

УДК 666.295

Студ. М.С. Соколовская

Науч. рук. асс., к.т.н. А. Н. Шиманская
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

НЕФРИТТОВАННЫЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ГРАНИТА

В последнее время керамогранит, декорированный металлизированными покрытиями, становится чрезвычайно популярным [1]. Следует отметить, что на предприятиях Республики Беларусь используются металлизированные глазури, импортируемые из Испании. Кроме того, ввиду скоростных режимов термообработки керамических плиток для их декорирования чаще всего используются фриттованные или полуфриттованные глазурные композиции, требующие предварительного сплавления компонентов шихты при относительно высоких температурах – 1450–1500 °С.

В связи с этим актуальной задачей является разработка составов нефриттованных металлизированных покрытий, включающих отечественные сырьевые материалы, что позволит не только снизить себестоимость производства керамического гранита, но и обеспечит импортозамещение.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей включала, мас. %:

– серия 1: оксид меди (II) – 7,5–17,5; оксид кобальта (III) – 7,5–17,5; доломитовую муку – 5,0–25,0; легкоплавкую глину – 40,0–60,0; кварцевый песок – 5–15; каолин – 5–15;

– серия 2: оксид меди (II) – 12,5–22,5; доломитовую муку – 20,0–30,0; легкоплавкую глину – 37,5–47,5; кварцевый песок – 5–15; каолин – 5–15.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом сырьевых компонентов в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 мас.% при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,7. Полученная суспензия влажностью 39±1 мас.% наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 мас.% и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Италия) и РКК 250/63 при температуре 1185–1200 °С в течение 46–50 мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) и ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь).

Значения физико-химических свойств и декоративно-

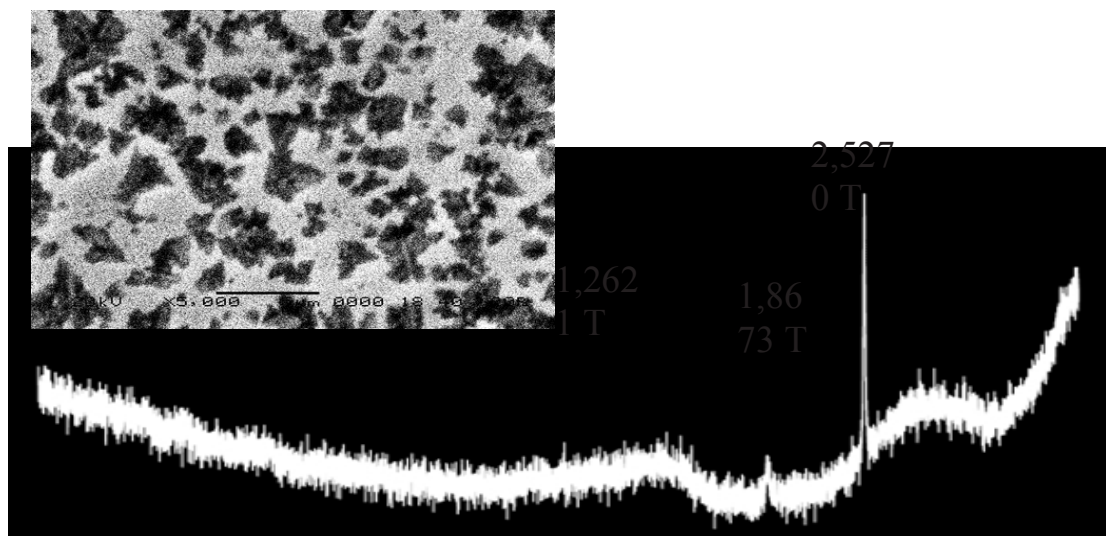
эстетических характеристик глазурных покрытий определялись согласно методикам ГОСТ 27180–2001 (таблица).

Таблица – Сравнительная характеристика физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик синтезированных глазурей

Показатели	Значения показателей для глазурей серии	
	1	2
Цвет покрытий	Черный с эффектом металлизации	Темно-серый с эффектом металлизации
Фактура поверхности	Матовая, полуматовая, блестящая	Матовая, полуматовая, блестящая
Блеск, %	15–100	40–100
Микротвердость, МПа	6100–7000	5100–7500
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}, K^{-1}$	54,9–65,9	65,9–73,4
Термостойкость, °С	150–200	150–200
Химическая стойкость	Химически стойкие	Химически стойкие
Степень износостойкости	1	2

Как видно из таблицы, синтезированные глазурные покрытия отвечают требованиям стандарта ГОСТ 6787–2001 по физико-химическим свойствам и декоративно-эстетическим характеристикам.

Фазовый состав глазурей серии 1 представлен теноритом (CuO), кристаллы которого размером 1–10 мкм равномерно распределены по всей поверхности глазури (рисунок 1). Превалирующей фазой является стекловидная.

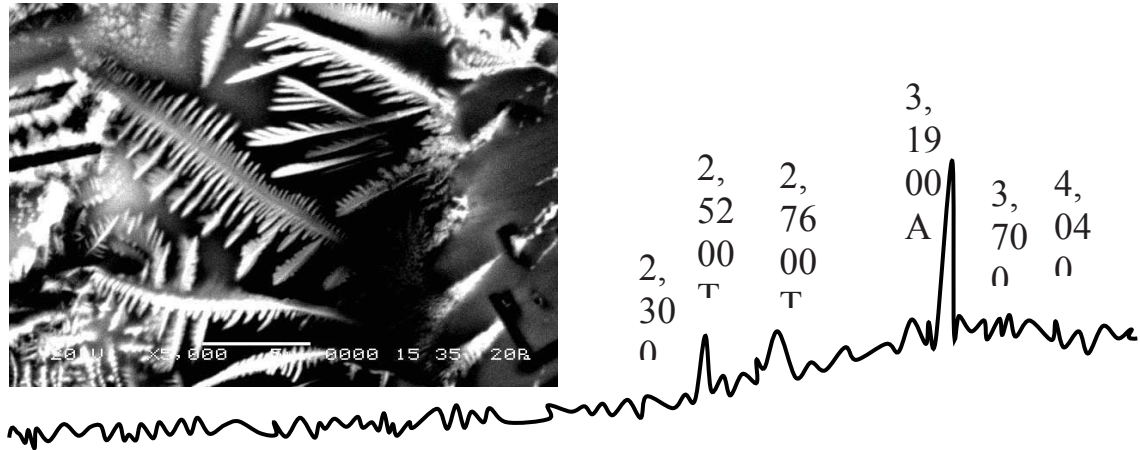


T – тенорит

Межплоскостные расстояния приведены в Å

Рисунок 1 – Фазовый состав и структура глазурного покрытия оптимального состава серии 1

В глазурных покрытиях серии 2 идентифицируются тенорит и анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (рисунок 2). Благодаря присутствию анортита обеспечиваются относительно высокая степень износостойкости данных глазурей, равная 2.



Т – тенорит, А – анортит

Межплоскостные расстояния приведены в Å

Рисунок 2 – Фазовый состав и структура глазурного покрытия оптимального состава серии 2

По данным исследования фазовых превращений в глазурных массах фиксируется ряд термических эффектов (рисунок 3).



Температуры приведены в °С

Рисунок 3 – Диаграммы дифференциально-сканирующей калориметрии глазурных шихт серий 1 и 2

Эндотермические эффекты, наблюдающиеся при температурах 513,4–516,2 °С и 572,8–574,3 °С обусловлены потерей каолинитом кристаллизационной воды и переходом низкотемпературного β-кварца в α-кварц соответственно. Разложение карбоната магния, входящего в состав доломитовой муки, фиксируется эндоэффектом при 758,5–791,0 °С. В температурном интервале 850–1010 °С

наблюдаются экзотермические эффекты, свидетельствующий, очевидно, об процессах образования кристаллических фаз. Эндотермические эффекты при 978,9–998,8 °С характеризуют разложение кальциевой составляющей доломитовой муки. Плавление компонентов глазурной композиции наблюдается при 1011,5–1155,5 °С. Как видно из рисунка 3, плавление глазурей серии 1 происходит при температурах на 130–140 °С выше по сравнению с 2, что обусловлено присутствием в их составах оксида кобальта (III).

Получение равного и гладкого глазурного покрытия определяется процессом растекания его по керамической поверхности, который зависит от таких физических свойств, как плавкость, вязкость, поверхностное натяжение и смачивающая способность. Мерой смачивающей способности глазурного расплава служит краевой угол смачивания, с увеличением значения которого смачивание поверхности расплавом ухудшается. Изучение смачиваемости керамической основы расплавом глазури проводилось на нагревательном микроскопе Misura 3.0. Результаты плавкости представлены на рисунке 4. Процесс наплавления глазурного покрытия на керамическую основу происходит в три стадии: начало размягчения, образование полусферы и плавление. Отсутствие стадии сферообразования обуславливает высокое качество разлива и прочное сцепление глазури с керамической основой.



Рисунок 4 – Результаты определения плавкости и краевого угла смачивания глазури оптимального состава серии 2

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны составы нефритованных металлизированных глазурных покрытий для керамического гранита в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Co}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CuO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CuO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pekkan K. Development of gold-bronze metallic glazes in a clay-based system for stoneware bodies / K. Pekkan, H. Başkırkan, M. Çakı // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, Iss. 5. – P. 4789–4794.