, что обеспечивает снижение топливно-энергетических затрат на процесс ее варки.

Для приготовления глазурной суспензии использовались следующие сырьевые материалы, мас. %: полевой шпат – 19,0–23,0; цинковые белила – 2,0–7,0; титановые белила – 9,0–13,0 при постоянном содержании каолина, глинозема, доломита, волластонита, огнеупор-

ной глины, кварцевого песка и фритты ОР [6], общее количество которых составляла 65,0 %. В качестве электролита в состав глазурной суспензии вводился триполифосфат натрия. Синтез фритты ОР осуществлялся в системе  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  (где  $R_2O - Na_2O, K_2O$ ;  $RO - CaO, MgO$ ). В качестве сырьевых компонентов, применяемых для варки фритты, использовались кварцевый песок, борная кислота, доломит, сода кальцинированная, калиевая селитра и каолин. Компоненты фритты высушивались до влажности не более 0,5 % и измельчались до величины зерен до 1 мм. Варка фритты осуществлялась при температуре  $1430 \pm 10$  °С в фарфоровых тиглях в лабораторной газовой пламенной печи со скоростью подъема температуры 250 °С/ч до полного провара с последующей выработкой в воду с целью ее грануляции.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом сырьевых компонентов в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 – 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Для нанесения глазурей использовался покрытый ангобом полуфабрикат плитки для пола размером 400×400 мм. Следует отметить, что в данном исследовании использовались производственные составы масс плиток для полов и ангобов ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь). Заглазурованные опытными составами плитки для полов подвергали обжигу в производственной газопламенной печи FMP-2950/136,5 ОАО «Керамин» при температуре  $1200 \pm 5$  °С в течение  $60 \pm 2$  мин.

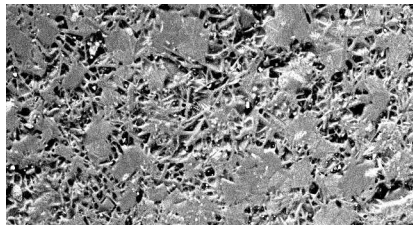
Визуальная оценка полученных образцов показала, что синтезированные полуфриттованные глазури характеризуются достаточно высокой степенью глушения, шелковисто-матовой фактурой поверхности, обеспечивающей противоскользящие свойства, отсутствием наколов и других дефектов глазурной поверхности. Цвет покрытий от светло-желтого до белого.

Физико-химические свойства глазурных покрытий измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001. Исследование включало определение цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска и белизны на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измеряли на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия).

Микроструктуру глазурных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Установлено, что блеск синтезированных глазурных покрытий находится в интервале 15–50 %, что свидетельствует о наличии объемной кристаллизации в покрытии. Белизна покрытий составляет 77–85 %, что указывает на образование фаз с повышенными значениями коэффициента преломления (относительно среднего показателя преломления стекла 1,48–1,58). Полученные глазурные покрытия отличаются высокими показателями микротвердости (5380–8100 МПа), что обусловлено образованием в ходе термообработки тонкодисперсных кристаллов анортита (твердость по Моосу – 6,0–6,5), ганита (7,5–8,0) и титанатов магния (7,0). Кроме того, повышенные значения микротвердости и абразивная устойчивость покрытий обеспечиваются введением корунда и рутила в состав массы глазурной композиции.

Значения ТКЛР синтезированных глазурей лежат в пределах  $(67,3–75,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  при ТКЛР керамической основы –  $(79–81) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Термическая стойкость всех глазурей составила 200 °С. Химическая стойкость глазурей по ГОСТ 27180 (воздействие раствора № 3 в течение 6 ч) обеспечивается благодаря формированию ситаллообразной структуры, представленной химически устойчивыми кристаллическими фазами. Установлено, что поверхность покрытий состоит из хаотично ориентированных призматических и таблитчатых кристаллов, принадлежащих, очевидно, анортиту [7] (рисунок). Рутил встречается в виде отдельных скоплений игольчатых и шестоватых кристаллов, чаще всего растущих радиально от общего основания. Форма кристаллов  $\text{TiO}_2$  обусловлена тем, что октаэдры  $[\text{TiO}_6]$  вытянуты вдоль главной оси в виде прямолинейных колонок [7]. Идиоморфные октаэдрические кристаллы размером 10–30 мкм характерны для ганита. Кристаллическая фаза сцементирована стекловидной и равномерно распределена по поверхности покрытия, что обеспечивает высокую степень износостойкости.



50 мкм  
|-----|

Рисунок – Электронно-микроскопический снимок глазурного покрытия ( $\times 500$ )

Изучение глазурных покрытий с помощью ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. позволило установить на-

личие в структуре сформировавшейся глазури изолированных групп  $[\text{BO}_3]$ , силикатов слоистой и карскасной структуры из группировок  $[\text{SiO}_4]$ , групп  $[\text{TiO}_6]$ ,  $[\text{AlO}_6]$ ,  $[\text{TiO}_4]$ ,  $[\text{ZnO}_4]$  и алюмоокислородных тетраэдров  $[\text{AlO}_4]$ .

Степень износостойкости покрытия оптимального состава составляет 3 (ГОСТ 27180), что позволяет использовать керамическую плитку с данным покрытием во всех помещениях квартиры или дома, а также небольшого офиса. Таким образом, использование плиток для полов, декорированных разработанными составами глазурных композиций, увеличит срок эксплуатации плиток для полов за счет повышения их износостойкости. Апробация покрытий в условиях ОАО «Керамин» показала реальную возможность их использования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мировые товарные рынки/ [Электронный ресурс] / Мировой рынок циркония. – Минск, 2016. – Режим доступа: <http://www.cmmarket.ru/markets/zrworld.htm>. – Дата доступа: 04.04.2016.
2. Teixeira S. Development of  $\text{TiO}_2$  white glazes for ceramic tiles / S. Teixeira, A. M. Bernardin // *Dyes and Pigments*. – 2009. – Vol. 80. – No 3. – P. 292–296.
3. Bou E. Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system:  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--(P}_2\text{O}_5)\text{--CaO--K}_2\text{O--TiO}_2$ / E. Bou, A. Moreno, A. Escardino [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – No 27. – P. 1791–1796.
4. Torres F. J. Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles / F. J. Torres, J. Alarcon // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 23. – No 6. – P. 817–826.
5. Torres F. J. Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor-tiles / F. J. Torres, E. R. Sola, J. Alarcon // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Vol. 351. – No 30–32. – P. 2453–2461.
6. Левицкий И. А., Баранцева С. Е., Позняк А. И., Шульгович Н. В. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь. № а 20101442; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.2012. Бюл. № 1. С. 95–96.
7. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии. М.: Недра, 1987 г. 256 с.