

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук  
А. Н. Шиманская, асп.  
В. А. Блоцкая, студ.  
keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

В последнее время керамогранит с металлизированным покрытием становится чрезвычайно популярным, благодаря своим декоративно-эстетическим характеристикам и широко применяется как в оригинальных частных интерьерах, так и в общественных зонах.

Преимущества металлизированного керамогранита состоят в следующем. Покрытие нейтрализует облучение от электрических приборов и линий электропередач. Защитные свойства заключаются в том, что под действием электромагнитного поля в глазурном покрытии возникают вихревые токи (токи Фуко), которые наводят в нем вторичное поле. Амплитуда наведенного поля приблизительно равна амплитуде экранируемого поля, а фазы полей противоположны. Результирующее поле, возникающее в результате сложения двух рассмотренных полей, быстро затухает в материале покрытия.

Кроме того, металлизированное покрытие обеспечивает энергосбережение. Отражая тепловое излучение, оно способно поддерживать в помещении комфортную температуру.

Целью исследования является получение металлизированных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих требуемыми физико-механическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками; выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Исследованная сырьевая композиция для получения полуфриттованных глазурей включала: полево-шпат, оксид меди (II), многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2–154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин»), кварцевый песок, каолин, технический глинозем, доломит и огнеупорную глину.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной композиции в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 %<sup>2</sup> 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. Покрытые опытными глазурями плитки подвергались обжигу

---

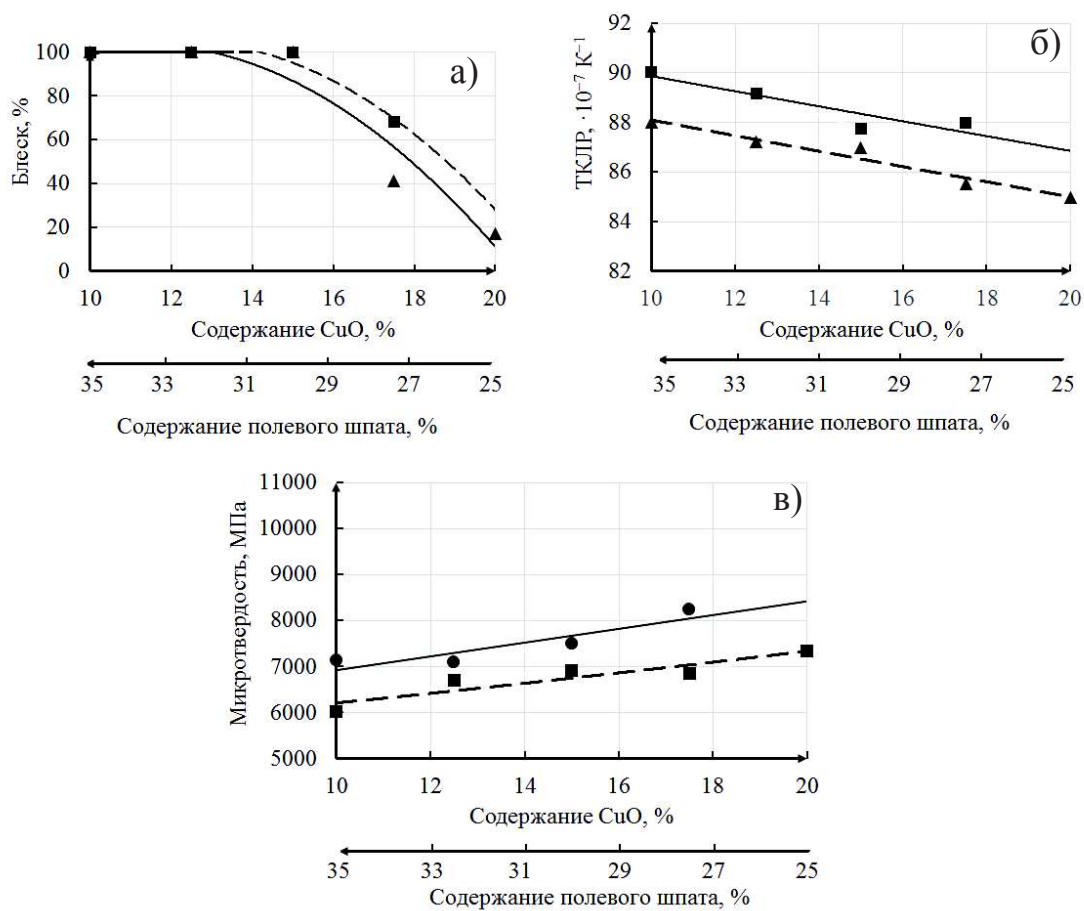
<sup>2</sup>Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание

в газопламенной печи типа FMS-2500 при температуре  $1205 \pm 5$  °С в течение  $50 \pm 2$  мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели MS-122, цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердости – на приборе WolpertWilsonInstruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялись на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Визуальная оценка качества глазурей показала, что в рассматриваемой системе формируются покрытия черного цвета различной фактуры: матовые, полуматовые, блестящие. Глазури оптимальной области составов характеризуются зеркальным блеском, полной металлизацией и равномерным расположением кристаллов оксида меди (II) по поверхности покрытия. Проведенные исследования физико-химических свойств синтезированных глазурей в соответствии с ГОСТ 27180 показали, что микротвердость составляет 5700–10040 МПа, ТКЛР находится в интервале  $(73,0-91,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , блеск – 17–100 %. Все глазурные покрытия оказались стойкими к раствору № 3 по ГОСТ 27180. Термическая стойкость образцов составляет от 100 до 250 °С.

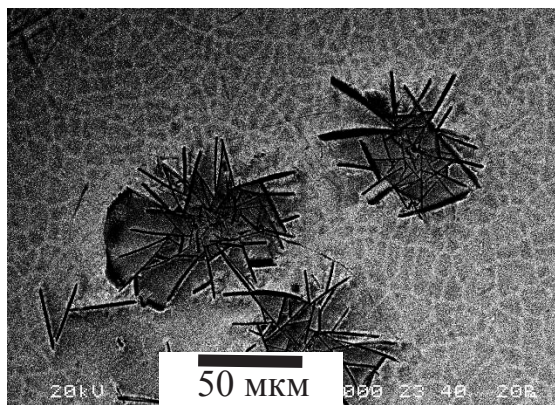
С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что при введении в состав сырьевой композиции менее 12,5 % CuO глазурь является рентгеноаморфным материалом, а дальнейшее увеличение количества оксида меди (II) от 12,5 до 20 % приводит к появлению на поверхности покрытия кристаллов тенорита. Установленная тенденция к закономерному повышению степени закристаллизованности глазури при повышении содержания CuO объясняет снижение блеска и ТКЛР покрытий (рисунки 1а, 1б) и увеличение их микротвердости (рисунок 1в). Как видно из рисунков 1б, 1в, при одновременном увеличении количества многокальциевой алюмоборосиликатной фритты наблюдается рост микротвердости и ТКЛР глазурей.



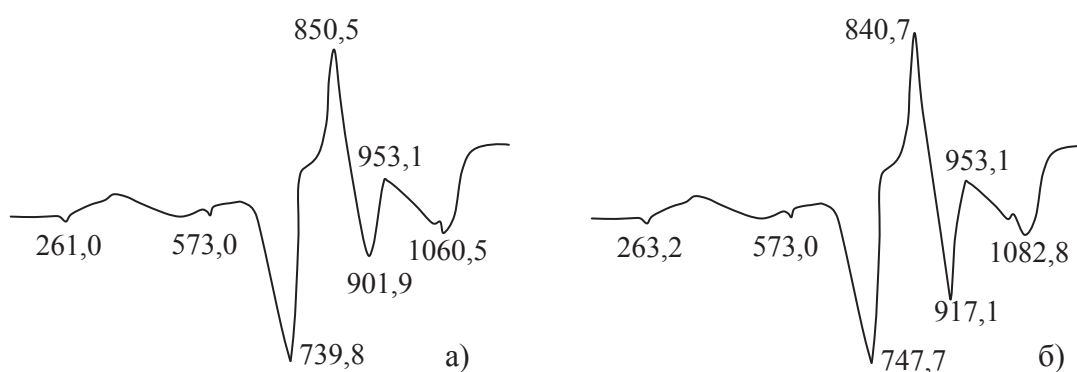
Содержание фритты, %: — — — 20,0 ; — — — 22,5  
**Рисунок 1 – Зависимость блеска (а), ТКЛР (б) и микротвердости (в) глазурных покрытий от содержания оксида меди (II)**

Микроструктура глазурных покрытий представлена отдельными радиально-лучистыми агрегатами сильно удлинённых, игольчатых кристаллов тенорита (рисунок 2). Размеры образований составляют от 10 до 100 мкм.

На рисунке 3 приведены кривые ДСК, снятые в интервале температур 20–1200 °С, из которых видно, что для исследуемых сырьевых композиций характерна близость термических эффектов. Так, на кривых ДСК шихтовых композиций отмечается эндоэффект с минимумом при 261,0–263,2 °С, обусловленный удалением гигроскопической влаги, сорбированной глинистыми минералами. Эндотермические эффекты с минимумами при 573 °С связаны с модификационным переходом кварца. ДСК показала наличие двойного эндоэффекта с минимумами при 739,8–747,7 °С и 901,9–917,1 °С, которые, по нашему мнению, характеризуют процесс диссоциации карбонатов магния и кальция соответственно, входящих в состав доломита.



**Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий при содержании  $\text{CuO}$  – 12,5 % ( $\times 500$ )**



**Рисунок 3 – Кривые ДСК исследуемых глазурных шихт при содержании  $\text{CuO}$ : а) – 10,0 %; б) – 17,5 %**

Между двумя рассматриваемыми эндотермическими минимумами при температуре 840,7–850,5 °С наблюдается экзотермический тепловой эффект, который может быть связан с кристаллизацией аморфного продукта разложения, образовавшегося после первой стадии процесса. В данном температурном интервале возможно наложение эффектов, сопровождающих полиморфные превращения компонентов шихты и реакции их взаимодействия. Анализ также показал наличие эндотермического эффекта в интервале температур 950–1100 °С, который связан с плавлением составляющих шихты.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) показали реальную возможность использования разработанных покрытий в промышленном производстве.