

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.635:666.295(043.3)

Шиманская  
Анна Николаевна

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ  
ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**  
**по специальности 05.17.11 – технология силикатных**  
**и тугоплавких неметаллических материалов**

Минск 2017

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики

Научный руководитель **Левицкий Иван Адамович**, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Официальные оппоненты: **Батяновский Эдуард Иванович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология бетона и строительные материалы» Белорусского национального технического университета;

**Бирюк Виктор Алексеевич**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной безопасности государственного учреждения образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь».

Оппонирующая организация – государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Защита состоится «21» февраля 2017 г. в 11<sup>00</sup> в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, e-mail: [keramika@belstu.by](mailto:keramika@belstu.by), тел. (8–017) 226–00–39.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 11 января 2017 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
доктор технических наук



А. Э. Левданский

## ВВЕДЕНИЕ

В структуре производства строительных материалов Республики Беларусь керамическая плитка занимает второе место, уступая только цементу. Следует отметить, что в последние годы наблюдается насыщение национального рынка керамической плитки, объем ее производства превосходит объем внутреннего рынка в 2,5 раза, что приводит к необходимости наращивания экспорта данного вида продукции. Для успешного функционирования на международном рынке белорусские производители керамической плитки должны не только выпускать продукцию, соответствующую требованиям мирового рынка, но и активно внедрять инновации, расширять технологические возможности производства. В настоящее время в Республике Беларусь производство глазурованной керамической плитки осуществляется на ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы». Используемые на предприятиях составы глазурных композиций не обеспечивают получение изделий с высокой степенью износостойкости – 3–4, кроме того, содержат вещества первого класса опасности.

В связи с этим наряду с разнообразием дизайна глазурованных керамических плиток для полов необходимо обеспечить повышение их физико-химических свойств, прежде всего, степени износостойкости, поскольку именно от прочности глазурного покрытия на истирание зависит долговечность службы керамической плитки.

Кроме того, в последнее время большое внимание уделяется созданию и использованию в различных отраслях промышленности и в быту антибактериальных материалов. Актуальность создания антибактериальных глазурных покрытий плиток для полов связана с недостаточной эффективностью известных решений по борьбе с размножением болезнетворных бактерий, с необходимостью снижения стоимости бактерицидных материалов, а также со стремлением к повышению уровня жизни. До настоящего времени в Республике Беларусь исследования в данной области не проводились.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты экспериментальных исследований в области получения износостойких глазурных покрытий плиток для полов, обладающих наряду с низкой истираемостью антибактериальными свойствами.

### **Связь работы с научными программами (проектами), темами**

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г., № 190

«Многофункциональные материалы и технологии», а также научному направлению кафедры технологии стекла и керамики БГТУ. Ряд результатов настоящей диссертационной работы получен при осуществлении гранта Министерства образования Республики Беларусь на выполнение научно-исследовательских работ аспирантами и соискателями ГБ 15–040 «Исследование взаимосвязи структуры и свойств износостойких глазурных покрытий керамических плиток для полов», номер государственной регистрации 20150503, срок выполнения – 2015 г., а также задания ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии 8.1.01», «Строительные материалы», 8.01, ГБ 16–179 «Разработка биоцидных глазурных покрытий для керамических плиток», номер государственной регистрации 20160430, срок выполнения – 2016–2018 гг.

### **Цель и задачи исследования**

Целью работы является разработка составов и установление закономерностей структуро- и фазообразования в процессе синтеза износостойких глазурных покрытий керамических плиток для полов, обладающих требуемыми физико-химическими свойствами, декоративно-эстетическими характеристиками и обеспечивающих в том числе антибактериальную защиту, а также оптимизация технологических параметров их производства с проведением промышленных испытаний.

Для выполнения поставленной цели в настоящем исследовании решались следующие задачи:

- проведение анализа литературы и патентных источников в области получения глазурных покрытий керамических плиток для полов с целью установления основных факторов, способствующих увеличению прочности стеклокристаллических покрытий на истирание;

- обоснование и выбор системы сырьевых компонентов для синтеза полуфриттованных покрытий, установление закономерностей изменения физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик глазури для керамических плиток во взаимосвязи с шихтовым и химическим составом сырьевых композиций;

- изучение процесса глазурирования в температурном интервале обжига, начиная с физико-химических процессов, происходящих в сырьевых композициях, и заканчивая формированием глазурного покрытия;

- установление общих закономерностей структуро- и фазообразования глазури в процессе термообработки керамических плиток для полов;

- исследование возможности синтеза глазури, обладающих антибактериальными свойствами, установление зависимости антибактериальной активности глазурных покрытий от вида и количества компонентов, вводимых с целью обеспечения бактерицидных свойств;

- определение технологических факторов, обеспечивающих управляемый

процесс структуро- и фазообразования при синтезе стеклокристаллических полуфриттованных глазурей, и апробация разработанных составов в заводских условиях.

**Объект исследования** – полуфриттованные износостойкие глазурные покрытия для получения керамических плиток для полов на поточно-конвейерных линиях методом однократного обжига.

**Предметом исследования** являются процессы формирования глазурных покрытий на основе многокомпонентных сырьевых композиций; взаимосвязь физико-химических свойств, структуры и фазового состава синтезированных глазурей; процессы формирования контактного слоя в системе «глазурь – ангоб – керамическая основа».

### **Научная новизна**

Установлены закономерности структуро- и фазообразования при синтезе экологически безопасных износостойких полуфриттованных глазурей плиток для полов в системе  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ , содержащих в качестве глушителей диоксида циркония и титана, а также оксид цинка, заключающиеся в формировании при соотношении  $TiO_2/ZnO$ , составляющем 2,0–3,0, стеклокристаллического покрытия, структура которого представляет собой жесткий каркас, образованный кристаллами анортита, титаната магния, ганита, реликтовыми зернами рутила и корунда, соединенными прослойками стекловидной фазы, за счет чего обеспечивается степень износостойкости, равная 3–4.

Получены новые научные данные о процессах глазуροобразования в исследованной титансодержащей системе, определена последовательность формирования кристаллических фаз в зависимости от химико-минерального состава и температуры термообработки полуфриттованной сырьевой композиции. Установлено первоначальное выделение анортита и диопсидоподобной фазы  $(Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6)$ , которая впоследствии участвует в образовании титаната магния  $(2MgO \cdot TiO_2)$  и обеспечивает увеличение количества анортита. Оптимизированы технологические параметры, позволившие получить покрытия высокой износостойкости.

Установлено, что бактерицидные свойства по всему объему глазурного покрытия в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 достигнуты за счет комплексной добавки, включающей апатитовый концентрат и хлорид серебра в количестве 2,5 и 1,2 %<sup>1</sup> соответственно и вводимой в процессе приготовления сырьевой смеси сверх 100 %.

Разработаны новые конкурентоспособные составы полуфриттованных глазурных композиций для декорирования керамических плиток для полов при температуре обжига  $1200 \pm 5$  °С, обеспечивающие повышение степени износостойкости покрытий до 3–4, а также антибактериальную активность в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

---

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание, %.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты комплексных экспериментальных исследований полуфриттованных глазурей, синтезированных в системе  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ , содержащих в качестве глушителей диоксида циркония и титана, а также оксид цинка, вводимые индивидуально и совместно, с использованием обогащенных сырьевых материалов (полевой шпат, доломит, кварцевый песок, каолин, глина «Веско-Гранитик», микроволластонит), технического сырья (цирконит, диоксид титана, цинковые белила, глинозем) и алюмоборосиликатной фритты, позволившие получить новые научные сведения об особенностях структуро- и фазообразования поликомпонентных покрытий, установить взаимосвязь «химико-минеральный состав – структура – физико-химические свойства», а также выделить концентрационные пределы основных компонентов, обеспечивающие формирование износостойких покрытий керамических плиток для полов.

2. Технологические аспекты структурно-управляемого синтеза гетерофазных покрытий, позволяющие получить глазури с износостойкостью в два раза выше (3–4), чем у промышленных аналогов (1–2), за счет формирования в процессе их термообработки стеклокристаллической структуры, характеризующейся наличием кристаллов анортита ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), ганита ( $ZnO \cdot Al_2O_3$ ), титаната магния ( $2MgO \cdot TiO_2$ ) и реликтовых зерен рутила ( $TiO_2$ ) и корунда ( $Al_2O_3$ ), соединенных тонкими прослойками стекловидной фазы.

3. Установление последовательности и температурных интервалов формирования кристаллических фаз в процессе термообработки полуфриттованных глазурей на основе системы  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , в которых кристаллизационные процессы начинаются с образования анортита ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) и диопсидоподобной фазы ( $Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$ ) (700–900 °С) с последующим ростом количества анортита и образованием титаната магния ( $2MgO \cdot TiO_2$ ) за счет взаимодействия  $Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$  с расплавом, а также с зернами реликтовых минералов (1050–1150 °С) и формированием максимального количества анортита, титаната магния и кальция при снижении содержания стекловидной составляющей (1150–1250 °С).

4. Сведения о влиянии добавок, обуславливающих антибактериальный эффект, позволивших при дополнительном введении хлорида серебра и апатитового концентрата в количестве 1,2 и 2,5 % соответственно обеспечить антибактериальную активность синтезированным глазурям в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 по всему объему глазурного покрытия.

5. Составы конкурентоспособных износостойких глазурей плиток для полов, обладающих наряду с комплексом необходимых физико-химических свойств (микротвердость – 7276 МПа; ТКЛР в интервале температур 20–400 °С –  $75,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ; требуемая химическая и термическая стойкость) и декоративно-эстетических ха-

рактистик высокими показателями степени износостойкости (3–4), а также антибактериальной активностью в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, равной 0,6 (гибнет около 72 % колониеобразующих единиц), подтвержденные промышленными испытаниями.

#### **Личный вклад соискателя ученой степени**

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке и решении задач исследования, анализе научно-технических и патентно-информационных источников литературы, синтезе глазурей, изучении их свойств, исследовании особенностей структуры и фазового состава, обработке экспериментальных данных и научной интерпретации результатов исследования, осуществлении промышленной апробации разработанных составов глазурных композиций для изготовления износостойких керамических плиток для полов. Научный руководитель осуществлял общее научное руководство, определял направление исследований, принимал участие в обсуждении и обобщении основных научных результатов работы и ее апробации, в подготовке научных публикаций.

#### **Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов**

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», г. Минск, 2014 г.; Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения», г. Стерлитамак, 2015 г.; 79-й и 80-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) «Химическая технология и техника», г. Минск, 2015 и 2016 гг.; Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов», г. Минск, 2015 г.; VII Международном молодежном форуме «Образование, наука, производство», г. Белгород, 2015 г.; Международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике», г. Минск, 2015 г.; Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2015», г. Москва, 2015 г.; Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности», г. Могилев, 2015 и 2016 гг.; Международной научно-практической конференции «Архитектура, строительство, транспорт», г. Омск, 2015 г.; XVIII Международной научно-технической конференции «Технология-2015», г. Северодонецк, 2015 г.; IX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс», г. Губкин, 2016 г.; 69-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных

заведений с международным участием, г. Ярославль, 2016 г.; I Международной научно-технической конференции «Автоматизация, энерго- и ресурсосбережение в промышленном производстве», г. Кумертау, 2016 г.; XIX Международной научно-технической конференции «Технология-2016», г. Северодонецк, 2016 г.; Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения», г. Юрга, 2016 г. Разработанные составы глазурей апробированы в производственных условиях ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы».

### **Опубликование результатов диссертации**

По результатам исследований опубликована 21 научная работа, в том числе 4 статьи в научных журналах, 15 докладов в сборниках материалов конференций, тезисы 2 докладов, подано 2 заявки на предполагаемые изобретения Республики Беларусь. Объем публикаций в рецензируемых журналах составляет 2,25 авторских листов, общий объем публикаций составляет 5,01 авторского листа.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 179 страниц. Работа содержит 90 страниц машинописного текста, 46 рисунков, 33 таблицы, 17 приложений. Список источников литературы включает 234 наименования, из которых авторских работ – 23.

## **ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

**В первой главе** содержится анализ научно-технических и патентно-информационных источников литературы в области синтеза износостойких глазурных покрытий плиток для полов: изучены основные преимущества и недостатки применения фриттованных, полуфриттованных и нефриттованных глазурей в условиях скоростной термообработки плиток для полов; рассмотрены известные способы увеличения стойкости стекловидных покрытий к истиранию; обоснована необходимость применения инициаторов кристаллизации и изучен опыт их применения для получения глазурей, синтезированных в различных системах; приведены исследования возможности получения покрытий, обладающих антибактериальными свойствами.

Показано, что разработка составов износостойких глазурных покрытий плиток для полов остается весьма актуальной задачей, особенно полуфриттованных, которые менее энергоемки по сравнению с фриттованными и в меньшей степени изучены.

Анализ данных литературы подтвердил перспективность разработки составов износостойких глазурей, характеризующихся пониженным содержанием цир-



кониевых соединений или не содержащих их, а также использование в качестве глушителя  $TiO_2$ .

Подробный анализ работ в области получения строительных материалов с использованием органических и неорганических компонентов, обеспечивающих антибактериальную эффективность, позволил выделить основные факторы, которые должны учитываться при получении биоцидных глазурных покрытий плиток для полов.

На основании аналитического обзора источников литературы, приведенного в первой главе, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные задачи, которые необходимо решить для ее достижения, выбрана система для получения износостойких глазурных покрытий.

**Во второй главе** описаны способы синтеза фриттованного компонента глазурной композиции и способ получения глазурованных плиток для полов, методика проведения экспериментальных исследований, а также математической обработки полученных результатов.

В Республике Беларусь производство глазурованных плиток для полов осуществляется на ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы», в связи с чем разработка новых составов износостойких глазурных покрытий велась в привязке к технологическому процессу их производства на данных предприятиях.

Изучение показателей физико-химических свойств синтезированных глазурных покрытий (блеск, белизна, цветовые характеристики, температурный коэффициент линейного расширения, твердость лицевой поверхности по Моосу, микротвердость, износостойкость, термическая и химическая стойкость) осуществлялось по стандартным методикам керамического производства.

Измерение пространственного распределения контактной разности потенциалов поверхности покрытий проводилось по методу Кельвина–Зисмана на кафедре «Информационно-измерительная техника и технологии» Белорусского национального технического университета (г. Минск, Республика Беларусь).

Стадии формирования глазурного слоя изучены с помощью высокотемпературного микроскопа Misura 3.0 фирмы Expert System Solutions (Италия).

Фазовый состав синтезированных глазурей устанавливался рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия). Изучение структуры осуществлялось с помощью сканирующего микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония) и сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max и приставкой фазового анализа EBSD HKL (Чехия), ИК-Фурье спектрометра NEXUS E.S.P. (США) и спектрометра Ramanor U-1000 (Республика Беларусь). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Исследования антимикробных свойств глазурных покрытий проводились в

лаборатории микробиологии РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск, Республика Беларусь), аккредитованной в области определения антибактериальной активности строительных материалов, в том числе плитки керамической, в соответствии с ИСО 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

**В третьей главе** приведены результаты исследований синтезированных цирконийсодержащих глазурных покрытий плиток для полов. В качестве объекта для получения износостойких глазурных покрытий выбраны две многокомпонентные системы сырьевых материалов:

- глазури серии 1 получены в системе  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ , которая отличается пониженным до 4,0 % содержанием циркобита;
- глазури серии 2 синтезированы в системе  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-ZrO_2-TiO_2$ , при этом диоксиды циркония и титана применялись в соотношении  $ZrO_2/TiO_2$ , равном 0,25–1,92.

Глазурные композиции серии 1 включают сырьевые материалы при следующем соотношении, %: синтезированная на кафедре технологии стекла и керамики алюмоборосиликатная фритта – 20,0–30,0; полевой шпат марки ПШС-0,02-21 (ГОСТ 13451–77) – 22,5–32,5; мука доломитовая марки А, класса 4, группы 1 (ГОСТ 14050–93) – 12,5–22,5 при постоянном количестве глинозема неметаллургического марки ГК-1 (ГОСТ 30559–98) – 15,0; кварцевого песка ОВС-020-В (ГОСТ 22551–77) – 5,0; каолина обогащенного глуховецкого марки КН-83 (ГОСТ 19285–73) – 5,0; циркобита марки МО (сертификат качества) – 4,0; глины «Веско-Гранитик» (ТУ У 14.2–00282049–003–2007) – 4,0 и микроволластонита фракционного МИВОЛ марки 30-96 К (ТУ 5777–006–4070584–2004) – 2,0. Фритта имеет следующий химический состав, %:  $SiO_2$  – 65,37;  $Al_2O_3$  – 5,00;  $CaO$  – 10,49;  $MgO$  – 2,44;  $B_2O_3$  – 8,15;  $K_2O$  – 2,43;  $Na_2O$  – 5,87;  $Fe_2O_3$  – 0,15;  $TiO_2$  – 0,10.

Экспериментальными исследованиями установлено, что в рассматриваемой системе обеспечено получение качественных глазурей белого цвета с требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств (микротвердость – 4835–6683 МПа, ТКЛР в интервале температур 20–400 °С –  $(69,3–73,7) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ , степень износостойкости – 1–2, химическая и термическая стойкость, отвечающие требованиям ГОСТ 6787–2001) за счет формирования в процессе термообработки кристаллов анортита, а также наличия реликтовых зерен корунда и циркона.

Недостатком глазурей серии 1 являются невысокие значения износостойкости, составляющие 1–2, поэтому керамическую плитку, декорированную ими, рекомендуется применять только для покрытия полов в ванных и туалетных комнатах жилых зданий (ГОСТ 6787–2001).

Установлено, что введение сверх 100 % хлорида серебра в глазурную композицию состава 1-8 в количестве 1,2 %, а также 2,5 % апатитового концентрата

(ОАО «Акрон» г. Великий Новгород, Россия, ТУ 2111–001–64700723–2014) одновременно с 1,2 % фосфата цинка, не обеспечивает антибактериальные свойства в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Глазурные композиции серии 2 содержат следующие сырьевые компоненты, %: полевой шпат – 22,5–32,5; доломит – 12,5–22,5; циркобит – 1,5–11,5 при постоянном количестве алюмоборосиликатной фритты – 22,5; глинозема – 13,0; диоксида титана – 6,0; кварцевого песка – 5,0; глины «Веско-Гранитик» – 5,0 и микроволластонита – 2,0. Для проведения исследований использовался диоксид титана квалификации чда (СТП ТУ КОМП 2–339–11).

Синтезированные покрытия серии 2, обладающие песочно-желтым цветом (RAL 1002), характеризуются следующим комплексом свойств: блеск – 16–19 %; ТКЛР –  $(70,9–78,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ; микротвердость – 6664–7840 МПа; твердость по шкале Мооса – 6,5; термическая стойкость – 150 °С; химическая стойкость – стойкая к раствору № 3 (ГОСТ 27180–2001); степень износостойкости – 2–3.

В результате проведенных исследований глазурных покрытий серии 2 выявлено, что благодаря формированию в процессе термообработки титаната магния ( $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ ), обладающего кристаллической решеткой типа шпинели, в глазурях, характеризующихся низким содержанием циркобита – 1,5 %, обеспечиваются более высокие показатели микротвердости – 7840 МПа, по сравнению с покрытиями, содержащими 11,5 % циркониевого компонента – 7315 МПа. Кроме того, отмечается положительное влияние сформировавшегося  $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$  на эксплуатационные свойства глазури, в первую очередь на степень износостойкости, благодаря высоким значениям его микротвердости.

Установлено, что кристаллизация титана магния обеспечивается при соотношении фазообразующих оксидов  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$ , составляющем 1,3–2,1, и содержании  $\text{ZrO}_2$  не более 1,1 %.

Недостатком глазури серии 2 является желтоватый оттенок, более высокая по сравнению с покрытиями серии 1 и промышленными аналогами степень износостойкости (2–3) позволяет применять глазурованную плитку для полов в ванных, душевых, умывальных, туалетных комнатах и бытовых помещениях промышленных зданий (ГОСТ 6787–2001).

Введение комплексной добавки, содержащей 2,5 % гидроксиапатита, полученного жидкофазным синтезом, и 1,0 % фосфата цинка сверх 100 % в состав титансодержащей глазури 2-7 также не обеспечило антибактериальные свойства покрытия в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

На основании проведенной математической обработки экспериментальных данных с использованием полиномиальных статистических моделей получены уравнения регрессии и построены линии равных значений основных физико-химических свойств глазурных покрытий серии 1 и 2 от их химического состава.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что разработанные составы цирконийсодержащих глазурных покрытий серии 1 и 2 не обеспечивают максимальные показатели степени износостойкости, составляющие 3–4, что связано, в первую очередь, с формированием недостаточного количества кристаллических фаз, обладающих высокой твердостью.

В четвертой главе, учитывая, что сформировавшийся титанат магния ( $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ ) обеспечивает улучшение физико-химических и эксплуатационных свойств глазурных покрытий, а также отсутствие в научно-технических источниках литературы сведений об условиях формирования данной кристаллической фазы, проведен синтез полуфриттованных глазурных покрытий плиток для полов серий Т1–Т4, в которых содержание диоксида титана варьируется в широких пределах – 10,0–25,0 %.

Глазурные композиции серий Т1–Т4 содержат следующие сырьевые материалы, %: алюмоборосиликатную фритту – 20,0–25,0; полевой шпат – 10,0–27,5; доломит – 15,0–20,0; глинозем – 10,0–15,0; диоксид титана – 10,0–25,0; кварцевый песок – 5,0; каолин – 5,0; глину «Веско-Гранитик» – 3,0 и микроволластонит – 2,0.

Особенностями изучаемых глазурных расплавов является отсутствие стадии сферообразования в процессе наплавления глазури на керамическую основу (рисунок 1); адгезия расплава к керамической основе, обусловленная высокой смачивающей способностью; широкий интервал плавления глазурей, составляющий 110–120 °С, благодаря которому происходит постепенное растекание глазурного расплава по поверхности керамической плитки до равномерного разлива, что обуславливает высокое качество глазурного покрытия и прочное сцепление в системе «глазурь – ангоб – керамическая основа». На рисунке 1 указаны значения температуры и краевого угла смачивания, характерные для каждой стадии наплавления глазури на керамическую основу.

В результате синтеза и экспериментальных исследований глазурей системы Т1–Т4 выбран оптимальный состав сырьевой композиции Т2-2, содержащей 15,0 % диоксида титана. Глазурное покрытие Т2-2 характеризуется желтым цветом (RAL 1016) и отличается высокими показателям микротвердости

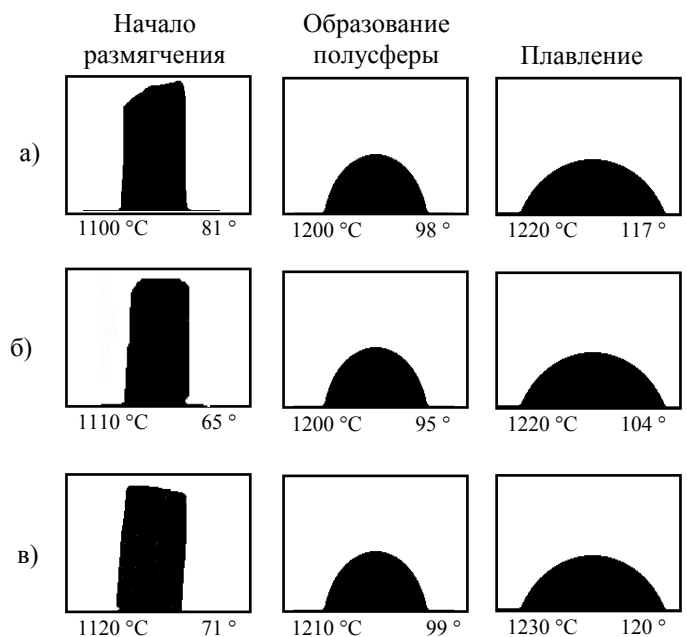


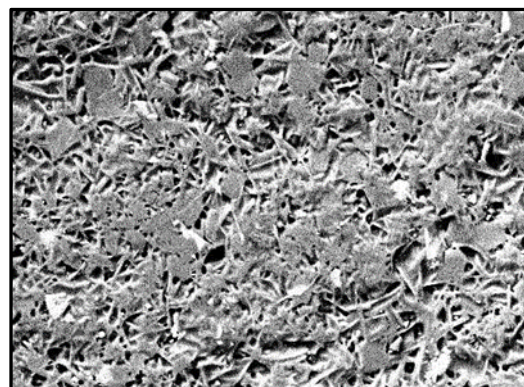
Рисунок 1. – Особенности процесса плавления глазурей, содержащих диоксид титана, %:  
а) 10,0; б) 15,0; в) 20,0

(7317 МПа) и степени износостойкости (3–4), а также требуемыми значениями термостойкости – 200 °С, при значении ТКЛР –  $(73,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , химической стойкости и устойчивости к образованию пятен из-за формирования стеклокристаллической структуры (рисунок 2), включающей следующие кристаллические фазы: анортит, рутил, корунд, титанаты кальция и магния, сцементированные тонкими прослойками стекловидной фазы.

Проведенные исследования процесса формирования глазурного покрытия оптимального состава Т2-2, термообработанного в лабораторной электропечи (Nabertherm, Германия) при 900–1300 °С (с интервалом 50 °С и выдержкой в течение 10 мин), с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии, выявили, что в температурном интервале 700–900 °С происходит образование анортита ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и фазы диопсидоподобной структуры ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ), 1050–1150 °С – увеличение количества анортита и образование титаната магния ( $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ ) за счет взаимодействия  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$  с компонентами расплава и зернами минералов реликтового происхождения; 1150–1250 °С – формирование максимального количества кристаллических фаз (анортит, титанат магния и кальция) на фоне снижения стекловидной составляющей (рисунок 3).

Недостатком глазурного покрытия оптимального состава Т2-2 является окраска желтого цвета, что затрудняет получение плитки для полов широкой цветовой гаммы, однако высокая степень износостойкости (3–4) позволяет применять керамическую плитку, декорированную им, для покрытия полов в ванных, душевых, умывальных, туалетных комнатах и бытовых помещениях не только промышленных, но и общественных зданий (ГОСТ 6787–2001).

С целью повышения белизны покрытий при сохранении низких значений их истираемости проводились исследования, предполагающие частичную замену диоксида титана на цинковые белила в составе глазурной композиции оптимального



50 мкм

Рисунок 2. – Электронно-микроскопический снимок глазури Т2-2 (×500)

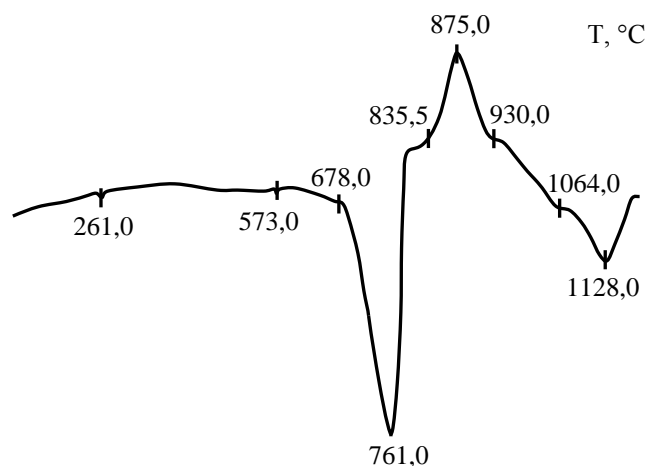


Рисунок 3. – Кривая ДСК глазурной шихты оптимального состава Т2-2

состава Т2-2.

Глазурные композиции серии ТЦ включают следующие сырьевые компоненты, %: полевой шпат – 19,0–23,0; диоксид титана – 5,0–13,0; цинковые белила – 2,0–10,0 при постоянном количестве алюмоборосиликатной фритты – 22,5; доломита – 17,5; глинозема – 10,0; кварцевого песка – 5,0; каолина – 5,0; глины «Веско-Гранитик» – 3,0 и микроволластонита – 2,0.

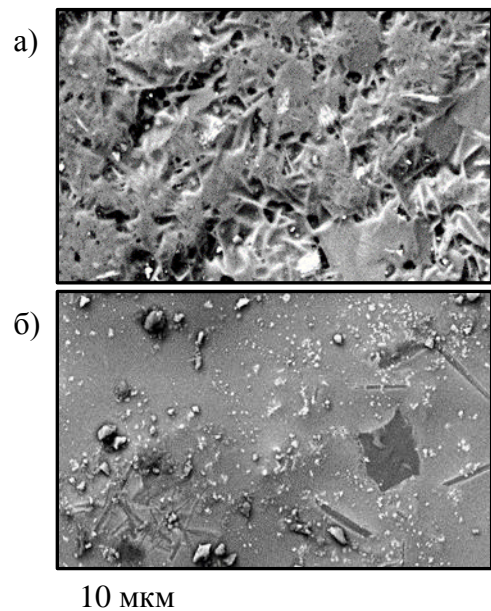
Оптимальные составы полуфриттованных глазурей 3ц, Ц-2 и бц белого цвета характеризуются следующими показателями физико-химических свойств: блеск – 17–22 %; белизна – 81–84 %; ТКЛР –  $(68,4–75,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ; микротвердость – 6921–8039 МПа; степень износостойкости – 3–4; твердость по шкале Мооса – 6,5; термическая стойкость – 200 °С; покрытия являются химически стойкими и устойчивыми к образованию пятен. Рентгенофазовым, микрозондовым, а также полуколичественным микрорентгеноспектральным анализами выявлено, что фазовый состав глазурных покрытий оптимальной области характеризуется наличием анортита, рутила, корунда, ганита и титаната магния, сцементированных тонкими прослойками стекловидной фазы.

Установлено, что при введении цинковых белил в количестве 2,0–10,0 % взамен диоксида титана в состав глазурной композиции происходит постепенное укрупнение кристаллов анортита, а затем их частичное или полное растворение в стекловидном расплаве, сопровождающееся снижением общего количества кристаллической фазы как на поверхности глазурного покрытия, так и в объеме (рисунок 4).

Таким образом, при введении в состав глазурной композиции цинковых белил в количествах 2,0–5,0 % оксид цинка вовлекается в процесс образования ганита, а при – 6,0–10,0 % выполняет роль плавня, снижает прочность основных структурных связей, понижает температуру плавления глазурей.

Комплексные экспериментальные исследования свойств и особенностей структуро- и фазообразования глазурей серии ТЦ показали, что для получения износостойких глазурей плиток для полов белого цвета в изученной системе соотношение  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  должно составлять 2–3.

В связи с высокой степенью износостойкости глазурей оптимальной области составов серии ТЦ, составляющей 3–4, керамическую плитку, декорированную



**Рисунок 4. – Структура глазурных покрытий, содержащих цинковые белила, %:**  
а) 5,0; б) 10,0 ( $\times 1000$ )

ими, можно применять для полов в ваннных, душевых, умывальных, туалетных комнатах и бытовых помещениях промышленных и общественных зданий (ГОСТ 6787–2001).

Для изученных составов серий Т1–Т4 и ТЦ получены уравнения регрессии, адекватные выполненным исследованиям и с достаточной достоверностью описывающие экспериментальные данные, а также построены линии равных значений блеска, белизны, микротвердости и ТКЛР от их химического состава.

Проведены исследования с целью получения глазурей, обладающих антибактериальными свойствами, на основе состава Ц-2 серии ТЦ с использованием следующих комплексных добавок:

– гидроксиапатит, полученный жидкофазным синтезом, – 5,0 % сверх 100 % и фритта, отличающаяся от используемой алюмоборосиликатной фритты содержанием азотнокислого серебра, введенного в количестве 1,0 % сверх 100 % (состав Ц-2м1);

– гидроксиапатит, полученный жидкофазным синтезом, в сочетании с хлоридом серебра (состав Ц-2м2) в количестве 2,5 и 1,5 % сверх 100 % соответственно;

– апатитовый концентрат и хлорид серебра (состав Ц-2м3) в количестве 2,5 и 1,2 % сверх 100 % соответственно.

Результаты исследования антибактериальной активности полученных глазурей в соответствии с ИСО 22196:2011 приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Сравнительная характеристика биоцидных свойств глазурей

| Свойства                           | Показатели свойств глазурных покрытий |             |       |       |
|------------------------------------|---------------------------------------|-------------|-------|-------|
|                                    | Ц-2                                   | Ц-2м1       | Ц-2м2 | Ц-2м3 |
| Антибактериальная активность       | Отсутствует                           | 0,255–0,293 | 0,2   | 0,6   |
| Гибель колониеобразующих единиц, % | –                                     | 45,0–48,7   | 42,5  | 71,8  |

Выявлено, что при введении в глазурное покрытие Ц-2 апатитового концентрата в количестве 2,5 % и хлорида серебра – 1,2 % сверх 100 % обеспечивается антибактериальная активность в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, равная 0,6 (ИСО 22196:2011).

**В пятой главе** приведены результаты производственных испытаний разработанных составов глазурных покрытий плиток для полов.

Показано, что глазурное покрытие состава Ц-2, обладающее требуемым комплексом физико-химических свойств, превосходит по степени износостойкости производственные составы ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы» на 1–2 единицы, при этом не содержит в своем составе циркониевых материалов и компонентов первого класса опасности (углекислый барий). Глазурное покрытие 1-8

не уступает по показателям свойств производственным составам ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы», однако выгодно отличается от них пониженным содержанием дефицитного и дорогостоящего циркобита, составляющим 4,0 %, отсутствием веществ первого класса опасности.

Для производства глазурованных плиток для полов темной или желтоватой цветовой гаммы рекомендуется использовать глазури составов 2-15 и Т2-2, характеризующиеся повышенными по сравнению с указанными выше производственными составами показателями износостойкости, составляющими 2–3 и 3–4 соответственно.

Ожидаемый экономический эффект от использования глазури состава 1-8 для декорирования 100 000 м<sup>2</sup> плиток для полов составит в среднем 2053,7 руб.; состава 2-15 – 1665,7 руб.; состава Т2-2 – 227,5 руб.; Ц-2 – 464,3 руб.

Кроме того, использование комплексной добавки разработанного состава, обеспечивает антибактериальную активность износостойким глазурям Ц-2 в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, что позволит снизить риск инфицирования людей. Стоимость комплексной добавки, необходимой для получения 1 м<sup>2</sup> глазурованных плиток для полов, составляет 2,0–2,7 руб.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

В результате комплексных исследований свойств и особенностей структуро- и фазообразования глазурных покрытий плиток для полов, синтезированных в системе  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ , содержащих в качестве глушителей диоксиды циркония и титана, а также оксид цинка, вводимые индивидуально и совместно, с использованием природных сырьевых материалов (полевои шпат, доломит, глинозем, кварцевый песок, каолин, глина «Веско-Гранитик», микроволластонит), химических соединений (циркобит, диоксид титана, цинковые белила), а также алюмоборосиликатной фритты, разработаны составы износостойких глазурей и проведена их апробация. На основе результатов выполненных исследований сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что введение в состав глазури 4,0 % циркобита обуславливает формирование покрытий плиток для полов, обладающих требуемым комплексом физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик, однако имеющих относительно невысокие показатели износостойкости – 1–2 [18].

2. Выявлено, что применение в качестве глушителя диоксида циркония совместно с  $TiO_2$  обуславливает повышение степени износостойкости глазурных покрытий до 2–3 за счет образования титаната магния  $2MgO \cdot TiO_2$  при соотношении



оксидов  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$ , составляющем 1,3–2,1. Исследованные глазури обладают требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик, физико-химических и эксплуатационных свойств [3, 10].

3. Получены новые данные о последовательности и интервалах формирования кристаллических фаз в процессе термообработки полуфриттованных глазурных покрытий плиток для полов в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ . Показано, что кристаллизационные процессы начинаются с образования анортита ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и диопсидоподобной фазы ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ) (700–900 °С) с последующим ростом количества анортита и образованием титаната магния ( $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ ) за счет взаимодействия  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$  с расплавом, а также зернами реликтовых минералов (1050–1150 °С) и формированием максимального количества анортита, титаната магния и кальция при снижении содержания стекловидной составляющей (1150–1250 °С). За счет этого достигается высокая степень износостойкости глазурей, составляющая 3–4, и необходимый комплекс физико-химических свойств [1, 2, 5–7, 20].

4. Выявлено, что при введении в состав глазурной композиции оксида цинка в количестве 2,0–5,0 % он участвует в процессе формирования ганита, а при его содержании 6,0–10,0 %  $\text{ZnO}$  выполняет роль плавня, что приводит к ослаблению прочности основных структурных связей стекловидной фазы, снижению температуры плавления покрытий и повышению их ТКЛР [4, 14, 15, 17].

5. Обоснована целесообразность использования диоксида титана и оксида цинка в соотношении  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , равном 2–3, с целью получения глазурных покрытий белого цвета, обладающих требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств (микротвердость – 6921–8039 МПа, ТКЛР в интервале температур 20–400 °С –  $(68,4-75,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , термическая стойкость – 200 °С, необходимая химическая стойкость и устойчивость к образованию пятен) и отличающихся повышенными показателями износостойкости, составляющими 3–4, за счет формирования стеклокристаллической структуры, кристаллическая фаза которой представлена комплексом минералов: анортит, рутил, корунд, титанат магния и ганит [1, 4, 8, 9, 12–17].

6. Установлено, что введение в состав сырьевой композиции сверх 100 % комплексной добавки, содержащей 2,5 % апатитового концентрата и 1,2 % хлорида серебра, обеспечивает антибактериальную активность износостойким глазурям в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, равную 0,6 (гибнет около 72 % колониеобразующих единиц) [9, 11, 19, 21].

## Рекомендации по практическому использованию

1. На основании экспериментальных данных с использованием полиномиальных статистических моделей получены уравнения, позволившие установить взаимосвязь основных физико-химических свойств, декоративно-эстетических характеристик синтезированных износостойких полуфриттованных глазурных покрытий плиток для полов и химико-минералогического состава глазурной композиции. Полученные уравнения регрессии зависимости блеска, белизны, микротвердости и температурного коэффициента линейного расширения адекватны эксперименту и позволяют с достаточной для практики точностью прогнозировать показатели свойств, решать рецептурно-технологические задачи, а также осуществлять проектирование составов глазурей с заданными свойствами и структурой.

2. Результаты проведенных производственных испытаний глазурных покрытий разработанных составов в производственных условиях ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы» свидетельствуют о возможности производства глазурованной керамической плитки для полов с требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств, отличающейся повышенными показателями износостойкости. Показано, что стоимость разработанных глазурей по сравнению с производственными составами ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы» ниже на 1,5–19,6 %.

Для обеспечения антибактериальных свойств износостойким глазурям в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 может использоваться комплексная добавка разработанного состава. Стоимость комплексной добавки, необходимой для получения 1 м<sup>2</sup> глазурованных плиток для полов, составляет 2,0–2,7 руб.

3. Разработаны составы износостойких полуфриттованных глазурных покрытий плиток для полов, на рецептуры которых поданы 2 заявки на предполагаемые изобретения Республики Беларусь [22, 23].

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

### Статьи

1. Шиманская, А. Н. Бесциркониевые износостойкие глазурные покрытия плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 4. – С. 91–96.

2. Шиманская, А. Н. Особенности формирования титансодержащих глазурных покрытий плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2016. – № 3. – С. 24–30.

Shimanskaya, A. N. Formation particularities of titanium-containing glaze coatings for floor tiles / A. N. Shimanskaya, I. A. Levitskii // Glass a. Ceramics. – 2016. – Vol. 73, iss. 3. – P. 94–99.

3. Шиманская, А. Н. Износостойкие полуфриттованные глазурные покрытия плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Хим. технология. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 171–177.

4. Шиманская, А. Н. Изучение особенностей структуро- и фазообразования износостойких глазурных покрытий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. веществ. – 2016. – № 3. – С. 12–20.

### Материалы конференций

5. Шиманская, А. Н. Особенности формирования износостойких глазурных покрытий плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 нояб. 2014 г. : в 2 ч. / Беларус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2014. – Ч. 1. – С. 102–105.

6. Шиманская, А. Н. Износостойкие глазурные покрытия для керамических плиток / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Наука – образованию, производству, экономике : материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. (68-й науч.-техн. конф. проф.-преподават. состава, науч. работников, докторантов и аспирантов БНТУ), Минск, февр. – июнь 2015 г. : в 4 т. / Беларус. нац. техн. ун-т ; редкол.: Б. М. Хрусталев, Ф. А. Романюк, А. С. Калиниченко. – Минск, 2015. – Т. 4. – С. 458.

7. Шиманская, А. Н. Изучение процесса формирования титансодержащих износостойких глазурных покрытий плиток для полов [Электронный ресурс] / А. Н. Шиманская // Ломоносов – 2015 : материалы Междунар. молодеж. науч. форума, Москва, 13–17 апр. 2015 г. / Моск. гос. ун-т ; отв. ред.: А. И. Андреев, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. – М., 2015. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

8. Шиманская, А. Н. Износостойкие глазурные покрытия плиток для полов / А. Н. Шиманская // Технологія – 2015 : матеріали XVIII Міжнар. наук.-техн. конф.,

Северодонецьк, 17–18 квіт. 2015 р. / Технол. ін-т Східноукр. нац. ун-ту ; редкол.: М. А. Глікін, О. В. Суворін. – Северодонецьк, 2015. – С. 142–143.

9. Шиманская, А. Н. Глазурные покрытия керамических плиток для полов, обладающие биоцидными свойствами / А. Н. Шиманская // Образование, наука, производство : сб. тр. VII Междунар. молодеж. форума, Белгород, 20–22 окт. 2015 г. / Белгор. гос. технол. ун-т. – Белгород, 2015. – С. 890–895.

10. Шиманская, А. Н. Глазурные покрытия повышенной износостойкости для декорирования плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. В. Круковская // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Могилев, 22–23 окт. 2015 г. / Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И. С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2015. – С. 85.

11. Шиманская, А. Н. Биоцидные свойства глазурных покрытий плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов : материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18–20 нояб. 2015 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2015. – С. 73–77.

12. Шиманская, А. Н. Бесциркониевые износостойкие стеклокристаллические покрытия плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Архитектура, строительство, транспорт : материалы Междунар. науч.-практ. конф. (к 85-летию ФГБОУ ВПО «СибАДИ»), Омск, 2–3 дек. 2015 г. / Сиб. гос. автомобил.-дорож. акад. ; редкол.: В. Ю. Кирпичный [и др.]. – Омск, 2015. – С. 581–587.

13. Шиманская, А. Н. Износостойкие стеклокристаллические глазури плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения : сб. материалов Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием, Стерлитамак, 17–18 дек. 2015 г. : в 2 т. / Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т ; редкол.: Р. Р. Насыров (отв. ред.) [и др.]. – Уфа, 2015. – Т. 1. – С. 271–272.

14. Шайдуко, Т. И. Износостойкие глазурные покрытия плиток для полов / Т. И. Шайдуко, А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Молодежь и научно-технический прогресс : сб. докл. IX междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Губкин, 14 апр. 2016 г. : в 4 т. / Белгор. гос. технол. ун-т ; редкол.: В. М. Уваров [и др.]. – Старый Оскол, 2016. – Т. 3. – С. 160–162.

15. Шайдуко, Т. И. Износостойкие полуфриттованные глазури плиток для полов / Т. И. Шайдуко, А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Шестьдесят девятая Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием : сб. материалов, Ярославль, 20 апр. 2016 г. / Яросл. гос. техн. ун-т ; редкол.: В. Б. Доронина, М. А. Канакотина, Л. С. Кокина. – Ярославль, 2016. – С. 68–71.

16. Левицкий, И. А. Исследования в области получения износостойких стеклокристаллических глазурных покрытий плиток для полов / И. А. Левицкий, А. Н. Шиманская, Т. И. Шайдуко // Автоматизация, энерго- и ресурсосбережение в промышленном производстве : сб. материалов I Междунар. науч.-техн. конф., Курмертау, 21 апр. 2016 г. / Оренбург. гос. ун-т, Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т ; редкол.: Д. Ф. Барсукова [и др.]. – Уфа, 2016. – С. 108–110.

17. Шиманская, А. Н. Титансодержащие полуфриттованные глазури плиток для полов / А. Н. Шиманская, Т. И. Шайдуко // Технологія – 2016 : матеріали XIX Міжнар. наук.-техн. конф., Сєверодонецьк, 22–23 квіт. 2016 р. / Технол. ін-т Східноукр. нац. ун-ту ; редкол.: М. А. Глікін, О. В. Суворін. – Сєверодонецьк, 2016. – С. 146–149.

18. Шиманская, А. Н. Износостойкие полуфриттованные глазурные покрытия плиток для настила полов / А. Н. Шиманская // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Могилев, 27–28 окт. 2016 г. / Беларус.-Рос. ун-т ; редкол.: И. С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2016. – С. 80.

19. Шиманская, А. Н. Износостойкие глазурные покрытия плиток для настила полов, обладающие антибактериальными свойствами / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения : сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов, Юрга, 17–19 нояб. 2016 г. / Юрг. технол. ин-т ; редкол.: Д. А. Чинахов (отв. ред.) [и др.]. – Томск, 2016. – С. 52–57.

#### **Тезисы докладов**

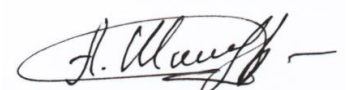
20. Шиманская, А. Н. Титансодержащие износостойкие глазурные покрытия плиток для полов / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Химическая технология и техника : тез. 79-й науч.-техн. конф. проф.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 2–6 февр. 2015 г. / Беларус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2014. – С. 66.

21. Шиманская, А. Н. Глазурные покрытия плиток для полов, обладающие бактерицидными свойствами / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Химическая технология и техника : тез. 80-й науч.-техн. конф. проф.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 1–12 февр. 2016 г. / Беларус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2016. – С. 76–77.

#### **Патенты Республики Беларусь**

22. Глазурь : заявка ВУ 20140715 / И. А. Левицкий, А. Н. Шиманская. – Оpubл. 30.08.2016.

23. Глазурь : заявка ВУ 20140423 / И. А. Левицкий, А. Н. Шиманская. – Оpubл. 30.04.2016.



## РЭЗІЮМЭ

Шыманская Ганна Мікалаеўна

### Зносатрывалыя пакрыцці для керамічных плітак для падлог

**Ключавыя словы:** зносатрывалая паліва, фрыта, сыравінная кампазіцыя, шклокрышталічная структура, фазавы састаў, цыркабіт, рутыл, тытанат магнію, ганіт, анартыт, мікрацвёрдасць, белізна, антыбактэрыяльныя ўласцівасці.

**Мэта работы:** распрацоўка саставаў і выяўленне заканамернасцяў структура- і фазайтварэння ў працэсе сінтэзу зносатрывалых пакрыццяў керамічных плітак для падлог, якія валодаюць патрабаванымі фізіка-хімічнымі ўласцівасцямі, дэкаратаўна-эстэтычнымі характарыстыкамі і забяспечваюць антыбактэрыяльную засцярогу, а таксама аптымізацыя тэхналагічных параметраў іх вытворчасці з правядзеннем прамысловых выпрабаванняў.

**Метады даследавання і выкарыстаная апаратура:** стандартныя метадыкі керамічнай вытворчасці, дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя (DSC 404 F3 Pegasus, Netzsch), рэнтгенафазавы аналіз (D8 ADVANCE, Bruker), сканіруючая электронная мікраскапія (JSM-5610 LV, MIRA3), інфрачырвоная спектраскапія (NEXUS E.S.P.), спектраскапія камбінацыйнага рассеявання (Ramanor U-1000).

**Атрыманая вынікі і іх навізна.** Устаноўлены заканамернасці працэсаў структура- і фазайтварэння паўфрытаваных пакрыццяў, сінтэзаваных у сістэме  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ , якія ўтрымліваюць у якасці глушыльнікаў дыяксіды цырконію і тытану, а таксама аксід цынку, што ўводзяцца індывідуальна і сумесна, на аснове шматкампанентных паўфрытаваных сыравінных кампазіцый. Выяўлена паслядоўнасць і тэмпературныя інтэрвалы фармавання крышталічных фаз у паўфрытаваных пакрыццях, якія змяшчаюць у якасці глушыльніка дыяксід тытану.

Абгрунтавана мэтазгоднасць выкарыстання дыяксіду тытану і аксіду цынку ў суадносінах  $TiO_2/ZnO$ , роўных 2–3, для атрымання пакрыццяў белага колеру, якія валодаюць патрабаваным комплексам дэкаратаўна-эстэтычных характарыстык і фізіка-хімічных уласцівасцяў і адрозніваюцца павышанымі паказчыкамі зносатрываласці – 3–4.

Выкарыстанне распрацаваных саставаў сыравінных кампазіцый для керамічных плітак і комплекснай дабаўкі дазволіць не толькі павялічыць даўгавечнасць гатовых вырабаў за кошт павышэння ступені зносатрываласці да 3–4, але і забяспечыць антыбактэрыяльную засцярогу ў адносінах да штаму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні:** праведзены вытворчыя выпрабаванні распрацаваных пакрыццяў у вытворчых умовах ААТ «Керамін» і ААТ «Бярозабудматэрыялы».

**Галіна выкарыстання:** керамічная прамысловасць, вытворчасць плітак для падлог.

## РЕЗЮМЕ

Шиманская Анна Николаевна

### Износостойкие покрытия для керамических плиток для полов

**Ключевые слова:** износостойкая глазурь, фритта, сырьевая композиция, стеклокристаллическая структура, фазовый состав, циркобит, рутил, титанат магния, ганит, анортит, микротвердость, белизна, антибактериальные свойства.

**Цель работы:** разработка составов и установление закономерностей структуро- и фазообразования в процессе синтеза износостойких глазурных покрытий керамических плиток для полов, обладающих требуемыми физико-химическими свойствами, декоративно-эстетическими характеристиками и обеспечивающих антибактериальную защиту, а также оптимизация технологических параметров их производства с проведением промышленных испытаний.

**Методы исследования и использованная аппаратура:** стандартные методики керамического производства, дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC 404 F3 Pegasus, Netzsch), рентгенофазовый анализ (D8 ADVANCE, Bruker), сканирующая электронная микроскопия (JSM-5610 LV, MIRA3), инфракрасная спектроскопия (NEXUS E.S.P.), спектроскопия комбинационного рассеяния (Ramanor U-1000).

**Полученные результаты и их новизна.** Установлены закономерности процессов структуро- и фазообразования полуфриттованных глазурных покрытий, синтезированных в системе  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ , содержащих в качестве глушителей диоксида циркония и титана, а также оксид цинка, вводимые индивидуально и совместно, на основе многокомпонентных полуфриттованных сырьевых композиций. Выявлена последовательность и температурные интервалы формирования кристаллических фаз в полуфриттованных глазурных покрытиях, содержащих в качестве глушителя диоксид титана.

Обоснована целесообразность использования диоксида титана и оксида цинка в соотношении  $TiO_2/ZnO$ , равном 2–3, с целью получения глазурных покрытий белого цвета, обладающих требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств, и отличающихся повышенными показателями износостойкости – 3–4.

Применение разработанных составов глазурных композиций для керамических плиток и комплексной добавки позволит не только повысить долговечность готовых изделий за счет увеличения степени износостойкости до 3–4, но и обеспечит антибактериальную защиту в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

**Рекомендации по использованию:** проведены производственные испытания разработанных глазурных покрытий в производственных условиях ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы».

**Область применения:** керамическая промышленность, производство плиток для полов.

## SUMMARY

Shimanskaya Anna Nikolaevna

### **Wear-resistant coatings for ceramic floor tiles**

**Keywords:** wear resistant glaze, frit, composition of raw materials, glass crystalline structure, phase composition, tsirkobit, rutile, titanate of magnesium, gahnite, anorthite, microhardness, whiteness, antibacterial properties.

**The object-matter of research:** development of compositions and establishment of the regularities of structure and phase formation during the synthesis of wear-resistant ceramic glaze coating for floor tiles having the required physical and chemical properties, decorative and aesthetic characteristics and providing antibacterial protection, as well as the optimization of the parameters of their production to conduct industrial tests.

**Research methods and used equipment:** standard methods of ceramic production, differential scanning calorimetry (DSC 404 F3 Pegasus, Netzsch), X-ray diffraction analysis (D8 ADVANCE, Bruker), scanning electron microscopy (JSM-5610 LV, MIRA3), infrared spectroscopy (NEXUS E.S.P.), Raman spectroscopy (Ramanor U-1000).

**The results obtained and their novelty.** The regularities of structure and phase formation of glaze coatings synthesized in the system  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ , that contain zirconium and titanium dioxides, zinc oxide, introduced individually and jointly as opacifiers, to semi-fritted multicomponent raw compositions have been established. Sequence and temperature intervals of the formation of crystalline phases in semi-fritted glaze coatings containing titanium dioxide as an opacifier have been detected.

The expediency of using of titanium dioxide and zinc oxide in a ratio of  $TiO_2/ZnO$ , equal to 2–3, to obtain white glaze coating, that possess the required complex of decorative and aesthetic characteristics and physical, chemical properties, and characterized by high rates of wear resistance – 3–4 has been proved.

The application of the developed glaze composition for ceramic tiles and complex additive allow not only to improve the durability of the finished product by increasing the degree of wear resistance to 3–4, but will also provide antibacterial protection against strain of *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

**Application recommendations:** industrial tests of developed glaze coating have been performed under production conditions at JSC “Keramin” and JSC “Berezastroimaterialy”.

**Fields of application:** ceramic industry, production of ceramic tiles for floors.



Научное издание

**Шиманская** Анна Николаевна

**ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ  
ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.17.11 – технология силикатных  
и тугоплавких неметаллических материалов

Ответственный за выпуск А. Н. Шиманская

Подписано в печать 09.01.2017. Формат 60×84<sup>1/16</sup>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. 1,3 л. Уч.-изд. л. 1,0.  
Тираж 60 экз. Заказ 9.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.