

УДК 666.295

О. В. Саввова¹, д.т.н., професор, проф. каф. (ORCID 0000-0001-6664-2274)

Я. О. Покроєва¹, аспірант (ORCID 0000-0003-0112-7436)

Г. К. Воронов¹, к.т.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0003-1205-8608)

О. І. Фесенко¹, к.т.н., ст. викл. каф. (ORCID 0000-0003-3888-9493)

О. В. Христин², к.т.н., ст. викл. каф. (ORCID 0000-0003-2190-1492)

В. В. Дейнека², к.т.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0002-5781-7092)

¹ Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова

² Національний університет цивільного захисту України, м. Харків

РОЗРОБКА ЗАХИСНОГО ЗНОСОСТІЙКОГО ПРОЗОРОГО СКЛОКРИСТАЛІЧНОГО ПОКРИТТЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНІТНОЇ ПЛИТКИ

Розроблено зносостійке прозоре склокристалічне покриття для захисту керамогранітної плитки із застосуванням вітчизняної сировини в умовах швидкісного випалу. Досягнення високої зносостійкості, механічної міцності та прозорості склокристалічних покриттів було реалізовано шляхом забезпечення високоміцної структури скломатеріалу з формуванням нанорозмірних та субмікронних кристалів прозорих у видимій частині спектру у об'ємі матеріалу та мікророзмірних кристалів з високою твердістю на поверхні покриття в умовах швидкісної термічної обробки шляхом спрямованої каталізованої кристалізації аморфної фази певного хімічного складу. Забезпечення вмісту мас. %: SiO_2 –51,9; Al_2O_3 –20,1; CaO –12,6 та каталізаторів кристалізації ZnO та CeO_2 у загальній кількості 4,0 мас. % дозволяє сформувати кристалічну фазу α -корунду в поверхневих шарах покриття з шорсткістю ≈ 3 мкм для забезпечення зносостійкості та легкості очищення та кристалізації анортитиз розміром кристалів $< 0,4$ мкм в об'ємі покриття для формування високоміцної прозорої структури. Формування ситалізованої структури склокристалічного покриття з шовковистою текстурою поверхні дозволяє забезпечити високі експлуатаційні властивості (EN ISO 10545): водопоглинання 0,07 %; межа міцності на згин, 58,97 Н/мм²; зносостійкість 4 ступінь (2100 обертів), термічна стійкість (T=20–150–20 °C) 10 циклів; стійкість до розтріскування (T=160 °C, P=500 кПа, 2 год.) більше двох циклів; морозостійкість (від 25 до –5 °C) більше 100 циклів; хімічна стійкість класи GLA, GHA, GA; стійкість до утворення плям 5 клас; тертя ковзанням, РTV суха поверхня – 59; волога поверхня – 29. Промислове виробництво керамогранітної плитки зі зносостійким прозорим склокристалічним покриттям на ПрАТ «ХПЗ» дозволяє вивести сучасних вітчизняних виробників керамічної продукції на новий конкурентоспроможний рівень.

Ключові слова: керамогранітна плитка, склокристалічне покриття, структура, зносостійкість, прозорість, корунд, анортит

1. Вступ

Інтенсифікація промислового будівельного виробництва та розвиток суміжних галузей науки і техніки зумовлюють необхідність розробки матеріалів, які характеризуються унікальними фізико-хімічними та біологічними властивостями [1]. Властивості таких матеріалів дозволяють використовувати керамічні вироби із склопокриттями в складних умовах експлуатації при одночасній дії декількох руйнуючих факторів (різких перепадів температури, агресивних середовищ, абразивного зносу, біологічної дії). З точки зору означених вимог експлуатації найбільш перспективними є склокристалічні покриття для керамічної плитки на основі вітчизняної сировини, які отримують в умовах швидкісного випалу за енерго- та ресурсозберігаючою технологією, у тому числі із застосуванням відходів виробництва [2, 3].

На сьогодні склокристалічні покриття ефективно застосовуються при реалізації однієї з сучасних технологій в керамічному виробництві – розробці кераміч-

ного граніту. Керамічний граніт відноситься до області високих технологій і являє собою нове покоління кераміки, що імітує природний камінь. При цьому, керамічний граніт стійкий до впливу слабо агресивних середовищ і за деякими експлуатаційними споживчими характеристиками перевершує натуральний камінь. Лідерами виробництва керамічної плитки в Україні є ПрАТ «Харківський плитковий завод» (м. Харків), ТОВ «Атем» (м. Київ) «Cersanit Invest» (Житомирська обл.) та ПрАТ «Інтеркерама» (Дніпропетровська обл.), сукупна частка яких становить більше 90 % від загального обсягу виробленої плитки [4]. Однак, зростаючі вимоги щодо забезпечення високих експлуатаційних і естетико-декоративних характеристик керамічних плиток спрямовують виробників на розробку нових універсальних склокристалічних покриттів по кераміці з одночасним забезпеченням комплексу таких важкосумісних властивостей як прозорість, матовість та зносостійкість.

Таким чином, існує нагальна проблема забезпечення конкурентної здатності вітчизняного керамічного граніту шляхом розробки зносостійкого прозорого склокристалічного покриття в умовах швидкісного випалу.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Для отримання швидкісним одноразовим випалом зносостійких керамічних плиток для підлог з високими фізико-хімічними властивостями і декоративно-естетичними характеристиками широко застосовують фритовані цирконійвмісні або напівфритовані склокристалічні покриття з матовою фактурою [5], чи з вмістом тугоплавких кристалічних фаз [6, 7].

Проведений авторами [8] детальний аналіз глушених полив дозволив встановити наступні обмеження при їх застосування при одержанні зносостійких склокристалічних покриттів по кераміці.

Так, відома напівфритована глушена полива складу, мас. %: $\text{SiO}_2=50,2-60,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3=12,4-17,0$; $\text{B}_2\text{O}_3=4,0-9,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,1-2,5$; $\text{CaO}=12,0-22,0$; $\text{MgO}=0,3-2,4$; $\text{Na}_2\text{O}=0,8-5,5$; $\text{K}_2\text{O}=0,5-3,0$ відрізняється обмеженою колірною палітрою (від білого до кремового кольору), розширення якої можливо лише при використанні значної кількості вартісних пігментів. Поряд з цим значний вміст в композиції покриття борокальцієвої фрити (до 32 мас. %) збільшує паливно-енергетичні витрати при синтезі фрити і, відповідно, виробництві продукції. Крім цього, високий вміст CaO в складі глазури (до 22 мас. %) навіть при високій світлорозсіюючій здатності за рахунок утворення легкоплавкої натрій боросилікатної склофази, позначається на зниженні блиску і зниженні зносостійкості покриття.

Відома забарвлена глушена полива складу, мас. %: $\text{SiO}_2=39,11$; $\text{Al}_2\text{O}_3=12,53$; $\text{B}_2\text{O}_3=8,91$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=21,58$; $\text{FeO}=7,31$; $\text{CaO}=0,74$; $\text{MgO}=4,12$; $\text{Na}_2\text{O}=3,85$; $\text{K}_2\text{O}=1,97$; $\text{TiO}_2=0,17$. Недоліком глазури є нестабільність кольору покриття за рахунок коливання співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в залежності від окислювально-відновного потенціалу в печі при випалюванні, а також мінливість складу забарвлюючої добавки – відходу відпрацьованих каталізаторів. Вміст фрити у сировинній композиції вищевказаної поливи складає 35 мас. %, а кількість B_2O_3 у фритованій складовій – зменшено до 22,7 мас. %, що пов'язано із застосуванням значної кількості дефіцитного борвмісного компонента. Співвідношення оксидів у вищевказаній глазури передбачає утворення значної кількості склоподібної фази, що, призводить до зниження її зносостійкості.

Полива, що містить, мас. %: $\text{SiO}_2=46,70-50,23$; $\text{Al}_2\text{O}_3=5,79-11,25$; $\text{B}_2\text{O}_3=10,86-14,21$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,1-0,4$; $\text{CaO}=5,21-10,1$; $\text{MgO}=0,41-2,25$; $\text{Na}_2\text{O}=1,45-4,02$; $\text{K}_2\text{O}=3,62-8,10$; $\text{ZnO}=2,48-7,60$; $\text{ZrO}_2=8,1-9,98$; $\text{TiO}_2=0,11-0,60$, характеризується високим ($70,5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР), який не узгоджується з ТКЛР керамічної основи, що призводить до зниження термостійкості і ослаблення міцності зчеплення «глазур-керамічний черепок».

Склад забарвленої глазури, що містить, мас. %: $\text{SiO}_2=41,0-54,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3=5,0-12,0$; $\text{B}_2\text{O}_3=10,0-18,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,5-1,5$; $\text{CaO}=3,0-12,0$; $\text{MgO}=0,1-3,0$; $\text{Na}_2\text{O}=0,5-1,4$; $\text{K}_2\text{O}=1,0-8,0$; $\text{ZnO}=7,7-18,0$; $\text{ZrO}_2=3,0-7,9$; $\text{TiO}_2=0,1-1,0$; відрізняється високим вмістом оксиду цинку ($7,7-18,0$ мас. %), який є достатньо вартісним компонентом. Крім цього, значний вміст тугоплавкого діоксиду цирконію ($7,9$ мас. %) і відповідно висока температура розтікання ($953 \text{ }^\circ\text{C}$) підвищують температуру випалу глазури. Також відома забарвлена глазур, що містить, мас. %: $\text{SiO}_2=41,0-54,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3=5,0-12,0$; $\text{B}_2\text{O}_3=10,0-18,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,1-1,5$; $\text{CaO}=3,0-12,0$; $\text{MgO}=3,1-8,0$; $\text{Na}_2\text{O}=1,5-4,6$; $\text{K}_2\text{O}=3,0-8,0$; $\text{ZnO}=3,0-7,6$; $\text{ZrO}_2=3,0-7,9$; $\text{TiO}_2=0,1-0,6$ та пігмент $5,1-10,0$. В якості пігменту використовували базальт, наступного хімічного складу, мас. %: $\text{SiO}_2=42,0-54,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3=17,0-21,0$; $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})=11,0-18,0$; $\text{CaO}=8,5-12,5$; $\text{MgO}=2,0-6,5$. Для вказаної забарвленої глазури характерним є вміст діоксиду цирконію в кількості до $7,9$ мас. %, який вимагає дотримання жорстких температурно-часових параметрів варіння фрити ($T=1410 \text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою 270 хв.), що суттєво збільшує паливно-енергетичні витрати при її синтезі, а підвищена температура розтікання викликає збільшення температури випалу виробів, що також негативно позначається на їх собівартості. Високий вміст B_2O_3 до 18 мас. % підвищує вартість полив. Дана глазур є фритованою, що виключає можливість її використання при виробництві плиток для підлоги через недостатні показники мікротвердості та зносостійкості. Зниження вказаних показників пов'язано зі значним вмістом склоподібної фази у структурі покриття, яка утворюється в процесі його формування.

На сьогодні при одержанні зносостійких глазурей застосування діоксиду цирконію обмежується його дефіцитністю та вартістю. Як альтернатива в якості глушника можуть бути обрані діоксид титану та цинкові білила. Діоксид титану здатний змінювати склад і концентрацію основних кристалічних фаз, впливаючи на температурний інтервал формування та структуру продуктів кристалізації [9].

Для забезпечення високих показників мікротвердості та зносостійкості й розширення колірною діапазону полив за рахунок використання природного базальту, який вміщує достатню для надання забарвлення кількість оксидів заліза, авторами [5] була розроблена безцирконієва напівфритована полива, яка включає мас. %: $\text{SiO}_2=41,93-43,54$; $\text{TiO}_2=1,36-1,55$; $\text{Al}_2\text{O}_3=19,20-21,19$; $\text{B}_2\text{O}_3=1,13-1,35$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=6,73-7,73$; $\text{MgO}=7,09-8,02$; $\text{CaO}=11,11-12,67$; $\text{ZnO}=3,00-3,47$; $\text{K}_2\text{O}=1,17-1,68$; $\text{Na}_2\text{O}=1,92-2,09$; $\text{MnO}_2=0,5-1,5$. Вище зазначене співвідношення компонентів напівфритованої глушеної глазури з додатковим змістом піролюзита дозволить стабілізувати валентний стан заліза у формі Fe_2O_3 , а відсутність діоксиду цирконію дозволить інтенсифікувати процес глазурутворення за рахунок зниження температури її розтікання. Крім цього, проєктовані кристалічні фази (корунд α - Al_2O_3 ; магнетит Fe_3O_4 ; гематит Fe_2O_3 ; анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), забезпечують підвищену мікротвердість (9240 МПа) і зносостійкість покриття ($3-4$ ступінь) та знижують температуру розтікання глазури $860 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

При одержанні зносостійких глазурей вибір діоксиду титану обґрунтовується авторами [9] з точки зору його здатності забезпечувати високу ступінь глушіння покриття за рахунок формування ситалоподібної структури глазурі у результаті утворення центрів кристалізації у всьому об'ємі покриття, а також кристалізації зі склоподібного розплаву у вигляді титанатів кальцію, магнію тощо. Саме формування ситалоподібної структура глазурі забезпечує матову фактуру покриття та високі значення зносостійкості. До того ж діоксин титану менше впливає на в'язкість склорозплаву у порівнянні з іншими глушниками. Окрім цього, у складі покриттів діоксид титану забезпечує фотоіндуковане знищення патогенних бактерій і вірусів на їх поверхні в умовах дії «м'якого» ультрафіолетового випромінювання, а також забезпечує самоочищення поверхні керамічної плитки [10].

Оксид цинку виконує декілька функцій в глазурі: є глушником і, в певних умовах, плавнем покращує деякі фізико-хімічні та технологічні властивості глазурного покриття. Він, як каталізатор, підсилює кристалізаційну здатність глазурі і може кристалізуватися із склоподібного розплаву у вигляді ганіту, вільеміту, титанатів цинку тощо. Відомо, що саме кристалізація титанатів цинку у структурі склокристалічних покриттів дозволяє забезпечити їх антибактеріальні властивості [11].

Авторами [9] отримані зносостійкі глазурі для керамограніту на основі титановмісних фрит. Встановлена можливість регулювання забарвлення фритованих глазурей шляхом введення визначеної кількості лужних металів. Тип фаз, які кристалізуються пов'язаний зі ступенем кислотності розплаву K . Встановлено, що при забезпеченні коефіцієнту кислотності $K=1,7-2,0$ у складі глазурей формується кристалічна фаза анатазу, яка дозволяє забезпечити білий колір покриття. Сформована структура та фазовий склад глазурних покриттів дозволили забезпечити високу ступінь термостійкості (1750–1750 °C) та 3-тю ступінь зносостійкості. Застосування оксиду титану при одержанні зносостійких глазурних покриттів суттєво підвищує вартість покриття. Зважаючи на зростаючі вимоги щодо підвищення зносостійкості керамогранітної плитки, яка використовується в місцях з високою прохідністю, необхідною є розробка глазурних покриттів з 4-м з ступенем зносостійкості за енерго- та ресурсозберігаючою технологіями, зокрема на основі вітчизняної сировини [12].

Таким чином, не вирішеною частиною розглянутої проблеми є створення нового типу зносостійкого прозорого склокристалічного покриття для захисту керамогранітної плитки із урахуванням аспектів енерго- та ресурсозбереження в технології тугоплавких, неметалевих та силікатних матеріалів.

3. Мета та задачі дослідження

Метою дослідження є розробка зносостійкого прозорого склокристалічного покриття для захисту керамогранітної плитки із застосуванням вітчизняної сировини в умовах швидкісного випалу.

Для досягнення поставленої мети потребували вирішення наступні завдання:

1. Розробити методологічні принципи одержання зносостійких прозорих склокристалічних покриттів для керамограніту.

2. Обрати технологічні параметри нанесення та термічної обробки склокристалічного покриття для керамограніту.

3. Дослідити формування структури та експлуатаційні властивості склокристалічного покриття для керамограніту та оцінити конкурентну здатність одержаних виробів.

4. Розробка методологічних принципів одержання зносостійких прозорих склокристалічних покриттів для керамограніту

Як основу для одержання зносостійкого протекторного покриття для керамічної плитки було обрано фрити, яку було синтезовано на основі системи $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--BaO--ZnO--TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ із загальним вмістом компонентів (мас. %): $\text{SiO}_2=51,4\text{--}51,9$; $\text{Al}_2\text{O}_3=19,1\text{--}20,6$; $\text{K}_2\text{O}=4,7\text{--}5,2$; $\text{Na}_2\text{O}=4,2\text{--}4,6$; $\text{CaO}=12,4\text{--}12,9$; $\text{ZnO}=3,0\text{--}3,5$; $\text{TiO}_2=0,5\text{--}1$; $\text{BaO}=0,70\text{--}0,95$; $\text{B}_2\text{O}_3=0,2\text{--}0,7$; $\text{CeO}_2=0,05\text{--}0,1$.

Технологічні процеси варки фрити, одержання глазурного шлікеру, нанесення та випалу покриттів здійснювали в виробничих умовах ПрАТ «Харківський плитковий завод» (ПрАТ «ХПЗ») за затвердженими паспортами.

Варку фрит здійснювали в плавильній печі безперервної дії модель ВКТ112 з нерухомим подом та максимальною температурою $T_{\text{макс}}=1470$ °С. Грануляцію проводили за мокрим методом.

Приготування глазурного шлікеру здійснювали в кульових млинах мокрого помелу періодичної дії тип ТМНР-24. Співвідношення матеріалів до млинних тіл і води – 1:1,8:0,4, відповідно.

Нанесення шлікеру глазури на керамічний черепок проводили методом обливу. Сушку плиток здійснювали в одноярусних горизонтальних сушарках моделі JMS/8,4 при температурі 310 °С.

Випал проводили у швидкісних одноканальних роликівих печах моделі FMS 250/102,9 з максимальною температурою 1210 °С.

Дослідження складу та структури синтезованих покриттів проводили методами рентгенофлуорисцентного (спектрометр-аналізатор «СПРУТ»), рентгенофазового (дериватограф «ДРОН-3») та петрографічного аналізу (шліфи глазурного покриття, оптичний мікроскоп NU-2E). Мікрорельєф поверхні вивчали за допомогою профілографа типу Surtronic 3+ profilometer згідно ГОСТ 2789-73, за профілографами визначали середнє арифметичне абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини (R_a).

Експлуатаційні властивості дослідних зразків визначали у відповідності до вимог EN ISO 10545. Термічну стійкість та морозостійкість визначали за кількістю циклів нагріву і охолодження, в інтервалі температур 20–150 °С та –5–25 °С, яку витримує матеріал до руйнування. Стійкість до розтріскування визначали за кількістю циклів витримки матеріалу при температурі 160 °С та тиску 500 кПа протягом 2-х годин без змін лицьової поверхні. Тертя ковзанням визначали за допомогою тестеру опору ковзанню маятника (Monro) з використанням стандартного гумового повзунка Slider 96 при довжині ковзання в 124 ± 1 мм.

Отже, вибір високо кальцієвих натрій алюмосилікатних фрит, які модифіковано оксидами цинку та бору, базувався на їх здатності до утворення областей незмішуваності та кристалізації кристалічних фаз з показниками твердості за Моосом 7,5–9,0 одиниць. Значний вміст СаО може привести до розкльовання фрити та забезпечити матовість покриття. При використанні в потрібних пропорціях (5–10 мол. %) оксид кальцію підвищує міцність на вигин та адгезію глазури до керамічної основи.

Для підвищення мікротвердості та зносостійкості поряд з оксидом кальцію було введено оксиди цинку та титану, які є каталізаторами кристалізації за рахунок забезпечення процесів фазового розділення (ліквації), а також сприяють кристалізації алюмінатів та силікатів, які зміцнюють покриття.

Введення оксиду церію сприятиме забезпеченню протікання зародкоутворення та утворення кристалічних фаз в області нижчих температур, а також дозволить забезпечити прозорість склокристалічних матеріалів.

Введення оксиду барію до складу фрити, який є флюсом і сприяє розкльованню фрити, дозволить сформувати низькотемпературну фазу триклинного анортиту та тверді розчини на його основі. Це пов'язано з тим, що на відміну від високотемпературних фаз (гексагональних) для яких є притаманними модифікаційні переходи, низькотемпературні форми сприяють підвищенню міцності матеріалу [11].

Головною ідеєю досягнення високої зносостійкості, механічної міцності та прозорості склокристалічних покриттів є забезпечення високоміцної структури скломатеріалу з формуванням: в об'ємі матеріалів нано- та субмікронних кристалів прозорих у видимій частині спектру та на поверхні покриття мікророзмірних кристалів з високою твердістю, в умовах швидкісної термічної обробки шляхом спрямованої каталізованої кристалізації аморфної фази певного хімічного складу.

5. Вибір технологічних параметрів одержання протекторного глазурного покриття для керамограніту

Для реалізації принципів сучасних енерго- та ресурсозберігаючих технологічних процесів у виробництві керамограніту та керамічної плитки було передбачено комплекс заходів:

- максимально можливе використання вітчизняної природної комплексної сировини;
- проектування складів фрит зі зниженою температурою варки;
- застосування однократного швидкісного випалу (510 хвилин при максимальній температурі).

Виходячи із вищенаведених заходів було обрано наступний шихтовий склад глазурей (мас. %): висококальцієві натрійалюмосилікатні фрити 55–58; глина Андріївська «Пріма» 5–7; нефелін ZPN 05093MS 29–32; доломіт 5–6; цинкові білила 1–3; триполіфосфат натрію 0,1–0,15; КМЦ CARBOCEL ST/25-PT 0,10–0,25; натрію хлорид – 0,10–0,25; розрівнювач ZLD 04978 LM 0,01–0,05.

Дослідження впливу часу помелу на технологічні властивості глазурних шлікерів дозволило визначити оптимальне його значення для одержання необхідних властивостей шлікеру, а саме: залишок на ситі № 0045 – 0,5–0,7 %; щільність – 1,69–1,70 г/см³, текучість 30–40 сек.

6. Дослідження структури та експлуатаційних властивостей склокристалічного покриття для керамограніту

Результати рентгенофлуорисцентного та петрографічного аналізу дозволили встановити, що характерною особливістю синтезованого покриття, яке характеризується вмістом основних компонентів мас. %: SiO₂–51,9, Al₂O₃–20,1, CaO–12,6 та каталізаторів кристалізації TiO₂, ZnO та CeO₂ у загальній кількості 4,0 мас. %, є наявність значної кількості кристалічної фази α-корунду в приповерхневих шарах глазурі, як результат поверхневої кристалізації. Це може бути обумовлено більш тривалим існуванням меж розділу фаз при порівнянні з глибинними шарами, де розділення фаз перестає існувати ще до кінця випалу внаслідок процесів спікання складових та видалення газової фази.

Забезпечення показнику шорсткості $R_a=3$ мкм для розробленого протекторного покриття характеризує його здатність до формування шовковистої матової текстури та визначає його протидію ковзанню (табл. 1).

Табл. 1. Експлуатаційні властивості розробленого зносостійкого прозорого склокристалічного покриття

Показник		Значення параметрів згідно EN ISO 10545	Фактичне значення параметрів
Водопоглинання (Eb), %		≤0,5	0,07
Межа міцності на згин, Н/мм ²		≥35,0	58,97
Руйнівне навантаження, Н		≥1300	3087,8
Зносостійкість	ступінь зносостійкості	–	4
	кількість обертів, од.	–	2100
Термічна стійкість, цикли		≥10	10
Стійкість до розтріскування, цикли		>1	>2
Морозостійкість, цикли		≥100	>100
Хімічна стійкість, клас	кислоти низької концентрації	–	GLA
	кислоти сильної концентрації		GHA
	побутові хімікати		GA
Стійкість до утворення плям, клас		≥3	5
Тертя ковзанням (PTV), мм	суха поверхня	>36	59
	волога поверхня	>25	29

Важливим показником одночасного забезпечення міцності склокристалічного покриття в об'ємі та його прозорість у видимій частині спектру є кристалізація кристалічної фази анортиту, яка характеризується показником заломлення (1,58) близьким до показнику заломлення склофази.

Забезпечення прозорості у видимій частині спектру з показником світлопроникності близько 70 % в об'ємі покриття дозволяє теоретично можливість формування нанорозмірної структури покриття з розміром кристалічної фази анортиту менше 0,4 мкм.

Наявність кристалічної фази з твердістю за Моосом 9 на поверхні склокристалічного покриття забезпечує 4 ступінь зносостійкості розробленого покриття (табл. 1).

7. Обговорення результатів розробки зносостійкого прозорого склокристалічного покриття

Результатом роботи є отримання зносостійкого прозорого склокристалічного покриття для захисту керамогранітної плитки із вітчизняної сировини в умовах швидкісного випалу. Проаналізовано способи одержання та склади відомих зносостійких глазурей для керамічної плитки та встановлено їх низьку мікротвердість і зносостійкість, що пов'язано зі значними вмістом склоподібної фази, що утворюється в процесі формування покриття. Визначено, що застосування при одержанні зносостійких глазурей каталізаторів кристалізації діоксиду титану та оксиду цинку дозволяють забезпечувати формування ситалоподібної структура глазури, що створює передумови для забезпечення високих механічних властивостей, зокрема, зносостійкості, та за необхідності здатності до самоочищення поверхні керамічної плитки та її антибактеріальні властивості.

В порівнянні з існуючими склокристалічними покриттями по кераміці розроблені одночасно забезпечують комплекс таких важкосумісних властивостей як прозорість, матовість та зносостійкість. Забезпечення поверхневої кристалізації α-корунду, формування ситалоподібної структура глазури забезпечує матову фактуру покриття та високі значення зносостійкості, що дозволяє використовувати

керамічну плитку з даним склокристалічним покриттям на ділянках з підвищеною прохідністю. Перевагою отриманого покриття є збільшення сили тертя шорсткої поверхні, що зменшує ризик падіння та отримання травм та його здатність до легкого очищення. Забезпечення прозорості у видимій частині спектру в об'ємі покриття визначає його високі естетико-декоративні характеристики та конкурентну здатність на ринку керамічного граніту.

Однак, при дослідженні сучасних ресурсозберігаючих технологічних процесів, де використанні відходи як вихідна сировина або добавка існує низка питань, що стосуються стабільності показників відходу за хімічним і речовинним складом, екології, а також технологія їх застосування вимагає вивчення сумісності добавок між собою і всебічної оцінки їх впливу на властивості отриманого цільового продукту. Тому, обов'язково необхідно контролювати хімічний і речовинний склад та кількість використаних відходів, а також враховувати, що кожен вид комплексної сировини має свою певну економічну і технічну сферу застосування.

Надалі, представляє інтерес також подальше дослідження покриттів до складу яких входить діоксид титану, який забезпечує фотоіндуковане знищення патогенних бактерій і вірусів на їх поверхні в умовах дії «м'якого» ультрафіолетового випромінювання, а також можливе самоочищення поверхні керамічної плитки.

Таким чином, обрані сучасні енерго- та ресурсозберігаючі технологічні параметри синтезу при виробництві розробленого продукту – максимально використання вітчизняної природної комплексної сировини, знижена температура варки та застосування однократного швидкісного випалу дає можливість говорити про високу конкурентну здатність розробленого склокристалічного покриття для керамограніту, що також визначається його високими естетико-декоративними характеристиками: різноманітна колірна гама, імітації різних фактур (камінь, дерево, цемент). Саме керамограніт виробництва ПрАТ «ХПЗ» користується високим попитом на ринку керамічної плитки Східної Європи завдяки оптимальному співвідношенню ціни та якості товару.

8. Висновки

1. Розроблено методологічні принципи одержання зносостійких прозорих склокристалічних покриттів для керамограніту та основні положення щодо формування високоміцної прозорої структури скломатеріалу та зносостійкої поверхні покриття за рахунок протікання процесу об'ємної та поверхневої кристалізації покриття в умовах швидкісної термічної обробки. Обґрунтовано вибір складів високо кальцієвих натрій алюмосилікатних фрит, які модифіковано оксидами цинку, церію та бору для розробки зносостійких прозорих склокристалічних покриттів для керамограніту.

2. Обрано оптимальні технологічні параметри одержання протекторного склокристалічного покриття для керамограніту при максимально можливому використанні вітчизняної природної комплексної сировини:

- варка спроектованого складів фрит зі зниженою температурою ($T_{\text{макс}}=1470\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- помел глазури при співвідношення матеріалів, до млинних тіл і води (1:1,8:0,4);
- визначено оптимальне значення на технологічні властивості глазури часу помелу, для одержання необхідних властивостей шлікеру – залишок на ситі № 0045 – 0,5–0,7 %; щільність – 1,69–1,70 г/см³, текучість 30–40 с;
- сушка плиток при температурі ($T_{\text{макс}}=310\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- випал плиток, більш енергозберігаючий однократний швидкий (впродовж 510 хв. при $T_{\text{макс}}=1210\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Обрані технологічні параметри синтезу дозволяють створити захисне покриття високої зносостійкості, механічної міцності та прозорості, що реалізовано шляхом забезпечення високоміцної структури скломатеріалу з формуванням нанорозмірних та субмікронних кристалів прозорих у видимій частині спектру у об'ємі матеріалу та мікророзмірних кристалів з високою твердістю на поверхні покриття при спрямованій каталізованій кристалізації аморфної фази певного хімічного складу.

3. Дослідження формування структури розробленого склокристалічного покриття дозволило встановити, що наявність у складі фрити в мас. %: SiO_2 –51,9, Al_2O_3 –20,1, CaO –12,6 та каталізаторів кристалізації TiO_2 , ZnO та CeO_2 у загальній кількості 4,0 мас. %, дозволяє забезпечити одночасне формування ситалізованої структури покриття з його поверхневою кристалізацією. Одночасне забезпечення шорсткості ($R_a=3$ мкм) розробленого склокристалічного покриття, його прозорості в об'ємі у видимій частині спектру (світлопроникність $\approx 70\%$) за рахунок наявності кристалічної фази анортиту в об'ємі та кристалічної фази α -корунду в поверхневих шарах покриття визначає високу зносостійкість (4 ступінь), легкість очищення та анти ковзкість керамограніту. Забезпечення високих експлуатаційних характеристик (EN ISO 10545) розробленого склокристалічного покриття для керамограніту (водопоглинання 0,07 %; межа міцності на згин 58,97 Н/мм²; зносостійкість 4 ступінь, термічна стійкість 10 циклів; стійкість до розтріскування більше двох циклів; морозостійкість більше 100 циклів; хімічна стійкість класи: GLA, GHA та GA; стійкість до утворення плям 5 клас; тертя ковзанням: суха поверхня – 59; волога поверхня – 29) технологія якого реалізується з урахуванням аспектів енерго- та ресурсозбереження, дозволяє використовувати керамічну плитку на ділянках з підвищеною прохідністю (аеропорти, метро, залізничні вокзали тощо). Впровадження зносостійкого прозорого склокристалічного покриття при виробництві керамограніту на ПрАТ «ХПЗ» дозволяє забезпечити ринок будівельної кераміки інноваційним матеріалом та підвищити конкурентну спроможність вітчизняних виробників на світовому ринку.

Література

1. Casasola R., Rincon J. Ma., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review. *Journal of Material Science*. 2012. Vol. 47. P. 553–582. doi: 10.1007/s10853-011-5981-y
2. Barrachina E., Esquinas M., Llop J. Development of a glass-ceramic glaze formulated from industrial residues to improve the mechanical properties of the porcelain stoneware tiles. *Materials Letters*. 2018. Vol. 220. P. 226–228. doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.023
3. He M., Lu H., Yu X. Sintering and crystallization behaviour of nanostructured glass-ceramic glazes derived from industrial solid wastes. *European Journal of Glass Science and Technology Part A*. 2011. Vol. 52. № 5. P. 169–174. URL: <https://www.ingentaconnect.com/content/sgt/gta/2011/00000052/00000005/art00004>
4. EU4 Business. Green paper – systemic review of the quality of state regulation of the market of ceramic tiles and slabs. URL: <https://eu4business.org.ua/en/useful-materials/green-paper-systemic-review-of-the-quality-of-state-regulation-of-the-market-of-ceramic-tiles-and/> (date of application: 28.05.2021)
5. Shimanskaya A. N., Levitskii I. A. Formation particularities of titanium-containing glaze coatings for floor tiles. *Glass and Ceramics*. 2017. Vol. 73. № 3. P. 94–99. doi: 10.1007/s10717-016-9833-8

6. Kuchumova I. D., Cherkasova N. Yu., Batraev I. S. Wear-Resistant Fe-Based Metallic Glass- Al_2O_3 Composite Coatings Produced by Detonation Spraying. *JTherm Spray Tech.* 2022. Vol. 31. P. 1355–1365. doi: 10.1007/s11666-021-01299-4

7. Yu Y., Su H., Guan K. Compound reinforcement of glaze wear resistance by prestress and second grain phase. *RSCAdvances.* 2019. Vol. 9. № 43. P. 24951–24962. doi: 10.1039/C9RA04279B

8. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь: МПК7 С 03С 8/12. № а20101442; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.2012, Бюл. № 1.

9. Han Y., Pan F., Tang J., Zhou C. A novel wear resistant glass-ceramic coating material. *Materials Science Forum.* 2011. Vol. 686. P. 521–527. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.686.521

10. Savvova O. V., Bragina L. L. Use of titanium dioxide for the development of antibacterial glass enamel coatings. *Glass and Ceramics.* 2011. Vol. 67. № 5. P. 184–186. doi: 10.1007/s10717-010-9258-8

11. Savvova O.V. Effect of zinc and tin oxides on the bactericidal properties of glass enamel coatings. *Glass and Ceramics.* 2014. Vol. 71. № 7. P. 254–257. doi: 10.1007/s10717-014-9663-5

12. Ataiwi A. H., Mahmood I. A., Mohammed Al-Sabea J. H. Wear Resistance of a New Glass Ceramic Coating. *Eng. &Tech. Journal.* 2014. Vol. 32. № 6, Part (A). P. 1472–1484. URL: <https://www.iasj.net/iasj/download/77377722893b7fa4>

O. Savvova¹, DSc, Professor, Professor of the Department

Y. Pokroeva¹, Graduate Student

H. Voronov¹, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

O. Fesenko¹, PhD, Assistant Professor of the Department

O. Khrystych², PhD, Associate Professor of the Department

V. Deineka², PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

¹*O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine*

²*National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

DEVELOPMENT OF PROTECTIVE WEAR RESISTANT TRANSPARENT GLASS-CERAMIC COATING FOR PORCELAIN TILES

A protective wear-resistant transparent glass-ceramic coating has been developed for porcelain stoneware tiles using domestic raw materials under high-speed firing conditions. Achievement of high wear resistance, mechanical strength and transparency of glass-ceramic coatings was realized due to the provision of a high-strength structure of glass material with the formation of nanosized and submicron crystals transparent in the visible part of the spectrum in the bulk of the material and micro-sized crystals with high hardness on the coating surface during crystallization of the amorphous phase of a certain chemical composition. The presence in the composition of the main components, wt. %: SiO_2 –51,9; Al_2O_3 20,1; CaO –12,6 and ZnO and CeO_2 as crystallization catalysts in a total amount of 4,0 wt. % allows in the near-surface layers of the coating with a roughness of $\approx 3 \mu\text{m}$ to form a crystalline phase – α -corundum in order to ensure wear resistance and easy-cleaning effect, as well as to ensure the crystallization of anorthite in the volume of the coating with a crystal size of $< 0,4 \mu\text{m}$ for the formation of a high-strength transparent structure. The formation of a sitalized structure of a glass-ceramic coating with a silky surface texture ensures high performance properties (EN ISO 10545): water absorption 0.07 %; ultimate bending strength, 58.97 N/mm²; wear resistance grade 4 (2100 revolutions), thermal resistance (T = 20–150–20 °C) 10 cycles; resistance to cracking (T = 160 °C, P = 500 kPa, 2 hours) more than two cycles; frost resistance (from 25 to –5 °C) more than 100 cycles; chemical resistance classes GLA, GHA, GA; stain resistance class 5; sliding friction, PTV for dry surfaces – 59; for a damp surface – 29. The industrial production of ceramic granite tiles with a wear-resistant transparent glass-

crystalline coating at PJSC "KhPZ" makes it possible to bring modern domestic manufacturers of ceramic products to a new competitive level.

Keywords: porcelain stoneware tiles, glass-crystalline coating, structure, wear resistance, transparency, corundum, anorthite

References

1. Casasola, R., Rincon, J., Ma., Romero, M. (2012). Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review. *Journal of Material Science*, 47, 553–582. doi: 10.1007/s10853-011-5981-y
2. Barrachina, E., Esquinas, M., Llop, J., Notari, M. D., Carda, J. B. (2018). Development of a glass-ceramic glaze formulated from industrial residues to improve the mechanical properties of the porcelain stoneware tiles. *Materials Letters*, 220, 226–228. doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.023
3. He, M., Lu, H., Yu, X., Xu, H., Zhang, L., Fan, B., Wang, H. Zhang, R. (2011). Sintering and crystallization behaviour of nanostructured glass-ceramic glazes derived from industrial solid wastes. *European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 52(5), 169–174. Retrieved from: <https://www.ingentaconnect.com>
4. EU4 Business. (2017). Green paper – systemic review of the quality of state regulation of the market of ceramic tiles and slabs. Retrieved from: <https://eu4business.org.ua/en>
5. Shimanskaya, A. N., Levitskii, I. A. (2017). Formation particularities of titanium-containing glaze coatings for floor tiles. *Glass and Ceramics*, 73(3), 94–99. doi: 10.1007/s10717-016-9833-8
6. Kuchumova, I. D., Cherkasova, N. Yu., Batraev, I. S., Shikalov, V. S., Ukhina, A. V., Koga, G. Y., Jorge, A. M. (2022). Wear-Resistant Fe-Based Metallic Glass-Al₂O₃ Composite Coatings Produced by Detonation Spraying. *J Therm Spray Tech*, 31, 1355–1365. doi: 10.1007/s11666-021-01299-4
7. Yu, Y., Su, H., Guan, K., Peng, C., Wu, J. (2019). Compound reinforcement of glaze wear resistance by prestress and second grain phase. *RSC Advances*, 9(43), 24951–24962. doi: 10.1039/C9RA04279B
8. Levitsky, I. A., Barantseva, S. E., Poznyak, A. I., Shulgovich, N. V. (2012). Fritted folding muffled glaze (Patent Belarus № 15539). National Intellectual Property Center.
9. Han, Y., Pan, F., Tang, J., Zhou, C. (2011). A novel wear resistant glass-ceramic coating material. *Materials Science Forum*, 686, 521–527. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.686.521
10. Savvova, O. V., Bragina, L. L. (2011). Use of titanium dioxide for the development of antibacterial glass enamel coatings. *Glass and Ceramics*, 67(5), 184–186. doi: 10.1007/s10717-010-9258-8
11. Savvova, O. V. (2014). Effect of zinc and tin oxides on the bactericidal properties of glass enamel coatings. *Glass and Ceramics*, 71(7), 254–257. doi: 10.1007/s10717-014-9663-5
12. Ataiwi, A. H., Mahmood, I. A., Mohammed Al-Sabea, J. H. (2014). Wear Resistance of a New Glass Ceramic Coating. *Eng. & Tech. Journal*, 32(6, Part A), 1472–1484. Retrieved from: <https://www.iasj.net/>

Надійшла до редколегії: 20.04.2022

Прийнята до друку: 16.06.2022