

УДК 666.295

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ БАЗАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская, Е.А. Ерш

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Одним из перспективных направлений в области получения декоративных покрытий керамических плиток является разработка составов глазурей, обладающих эффектом металлизации. Для обеспечения данного эффекта преимущественно используются оксиды меди [1]. В настоящем исследовании изучалась возможность получения металлизированных покрытий керамических плиток для полов, отличающихся пониженным содержанием CuO . При этом для обеспечения требуемого декоративного эффекта кроме оксида меди (II) в состав глазури вводился базальт, который, как известно, может применяться в качестве природного окрашивающего компонента для получения цветных покрытий темно-коричневой цветовой гаммы [2].

Сырьевая композиция для получения полуфриттованных глазурей включала следующие компоненты, мас. %: базальт – 34,0–44,0; оксид меди – 8,0–14,0; алюмоборосиликатную фритту ОР [3] – 18,0–24,0; при постоянном содержании технического глинозема, каолина, огнеупорной глины и доломита, суммарное количество которых составляло 30,0 мас. %.

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 % полуфабрикат керамических плиток.

Покрытые опытными составами глазурей образцы керамогранита подвергались обжигу в печи FMS-2500 при температуре (1200 ± 5) °С в течение (50 ± 2) мин на ОАО «Керамин» (Минск, Республика Беларусь). Скорость подъема температуры, продолжительность выдержки при максимальной температуре, а также общее время обжига отвечали производственным параметрам.

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели МС–122 (Германия – Беларусь), цвета покрытий – по 1000–цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска – на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого

стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных ангобов измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Визуальная оценка показала, что в исследуемой системе сырьевых материалов формируются качественные покрытия серовато-черного цвета с металлизированным отливом.

Значения физико-химических свойств глазурных покрытий измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 и приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства металлизированных глазурей

Свойства	Показатели свойств покрытий
Блеск, %	34–43
Микротвердость, МПа	5550–7000
Твердость по шкале Мооса	5,5–6,5
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	59,0–73,1
Термическая стойкость, °С	150
Химическая стойкость	химически стойкие
Степень износостойкости	1–2

При анализе зависимости физико-химических свойств от состава глазурной композиции установлено, что при увеличении количества оксида меди (II), отмечается повышение значений блеска и соответственно декоративности покрытий. Однако при этом наблюдается снижение износостойкости глазурей и повышение их ТКЛР, что негативно сказывается на качестве покрытий и продолжительности эксплуатации керамогранита. В связи с этим в качестве оптимальной выбрана глазурь, содержащая минимальное количество оксида меди (II) – 8 мас. %. Физико-химические свойства и декоративно-эстетические характеристики данного покрытия отвечают требованиям нормативно-технической документации.

Исследование микроструктуры синтезированных покрытий с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что глазури характеризуются равномерной кристаллической структурой (рисунок 1). На снимках отчетливо видны плотно прилегающие друг к другу кристаллы таблитчатой формы, состав которых близок к стехиометрическому составу анортита (таблица 2), а также игольчатые кристаллы, образующие отдельные радиально-лучистые агрегаты и

расположенные хаотично по поверхности глазури, которые принадлежат, очевидно, кристаллическим медьсодержащим образованиям: тенориту и куприту.

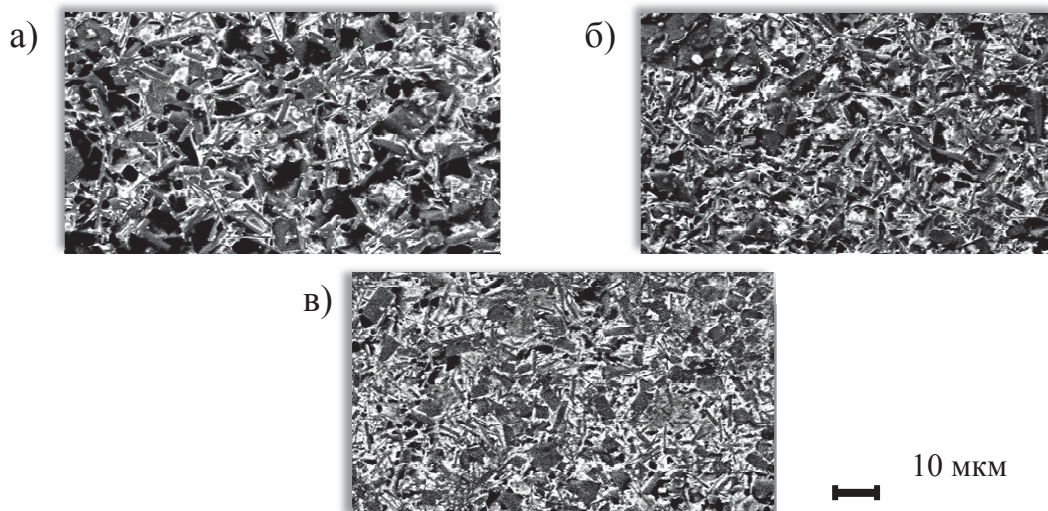


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки глазури ($\times 1000$) при содержании CuO , мас. %: а) – 8; б) – 10; в) – 14

Таблица 2 – Химический состав локальных участков по результатам микроанализа

Область анализа	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	FeO	CuO
Поверхность	41,76	21,60	0,98	0,20	3,55	9,48	0,89	6,21	15,33
Кристалл таблитчатой формы	47,71	28,84	1,56	0,53	0,93	12,17	0,55	2,26	5,46

Так, на кривых ДСК шихтовых композиций (рисунок 2) отмечаются эндотермические эффекты с минимумами при $547,3\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с удалением химически связанной воды из глинистых компонентов шихты. Наличие эндоэффекта с минимумами при $764,8\text{ }^\circ\text{C}$, по нашему мнению, характеризуют процесс диссоциации карбоната магния, входящего в состав доломита. Эндотермический эффект при $824,2$ и $914,5\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлено окислением тенорита CuO с образованием куприта Cu_2O . Эндотермические эффекты при $914,5$ и $1053,3\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуют протекание нескольких процессов: диссоциацию тенорита $4\text{CuO} \rightarrow 4\text{Cu} + 2\text{O}_2$ и последующее плавление смеси двух оксидов меди.

Эндоэффекты при температурах выше $1155\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлены, вероятнее всего, плавлением составляющих компонентов глазури.

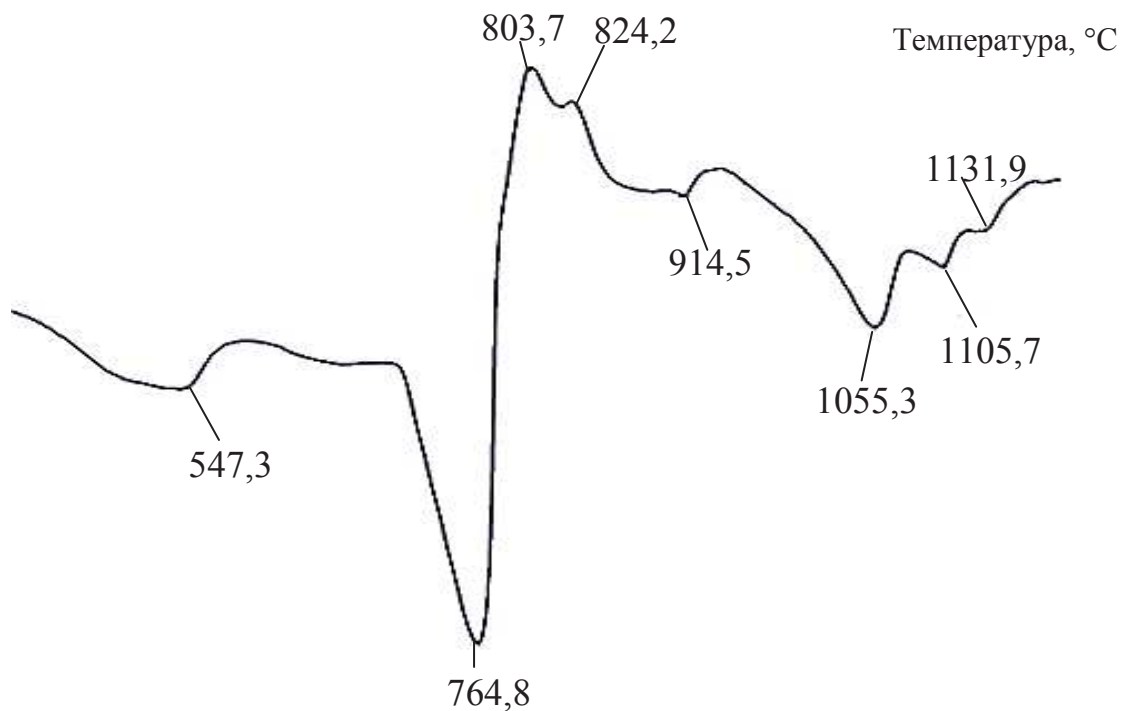


Рисунок 2 – Кривая ДСК глазурной шихты оптимального состава

Таким образом, в выбранной системе сырьевых материалов формируются качественные покрытия темно-серого цвета с эффектом металлизации, отвечающие по физико-химическим свойствам и декоративно-эстетическим характеристикам требованиям ГОСТ 6787–2001, что свидетельствует о возможности их использования в промышленном производстве. Преимуществом разработанных составов глазурей является снижение содержания фриттованного компонента до 20 мас. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pekkan, K. Production of Metallic Glazes and Their Industrial Applications / K. Pekkan, E. Tasci, V. Uz // Journal of The Australian Ceramic Society Volume. – 2015. – Vol. 51, iss. 1. – P.110–115.
2. Окрашенная полуфриттованная глазурь: пат. ВУ 15607 / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А.И. Позняк, Р.В. Головенчик. – Оpubл. 30.04.2012.
3. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. ВУ 15539 / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А.И. Позняк, Н.В. Шульгович. – Оpubл. 28.02.2012.