

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF GLAZE COATINGS OBTAINING FOR FLOOR DECORATING TILES

И. А. Левицкий, А.Н. Шиманская

УО «Белорусский государственный технологический университет»

e-mail: keramika@bstu.unibel.by

Целью исследований является разработка составов и технологии получения ресурсосберегающих износостойких полуфриттованных цветных покрытий с использованием в качестве окрашивающих компонентов отходов обогащения руд и недефицитных материалов; установление основных закономерностей изменения физико-химических свойств и структуры глазурей изучаемой системы от состава; разработка технологических параметров получения глазури оптимального состава.

Замена дорогостоящих и дефицитных пигментов на красящие оксиды, содержащиеся в горных породах, делает сырые и полуфриттованные глазури более выгодными для применения их в производстве различных видов продукции.

Задача исследования состоит в проведении структурно-управляемого синтеза износостойких покрытий, обеспечивающего в процессе обжига формирование максимального количества кристаллических фаз, высокую износоустойчивость и требуемую бархатистоматовую фактуру. Одновременно решалась задача снижения количества фритты при рациональном сочетании ее с другими компонентами, что обеспечивает снижение топливно-энергетических затрат на процесс варки.

Синтез полуфриттованных глазурей осуществлялся на основе отходов магнитного обогащения железистых кварцитов Новоселковского месторождения (Республика Беларусь), которые по минералогическому составу представлены гнейсами, амфиболами, кварцитами и другими породами и минералами. В работе использовались отходы обогащения железистых кварцитов следующего усредненного химического состава, мас. %: SiO_2 – 53,66; Al_2O_3 – 6,18; CaO – 6,05; MgO – 3,88; Na_2O – 2,03; FeO – 27,57.

Сырьевая композиция для получения цветных полуфриттованных глазурей включала, мас. %: отходы обогащения железистых кварцитов – 40–47,5; доломит марки А группы 1 класса 4 (Республики Беларусь) – 7,5–15; специально синтезированную при выполнении данных исследований алюмоборосиликатную фритту ОРШ – 17,5–25. В качестве постоянных составляющих содержались технический глинозем ГК-2 (Россия), полевой шпат вишневогорский (Россия) и глина Гранитик-Веско (Украина), суммарное количество которых составило 25 %.

В качестве основы при синтезе полуфриттованных цветных глазурных покрытий приняты хвосты обогащения железистых кварцитов, с которыми вводятся основные стеклообразующие и красящие оксиды. Фритта и полевой шпат вводились с целью снижения температуры формирования стекловидного расплава, улучшения его разлива. Глинозем добавлялся с целью повышения микротвердости покрытия. Введение доломита предусматривало повышение кристаллизационной способности формируемого покрытия. Для суспензирования частиц и повышения реологических характеристик глазурного шликера добавлялась глина Гранитик-Веско.

Синтез фритты осуществлялся в системе $R_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-RO-TiO_2$ (где R_2O – Na_2O , K_2O ; RO – CaO , MgO). В качестве сырьевых компонентов, применяемых для варки фритты, использовались кварцевый песок ОВС–020–В, борная кислота марки Б, доломит марки А группы 1 класса 4, сода кальцинированная марки В, поташ марки А, циркобит марки МО и технический глинозем марки ГК–2.

Компоненты фритты высушивались до влажности не более 0,5 % и измельчались до величины зерен до 1 мм. Варка фритты осуществлялась при температуре 1480 ± 20 °С в фарфоровых тиглях в лабораторной газовой пламенной печи со скоростью подъема температуры 250 °С/ч до полного провара с последующей выработкой в воду с целью ее грануляции.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной композиции в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 – 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. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) керамической основы составлял $(65-70) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Покрытые опытными глазурями плитки подвергались обжигу в газопламенной печи поточно-конвейерной линии FMS-2500 при температуре 1153 ± 10 °С в течение 58 ± 5 мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Синтезированные полуфриттованные цветные покрытия обладали преимущественно красно-коричневой цветовой гаммой различных оттенков матовой фактуры.

Определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота) осуществлялось на спектрофотометре фирмы «PROSCAN» модели MC–122 с последующим расчетом, а цвет покрытий оценивался по 1000–цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева. Из полученных данных следует, что доминирующая длина волны исследуемых глазурей составляет 580 нм, что соответствует желтому цвету видимой части спектра. Чистота тона составляет 10 %.

Блеск покрытий определялся на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 с использованием в качестве эталона фиолетового стекла и составил 13–39 %.

ТКЛР синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DEL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–400 °С и составил $(53,93-62,41) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что предопределяет высокую термостойкость глазурного покрытия.

Микротвердость глазурных покрытий измерялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (ФРГ) с автоматической обработкой данных. Значения микротвердости глазурных покрытий составляли – 5213–8089 МПа, твердость по шкале Мооса – 7. Покрытия являются химически устойчивыми по отношению к раствору № 3 по ГОСТ 27180–2001. Термостойкость глазури составляет 150 °С. Степень истираемости – 3.

Рентгенограммы синтезированных глазурных покрытий снимались на установке «Brucker» (ФРГ) с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение CuK_{α}); детектор – счетчик Гейгера. Установлено, что фазовый состав полуфриттованных глазурных покрытий представлен анортитом, гематитом, магнетитом и маггемитом.

Количество окрашивающих фаз – гематита, магнетита и маггемита закономерно увеличивается с ростом содержания в глазурном покрытии отходов обогащения железистых кварцитов. Рациональное сочетание вышеуказанных кристаллических фаз обеспечивает высокие значения физико-механических свойств глазурных покрытий и, прежде всего износостойкости и микротвердости.

Микроструктура глазурных покрытий исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Микроструктура глазурных покрытий представлена многочисленными, плотно прилегающими друг к другу, кристаллическими образованиями с преимущественно призматическим и волокнистым габитусом. Размеры образований составляют от 3 до 10 мкм, более редки скопления кристаллов протяженностью 20–25 мкм. Участки, характерные стеклофазе, практически отсутствуют. На покрытиях оптимальных составов не установлено образование кратеров, наколов и других дефектов поверхности.

Проведенные испытания свидетельствуют о возможности внедрения разработанных рецептур глазурных сырьевых смесей при обеспечении требуемых эксплуатационных свойств и декоративно-эстетических характеристик покрытий. Исследования показали реальную возможность использования отходов обогащения железистых кварцитов для получения цветных глазурных покрытий. Это позволяет исключить из состава дорогостоящие жаростойкие пигменты, что обеспечит снижение себестоимости продукции на 30–35 %. Преимуществом синтезированных составов является также отсутствие в сырьевых композициях компонентов первого и второго классов опасности.