УДК 543.429.9:691.434.3

МОДИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОЛУФРИТТОВОЙ ГЛАЗУРИ НАПОЛЬНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ ПЛАВЛЕНОГО КОРУНДА

***С. С. АНУФРИК*[1], *Н. Н. КУРЬЯН*[1],**
***К. Ф. ЗНОСКО*[1], *И. И. ЖУКОВА*[2]**

[1]*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы,*
ул. Э. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь
[2]*ОАО «Керамин», ул. Серова, 22, 220024, г. Минск, Беларусь*

Методами рентгенофлуоресцентного и лазерно-эмиссионного спектральных анализов исследован химический состав готовой полуфриттовой глазури напольной керамической плитки и ее составляющих (красителей марок 13/400, 10/195, глазури и корунда). С помощью данных методов проведен сравнительный анализ полученных результатов. Методом лазерно-эмиссионного спектрального анализа в пигменте марки 10/195 был выявлен элементный химический состав (Si, O, Mg, C, H, N), указывающий на растительное происхождение данного красителя. В контрольном образце керамической плитки методом рентгенофлуоресцентного анализа идентифицированы 24 химических элемента, определены концентрации основных химических элементов (S, Ca, Fe, K, Ba, Zr, Ti, Cl), макропримесей (Hg, Rb, Cd) и микропримесей (Pb, V, Sn, Zn, Br, Sr, Sb, Mn, Cu, Mo, Cr, Co, As) при погрешности измерений ~1 %. Показано, что добавка корунда при оптимальной концентрации (16 %) позволяет существенно увеличить износостойкость и шероховатость полуфриттовой глазури напольной керамической плитки.

Ключевые слова: лазерно-эмиссионный спектральный анализ; рентгенофлуоресцентный спектральный анализ; напольная керамическая плитка; глазурь; шероховатость; износостойкость; корунд; красители.

Образец цитирования:
Ануфрик С. С., Курьян Н. Н., Зноско К. Ф., Жукова И. И. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленого корунда // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 83–94.

For citation:
Anufrik S. S., Kurian N. N., Znosko C. F., Zhukova I. I. Modification of the chemical structure and the wear-resistance improvement of semifritted glaze of floor ceramic tiles by addition of fused corundum. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 83–94 (in Russ.).

Авторы:
Славомир Степанович Ануфрик – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии физико-технического факультета.
Николай Николаевич Курьян – преподаватель кафедры современных технологий и программирования физико-технического факультета.
Казимир Францевич Зноско – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии физико-технического факультета.
Ирина Ивановна Жукова – главный технолог.

Authors:
Slawomir Anufrik, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics and technology.
anufrick@grsu.by
Nikolai Kurian, lecturer at the department of modern technologies and programming, faculty of physics and technology.
kurian90@mail.ru
Casimir Znosko, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics and technology.
znosko@rambler.ru
Irina Zhukova, chief technologist.
zhukovaii@keramin.com

MODIFICATION OF THE CHEMICAL STRUCTURE AND THE WEAR-RESISTANCE IMPROVEMENT OF SEMIFRITTED GLAZE OF FLOOR CERAMIC TILES BY ADDITION OF FUSED CORUNDUM

S. S. ANUFRIK[a], *N. N. KURIAN*[a], *C. F. ZNOSKO*[a], *I. I. ZHUKOVA*[b]

[a]*Yanka Kupala State University of Grodno, E. Ozheshko street, 22, 230023, Grodno, Belarus*
[b]*JSC «Keramin», Serova street, 22, 220024, Minsk, Belarus*
Corresponding author: kurian90@mail.ru

Using the techniques of X-ray fluorescence (XRF) and laser emission (LIBS) spectral analysis, the chemical composition of the finished semifritted glaze for floor tiles and its components (dyes of the brands 13/400, 10/195, glazes, and corundum) have been studied. A comparative analysis of the results obtained by these methods has been performed. With the help of the LIBS technique, the element chemical composition (Si, O, Mg, C, H, N) revealing the vegetable origin of the dye 10/195 has been established. By the XRF method in the control sample of ceramic tiles 24 chemical elements were identified; the concentrations of the main chemical elements (S, Ca, Fe, K, Ba, Zr, Ti, Cl), macro- (Hg, Rb, Cd) and microimpurities (Pb, V, Sn, Zn, Br, Sr, Sb, Mn, Cu, Mo, Cr, Co, As) were determined with a measuring error of about 1 %. It has been shown that the addition of corundum in optimal concentrations (16 %) allows one to increase significantly the wear resistance and roughness of the semifritted glaze for floor ceramic tiles.

Key words: laser emission spectral analysis; X-ray fluorescence spectral analysis; floor ceramic tiles; glaze; roughness; wear resistance; corundum; dyes.

Введение

Актуальной задачей промышленности является разработка новых технологических решений в производстве напольных керамических плиток, обладающих высоким уровнем износостойкости и необходимой шероховатостью при эксплуатации.

Для определения группы износостойкости керамической плитки на производстве проводят тестирование готовых изделий. Тест на износостойкость заключается в том, что поверхность плитки обрабатывается на стенде на протяжении четырех минут (при скорости ее вращения 150; 300; 450 об/мин) специальным составом, в который входят металлическая крошка различного диаметра, корундовая пыль и дистиллированная вода. Износостойкость керамической плитки измеряется в условных единицах по шкале PEI. Всего по шкале PEI идентифицируется пять групп, или классов, плитки с различным уровнем износостойкости [1].

На практике шероховатость готовых изделий исследуется профилометром, который состоит из двух блоков – индикации и измерения. Блок измерения представлен алмазной иглой, позволяющей снимать результаты с исследуемой поверхности. В блоке индикации результаты измерений представляются в виде кривой – профилограммы и численных значений шероховатости. Обработка результатов в приборе производится автоматически, графоаналитическим методом [2].

Наиболее перспективным и эффективным методом улучшения данных характеристик керамической плитки является применение модифицированных составов глазури.

Результаты исследований, проводимых в данной области, опубликованы в [3–8]. В этих работах показано, что улучшение физико-механических и химических свойств, повышение экономичности производства керамических изделий достигались с помощью новых составов глазури, модифицированной химическими соединениями (ZnO, MgO, Al_2O_3, SiO_2) либо наночастицами.

В [3–8] изложены сведения о модификации расплава стекломассы путем использования оксидов поливалентных металлов (FeO, NiO, CoO, Cr_2O_3), с помощью которых были улучшены процессы смачивания кристаллических наполнителей, фазообразование и прочностные свойства композитов. Благодаря присутствию в составе покрытий модифицирующих оксидов кобальта микротвердость и термостойкость покрытий возросли более чем на 10 % [3; 4]. Было также установлено, что введение оксида кобальта (CoO) является неоднозначным, поскольку при смачивании расплавов с участием этих оксидов отмечено ухудшение процесса смачивания, что связано с развитием кристаллизации в исследуемой композиции. Из-за снижения показателей блеска кристаллическая составляющая покрытий возрастала, что способствовало повышению их прочностных свойств [5; 6]. В работе [7] показано, что оптимальное количество вводимых в модельные композиции глазурей отходов производства (гранитный отсев,

бой тарного стекла, бокситовые шламы) составляет 10–15 мас. %. В [8] цветные износостойкие покрытия керамики на основе системы ZnO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 модифицировались путем использования техногенного сырья.

Цель настоящей работы – модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки с помощью добавок плавленого корунда (далее – корунд).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были образцы красителей (пигментов) в порошкообразном состоянии марок 13/400 (красный) и 10/195 (желтый), а также образцы корунда (Al_2O_3) и готовых глазурованных напольных керамических плиток с разным содержанием добавок корунда (4; 8; 12; 16 %).

Исследование элементного химического состава проводилось с помощью методов лазерно-эмиссионного (LIBS – Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) и рентгенофлуоресцентного анализов (РФА). Оба метода используются для изучения элементного химического состава веществ, находящихся в жидком, газообразном и твердом состояниях, при проведении определенной пробоподготовки.

Метод LIBS – один из наиболее динамично развивающихся способов прямого спектрального анализа. Он основан на изучении эмиссионного спектра излучающей плазмы, полученной методом лазерной абляции [9].

В спектрометре LIBS [8] возбуждение образцов красителей (марки 13/400, 10/195), корунда и готовых изделий осуществлялось основной частотой Nd : YAG-лазера ($\lambda_{изл}$ = 1024 нм) в двухимпульсном режиме. Первый импульс формировал лазерно-плазменный факел, а второй его дополнительно возбуждал. Лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром ~1 мм.

Параметры возбуждения исследуемых объектов – задержка между импульсами, частота следования лазерных импульсов, ток накачки и энергия излучения – представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры излучения,
используемые для возбуждения исследуемых объектов

Table 1

The radiation parameters used for excitation of the investigated objects

Исследуемые объекты	Задержка между импульсами, мс	Частота следования лазерных импульсов, Гц	Ток накачки лазера, А	Энергия лазерного импульса, мДж
Краситель 13/400	8,00	8,00	17,00	16,15
Краситель 10/195	8,00	8,00	17,00	16,15
Корунд	8,00	5,00	22,00	28,00
Напольная керамическая плитка	8,00	5,00	20,00	19,00

До проведения исследований образцы красителей, корунда и керамической плитки приготавливались следующим образом. Из порошкообразных красителей и отдельно корунда на весах формировались навески массой 0,100 0 ± 0,000 1 г. Указанные навески спрессовывались в таблетку диаметром 10 мм при помощи гидравлического пресса. Поверхности образцов готовых изделий зашлифовывались от шероховатостей, неровностей и тщательно промывались этанолом.

Исследуемые образцы красителей и корунда подвергались воздействию десяти сдвоенных импульсов Nd : YAG-лазера на разные участки таблетки. Обработка полученных спектрограмм осуществлялась специализированной программой QSp Client.

Для получения дополнительных количественных данных по химическому составу красителей, корунда и напольных керамических плиток использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр ElvaX (Украина). Данный прибор позволяет определять концентрации химических элементов от серы (S) до урана (U) [10].

Метод РФА основан на анализе спектров рентгеновской флуоресценции, возникающих при переходах электронов во внутренних оболочках атомов [11]. Источник излучения в приборе – рентгеновская трубка с золотым анодом, максимальным входным напряжением 50 кВ и силой тока 1 мА. Для разных групп элементов использовались различные значения напряжения на трубке. При исследовании легких элементов рабочее напряжение составляло 10 кВ, средних – 20…30 кВ, тяжелых – 40…50 кВ. В случае исследования легких элементов большое влияние на спектр оказывала атмосфера, поэтому камера с образцом заполнялась инертным газом (He).

Исследовались и механические свойства готовых изделий – износостойкость и шероховатость. Для определения износостойкости напольных керамических плиток применялся прибор, описанный в государственном стандарте Республики Беларусь СТБ ЕН ИСО 10545-7-2007 [12]. Испытания проводились на одиннадцати образцах размером 100 × 100 мм, полученных путем разрезания плитки таким образом, чтобы образцы включали различные цветовые оттенки. Скорость вращения на каждом этапе истирания составляла 150; 300 и 450 об/мин. В отличие от методики, изложенной в пункте «Введение», в используемой методике в качестве абразионной нагрузки применялась смесь стальных шариков разного диаметра, белой окиси алюминия F80 и воды.

После испытаний на износостойкость образцы прополаскивали, высушивали и помещали под источник света, интенсивность облучения поверхности которого равнялась 300 лк. Считается, что образец не выдержал определенной фазы испытания на износостойкость, если истирание участка, подвергшегося испытанию, четко различимо. По результатам сравнения контрастности между областью истирания и исходной поверхностью плитку относят к определенному классу износостойкости (шкала PEI).

Результаты эксперимента и их обсуждение

В качестве контрольного образца выступала глазурь марки S2/104. Для ее приготовления использовали следующие компоненты: фритту 141/А, каолин КН-83, глину ПАО «Веско», песок ВС-030-В, мел, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), триполифосфат натрия (Тпф Na) и корунд (Al_2O_3), объем которого составлял 8 %. Экспериментальные глазури готовились с разными добавками корунда (4; 12; 16 %).

Все компоненты добавлялись в глазурь в определенной пропорции, обеспечивающей одинаковую плотность составов (табл. 2). Компоненты дозировались на аналитических весах, после чего смешивались в шихту, мокрый помол которой осуществлялся шаровой мельницей до получения однородного состава. Помол проводили до остатка на сите от 0,1 до 0,2 % компонентов глазури. Рассчитанные химические составы экспериментальных покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы готовых глазурей для керамической плитки

Table 2

Compositions of finished glazes for ceramic tiles

Содержание компонента в составе, %	Контрольный состав	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3
Фритта 141/А	21,0	21,0	21,0	21,0
Корунд полевошпатовый «Витрев»	8,0	4,0	12,0	16,0
Каолин КН-83	32,0	32,0	32,0	32,0
Глина «Гранитик-Веско»	13,0	16,5	8,5	4,5
Песок ВС-030-В	8,0	8,0	8,0	8,0
Мел	18,0	18,0	18,0	18,0
КМЦ	0,1	0,1	0,1	0,1
Тпф Na	0,4	0,4	0,4	0,4
Итого	98,5	94,5	102,5	106,5

Полученное керамическое покрытие наносили методом полива на предварительно обожженную плитку при температуре термообработки 1000–1050 °С и выдержке при данной температуре 10–15 мин.

После подсушивания проводили термообработку покрытия в условиях производства в селитовой печи при температуре обжига 940–1000 °С. Нарезанные квадраты керамической плитки с нанесенной на нее глазурью сначала исследовались методом LIBS.

Эмиссионные спектры лазерно-искровой плазмы глазури на керамических плитках (контрольный состав, состав № 1, состав № 2, состав № 3) представлены на рис. 1.

Анализ спектров позволяет установить наличие в образцах глазури следующих химических элементов: кальция ~ 25 %; алюминия ~ 14 %; цинка ~ 2 %; меди ~ 2 %; магния ~ 1 %; хрома ~ 3 %; серы ~ 0,05 %; углерода ~ 1 %; кремния ~ 47 %. Остальные ~ 5 % приходятся на железо. Наиболее содержательным является спектр состава № 3. Самые интенсивные (I) линии в данном спектре принадлежат кальцию: λ_{Ca1} = 315,39 нм – I_{Ca1} = 54 438,26 отн. ед., λ_{Ca2} = 319,64 нм – I_{Ca2} = 62 125,66 отн. ед.; затем следует алюминий: λ_{Al1} = 307,7 нм – I_{Al1} = 4924,53 отн. ед., λ_{Al2} = 309,6 нм – I_{Al2} = 5831,24 отн. ед.; цинк: λ_{Zn1} = 334,77 нм – I_{Zn1} = 39 129,56 отн. ед.,

λ_{Zn2} = 330,26 нм – I_{Zn2} = 29 469,78 отн. ед.; медь: λ_{Cu} = 338,29 нм – I_{Cu} = 27 136,24 отн. ед.; магний: λ_{Mg1} = = 278,67 нм – I_{Mg1} = 30 033,21 отн. ед., λ_{Mg2} = 279,46 нм – I_{Mg2} = 21 069,78 отн. ед.; хром: λ_{Cr1} = 372,46 нм – I_{Cr1} = 47 179,41 отн. ед., λ_{Cr2} = 370,33 нм – I_{Cr2} = 34 271,36 отн. ед.; сера: λ_S = 343,61 нм – I_S = 25 435,29 отн. ед.; углерод: λ_C = 359,22 нм – I_C = 27 625,10 отн. ед.; кремний: λ_{Si} = 288,16 нм – I_{Si} = 394 437,46 отн. ед.

Для более детального исследования состава керамической плитки было изучено исходное сырье. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы корунда представлен на рис. 2.

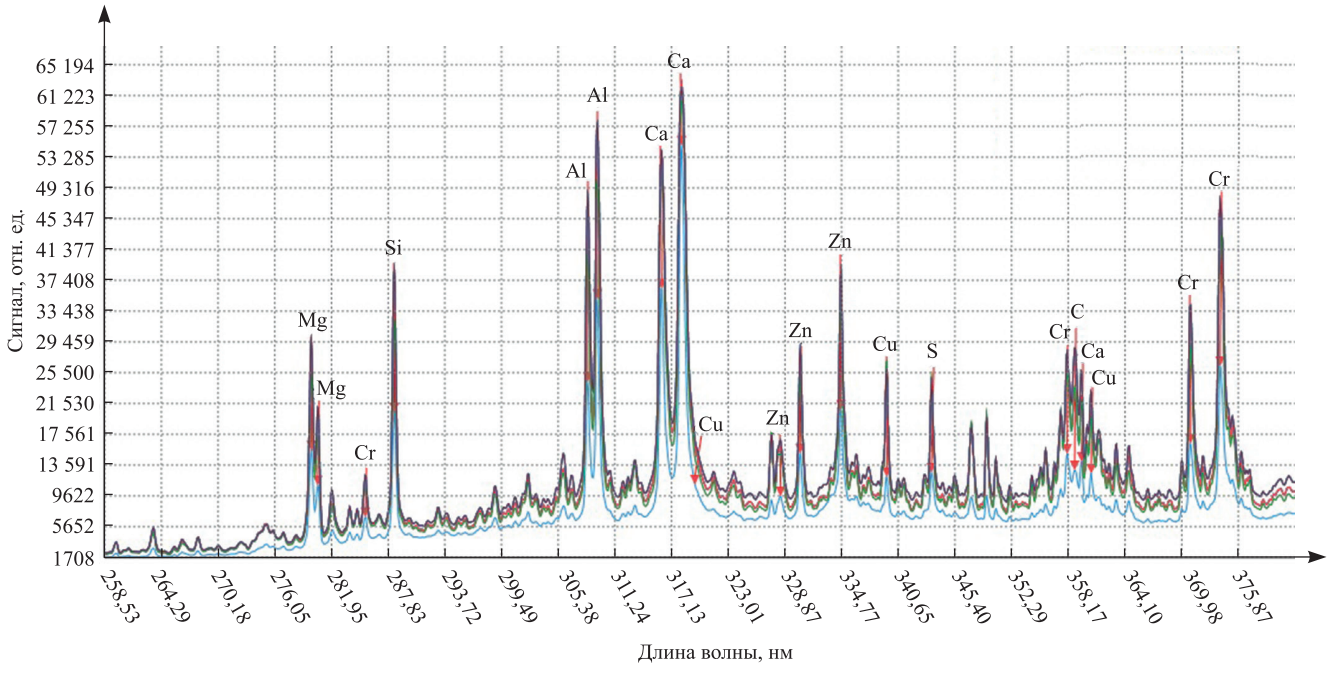

Рис. 1. Эмиссионные спектры лазерно-искровой плазмы глазурей, нанесенных на керамические плитки: контрольный состав; состав № 1; состав № 2; состав № 3

Fig. 1. Emission spectra for the laser-spark plasma of the glaze deposited on ceramic tiles: reference composition; composition No. 1; composition No. 2; composition No. 3

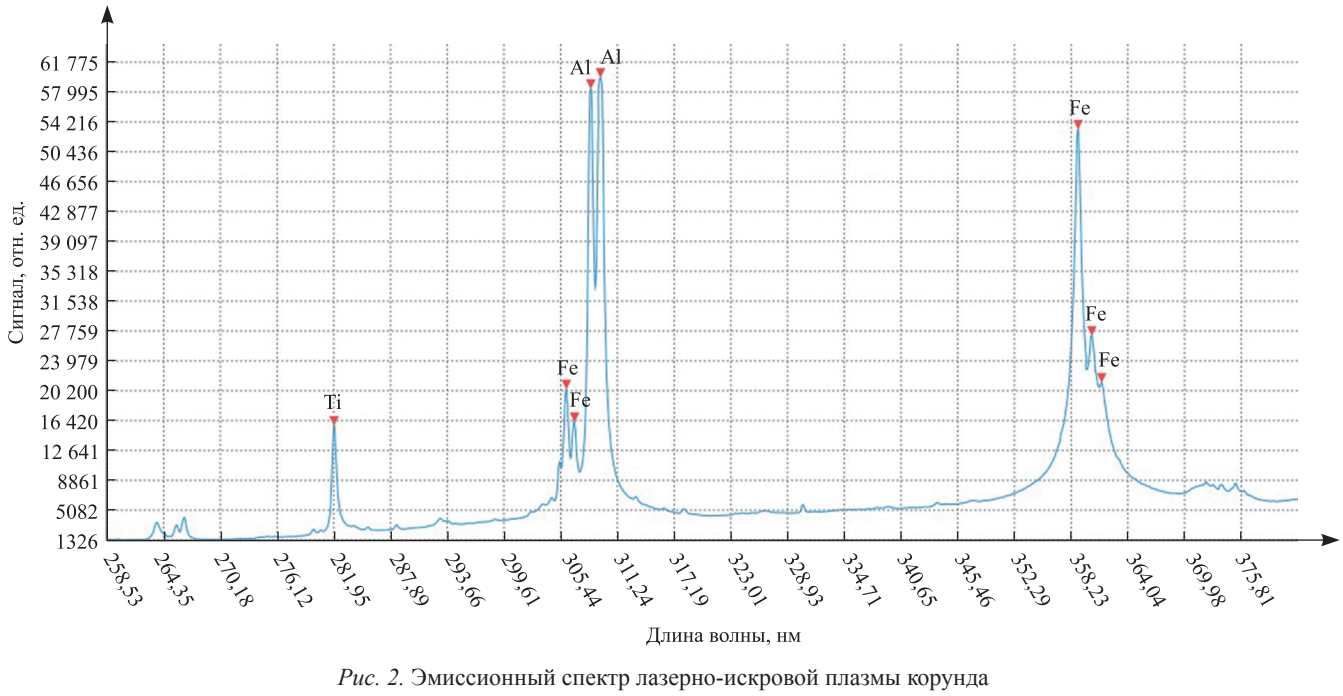

Рис. 2. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы корунда

Fig. 2. Emission spectrum for the laser-spark plasma of corundum

В диапазоне 258,53–375,82 нм в эмиссионном спектре корунда, как видно из рис. 2, содержатся две линии алюминия, четыре линии железа, одна линия титана. Наиболее интенсивными в спектре являются линии алюминия: λ_{Al1} = 307,7 нм – I_{Al1} = 58 425,11 отн. ед., λ_{Al2} = 309,6 нм – I_{Al2} = 57 536,28 отн. ед.; железа: λ_{Fe} = 359,3 нм – I_{Fe} = 53 721,25 отн. ед.; титана: λ_{Ti} = 281,20 нм – I_{Ti} = 16 420,38 отн. ед. Анализ спектра корунда позволил определить содержание данных химических элементов: алюминия ~85 %; железа ~10 %; титана ~5 %.

Исследуемые образцы керамической плитки имели коричневый цвет. Контрольный образец был светло-коричневым. Более темным коричневым цветом отличался образец плитки, покрытый составом № 3, с большим содержанием Al_2O_3 (16 %) и Fe_2O_3 (~10 %). Данные соединения при достаточно высоких концентрациях придают изделиям темные оттенки. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы красителя 13/400 представлен на рис. 3.

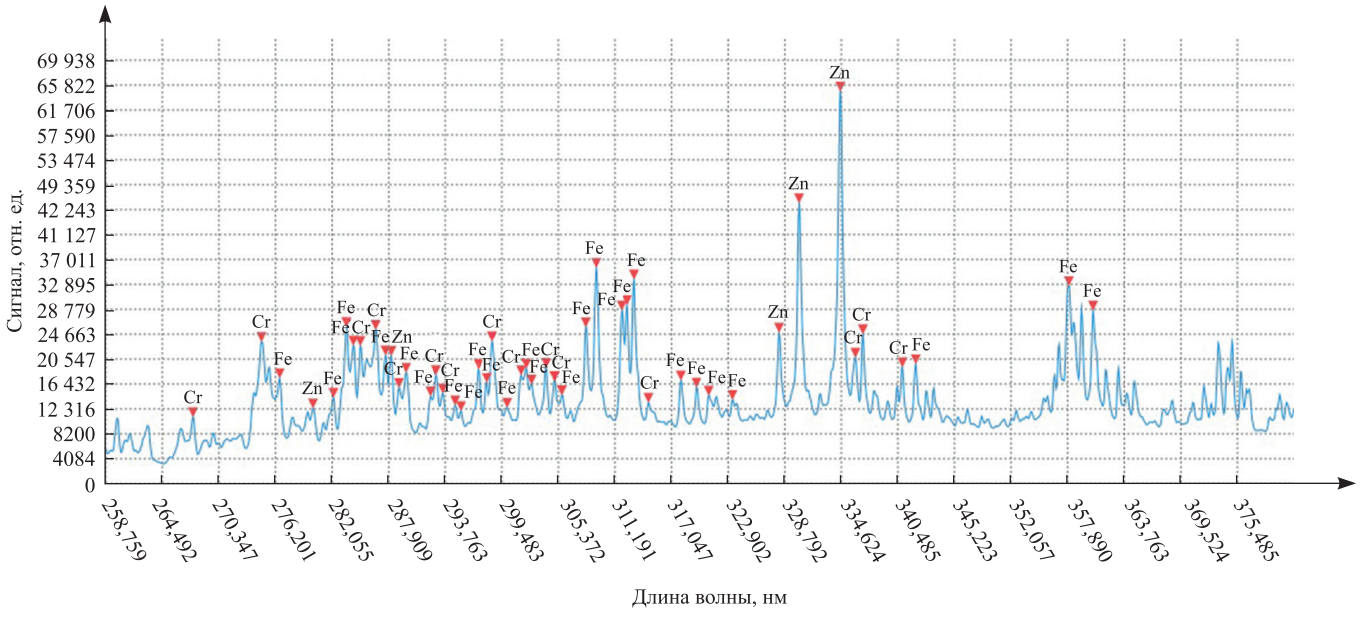

Рис. 3. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы красителя 13/400

Fig. 3. Emission spectrum for the laser-spark plasma of 13/400 dye

Анализ спектра указывает на наличие в образце красителя 13/400 следующих элементов: цинка ~55 %, железа ~35 %, хрома ~15 %. Наиболее интенсивными среди множества линий являются четыре: две линии цинка – λ_{Zn1} = 334,77 нм – I_{Zn1} = 65 337,28 отн. ед., λ_{Zn2} = 330,26 нм – I_{Zn2} = 46 272,31 отн. ед.; одна линия железа – λ_{Fe} = 359,3 нм – I_{Fe} = 28 739,41 отн. ед.; одна линия хрома – λ_{Cr} = 285,42 нм – I_{Cr} = 24 635,21 отн. ед. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы красителя 10/195 представлен на рис. 4.

В анализируемом спектре красителя 10/195 выявлены: кремний ~34 %; кислород ~15 %; магний ~8 %; углерод ~23 %; водород ~15 %; азот ~5 %. Наиболее интенсивными в спектре являются линии кремния: λ_{Si1} = 348,25 нм – I_{Si1} = 61 236,22 отн. ед., λ_{Si2} = 356,1 нм – I_{Si2} = 43 254,51 отн. ед.; кислорода: λ_{O1} = 348,12 нм – I_{O1} = 52 361,52 отн. ед., λ_{O2} = 326,27 нм – I_{O2} = 47 189,21 отн. ед.; магния: λ_{Mg} = 360,34 нм – I_{Mg} = 47 107,11 отн. ед.; углерода: λ_{C} = 316,56 нм – I_{C} = 32 273,69 отн. ед. Наличие в исследуемом красителе легких элементов – O, Mg, C, H, N – позволяет сделать заключение о его растительном происхождении. Однако данные элементы не входят в пределы обнаружения прибора ElvaX, поэтому нельзя с достаточной точностью определить их количественный химический состав.

Таким образом, при исследовании методом LIBS глазурей, нанесенных на керамическую плитку и прошедших стадию обжига, а также исходного сырья был установлен их химический состав и различия в содержании легких элементов используемых красителей.

Для получения количественных данных по составу исследуемой глазури использовался метод РФА. Элементный состав, концентрация химических элементов и среднестатистическая погрешность измерений контрольного образца глазури и корунда представлены в табл. 3.

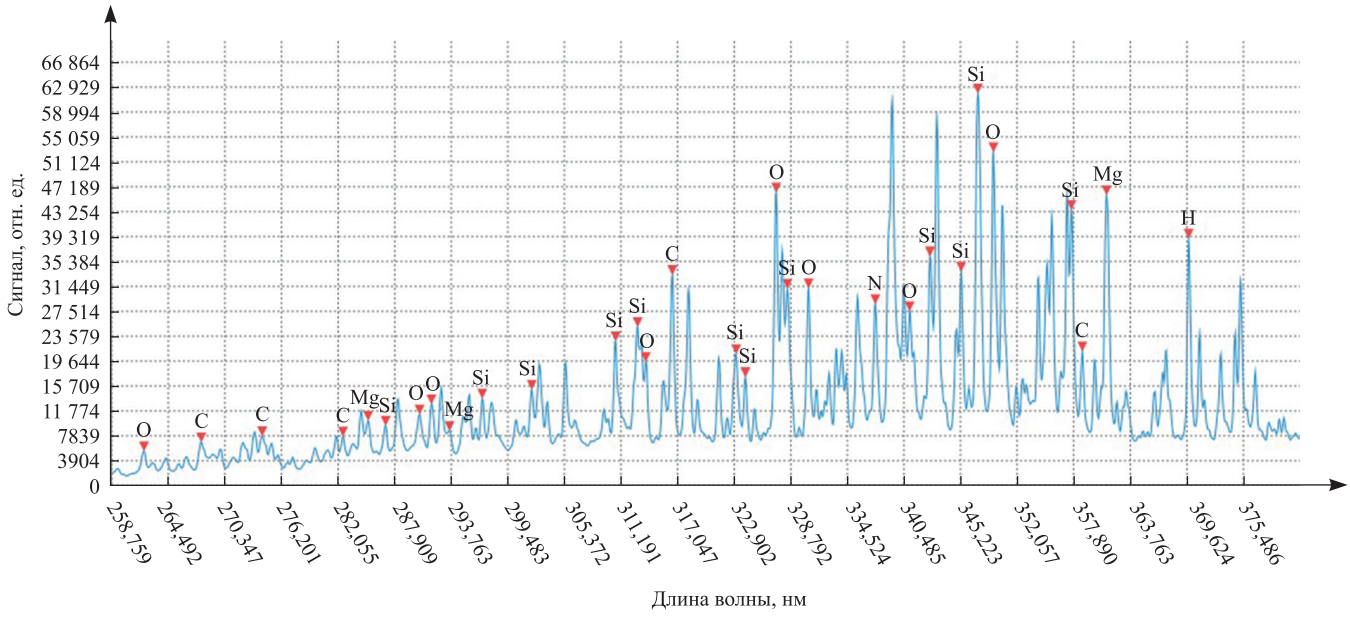

Рис. 4. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы красителя 10/195

Fig. 4. Emission spectrum for the laser-spark plasma of 10/195 dye

Таблица 3

Элементный состав, концентрация химических элементов и среднестатистическая погрешность измерений контрольного образца глазури и корунда

Table 3

The elemental composition, concentration of chemical elements, and average statistical error in measurements of the control sample of glaze and corundum

Химический элемент	Контрольный образец глазури		Корунд	
	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г
S	10 835,0	8687,3	7886,4	2342,6
Cl	37 302,8	12 591,0	7832,4	1823,7
Ca	256 509,4	6525,2	689,6	107,0
Fe	3268,9	152,0	355,2	15,8
K	58 227,2	3329,2	281,1	73,1
Ba	4935,9	1044,5	188,9	64,6
Rb	471,3	51,6	63,3	6,0
V	3526,2	721,5	15,5	9,7
Sn	76,3	17,0	12,3	2,2
Zn	10 553,1	468,5	8,2	1,3
Zr	12 383,0	93,5	7,6	0,7
Br	31,2	12,5	7,4	2,0
Sr	1527,2	37,9	7,3	0,8
Sb	189,9	47,8	5,6	2,6
Mn	110,8	38,6	4,1	2,3
Hg	14,2	4,4	0,7	0,3
Cu	1321,7	86,4	0,6	0,3

Окончание табл. 3
Ending table 3

Химический элемент	Контрольный образец глазури		Корунд	
	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г
Mo	667,7	58,5	0,6	0,2
Ti	1069,9	214,5	–	–
Cr	1858,7	258,3	–	–
Pb	208,5	14,0	–	–
Co	408,5	50,0	–	–
As	9,1	3,4	–	–
Cd	45,7	13,6	–	–

В контрольном образце глазури (см. табл. 3) было обнаружено 24 химических элемента:

- 8 основных химических элементов: S, Ca, Fe, K, Ba, Zr, Ti, Cl;
- 3 элемента макропримеси: Hg, Rb, Cd;
- 13 элементов микропримесей: Pb, V, Sn, Zn, Br, Sr, Sb, Mn, Cu, Mo, Cr, Co, As.

Как и следовало ожидать, из основных химических элементов в больших концентрациях содержатся: S ~ 10 834,96 мкг/г; Cl ~ 37 302,8 мкг/г; Ca ~ 256 509,4 мкг/г; Fe ~ 3268,934 мкг/г; K ~ 58 227,21 мкг/г; Ba ~ 4935,898 мкг/г. Наличие макропримесей в количестве 14,2–471,3 мкг/г может влиять как на технологические процессы, так и на свойства самой глазури; микропримеси в концентрации 9,1–208,5 мкг/г оказывают маловероятное влияние на технологический процесс производства глазури.

Элементный состав красителя 13/400, концентрация химических элементов и среднестатистическая погрешность измерений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Элементный состав красителя 13/400, концентрация химических элементов и среднестатистическая погрешность измерений

Table 4

The elemental composition of dye 13/400, concentration of chemical elements, and average statistical error of the measurements

Химический элемент	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г
Cr	109 579,2	858,34
Fe	47 775,77	251,49
Cu	2244,168	48,752
Zn	99 939,47	199,23

Методом РФА в исследуемом образце красителя 13/400 было обнаружено четыре химических элемента – Cr, Fe, Cu, Zn. Самая большая концентрация соответствует Cr – 109 579,2 мкг/г. На основании вышеизложенного можно утверждать, что в качестве пигмента был использован оксид хрома (Cr_2O_3). Данное соединение входит в состав контрольного образца глазури.

При сравнении данных табл. 3 для контрольного образца и корунда с учетом данных табл. 4 были выявлены различия в содержании химических элементов. В контрольном образце плитки обнаружены элементы Ti, Cr, Pb, Co, As, Cd. Наличие титана объясняется тем, что данный химический элемент входит в состав глазури S2/104. Хром появился в составе глазури плитки из-за того, что он входит в состав красителя 13/400. Остальные химические элементы (Pb, Co, As, Cd) являются примесями фритты, каолина, глины, песка и мела.

Износостойкость образцов напольной керамической плитки с различным содержанием корунда в глазури исследовалась согласно методике, изложенной выше, результаты представлены на рис. 5.

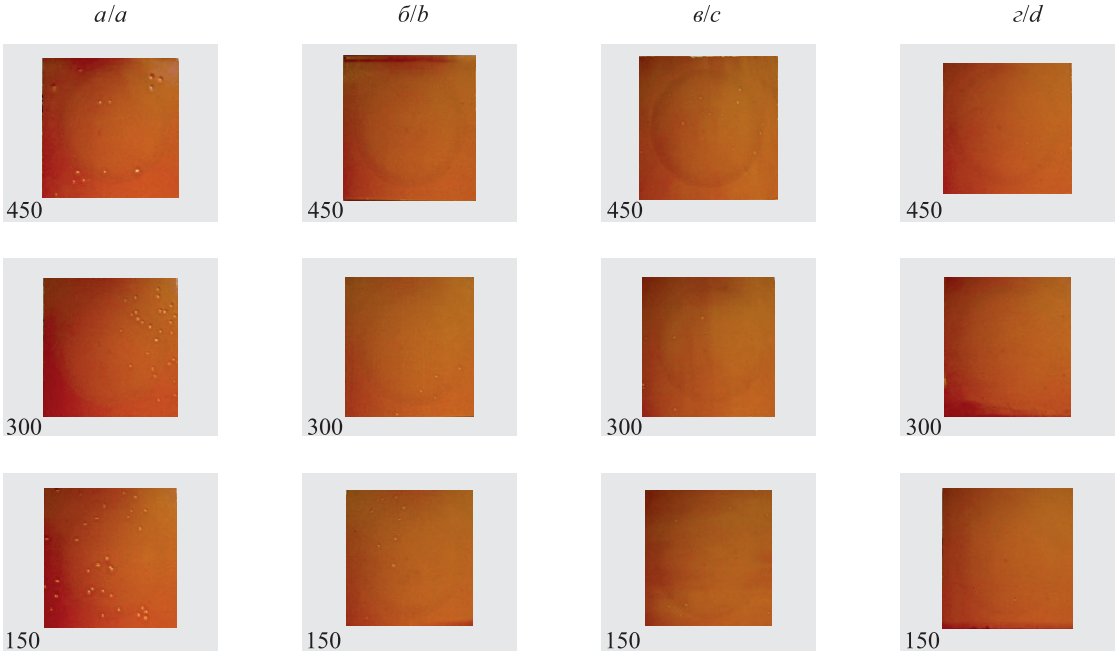

Рис. 5. Фотографии поверхностей образцов глазурованных керамических плиток, подвергнутых испытаниям на износостойкость, с добавками корунда, %: *а* – 4; *б* – 8; *в* – 12; *г* – 16; 150; 300; 450 об/мин – скорость вращения плитки

Fig. 5. The photographed surface of the samples of glazed ceramic tiles subjected to the durability testing procedure upon the addition of corundum, %: *a* – 4; *b* – 8; *c* – 12; *d* – 16; 150; 300; 450 rev/m – rotation speed of the tiles

По мере увеличения содержания корунда в образцах глазури керамической плитки, как видно из рис. 5, цвет глазури становится темнее. При увеличении числа оборотов истирание проявляется в виде кольца по периметру круга.

Наибольший износ глазурованных поверхностей с различным содержанием корунда наблюдается для всех образцов при частоте вращения 450 об/мин. Время истирания для всех образцов было одинаковым и равнялось 4 мин.

Рост концентрации корунда в глазури керамической плитки (см. рис. 5) приводит к увеличению износостойкости (кольцо истирания проявляется в меньшей степени). Наибольшая износостойкость во всех режимах истирания наблюдается при 16 % содержании корунда в глазури. Поскольку концентрация корунда в глазури более 16 % приводила к видимому увеличению шероховатости, то дальнейшее увеличение содержания добавки не производилось.

Изображения поверхностей глазурованных керамических плиток с добавками корунда, полученные на оптическом микроскопе (использовался объектив с 32х увеличением), приведены на рис. 6. На снимках видно, что увеличение концентрации корунда сопровождается изменением текстуры поверхности керамической плитки.

Для более детального изучения морфологии поверхности глазури исследовалась шероховатость, которая определялась профилометром Surftest SJ-201 (Япония). Игла перемещалась по нормали к исследуемой поверхности; длина трассы на поверхности плитки составляла ~4 мм при скорости 0,5 мм/с. Для определения шероховатости проводились пять измерений в различных точках поверхности глазурованной плитки. При этом из полученных результатов для каждой серии измерений производилась выборка максимального и минимального значений шероховатости. Погрешность измерений прибора составляла 5 %.

Профилограммы поверхностей образцов керамических плиток с указанием минимальной (1) и максимальной (2) шероховатости при различных добавках корунда представлены на рис. 7.

Из представленных профилограмм (см. рис. 7) следует, что шероховатость поверхности полуфриттовой глазури с ростом концентрации Al_2O_3 увеличивается в следующей последовательности: *а* – 0,940…1,138 мкм (4 % Al_2O_3), *б* – 0,924…1,247 мкм (8 % Al_2O_3), *в* – 1,037…1,380 мкм (12 % Al_2O_3), *г* – 1,337…1,432 мкм (16 % Al_2O_3). При этом для концентрации корунда 8 % – контрольного состава, используемого на производстве, – средняя шероховатость составила ~1 мкм, а при максимальной концентрации Al_2O_3 – 16 % – она возросла до ~1,4 мкм.

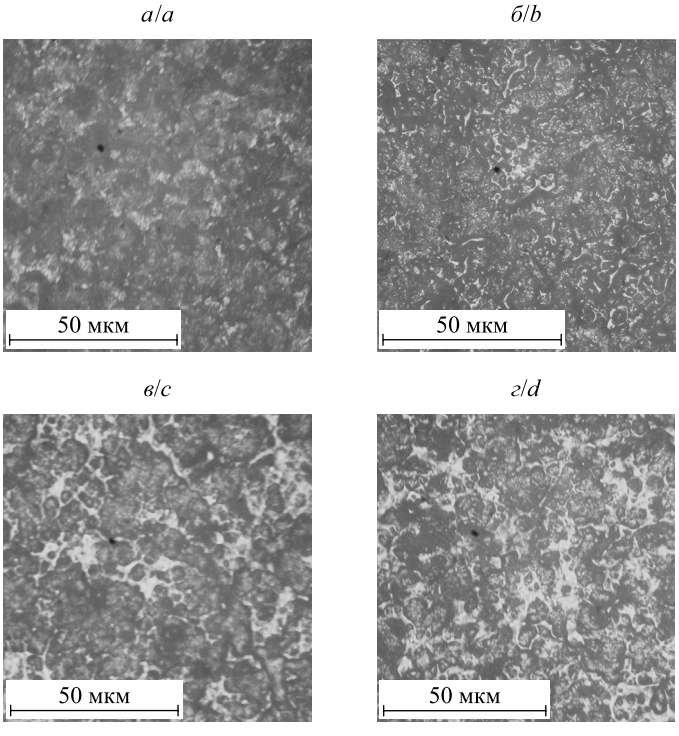

Рис. 6. Микроскопические изображения поверхностей глазурованных керамических плиток с добавками корунда, %: *а* – 4; *б* – 8; *в* – 12; *г* – 16

Fig. 6. Microscopic images of the surface of glazed ceramic tiles with the addition of corundum, %: *a* – 4; *b* – 8; *c* – 12; *d* – 16

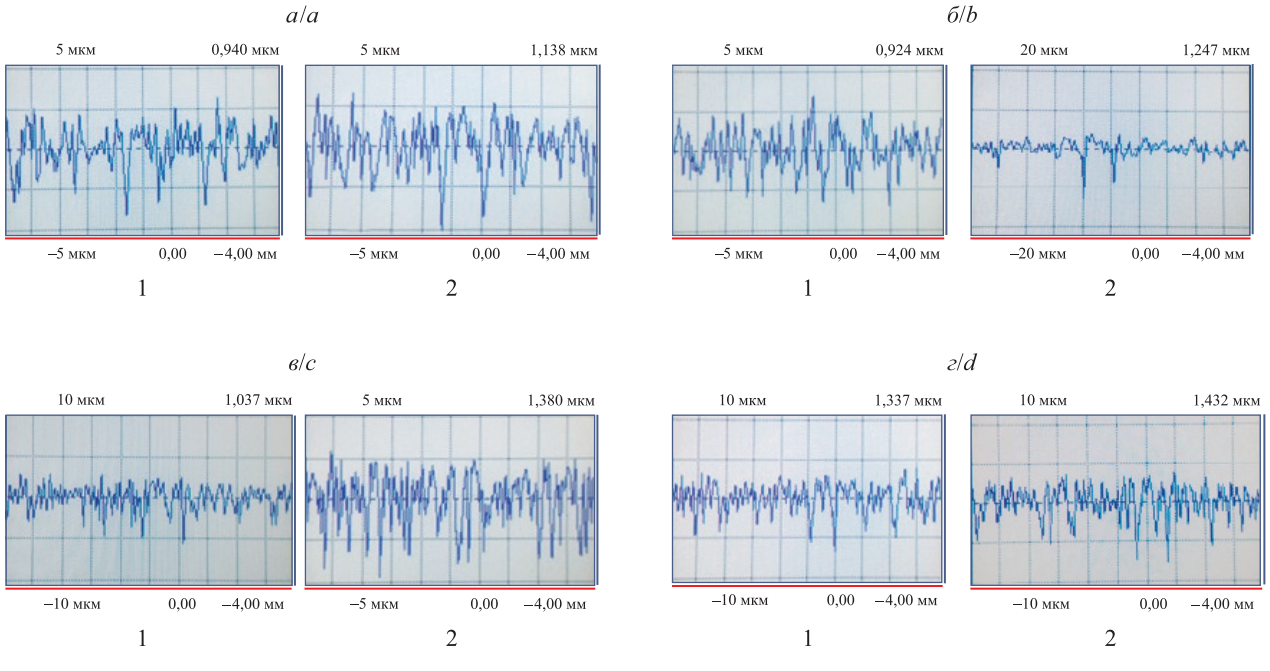

Рис. 7. Профилограммы поверхностей глазурованных керамических плиток с указанием минимальной (1) и максимальной (2) шероховатости при различных добавках корунда, %: *а* – 4; *б* – 8; *в* – 12; *г* – 16

Fig. 7. Profilograms of the surfaces of glazed ceramic tiles with indication of a minimum (1) and maximum (2) roughness for different percentages of the added corundum, %: *a* – 4; *b* – 8; *c* – 12; *d* – 16

В соответствии с международной классификацией степени износостойкости (PEI) все исследованные образцы глазурованной плитки с добавками корунда (4; 8; 12; 16 %) можно отнести к третьей группе износостойкости. Плитка данной группы износостойкости может применяться в качестве покрытия полов помещений, для которых характерна средняя интенсивность движения (помещения квартир, жилых домов, небольших офисов). Не рекомендуется класть керамическую плитку данной группы в помещениях с высокой интенсивностью движения (вестибюли, большие офисы, лестницы многоквартирных домов). Следует отметить, что на поверхности образцов с добавкой 4 % корунда видны множественные поры, ухудшающие качество и внешний вид керамической плитки. Учитывая вышеизложенное, оптимальным составом глазури, применяемым для покрытия напольной плитки, является состав с добавкой 16 % корунда.

Выводы

Исследован элементный химический состав полуфриттовой глазури напольной керамической плитки методами лазерно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализов. На спектрометре LIBS определены количественный состав корунда, глазурей с добавками Al_2O_3, легкие (Si, O, Mg, C, H, N) и тяжелые (Zn, Fe, Cr) элементы, входящие в состав используемых красителей.

Методом РФА установлены концентрации 8 основных элементов, 3 макро- и 13 микропримесей в контрольном образце глазури. Показано, что увеличение содержания корунда в глазури керамической плитки приводит к возрастанию ее износостойкости, росту шероховатости и изменению цвета. Предложен новый состав полуфриттовой глазури напольной керамической плитки, обладающий повышенной износостойкостью и максимальной шероховатостью 1,432 мкм. Оптимальная концентрация корунда для данной глазури составляет 16 %.

Библиографические ссылки

1. Износостойкость керамической напольной плитки по шкале PEI [Электронный ресурс]. 2016. URL: http://kit.by/articles/iznosostoykost-keramicheskoy-napolnoy-plitki-po-shkale-pei/ (дата обращения: 04.08.2016).

2. Средства измерений шероховатости поверхности профильным методом. Профилографы-профилометры контактные. Типы и основные параметры : ГОСТ 19300-86. М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1987. 12 с.

3. *Питак И. В.* Основы теории и расчета деталей роторного аппарата // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. Харьков, 2012. Т. 4, № 7 (58). С. 14–18.

4. *Рыщенко М. И., Лисачук Г. В.* Повышение эксплуатационных свойств керамики : монография. Харьков, 1987.

5. *Анишов М. А.* Нефриттованные глазури с повышенным содержанием кристаллической фазы и улучшенными физико-механическими свойствами : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.17.11. М., 1986.

6. *Питак О. Я., Курочка С. В., Гринева Н. А.* Об использовании отходов производства катализаторов для окрашивания глазури // Сучасные проблемы хiмiї : материалы V Всеукр. конф. студентов и аспирантов (Киев, 14–17 марта 2004 г.). Киев, 2004. С. 39.

7. *Бек Ю. М.* Железосовместимые глушеные глазури на основе отходов производства : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.17.11. Львов, 1997.

8. *Питак О. Я.* Цветные износостойкие покрытия керамики на основе системы $ZnO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ с использованием техногенного сырья : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.17.14. Харьков, 2006.

9. *Бельков М. В., Райков С. Н.* Мобильные лазерные спектральные анализаторы // Наука и инновации. 2013. № 3. С. 17–18.

10. *Ануфрик С. С., Зноско К. Ф., Курьян Н. Н.* Спектральный анализ элементного состава древесно-волокнистой плиты // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. 2015. № 3 (199). С. 83–92.

11. Рентгеновский спектральный анализ [Электронный ресурс]. 2015. URL: http://allencyclopedia.ru/72541 (дата обращения: 23.09.2015).

12. Определение поверхностной износостойкости глазурованного материала : ГОСТ СТБ ЕН ИСО 10545-7-2007. Минск : Изд-во стандартов, 2007. 9 с.

References

1. [Wear resistance of ceramic floor tiles on the PEI scale]. 2016. URL: http://kit.by/articles/iznosostoykost-keramicheskoy-napolnoy-plitki-po-shkale-pei/ (date of access: 04.08.2016) (in Russ.).

2. [Instruments for measurement of surface roughness by the profile method. Contact profilographs and profilometers. Types and main parameters] : GOST 19300-86. Moscow : State Committee on Standards USSR, 1987. 12 p.

3. Pitak I. V. Theory and calculation details sive laboratory staff. *East.-Eur. J. Enterp. Technologies*. Kharkiv, 2012. Vol. 4, No. 7 (58). P. 14–18 (in Russ.).

4. Ryschenko M. I., Lisachuk G. V. [Increase of operational properties of ceramics] : monograph. Kharkiv, 1987 (in Russ.).

5. Aniilov M. A. [Nonfrit glaze with high crystalline phase content and improved physical and mechanical properties] : avtoref. diss. … kandidata tekh. nauk : 05.17.11. Moscow, 1986 (in Russ.).

6. Pitak O. J., Kurochka S. V., Grineva N. A. [The use of catalysts for the production of waste for coloring glazes] // Suchasnye problemы himii : materialy V Vseukr. konf. stud. i aspir. (Kiev, 14–17 March, 2004). Kiev, 2004. P. 39 (in Russ.).

7. Bek Ju. M. Zhelezosovmestimye glushenye glazuri na osnove othodov proizvodstva : avtoref. diss. … kandidata tekh. nauk : 05.17.11. Lviv, 1997 (in Russ.).

8. Pitak O. J. [Color wear-resistant coatings based on ceramic but ZnO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 system using man-made materials] : avtoref. diss. … kandidata tekh. nauk : 05.17.14. Kharkiv, 2006 (in Russ.).

9. Bel'kov M. V., Raykov S. N. [Mobile Laser spectrum analyzers]. *Nauka innov.* 2013. No. 3. P. 17–18 (in Russ.).

10. Anufrik S. S., Znosko K. F., Kurian N. N. [The study of the elemental composition wooden fiber board]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhaunaga universiteta imya Yanki Kupaly. Ser. 2, Matjematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naja tjehnika i kiravanne.* 2015. No. 3 (199). P. 83–92 (in Russ.).

11. [The X-ray spectral analysis]. 2015. URL: http://allencyclopedia.ru/72541 (date of access: 23.09.2015) (in Russ.).

12. [Determination of surface abrasion resistance of glazed material] : GOST STB EN ISO 10545-7-2007. Minsk : Izd. stand., 2007. 9 p. (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 25.10.2016.
Received by editorial board 25.10.2016.