

УДК 666.295.4

Студ. Е.А. Ерш

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

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Одним из перспективных направлений в области получения декоративных покрытий керамических плиток является разработка составов глазурей, обладающих эффектом металлизации. В связи с этим целью исследования является получение блестящих металлизированных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками, которые соответствуют требованиям ГОСТ 6787; выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей включала, %⁴: многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», г. Минск, Республика Беларусь) в количестве 22,5–32,5; оксид меди (II) – 10,0–17,5; полевой шпат – 25,0–30,0; содержание остальных компонентов (оксид железа(III), глинозем, доломитовая мука, огнеупорная глина, кварцевый песок) не изменялось и в сумме составляло 35 %.

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 50±1 % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Заглазурированные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Италия) при температуре 1200±5 °С в течение 50±2 мин в производственных условиях ОАО «Керамин», поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки является проблематичным.

Исследование включало определение цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска на фотоэлек-

⁴ Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание, мас. %

тронном 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 серовато-черного цвета с эффектом металлизации (рисунок 1).

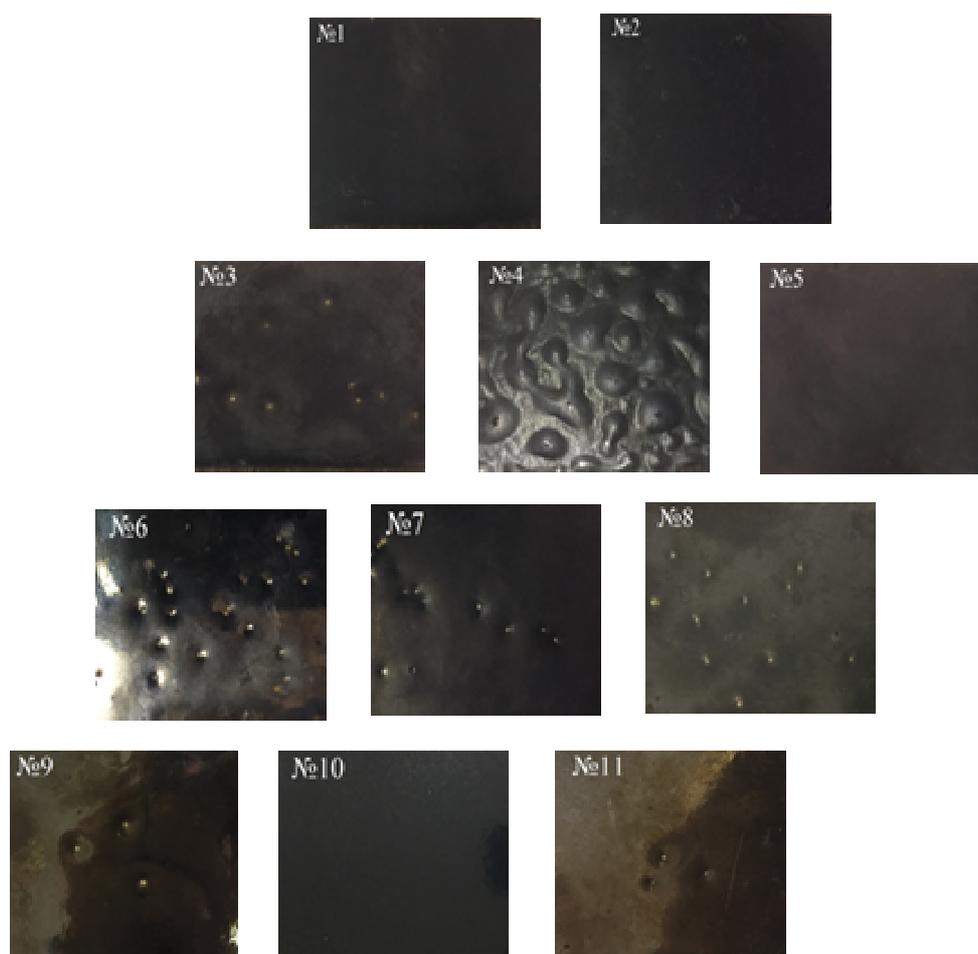


Рисунок 1 – Внешний вид синтезированных глазурей

Значения физико-химических свойств глазурных покрытий измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 (таблица).

Таблица – Физико-химические свойства металлизированных глазурей

Свойства	Показатели свойств покрытий
Фактура поверхности	Матовая, полуматовая, блестящая
Блеск, %	5–100
Микротвердость, МПа	5800–8200
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	58,7–72,1
Термическая стойкость, °С	150
Химическая стойкость	Химически стойкие
Степень износостойкости	1

В результате проведенных исследований в качестве оптимального глазурного покрытия выбран состав 10 (рисунок 1), характеризующийся следующим комплексом физико-химических свойств: блеск – 100 %; ТКЛР $-72,1 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$; микротвердость – 6600 МПа; термическая стойкость – 150 °С; химическая стойкость – стойкий к раствору № 3 (ГОСТ 27180–2001); степень износостойкости – 1.

С помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии выявлено, что в синтезированные глазурные покрытия обладают стеклокристаллической структурой (рисунок 2).

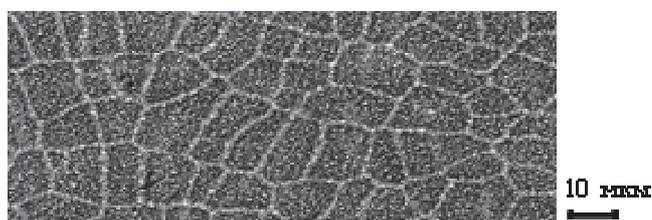
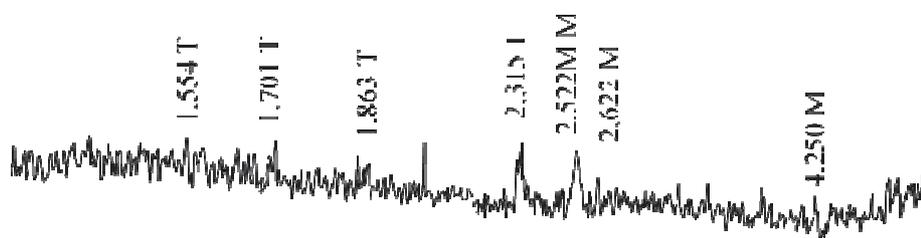


Рисунок 2 – Электронно-микроскопический снимок глазури оптимального состава ($\times 1000$)

В них присутствуют следующие кристаллические фазы: тенорит (CuO) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (рисунок 3).



T – тенорит, M – маггемит, межплоскостные расстояния приведены в нм

Рисунок 3 – Дифрактограмма глазури оптимального состава

Установлено, что преобладающей кристаллической фазой в глазурных покрытиях является тенорит, который и придает им темно-серый цвет.

При исследовании фазовых превращений в глазурной композиции оптимального состава при нагревании фиксируется ряд термических эффектов (рисунок 4).

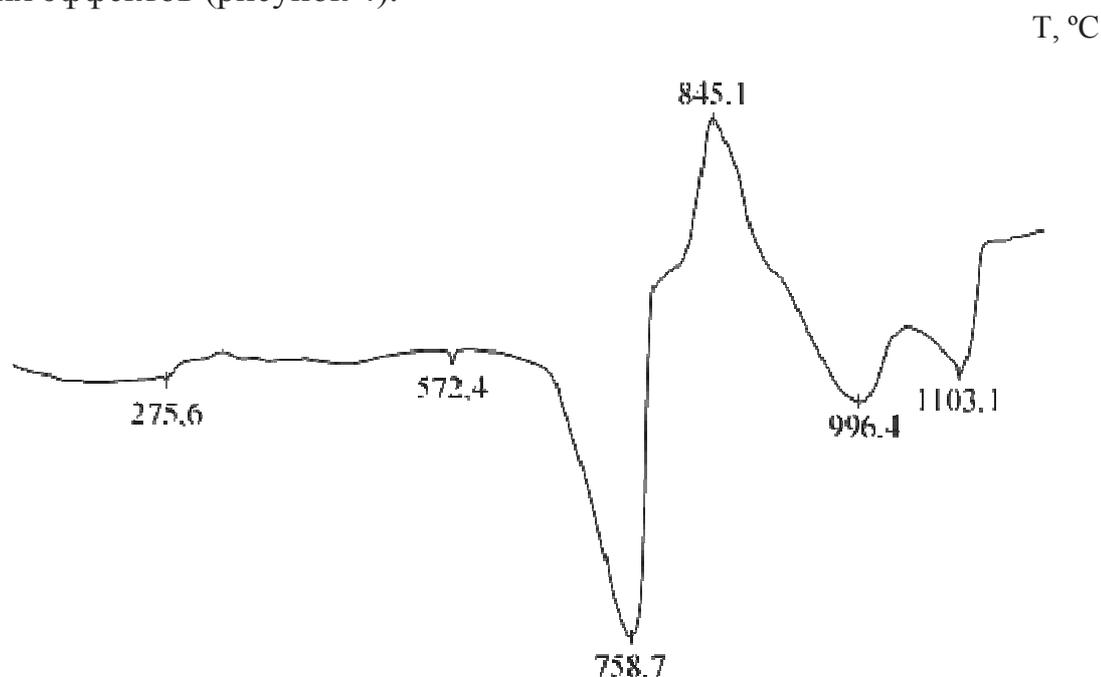


Рисунок 4 – Кривая ДСК глазурной композиции оптимального состава

Так, на кривой ДСК наблюдается эндоэффект при 275 °С, связанный с удалением химически связанной воды. Эндотермический эффект с минимумом при 572,4 °С обусловлен модификационным переходом β -кварца в α -кварц. Также на ДСК фиксируются эндоэффекты с минимумами при 758,7 и 996,4 °С, которые, по нашему мнению, характеризуют процесс диссоциации карбонатов магния и кальция, входящих в состав доломитовой муки, соответственно.

При температуре 845,1 °С наблюдается экзотермический тепловой эффект, который свидетельствует о протекании кристаллизационных процессов. Анализ также показал наличие эндотермического эффекта при температуре 1103,1 °С, который связан с плавлением компонентов шихты.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных покрытий в условиях промышленного производства по существующей технологии приготовления и нанесения глазурей.