

УДК 666.635:666.295

Студ. В. С. Краснова

Науч. рук. проф., д.т.н. И.А. Левицкий
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

МАТОВЫЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ

В настоящее время для получения керамических плиток начали применяться металлизированные глазурные покрытия благодаря своей высокой декоративности [1]. Современные технологии производства плиток для полов предусматривают скоростные режимы их термообработки, поэтому использование традиционных методов для обеспечения эффекта металлизации глазури затруднительно. Как известно, один из методов заключается в нанесении растворов золота, платины или серебра на готовую керамическую плитку с последующей термообработкой. Однако ввиду высокой стоимости применяемых материалов, этот метод не находит широкого применения для получения керамических плиток. Кроме того, необходимость повторного обжига существенно увеличивает топливно-энергетические затраты. Для осуществления второго метода получения металлизированных глазурей необходимы печи с восстановительной атмосферой [2]. В связи с этим целью исследования является получение металлизированных глазурных покрытий для керамических плиток для полов, 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.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей включала, %²: алюмоборосиликатную фритту [3] в количестве 13–19, оксид меди (II) – 13,5–19,5, полевой шпат – 25,25–29,5 при постоянном содержании каолина, глинозема, доломита, огнеупорной глины и кварцевого песка, суммарное количество которых составляло 40.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 30–40 % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамической плитки для пола. Заглазурированные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Италия)

² Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание, мас. %

при температуре (1198 ± 2) °С в течение (50 ± 2) мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (Минск, Беларусь), поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки является проблематичным.

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели MS-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 глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе WolpertWilsonInstruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE Brucker (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 темно-серого и черного цвета с эффектом металлизации. Значения физико-химических свойств глазурных покрытий измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 и приведены в таблице.

Таблица – Физико-химические свойства металлизированных глазурей

Свойства	Показатели свойств покрытий
Цвет покрытий	Темно-серый, черный
Фактура поверхности	Матовая
Блеск, %	17–31
Микротвердость, МПа	4900–6100
Твердость по шкале Мооса	4–5
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	68,6–75,6
Термическая стойкость, °С	125
Химическая стойкость	Химически стойкие
Степень износостойкости	1–2

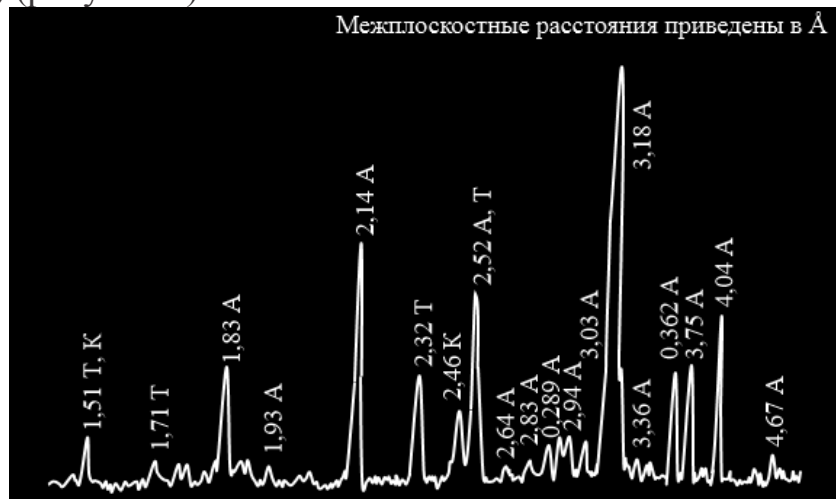
Согласованность в системе «глазурь – ангоб – керамический черепок», которая достигается благодаря близости значений ТКЛР синтезированных глазурей ($(68,6–75,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и керамической основы ($(75,0–80,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), позволила получить бездефектные изделия.

Как видно из рисунка 1, с увеличением содержания оксида меди и снижением фритты блеск глазурей повышается, что объясняется способностью оксидов меди различной степени окисления образовывать стекловидный расплав.



Рисунок 1 – Линии равных значений блеска (%) глазурей

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что в синтезированных глазурных покрытиях идентифицируются следующие кристаллические фазы: тенорит (CuO), анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и куприт (Cu_2O) (рисунок 2).



А – анортит, Т – тенорит, К – куприт

Рисунок 2 – Рентгенограмма глазурного покрытия оптимального состава

Тенорит образует тонкочешуйчатые агрегаты серовато-черного цвета с полуметаллическим блеском размером от 10 до 50 мкм, а куприт присутствует в виде октаэдрических кристаллов свинцово-серого цвета, также обладающих полуметаллическим блеском.

По данным исследования фазовых превращений в глазурных массах фиксируется ряд термических эффектов. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии представлена на рисунке 3.

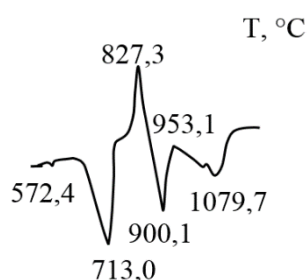


Рисунок 3 – ДСК глазурной композиции оптимального состава

В интервале температур 500–600 °С на кривой ДСК шихтовой композиции наблюдается эндотермический эффект, связанный с модификационным переходом β -кварца в α -кварц – 572,4 °С. При температуре 713,0 °С происходит диссоциация карбоната магния, входящего в состав доломита. Экзотермический тепловой эффект в интервале температур 800–860 °С, скорее всего, связан с кристаллизацией анортита. При температуре 1079,7 °С наблюдается эндоэффект, который обусловлен несколькими процессами: диссоциацией тенорита по реакции $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2 + \text{O}_2$ и последующим плавлением смеси двух оксидов меди; разложение куприта по реакции $2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{O}_2$, а также о плавлении составляющих шихты глазурей.

Керамические плитки, декорированные разработанными составами покрытий, характеризуются степенью износостойкости 1–2. Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) показали реальную возможность использования разработанных глазурей в промышленном производстве.

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. Siligardi C. Lead Free Cu-Containing Frit for Modern Metallic Glaze / C. Siligardi, M. Montecchi, M. Montorsi, L. Pasquali // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92. – Iss. 11. – P. 2784–2790.
3. Фриттованная составляющая глушеной глазури : пат. ВУ 15539 / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н.В. Шульгович. – Оpubл. 28.02.2012.