

ИЗНОСОСТОЙКИЕ МАТОВЫЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ

In work results of synthesis and research semi frit damping glazes for flooring tile dressing are resulted. The given structures differ with the low content of frit on which manufacture significant power inputs are required, and also are characterized by the raised wear resistance. Physical and chemical parameters of the received materials are studied, dependences of influence of initial components on structure and properties of glaze coats are revealed.

Целью настоящего исследования 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 применения глазурных покрытий с высокой износостойкостью. С этой целью большинство предприятий Республики Беларусь для производства глазурных покрытий 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 новых износостойких глазурей для декорирования плиток для полов с заменой импортируемых компостов на сырьевые композиции с использованием доступных недефицитных составляющих.

Матовость – явление оптическое, связанное с присутствием множества поверхностей разделов, от которых свет отражается, преломляется и рассеивается [1, 2]. Известно, что получить матовую фактуру покрытия можно подбором соответствующего химического состава, обеспечивающего кристаллизацию требуемых фаз с относительно крупными размерами кристаллов, которые выступают над поверхностью покрытия и диффузно отражают падающий свет.

Получение полуфриттованных покрытий осуществлялось с использованием 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 в композиции составляло 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 до 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.

Значения ТКЛР полученной синтезированной глазурной фритты находились в интервале $(54,8-62,6) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Микротвердость стеклофритты составляла 7300–7450 МПа, что свидетельствовало о высокой износостойкости стекловидной составляющей, которая будет способствовать и износостойкости полуфриттованных покрытий, полученных на ее основе.

Наряду с фриттой в состав сырьевых композиций для получения полуфриттованных покрытий включались 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 марки МО. Для улучшения реологических характеристик суспензии в составах глазури применялся каолин просняновский КН-83.

Исследуемые сырьевые композиции подвергались 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 керамической основы 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 ± 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 %).

Полученные однократным обжигом полуфриттованные глазури характеризовались матовой поверхностью бархатистой фактуры, хорошим разливом и отсутствием поверхностных дефектов в виде наколов, достаточно 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 10–15 % и 83–89 % соответственно.

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

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). Значения микротвердости глазурных покрытий составляли 8960–9020 МПа, твердость по шкале Мооса – 7–8.

По износостойкости (ГОСТ 6787–90) покрытия отвечают 3-й 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: при температуре 810–815°С, обусловленными разложением магнезита, и при 860–865°С – кальцита. Интенсивный экзоэффект при 910–915°С свидетельствует о высокой интенсивности кристаллизационных процессов.

Рентгенограммы синтезированных материалов снимались 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 Join Comite on Powder Diffraction Standarts, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker». Установлено, что фазовый состав полуфриттованных глазурных покрытий представлен цирконом и диопсидом, присутствует небольшое количество волластонита, анортита и α -кварца. 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, и находятся на уровне значений аналогичных показателей для изделий, декорируемых импортируемыми из Италии сырьевыми смесями – компостами.

Проведенные испытания глазурных покрытий в условиях промышленного производства ОАО «Керамин» свидетельствуют о возможности внедрения разработанных рецептур импортозамещающих 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.

Список литературы

1. Matthes W.E. Eisenglasuren/W.E.Matthes // *Keramische Zeitschrift*. 1975. В. 27, № 6. С. 304–308.
2. Show K. Zircon glazes/K/Show // *Brit. Glayworker*. 1967. Vol.16, № 902. P. 275–277.
3. Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной керамики/ И.А. Левицкий. Минск, 1999. С. 269–319.