

А.Н. Шиманская, аспирант  
И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ**

Классические технологии производства различных видов керамических изделий включают в себя применение стекловидных покрытий, с помощью которых можно изменить не только внешний вид изделия, но и его функциональное назначение [1].

В таких покрытиях за счет формирования ситаллоподобной структуры путем направленной объемной тонкодисперсной кристаллизации в процессе обжига плиток для полов обеспечивается высокая износостойкость и требуемая бархатисто-матовая фактура, препятствующая скольжению [2].

Процесс получения стеклокристаллических покрытий по методу направленной объемной кристаллизации является сложным в технологическом отношении, т.к. требует точного соблюдения режима их обжига, что обеспечивает образование необходимых кристаллических фаз в оптимальном соотношении с остаточной стекловидной составляющей.

Целью исследования является получение износостойких полуфриттованных покрытий, обладающих требуемыми физико-механическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками; выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Важным фактором, обуславливающим выбор кристаллических фаз при синтезе в условиях скоростного обжига покрытий, является скорость ее формирования. Поэтому в данном исследовании для интенсификации процесса образования заданных кристаллических фаз, равномерно распределенных в стекломатрице и имеющих микронные размеры, использовался диоксид титана в количестве 10–30 мас. %. При таких концентрациях он являлся не только катализатором, способствующем увеличению количества центров кристаллизации, но и принимает активное участие в фазовых превращениях, выделяясь из стекла в виде кристаллических соединений – рутила, титанатов кальция и магния [3].

Исследованная сырьевая композиция для получения износостойких полуфриттованных глазурей включала: полевой шпат, диок-

сид титана, фритту ОР[4], кварцевый песок, каолин, технический глинозем, доломит, волластонит и огнеупорную глину.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной композиции в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 30–40 % наносилась на предварительно высушенные до влажности не более 0,5 % образцы керамических плиток с помощью фильер. Покрытые опытными глазурями плитки подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS 250/60,9 при температуре  $1198 \pm 2$  °С в течение  $45 \pm 2$  мин в производственных условиях ОАО «Береза-стройматериалы» (г. Береза).

Физико-химические свойства синтезированных покрытий измерялись в соответствии с СТБ ЕН ИСО 10545–14–2007 и приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства глазурных покрытий

Свойства	Показатели свойств полученных покрытий
Фактура поверхности	Матовая от бархатистой до шероховатой
Степень износостойкости	3 (1500 оборотов, 7 циклов)
Температура начала размягчения глазури, °С	1100–1120
Термостойкость, °С	200
Твердость по шкале Мооса	6,5–7,0
Химическая устойчивость	Образцы выдержали воздействие раствора лимонной кислоты концентрацией 100 г/л в течение 24 ч

Согласованность глазурного покрытия, ангоба и керамической основы плитки обеспечивает высокую прочность сцепления в системе «глазурь–ангоб–керамический черепок».

Отмечается повышение температуры начала размягчения глазури и изменение фактуры поверхности от бархатистой до шероховатой с увеличением содержания диоксида титана в составе сырьевой композиции от 10 до 20 мас. %.

Для более детального изучения процесса формирования глазурного покрытия в процессе термообработки сырьевых композиций изучен фазовый состав и структура опытных образцов при температурах 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °С.

Интенсивность дифракционных максимумов кристаллических новообразований по мере увеличения температуры термообработки

приведена на рисунке 1.

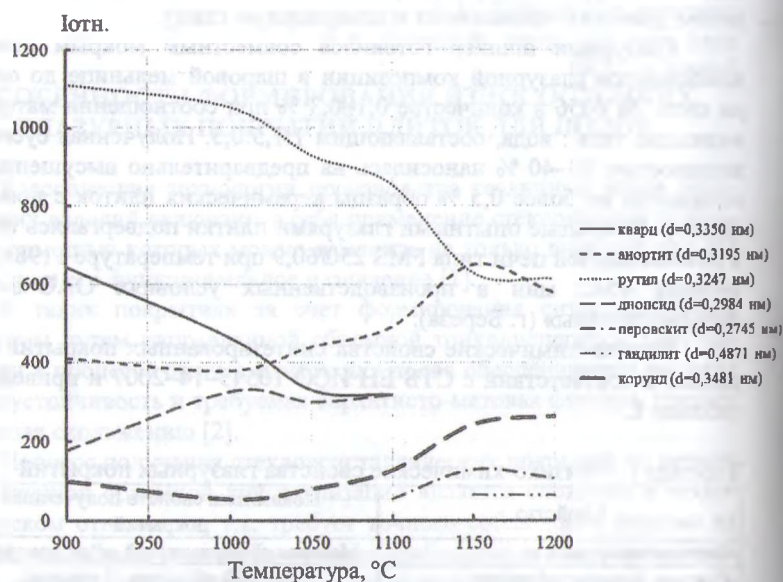


Рисунок 1 – Интенсивность дифракционных максимумов кристаллических фаз по мере увеличения температуры термообработки сырьевой композиции

Из рисунка 1 видно, что интенсивность дифракционных максимумов кварца ( $\text{SiO}_2$ ) снижается вплоть до полного их исчезновения при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о его полном растворении в расплаве.

Следует отметить, что интенсивность дифракционных максимумов рутила ( $\text{TiO}_2$ ) постепенно снижается, это объясняется его частичной перекристаллизацией с образованием гандилита ( $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ ) и перовскита ( $\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ ) при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

В интервале температур  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  регистрируется незначительный рост количества кристаллов диопсида ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ) и некоторое снижение интенсивности дифракционных максимумов корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), очевидно, происходит частичное растворение корунда в расплаве с образованием диопсида.

При более высоких температурах протекает обратный процесс, диопсид полностью растворяется в расплаве и при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  не идентифицируется, а количество корунда возрастает. Кроме того, наблюдается увеличение количества кристаллов анортита

( $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ) по мере повышения температуры от 900 до 1200 °С.

Следовательно, полуфриттованная глазурь представляет собой гетерофазную систему, включающую стекловидную матрицу с кристаллами глушащих фаз – анортита, рутила, корунда, гандилита и перовскита, а также газообразную фазу.

При исследовании опытных образцов с помощью ИК-спектроскопии выявлено наличие группировок типа  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{BO}_3]$ ,  $[\text{BO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$ .

Комплексное исследование, включающее использование методов рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, ИК-спектрометрии позволило выделить основные этапы формирования полуфриттованного глушеного покрытия:

- 1) 1000 °С – образование жидкой фазы, цементирующей частицы исходных шихтовых составляющих;
- 2) 1050–1150 °С – увеличение ее количества и оплавление частиц сырьевых материалов;
- 3) 1200 °С – формирования структуры стеклокристаллического покрытия с равномерным пространственным распределением кристаллических фаз.

Таким образом, установлено, что высокая износостойкость покрытий и требуемая бархатисто-матовая фактура обеспечивается рациональным сочетанием стекловидной и кристаллических фаз, причем последняя представлена кристаллами анортита, рутила, корунда, титанатов кальция и магния, каждый из которых вносит свой вклад в формирование структуры покрытия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая [и др.]; под ред. Г.В. Лисачука. – Х.:НТУ «ХПИ», 2008.

2 Оптимизация состава фриттованного компонента сырьевой композиции износостойких покрытий / И.А. Левицкий [и др.] // Стекло и керамика. – 2010. – № 9. – С. 29–32.

3 Ходаковская, Р.Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов / Р.Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978.

4 Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь, МПК7 С 03С 8/12 / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А.И. Позняк, Н.В. Шульгович; заявитель Бел. гос. технологич. ун-т. – № а 20101442; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.2012 // Афіцыйны бюл./Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 1. – С. 95–96.