

УДК 666.295.4

Студ. С.В. Лозко

Науч. рук. профессор И.А. Левицкий  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА**

Металлизированные глазури, применяемые в производстве керамогранита, поставляются в виде порошков из Италии и используются в керамическом производстве сравнительно недавно. Они обладают высокими декоративно-эстетическими свойствами, и одновременно обеспечивают нейтрализацию облучения от электрических приборов и линий электропередач. Это обусловлено возникновением в покрытиях вихревых токов (токов Фуко), которые наводят в глазури вторичное поле. В связи с тем, что амплитуда данного поля приблизительно равна амплитуде экранируемого, а фазы полей противоположны, в результате сложения происходит их затухание в глазурном покрытии. Такие глазури также отражают тепловое излучение, поддерживая в помещении комфортную температуру.

На кафедре технологии стекла и керамики БГТУ в течение ряда лет ведутся исследования по синтезу металлизированных глазурей различных составов с обеспечением широкой цветовой гаммы и разнообразной фактурой (матовые, полуматовые, блестящие).

Целью исследования является синтез полуфриттованных металлизированных глазурей красно-коричневого цвета, установление особенностей формирования структуры и фазового состава во взаимосвязи с физико-химическими свойствами покрытий. Это обеспечивается совместным введением в состав глазурной композиции двух оксидов переменной валентности – оксида меди (II) и оксида железа (III).

Для получения указанных глазурей использовалась следующая сырьевая композиция, которая включала (здесь и далее по тексту приведены мас. %): алюмоборосиликатную фритту прозрачной глазури 2/154, используемую на ОАО «Керамин» (г. Минск) в количестве 20–35; оксид меди (II) – 5–20 и полевой шпат ПШС-0,30-21 – 17,5–30,0. Шаг варьирования переменных компонентов составил 2 %. Постоянными составляющими композиции явились глинозем марки НО-105; доломитовая мука класса 4; огнеупорная глина Веско-Гранитик; кварцевый песок марки ВС-030-В и оксид железа (III), суммарное количество которых составляло 40 %, и они вводились примерно в одинаковом количестве.

Глазурные суспензии готовились совместным мокрым помолом шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сетке 0056 в количестве 1,2–1,5 %. Приготовленная суспензия с влажностью 45–48 % методом полива наносилась на покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Сушка образцов осуществлялась в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  до влажности не более 1 %. Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в производственной конвейерной печи типа FMS-2950 (Италия) при температуре  $1200 \pm 2^\circ\text{C}$  в течении  $48 \pm 2$  мин в производственных условиях ОАО «Керамин». Полученные глазурные покрытия отличались высоким качеством поверхности, гладким разливом, матовой или блестящей фактурой, отсутствием дефектов поверхности.

Цвет покрытий определялся по 100-цветовому атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеск – на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) опытных покрытий измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Исследования фазового состава проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) исследовали с применением прибора DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия). Микроструктура покрытий исследовалась с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-5610 VL (Япония).

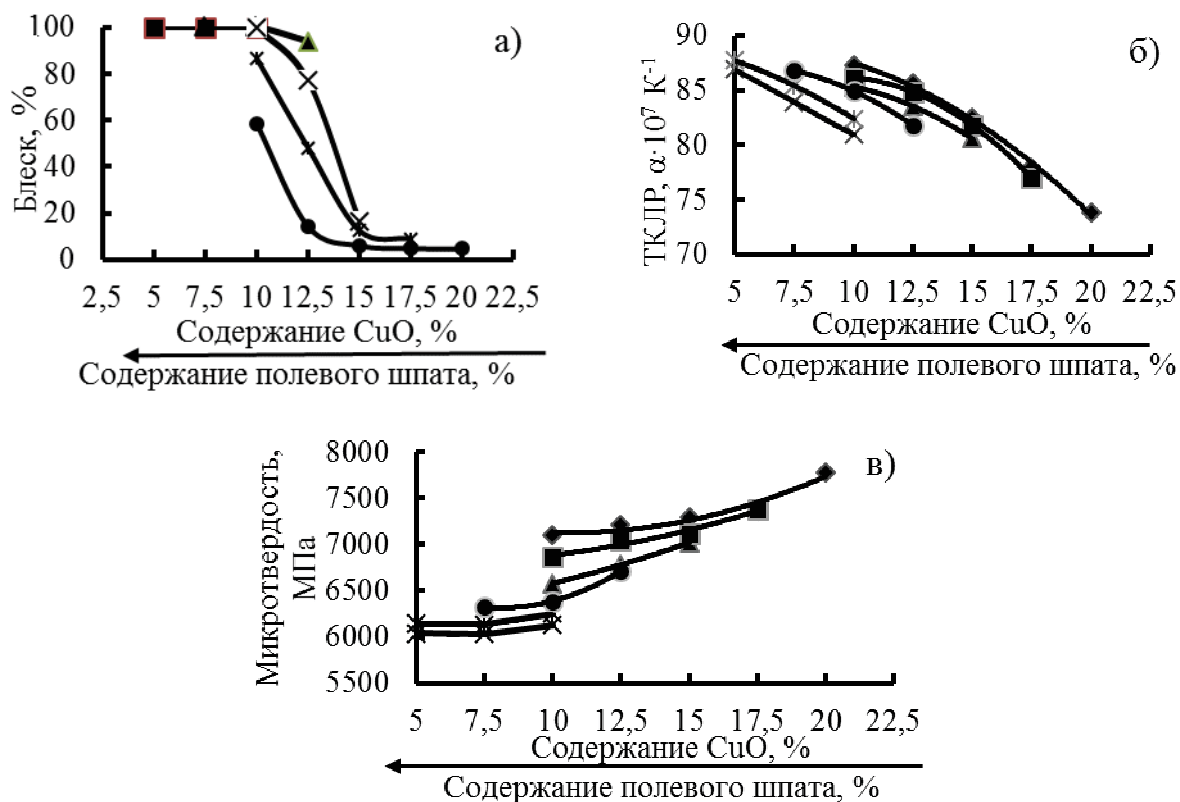
Значения физико-химических свойств глазурных покрытий измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 и приведены в таблице.

**Таблица – Физико-химические свойства синтезированных покрытий**

Свойство	Показатели свойств
Цвет покрытия	Темно-серый, серый, красно-коричневый темный
Фактура поверхности	От матовой до зеркально-блестящей
Блеск, %	4,7–100
Микротвердость, МПа	6250–7780
ТКЛР, $\alpha \cdot \text{K}^{-1}$	$(72,5–87,3) \cdot 10^{-7}$
Термическая стойкость	Более 200 °С
Химическая стойкость	Химически стойкие к раствору № 3
Износостойкость, степень	1–2

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что глазурные покрытия представлены следующими кристаллическими фазами: анортитом, теноритом (CuO) и маггемитом ( $\gamma\text{-FeO}_3$ ). Установлено,

что степень кристаллизации покрытий повышается с ростом содержания  $\text{CuO}$ , что приводит к более интенсивной степени их матовости. Зависимость блеска, ТКЛР и микротвердости глазурных покрытий от содержания оксида меди (II), введенной взамен полевого шпата, при постоянном количестве фритты приведена на рисунке 1.

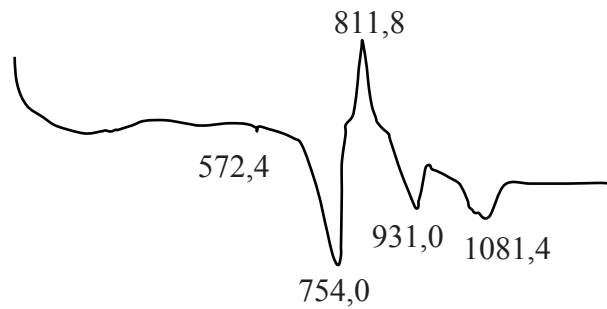


Содержание фритты, %:  $\blacklozenge$  – 20;  $\blacksquare$  – 22,5;  $\blacktriangle$  – 25;  $\bullet$  – 27,5;  $*$  – 30;  $\times$  – 32,5

**Рисунок 1 – Зависимость блеска (а), ТКЛР (б) и микротвердости (в) глазурных покрытий от содержания оксида меди (II), введенного взамен полевого шпата**

Как видно из рисунка 1, блеск покрытия снижается (рисунок 1а), снижаются также значения ТКЛР покрытий (рисунок 1б), а микротвердость возрастает (рисунок 1в). Повышение количества фритты приводит к росту значений блеска. Количество введенной фритты практически не влияет на изменение ТКЛР покрытия, а микротвердость закономерно снижается с ростом ее содержания.

На рисунке 2 приведена кривая ДСК глазурного покрытия, содержащего 15 %  $\text{CuO}$ , снятая в интервале температур 20–1200 °С.



**Рисунок 2 – Кривая ДСК исследуемой глазурной шихты, содержащей оксид меди (II) в количестве 15 %**

На кривой ДСК имеется эндоэффект при температуре 572,4 °С, обусловленный модификационными превращениями кварца. При температуре 754,0 °С и 931,0 °С фиксируются эндоэффекты, вызванные разложением карбонатов магния и кальция, входящих в состав доломитовой муки. Экзотермический эффект отмечается с максимумом при температуре 811,8 °С, что, скорее всего, свидетельствует о процессах кристаллизации анортита. Наличие эндотермического эффекта при температуре 1081,4 °С связано с плавлением шихты.

Структура глазурного покрытия представлена игольчатыми и чешуйчатыми агрегатами, а также октаэдрическими кристаллами. Кристаллические образования расположены по стекловидному фону покрытия неоднородно, они формируются группами.

Проведенными исследованиями установлено, что для получения качественных металлизированных блестящих глазурей красновато-коричневого цвета, отвечающих требованиям нормативно-технической документации, и обладающих высокими декоративно-эстетическими характеристиками и физико-химическими свойствами, максимальное количество оксида меди (II) в составе шихтовой композиции должно составлять 10,0–15,0 % при содержании фритты в количестве 25,0–27,5 %.

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

В результате исследования разработан состав металлизированной глазури для керамогранита, позволяющий уменьшить энергетические затраты при варке фритт и использовать данное покрытие взамен импортируемого из Италии порошка металлизированной глазури без существенного изменения технологического процесса.