

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук,
С.Е. Баранцева, ст.науч. сотр., канд.техн. наук,
Н.В. Мазура, ассист., канд. техн. наук,
О.Ю. Гвоздевич, студентка 5 курса (БГТУ, г. Минск)

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ МАТОВЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

Синтез износостойких глазурных покрытий для декорирования плиток для полов остается актуальной задачей керамического производства, поскольку они занимают значительный объем в общем выпуске строительных материалов на ОАО «Керамин» и ОАО «Береза-стройматериалы».

До недавнего времени эта продукция изготавливалась с применением для глазурирования импортируемых из Италии компостов (смесей отдозированных сырьевых материалов), что обеспечивало высокую износостойкость 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 с применением керамических пигментов. Сырьевые композиции являются полуфриттованными и содержат до 25% фритты.

Задачей настоящего исследования являлось проведение структурно-управляемого синтеза износостойких покрытий, обеспечивающего в процессе обжига формирование максимального количества кристаллических фаз, высокую износостойкость, 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.

В процессе выполнения исследований синтезированы 2 серии составов фритт 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 , отличающиеся, 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 $1450 \pm 20^\circ\text{C}$ 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 синтезированных глазурных фритт находились в интервале $(54,8-62,6) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, микротвердость составляла 7300–7450 МПа, что свидетельствует о высокой износостойкости стекловидной составляющей и, безусловно, оказывает положительное влияние на износостойкость синтезируемых полуфриттованных покрытий.

Структурно-фазовые превращения при термообработке фритт изучены в интервале температур $900-1200^\circ\text{C}$ с выдержкой при температурных экспозициях 900, 1000, 1100, 1150 и 1200°C в течение 20 мин. В этом интервале структурно-фазовые превращения характеризуются переходом из стеклообразного состояния в стеклокристаллическое с формированием интенсивно заглушенного покрытия белого цвета, что отмечается для обеих фритт. Переход в заглушенное состояние сопровождается фазовыми превращениями, представленными в таблице.

Таблица – Структурно-фазовые превращения при нагревании фритт

Температурная экспозиция	Диагностируемые кристаллические фазы	
	фритта 1	фритта 2
Исходная фритта	Рентгеноаморфна	Рентгеноаморфна
900°C , 20 мин	Диагностируется $\alpha\text{-SiO}_2$ в небольшом количестве	Диагностируется $\alpha\text{-SiO}_2$ в небольшом количестве
1000°C , 20 мин	Недостаточное глушение, диагностируются ZrSiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{ZrO}_{12}$, ZrO_2 (тетрагональный), ZrO_2 (ромбический), $\alpha\text{-SiO}_2$	Недостаточное глушение, диагностируются ZrSiO_4 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\alpha\text{-SiO}_2$
1100°C , 20 мин	Глушение усилилось, диагностируются ZrSiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{ZrO}_{12}$	Глушение усилилось, диагностируются ZrSiO_4 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\alpha\text{-SiO}_2$
1150°C , 20 мин	Заглушено полностью, диагностируется ZrSiO_4	Заглушено полностью, диагностируется ZrSiO_4 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
1200°C , 20 мин	Глушение высокой степени, диагностируется ZrSiO_4	Глушение высокой степени, диагностируется $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, ZrSiO_4

Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что процесс глушения фритты 1 отличается образованием ряда промежуточных фаз: $\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{ZrO}_{12}$, тетрагональный и ромбический ZrO_2 , в то время как процесс глушения фритты № 2 обуславливается формированием ZrSiO_4 и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, сохраняющимися до конца процесса глушения.

В состав сырьевых композиций для получения полуфриттованных покрытий наряду с фриттой вводились кварцевый песок марки ВС-020, пегматит чупинский КППИМ 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 глазурей применялся каолин просьяновский КН-83. С целью обеспечения требуемых показателей текучести глазурных суспензий применялся триполифосфат натрия, количество которого составляло 0,03-0,06 % (сверх 100 %).

Исследуемые сырьевые композиции подвергались совместному мокрому помолу в шаровой мельнице до остатка на контрольном сите № 0063 в количестве 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).

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

Блеск и белизна покрытий составляли 10-15 % и 83-89 % соответственно. ТКЛР синтезированных глазурей, измеренный на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20-400 °C составил $(67-72) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Поскольку его значения несколько ниже ТКЛР керамической основы, глазурное покрытие находится в состоянии сжатия, что предопределяет достаточно 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 по-

мощью дериватографа OD-102 фирмы «MOM» (Венгрия). Установлено, что в интервале температур 120–125°C эндоэффект связан с удалением физической влаги. При температуре 560°C отмечается эндотермический эффект, обусловленный разложением каолинита. Диссоциация карбонатов характеризуется двумя эндоэффектами: первым – при температуре 810–815°C, обусловленным разложением доломита и декарбонизацией $MgCO_3$ и вторым – при 860–865°C, обусловленным диссоциацией $CaCO_3$. Экзоэффект при 910–915°C 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 с использованием обеих фритт 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.

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 (циркосола либо циркобита).

Проведенные испытания глазурных покрытий в условиях промышленного производства ОАО «Керамин» на действующем технологическом оборудовании без изменения температурно-временных режимов обжига свидетельствуют о возможности внедрения разработанных рецептур импортозамещающих глазурных сырьевых смесей при обеспечении требуемых эксплуатационных свойств и декоративно-эстетических характеристик глазурных покрытий.