

УДК 666.635:666.295

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Шиманская А.Н., младший научный сотрудник
Прыбыльский А. Д., студент гр. 9, V курс
Научный руководитель: Левицкий И. А., д.т.н., профессор
Учреждение образования «Белорусский государственный
технологический университет»
г. Минск

В структуре производства строительных материалов Республики Беларусь керамическая плитка занимает второе место, уступая только цементу, доля ее производства составляет около 15 %. Следует отметить, что в последние годы наблюдается насыщение национального рынка керамической плитки, поскольку 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 выпускать продукцию, соответствующую требованиям мировых стандартов. В настоящее время в Республике Беларусь производство глазурованной керамической плитки для полов 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. Поэтому наряду с разнообразием дизайна глазурованных керамических плиток для полов, необходимо улучшать их физико-химические свойства, прежде всего, степень износостойкости, поскольку именно от истираемости глазурного покрытия зависит долговечность службы керамической плитки. Традиционно в составах износостойких глазурей плиток для полов применяется циркон. Так, на предприятиях Республики Беларусь в глазурные композиции вводится 10–11 %¹ этого дефицитного и дорогостоящего компонента. Однако в настоящее время многие зарубежные исследователи отмечают перспективность синтеза износостойких глазурей, отличающихся пониженным содержанием ZrO_2 , а также бесциркониевых покрытий. Кроме того, отмечается целесообразность использования в качестве глушителей диоксида титана и оксида цинка [1].

В связи с этим целью работы является разработка составов и установление закономерностей структуро- и фазообразования в процессе синтеза бесциркониевых износостойких глазурных покрытий керамических плиток для полов, обладающих требуемыми физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками.

В ходе анализа данных литературы выявлено, что в условиях скоростного обжига плиток для полов с целью направленной кристаллизации фаз с

¹ Здесь и далее по тексту, если не указано особо приведено массовое содержание, мас. %

высокой абразивной устойчивостью наиболее целесообразно синтезировать полуфриттованные глазури на основе четырехкомпонентной системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, подбирая пределы содержания сырьевых компонентов таким образом, чтобы соотношение оксидов MgO , CaO , Al_2O_3 и SiO_2 соответствовало области кристаллизации анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (твердость по Моосу – 6,0–6,5), муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (6,0) и шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ (8,0). В качестве основных сырьевых материалов для введения оксидов магния, кальция, алюминия и диоксида кремния рационально использовать полевой шпат, поскольку он отличается повышенным содержанием Al_2O_3 , а также наличием главного стеклообразующего оксида SiO_2 и оксидов щелочных металлов, являющихся сильными плавнями, кварцевый песок, доломит, волластонит и алюмоборосиликатную фритту [2]. В настоящем исследовании при синтезе глазурных покрытий в качестве глушителей использовались TiO_2 и ZnO . Выбор TiO_2 в качестве глушителя обусловлен следующими факторами. Во-первых, диоксид титана способен обеспечить высокую степень глушения глазурей за счет формирования ситаллоподобной структуры в результате катализации кристаллизации по всему объему покрытия, а также выделения из стекловидного расплава в виде рутила, титанатов кальция, магния и других соединений [3]. Как известно, именно стеклокристаллическая структура глазури обеспечивает высокие значения износостойкости. Кроме того, TiO_2 способен изменять состав основных кристаллических фаз, воздействуя на температурный интервал их образования и структуру продуктов кристаллизации [4]. К тому же диоксид титана в меньшей степени увеличивает вязкость стекловидного расплава по сравнению с другими глушителями [5]. Оксид цинка усиливает кристаллизационную способность глазурей, а также может выделяться из стекловидного расплава в виде ганита, виллемита, титанатов цинка и других кристаллических фаз.

Для приготовления глазурной суспензии использовались следующие сырьевые материалы, %: полевой шпат – 16,0–22,0; цинковые белила – 3,0–9,0; диоксид титана – 8,0–12,0 при постоянном содержании каолина, глинозема, доломита, волластонита, огнеупорной глины, кварцевого песка и фритты [2], общее количество которых составляло 65,0 %. В качестве электролита в состав глазурной суспензии вводился триполифосфат натрия.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) 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 (50 ± 1) % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамических плиток. Заглазурированные опытными составами образцы подвергались обжигу в печи FMS-2500 при температуре (1200 ± 5) °C в течение (50 ± 2) мин в ОАО «Керамин». Скорость подъема температуры, продолжительность выдержки при максимальной температуре, а также общее время обжига отвечали производственным параметрам.

Визуальная оценка покрытий показала, что синтезированные полуфрит-

тованные глазури характеризуются достаточно высокой степенью глушения, шелковисто-матовой фактурой поверхности, обеспечивающей противоскользящие свойства.

Для определения белизны и блеска глазурованных изделий применялся прибор ФБ-2 (Россия). В качестве эталона для определения блеска покрытия использовалась пластинка из увиолевого стекла, блеск которой равен 65 %. Для измерения белизны глазури в качестве эталона применялась баритовая пластинка, белизна которой составляет 99,6 %. Исследованиями установлено, что блеск синтезированных глазурных покрытий находится в интервале 16–65 %. Показатели белизны покрытий находятся на достаточно высоком уровне – 79–86 %, что указывает на образование фаз с повышенными значениями коэффициента преломления (относительно среднего показателя преломления стекла 1,48–1,58).

Микротвердость глазурных покрытий измерялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия) с автоматической обработкой данных. Высокие значения микротвердости образцов глазурей (5500–6900 МПа) и твердости по шкале Мооса (6,5) свидетельствуют о формировании покрытий с высокой устойчивостью к истиранию.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С. Согласованность в системе «глазурь – ангоб – керамический черепок», которая достигается благодаря близости значений ТКЛР синтезированных глазурей ($(58,5–68,4) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и керамической основы ($(70,0–75,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), позволила получить бездефектные изделия с термической стойкостью, составляющей 200 °С.

Поверхность абсолютно всех покрытий не имела каких-либо признаков повреждения после воздействия раствора № 3 в течение 6 ч (ГОСТ 27180–2001), это позволяет предполагать, что структура глазурей представлена химически устойчивыми кристаллическими фазами и стекловидной составляющей.

Изучение микроструктуры покрытий проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA3 с рентгено-спектральным микроанализатором EDX X-Max и приставкой фазового анализа EBSD HKL (Tescan, Чехия). Исследование поверхности глазури методом полуколичественного микрорентгеноспектрального анализа подтвердило, что покрытие представляет собой каркас из сросшихся хаотично направленных таблитчатых кристаллов анортита размером 10–50 мкм, между которыми встречаются прослойки стекловидной фазы, сrostки игольчатых кристаллов рутила – 10–30 мкм и октаэдрические новообразования ганита – менее 5 мкм.

Кроме того, в зависимости от состава в покрытиях идентифицируются следующие кристаллические фазы: корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), титанат магния ($2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$) и перовскит или титанат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$). Установлено, что при увеличении количества цинковых белил, введенных взамен диоксида титана в состав глазурной композиции, происходит снижение общего количе-

ства кристаллической фазы как на поверхности глазурного покрытия, так и в объеме при этом доля стекловидной фазы растет.

Это объясняется способностью оксида цинка образовывать легкоплавкие эвтектики с температурой плавления ниже 1000 °С. За счет этого происходит смещение температурного интервала кристаллизации глазури в низкотемпературную область. Так, процесс кристаллизации анортита в глазурной шихте, содержащей 10 % TiO_2 и 3 % ZnO , начинается при температуре 822,2 °С, а в глазури, включающей 8 % TiO_2 и 9 % ZnO , – 813,1 °С (рисунок). Необходимо отметить, что снижение микротвердости покрытий, повышение их ТКЛР, блеска и белизны, наблюдаемое при увеличении количества цинковых белил в глазурной композиции и снижении диоксида титана, обусловлены именно данной закономерностью.

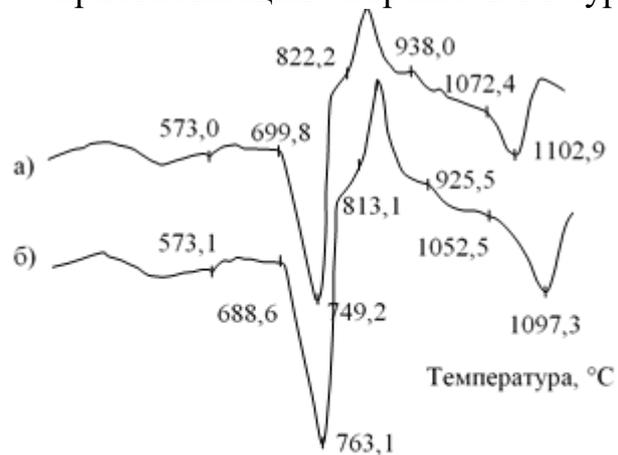


Рисунок – Кривые ДСК исследуемых глазурных шихт, отличающихся содержанием оксида цинка и диоксида титана: а) TiO_2 – 10 %, ZnO – 3 %; б) TiO_2 – 8 %, ZnO – 9 % ($\times 1000$)

Степень износостойкости покрытия оптимального состава составляет 3–4 (ГОСТ 27180–2001), что позволяет использовать керамическую плитку с данным покрытием во всех помещениях квартиры или дома, а также небольшого офиса. Таким образом, применение плиток для полов, декорированных разработанными составами глазурных композиций, увеличит срок эксплуатации плиток для полов за счет повышения их износостойкости.

Список литературы:

1. Casasola, R. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review / R. Casasola, J. M. Rincon, M. Romero // J. of Material Science. – 2012. – Vol. 47, iss. 2. – P. 553–582.
2. Пат. 15539 Республика Беларусь, МПК С 03С 8/12 (2006.01). Фриттованная составляющая глушеной глазури [Текст] / Левицкий И. А., Баранцева С. Е., Позняк А. И., Шульгович Н. В. ; заявитель и патентообладатель учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». – № а 20101442 ; заявл. 07.10.2010 ; опубл. 28.02.2012, официальный бюллетень № 2. – С. 101.
3. Бережной, А. И. Ситаллы и фотоситаллы / А. И. Бережной ; под ред. Н. А. Торопова. – М. : Машиностроение, 1966. – 348 с.
4. Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р. Я. Ходаковская. – М. : Химия, 1978. – 285 с.
5. Бобкова, Н. М. Влияние добавок диоксида титана на свойства глухих глазурей / Н. М. Бобкова, И. А. Левицкий, Р. Н. Милевская // Стекло и керамика. – 1983. – № 10. – С. 25–27.